

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 17 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289298

研究課題名(和文)連続式ナノ触媒リアクターの開発とカーボンナノファイバーの大量合成

研究課題名(英文) Development of a continuous nano-catalyst reactor and high efficiency production of carbon nano fibers

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) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ粒子は表面活性が極めて高く、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、ナノ触媒粒子を利用した気固触媒反応は、既存の技術を駆使しても成功例はない。これまで我々は、ナノ粒子の均一流動化技術を利用した回分式ナノ触媒リアクターを世界で初めて開発し、カーボンナノファイバー(CNF)の合成を成功させた。本課題では、連続式のナノ触媒リアクターを開発するとともにその設計指針を数値流体力学(CFD)により明らかにした。さらに、400°Cの低温でも高い生成速度でCNFを合成できる安価な触媒の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Nano particles exhibit excellent reaction activity and possess incredibly large surface areas. It is expected to have large reaction efficiency when nano particles are used as catalyst. However, there have been no such studies to use nano particles as reaction catalyst. So far, we have developed a nano-catalytic reaction system and have succeeded in producing carbon nano fibers (CNF). In this study, we have conducted fundamental research on development of continuous nano-catalytic reaction system and design of nano catalyst which can produce CNF with low reaction temperature and high productivity. As a result, we have succeeded in synthesizing nano catalyst which exhibits high reaction activity with low reaction temperature. Also, we have changed our current reactor from batch to continuous, and its design guideline was proposed.

研究分野：化学工学

キーワード：ナノ触媒リアクター カーボンナノファイバー 大量合成 回転式流動層

## 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。世界のナノファイバー関連の製品収益は、2011年に3億8210万米ドルが見込まれ、2017年までに8億5230万米ドルに成長すると予測されている。近年、我が国では、CNTを練り込んだ高強度チタン合金や高伝導と高靱性を併せ持つ導電性ゴムの開発など、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。さらに、CO<sub>2</sub>の排出削減が可能であるので低炭素社会の実現にも寄与できる。これまでの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ったため、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た。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であった。このような背景のもと、我々は、ナノ粒子の均一流動化を世界で初めて成功させ、この流動化技術を応用した、回分式のナノ触媒リアクターの開発に成功した。さらに、ナノ触媒リアクターに適したナノ触媒粒子を開発し、CNFの高効率生産に関する知見を明らかにした。しかしながら、研究は緒についたばかりで、解決すべき課題は山積である。すなわち、1) 大量合成を可能にするには、回分式から連続式への移行が重要であるが、連続式のナノリアクターに関する知見は皆無である。2) これまで我々が開発したナノ触媒は、反応温度が800~1000の高温帯であるため実生産への適用は困難である。そのため、600~700の低温領域でも十分な反応速度を有する低温反応型ナノ触媒粒子の設計とその製造指針を明らかにすることが急務である。3) 連続式ナノ触媒リアクターのスケールアップに関する知見を明らかにする必要がある。

我々は、上記の3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の特徴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

我々はこれまで、空気分散板を円筒状にし、さらにそれを回転させることで粒子に高い遠心力を加えることができる"回転式流動層"を発明し、粉粒体の流動化を試みた。回転式流動層では、容器回転に伴う高い遠心力を粒子に作用させることで、ナノ粒子でも通常の流動層と同様な粒子循環が生じることを見出した。したがって、高遠心力場で回転式流動層を用いることで、従来技術では不可能であったナノ触媒の均一流動化とそれを利用したナノ触媒リアクターの確立が可能となる。我々は、これまで回分式のナノ触媒リアクターを開発し、カーボンナノファイバー(CNF)合成用ナノ触媒を用いたCNFの合成に成功した。しかしながら、回分式であるが故、大量生産には不向きである。本研究では、連続式のナノ触媒リアクターの開発を行うとともに、大量生産に向けたスケールアップ特性の把握を、実験およびコンピュータシミュレーションの両面から実施する。さらに、これまでCNFの合成で使用する触媒成分には高価な遷移金属が用いられているため、触媒自身のコストが高くなり、安価なCNFの合成は困難であった。我々はこれまで、安価な鉄を主成分とし、これに形態制御成分としてニッケルを微量添加したナノ触媒粒子の合成を、我々が開発した低環境負荷合成法(メカノケミカル合成法)を用いることでCNFの一つの形態であるCNCの合成に成功した。本課題では、連続式ナノ触媒リアクターを用いたCNFの合成に適したナノ触媒粒子の設計を行う。具体的には、現状では800~1000の温度雰囲気で作動する触媒を、600~700の低温領域でも十分な反応速度を有する低温反応型ナノ触媒粒子を設計する。さらに、これまで実現した生産効率をさらに向上させる高効率型ナノ触媒を設計する。

