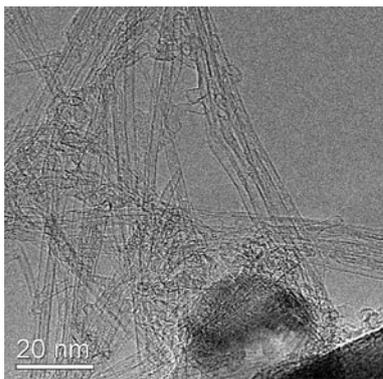


流動層反応器によるカーボンナノチューブ製造技術開発

Development of Fabrication Technology of Carbon Nanotube by Fluidized-bed Reactor



瀬戸 稔彦^{*1}
Toshihiko Setoguchi

野崎 未央^{*2}
Mio Nozaki

橋本 秀昭^{*3}
Hideaki Hashimoto

藤井 貴^{*4}
Takashi Fujii

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ（以下 CNT：Carbon Nanotube）は特異な導電性や強度などの物理的な特性を生かした利用方法が想定されている。しかしながら現状のレーザーアブレーション法、アーク放電法、気流層型の反応器を用いる製造方法では、装置のスケールアップが難しい。その結果、安価で品質の安定した高純度単層 CNTがないことから、利用が限定されていた。そこで本研究では、連続大量製造に適した流動層反応器を用いて、単層 CNT を生成する量産技術の開発を行った。

2. CNT とその製造方法

2.1 CNT とその用途

CNT は、チューブ壁が炭素原子の六角網面で形成される極細のチューブ状物質である⁽¹⁾。モデル図を図1に示す。チューブ壁が1層から数10層の複数層の CNT があり、図1に示す1層の物は特に単層 CNT、2層以上の物は多層 CNT と呼ばれる。

単層 CNT の特徴としては、表1に示すように、高い導電性、機械的強度、耐熱性などが挙げられ、樹脂への導電フィラーなど従来の炭素材代替のほか、ディ

スプレイ用途、半導体用途など新製品のキー材料の1つとなっている。

2.2 製造方法

単層 CNT の製造方法として、流動層反応器による製造技術開発を行った。図2に流動層反応器のモデル図を示す。流動層反応器は、触媒粒子に CNT 原料ガ

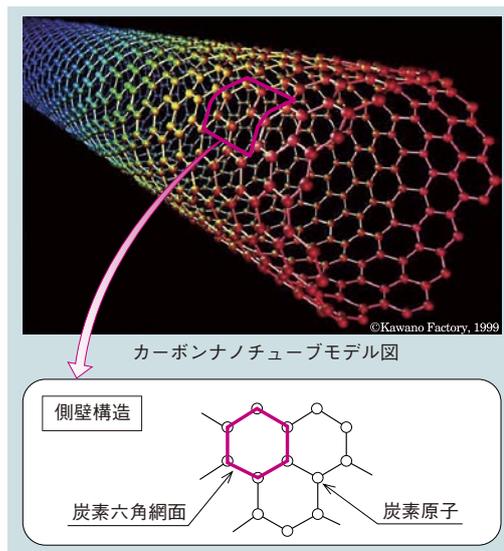


図1 CNT モデル図 CNT は炭素六角網面からなるグラフェンシートを筒状に丸めた構造からなる。

表1 CNT 特徴と用途

| 用途 | 利用する特徴 | メリット | 開発レベル |
|---------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| 樹脂構造材料の導電フィラー | ・高導電ネットワーク形成 ・ナノサイズ | ・少量添加で高い導電性能⇒母材物性維持、樹脂リサイクル性向上 | ・実用化 |
| FED用途等の電子放出源 | ・高導電性 ・細径（電子放出容易） | ・低電圧、低温にて電子放出可能、⇒省電力化 | ・試作 |
| 電池電極材 | ・高導電ネットワーク形成 ・高比表面積（触媒担持） | ・低抵抗化、低温動作 ・電池出力向上等 | ・実用（Liイオン電池） ・試作（燃料電池） |
| 電界効果トランジスタ | ・高い電子移動度（Siの10倍） | ・Siに代わる高速・高電流密度トランジスタ | ・基礎開発 |
| LSIビア配線 | ・高い導電性・電流密度 ・高熱伝導性 | ・高集積化時の熱の発生抑止 | ・基礎開発 |

CNT：Carbon Nanotube, FED：Field Emission Display

*1 技術本部長崎研究所化学研究室 博(工)

*2 技術本部先進技術研究センター化学・反応プロセスグループ

*3 神戸造船所新製品・宇宙部新製品企画グループ

*4 原動機事業本部ボイラ技術部ボイラ開発・サービス技術課

ス（炭化水素ガス）を反応器下部より供給することで形成される。所定温度で反応させると、触媒の活性金属を起点として単層 CNT が成長する。取り出した触媒上に CNT が成長しており、触媒だけを除去させることで単層 CNT 粉末が得られる。