## 3. 研究の方法

### (1) 連続式ナノ触媒リアクターの開発

これまでの回分式ナノ触媒リアクターを改良し、供給および排出部を有する連続式ナノ触媒リアクターを設計した。本リアクターの構造決定および詳細な設計指針を得るため、3次元の数値流体力学(CFD)によるシミュレーションを行い、実験では計測することが不可能な回転式流動層リアクター内部の流体速度分布および温度分布を解析した。計算負荷を低減するため触媒粒子は計算には考慮せず、ガスの速度・圧力・温度分布のみを計算した。計算は定常3次元流れと仮定して行い、k $\epsilon$ モデルを乱流モデルとして使用した。エネルギー収支式をカップリングし、熱分布を計算した。流動化ガスの流入口から

は 300 K のガスが流入し、回転容器外側の圧力容器側面が加熱源（ヒーター）に設定した。

## (2) 高効率・低温作動型ナノ触媒の設計

本研究では、触媒の原料が比較的安価で合成方法が簡単であることを考慮して行った予備実験の結果に基づき、触媒活性成分のニッケルが  $\gamma$ -アルミナに担持された Ni-NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒<sup>5)</sup> を採用し、以下に示す含浸法により合成した。所定量のニッケル塩を 13 g のエタノールもしくは水に溶解させ、これに 1 g のアルミナ微粒子（平均粒子径 1.8  $\mu\text{m}$ ）を加えて超音波分散を 5 min 行った。ここではニッケル塩として硝酸塩、塩化物、硫酸塩、酢酸塩、乳酸塩を使用し、アルミナとの混合比を Ni : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5 : 100（重量比）で一定とした。得られた懸濁液を 110 °C で 24 h 乾燥させて触媒前駆体とした後、酸化（空気）還元（10 vol% の水素を含むアルゴン）、不活性（アルゴン）の各雰囲気中で焼成（800 °C、1 h）し、得られた粉末を乳鉢で解砕して触媒とした。なお、ここでは触媒前駆体の調製で使用したニッケルの硝酸塩、塩化物、硫酸塩、酢酸塩、乳酸塩をそれぞれ N、C、S、A、L で表し、さらに焼成時の酸化、還元、不活性の各雰囲気をそれぞれ O、R、I で表して触媒を表記した。たとえば、N-O 触媒は硝酸ニッケルを用いて酸化（空気）雰囲気中で焼成して得られたものを表す。

触媒粒子 0.1 g をアルミナ製の燃焼ポートに入れ、これを電気炉に設置した石英管（内径 18 mm）内に置き、10 vol% の水素を含むアルゴンを 400 mL/min で流しながら 10 °C/min で昇温させた。所定の反応温度（300 ~ 500 °C）に達した時点で反応器に導入するガスの流路を切り換え、パブリングによって発生させた CH<sub>3</sub>CN 蒸気を反応器に供給した。反応温度を 15 min 維持した後、再び流路を切り換えてパブリングを停止し、反応器を室温まで冷却した。生成物を反応器から取り出し、(1) 式で定義される生成速度  $V$  [g-CNF/(h·g-Ni)] を求めた。

$$V = (m_p - m_b) / (m_n \cdot t) \quad (1)$$

ここで、 $m_p$  [g] は触媒を含む生成物の質量、 $m_b$  [g] は CH<sub>3</sub>CN 蒸気を供給せずに同条件で行った CVD 実験（ブランクテスト）後の触媒質量、 $m_n$  [g] は触媒に含まれるニッケル質量、 $t$  [h] は CVD 反応時間（= 0.25 h）である。さらに、SEM 観察、XRD 解析、TG-DTA 分析により生成物を評価するとともに、生成物の窒素含有量を CHNS 分析より得られた炭素と窒素の組成を用いて 100N/(C+N) [at%]（C、N [at%]：炭素、窒素の含有量）で表した。

## 4. 研究成果

### (1) 連続式ナノ触媒リアクターの開発

図 1 に代表的な計算結果を示す。図は異なるヒーター温度における装置内部の温度分布（断面図）を示している。結果より、圧力容器内部では温度分布が大きいものの、反応

容器内部では比較的均一な温度分布となっていることが分かった。これは、反応容器の回転によって生じる渦流れにより熱移動が促進されたためであると考えられる。主要な装置運転条件である容器回転速度およびヒーター温度に着目し、これらの操作因子が反応容器内部の温度分布に及ぼす影響について解析を行った。図 2 に、400 ~ 800 °C のヒーター温度における反応容器内部の温度分布を、ガス分散板からの距離 ( $z$ ) の関数としてまとめた結果を示す。図より、容器回転数の増加に伴い、反応容器内部の温度は上昇しており、ヒーター（熱源）からの輸送熱および熱伝達効率を定量的に把握することができた。以上の結果、回転式流動層リアクターの設計指針およびスケールアップ指針を明らかにすることができた。

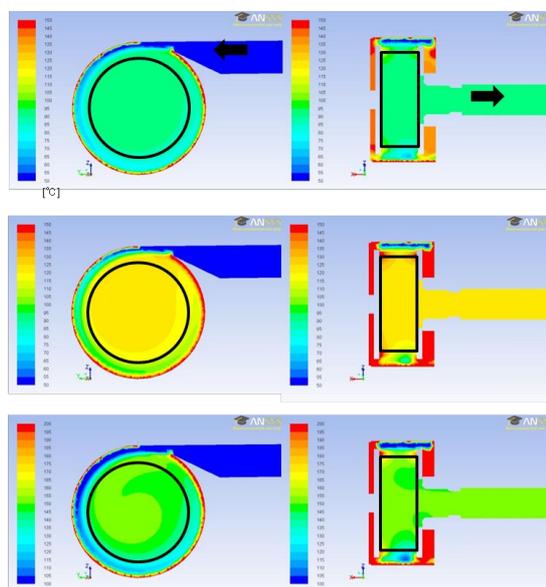


図 1 378 rpm における温度分布の計算例

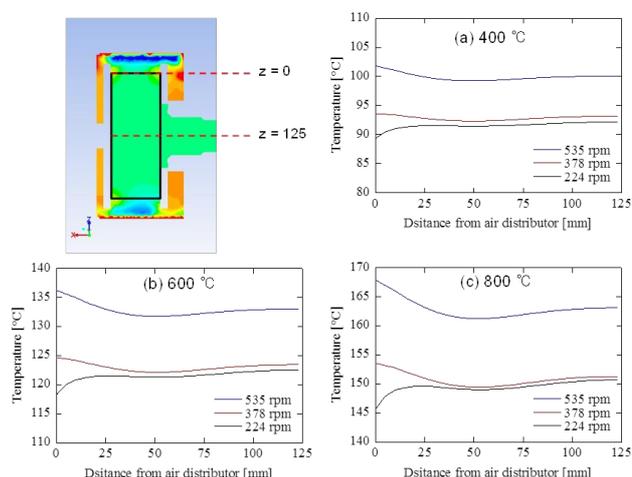


図 2 流入ガス温度と空気分散板からの距離  $z$  の関係

## (2) 高効率・低温作動型ナノ触媒の設計

各触媒を用いて CVD 実験を 400 °C の反応温度で行ったところ、硝酸ニッケルを用いた場合は焼成雰囲気によらず高い生成速度 ( $V = 52 \sim 61 \text{ g-CNF}/(\text{h} \cdot \text{g-Ni})$ ) が得られ、この値は文献値の約 4 倍であったが、他のニッケル塩では  $V$  は小さく、S-O および S-I 触媒を用いた場合は N-CNF の生成は見られなかった。また、N-R 触媒を用いて得られた N-CNF は直径がおよそ数十 nm、長さが数百 nm 以上であり、従来法での生成物と同様であった(図 3)。なお、N-O および N-I 触媒の場合も得られた N-CNF の形態はほぼ同様であることを確認した。触媒粒子の XRD パターンより、触媒中のニッケル種は焼成雰囲気によって大きく変化し、使用したニッケル塩によらず酸化および不活性雰囲気では NiO が、還元雰囲気では金属 Ni が生成することがわかった。また、これらの平均結晶子径  $D$  をシェラー式より算出したところ、硝酸ニッケルを用いた場合は  $D = 9 \sim 13 \text{ nm}$  で微小であったのに対し、他のニッケル塩では  $D = 20 \sim 30 \text{ nm}$  で粗大であった。前述したように、N-CNF の生成速度は焼成雰囲気よりもニッケル塩の影響を強く受け、硝酸ニッケルを用いた場合は触媒中のニッケル種によらず大きな生成速度を示したことから、生成速度はニッケル種の結晶子径に依存することが示唆された(図 4)。

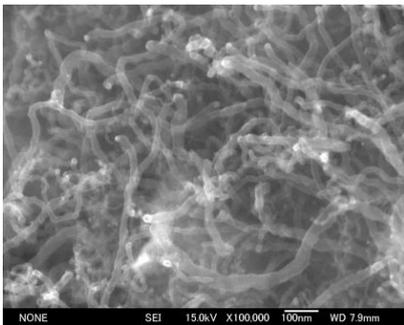


図 3 合成した CNF の SEM 観察