流動層反応器の特長として、(1) 担体上での触媒粒径等の制御が容易で、単層 CNT 生成の選択性等を制御しやすい、(2) 粒子の混合が良く温度、反応雰囲気との均一性が高く、品質安定性が高い、(3) 固体粒子の供給、排出のハンドリングが容易で、CNT の連続製

造が可能、等のため、高純度な単層 CNT を安定して、高い生産性で製造することができる。

3. 流動層反応器による単層 CNT 製造試験結果

流動層反応器による単層 CNT 製造について検討した。表 2 に流動層反応器における試験条件をまとめた。触媒を 6.4 kg/h にて連続的に供給し、触媒粒子抜出ホッパから単層 CNT が付着性した触媒粒子が連続的に取り出される。単層 CNT 製造速度は 140 ~ 250 g-CNT/h である。

得られたサンプルの SEM 像を図 3 に示す。触媒表面に細径繊維の成長が確認された。これらの細径繊維は透過型電子顕微鏡観察により直径 1 ~ 3 nm の単層 CNT であることが確認された (図 4)。また、図 5 に示すラマン分析において、 300 cm^{-1} 以下の領域に、

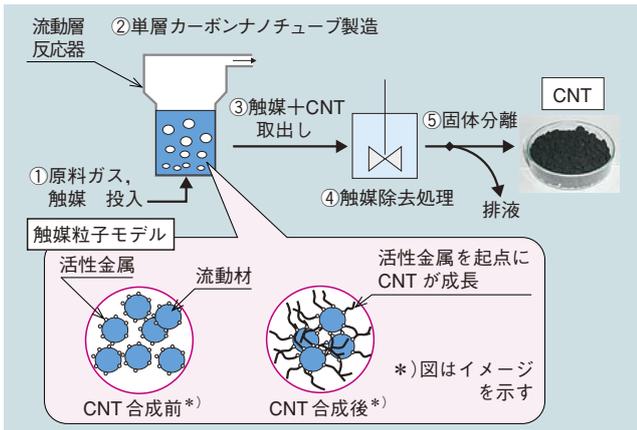


図 2 流動層反応器のモデル図 ①~⑤のプロセスで CNT は製造される。流動層反応器に投入する流動材として触媒粒子を使用した。

表 2 連続製造流動層反応試験装置における試験条件

| 反応器 | 連続製造流動層反応試験装置 |
|---------------|-------------------------------------------|
| 触媒 | Fe 系 |
| 触媒供給量 | 6.4 kg/h |
| 担体 | 酸化マグネシウム (MgO) |
| 供給ガス | CH ₄ =20%, N ₂ =80% |
| 圧力 (MPa) | 0.1 |
| CNT 製造温度 (°C) | 800 |
| 流動層サイズ (mm) | 直径 151, 層高 150 |

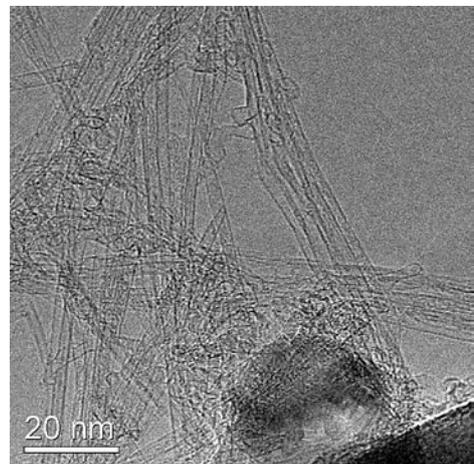


図 4 連続製造流動層試験装置により試作したサンプルの二次電子顕微鏡写真 (TEM 像) カーボン元素による黒色の縞模様が確認される。チューブ外形に対応する縞模様の間隔は 1 ~ 3 nm 程度であり、単層 CNT が合成されていることを示唆している。

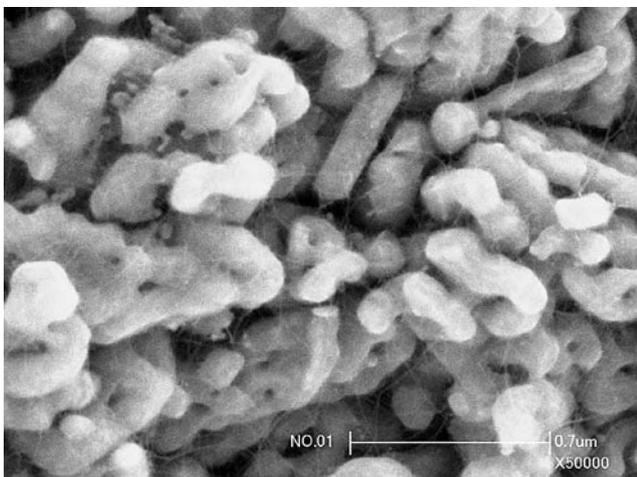


図 3 連続製造流動層試験装置により試作したサンプルの二次電子顕微鏡写真 (SEM 像) CNT 製造後、触媒表面には < 10 nm の細径の繊維状物質が確認される。