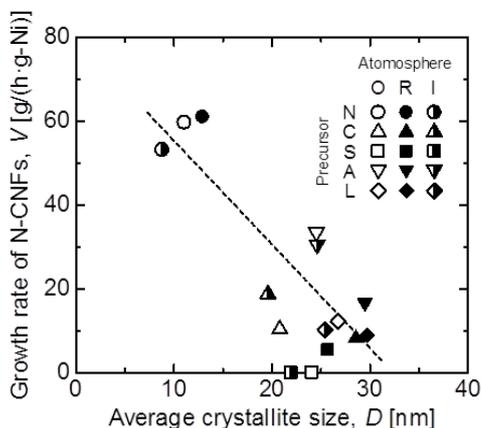


図 4 CNF の合成速度とニッケル種の結晶子径の関係

一般に、ニッケル種を酸化物に担持させた触媒では、ニッケル種の結晶子径が微小な場合にその分散性が向上し、担体との相互作用が大きくなるために触媒活性が増大する機会が多い 6) ことから、本実験の触媒においても同様であったと考えられる。また、CVD において CH<sub>3</sub>CN を反応器に供給するキャリアガスとして水素を含むアルゴンを用いたことで、触媒中のニッケル種が NiO である N-O および N-I 触媒の場合でも NiO が還元されて金属 Ni となったため、N-R 触媒の場合と同様の生成速度になったと推察される。さらに、水素は触媒表面に過剰な炭素種の蓄積を抑制する効果 2) もあることから、本実験における水素濃度 (10 vol%) は低温での触媒の活性化に適しているといえる。これらのことは、N-O、N-R、N-I の各触媒で得られた N-CNF の窒素含有量、結晶構造、空気中の熱分解挙動が焼成雰囲気の影響をほとんど受けず同様であったことから確認できた。

N-R 触媒を用い、CVD における反応温度を変更して N-CNF の合成実験を行った結果、温度とともに生成速度  $V$  は増加して 400 °C で最大値を示した後、減少したが、窒素含有量は温度とともに増加した。CH<sub>3</sub>CN の窒素含有量が 33at%であることを考慮すると、窒素は炭素に比べて CNF の構造に入りやすく、とくに低温ではこのことが顕著であった。本実験で見られた N-CNF の生成速度および窒素含有量の反応温度依存性は、従来法での結果とほぼ一致しており、そのメカニズムとして触媒表面での炭素種と窒素種の拡散の違いが示唆されている。すなわち、CH<sub>3</sub>CN の熱分解物である炭素種と窒素種の触媒表面における拡散の温度依存性に大きな違いがあり、低温では窒素種の拡散が小さいため相対的に炭素種の拡散が大きくなり、窒素含有量の小さい N-CNF が生成する。しかし、反応温度の上昇とともに窒素種の拡散が大きくなって窒素含有量が増加するが、炭素種による N-CNF の生成反応が相対的に低下したことで N-CNF の生成速度が小さくなったと考えられる。一般に、炭素繊維では黒鉛化によってその機械的・電氣的・熱的特性等が向上することから、ここでは N-CNF の黒鉛化の指標として回折角  $2\theta = 26^\circ$  付近の炭素六角網面 (C(002)面) の間隔  $d_{002}$  [nm] を XRD パターンより算出し、反応温度との関係として整理した (図 5)。 $d_{002}$  は温度とともに減少し、黒鉛の  $d_{002} = 0.335 \text{ nm}$  に近づいた。また、 $d_{002}$  から算出される黒鉛化度  $P1$  [-] も 375 °C 以上で軸配向炭素材料の文献値 ( $P1 = 0.2 \sim 0.4$ ) 7) に近い値を示したことから、N-CNF の諸特性が反応温度とともに改善されることが示唆された。

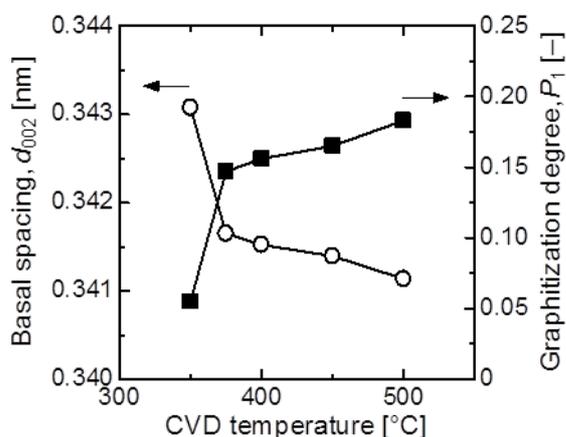


図5 炭素六角網面の間隔と反応温度との関係

以上の結果、反応容器内部の温度とヒーター（熱源）からの輸送熱および熱伝達効率を定量的に把握することができ、回転式流動層リアクターの設計指針およびスケールアップ指針を明らかにすることができた。さらに、CNFの機械的・電氣的・熱的特性等に及ぼす反応温度の影響を解析したところ、CNFの諸特性が反応温度によって制御できることを明らかにした。また、フィージビリティスタディを行った結果、400 °C の低温でも 60 g/(h·g-Ni) 以上の高い生成速度で CNF を合成できることが判明し、大量合成に対応可能な触媒の高効率合成法を確立できた。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計3件)

H. Nakamura, N. Deguchi, S. Watano,  
Development of Tapered Rotating  
Fluidized Bed Granulator for Increasing  
Yield of Granules, Adv. Powder Technol.,  
査読有, Vol.26, No.2, 2015, 494-499.

DOI: 10.1016/j.appt.2014.12.003

H. Nakamura, N. Deguchi, H. Takeuchi, S. Watano,  
Numerical analysis of fluid flow  
and particle entrainment in a novel  
tapered rotating fluidized bed, Chem.  
Eng. Sci., 査読有, Vol. 116, 2014,  
725-733.

DOI: 10.1016/j.ces.2014.05.052

T. Iwasaki, M. Tomisawa, T. Yoshimura, H. Nakamura, M. Ohyama, K. Asao, S. Watano,  
Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon  
Nanocoils with Adjustable Morphology  
using Ni-Fe Layered Double Hydroxides as  
Catalyst Precursors, Nanomaterials and  
Nanotechnology, 査読有, Vol.5, No.3,  
2013, 1-7.

DOI: 10.5772/60021

〔学会発表〕(計1件)

福川真、仲村英也、岩崎智宏、綿野 哲、  
高温回転流動層型反応器の開発とカーボン  
ナノチューブ合成プロセスへの応用、化学工  
学会第 20 回流動化・粒子プロセッシングシ  
ンポジウム、2014/12/11～2014/12/12、  
加計学園創立 50 周年記念館（岡山県、岡山  
市）

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

綿野 哲 (WATANO, Satoru)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：40240535

##### (2) 研究分担者

仲村 英也 (NAKAMURA, Hideya)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00584426

岩崎 智宏 (IWASAKI, Tomohiro)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50295721