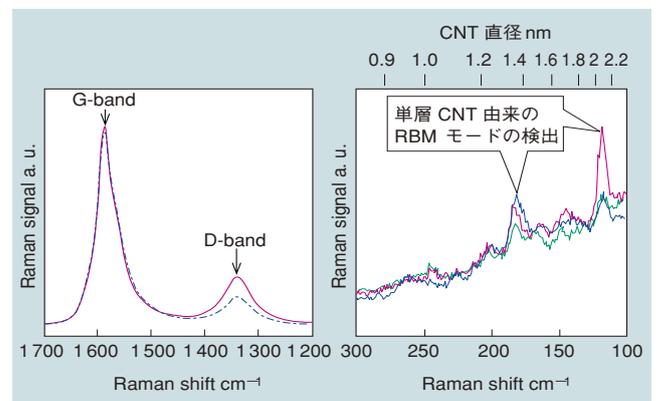


図 5 連続製造流動層試験装置により試作したサンプルのラマン散乱分析 グラファイトによる G-band と単層 CNT に由来する RBM の信号が確認され、サンプル中に単層 CNT が存在することを表している。

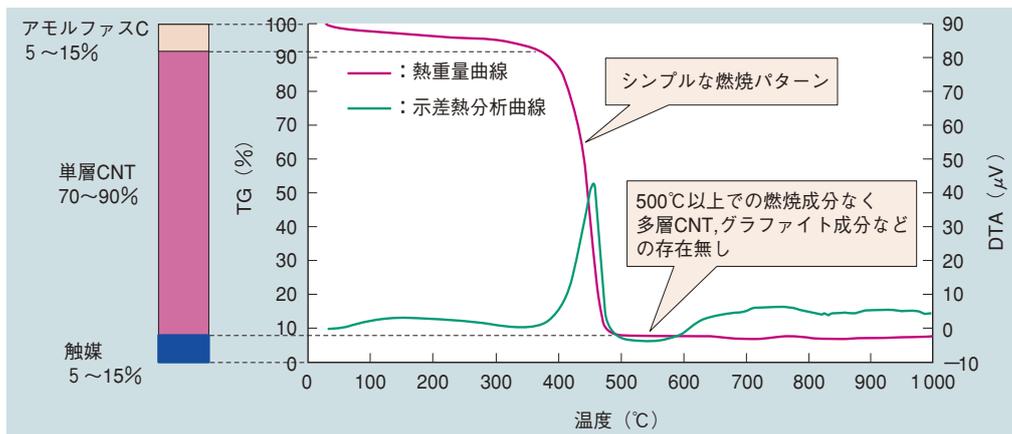


図6 連続製造流動層試験装置により試作したサンプルの熱重量分析 (TG-DTA) と純度評価
 連続昇温時の重量変化は 400 ~ 500 °C 間の重量減少が 70 ~ 90 % であり, 400 °C 以下の易燃
 焼成分 5 ~ 15 %, 触媒残渣 5 ~ 15 % である.

単層のチューブ構造に特異的に観察される Radial Breathing Mode (RBM) が確認された。サンプルの単層 CNT 純度は熱重量分析により評価した。図6の結果から、450 °C 前後の単層 CNT に対応する急激な 70 ~ 90% の重量減少とそれに対応する発熱ピークが観測された。400 °C 以下の易燃焼成分 5 ~ 15 %, 500 °C 以上での触媒残渣 5 ~ 15 % である。これらの結果からの連続製造流動層試験装置において、純度 70 ~ 90 % の単層 CNT の連続製造を確認した。

4. ま と め

三菱重工は、世界で初めて流動層反応器による単層カーボンナノチューブの連続製造に成功した。当社独自の流動層反応器に、特殊構造触媒を適用することにより、単層カーボンナノチューブを効率よく製造することが可能となった。現段階での製造量は 140 ~ 250 g/h で、単層カーボンナノチューブ純度は 70 ~ 90 % である。今後、平成 19 年には年間数トンの生産量を実証し、従来のサンプル市場価格と比べ大幅にコストダウンを図り、高導電性などの特徴を活かした、

素材並びにその応用製品事業への展開を狙う。

本研究は、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) より(財)ファインセラミックスセンター (JFCC) に委託されたナノカーボン応用製品創成プロジェクトの一環として実施された。

参 考 文 献

- (1) S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, Vol.354 (1991) p.56



瀬戸口稔彦



野崎未央



橋本秀昭



藤井貴