

成果報告書 [概要]

1. 事業の概要

1-1 事業の背景と目的

国内の森林資源の多くは、集荷・輸送費に負担の重荷に加え、木材価格の低迷などにより木材利用が進まず、年間約800万トンの未利用森林資源が発生している。

本事業は、森林資源活用型ニュービジネス創造対策事業の中の「高付加価値型製造システム」に位置づけられ、未利用森林資源の利用推進のため、分子レベルで化学変換して高付加価値な機能材料であるナノカーボンを生成する技術を開発し、そのナノカーボンを利用するための製造システムを構築し、出口市場を確立し、新たなビジネスモデルをつくることを目的とする。

1-2 事業の概要

これまで石油等の化石資源を原料として作られてきたナノカーボンを木質バイオマスから製造する技術の実証と、製造したナノカーボンを樹脂等に添加して工業用原材料として利用する製品化検討を行うものである。

- (1) 事業実施期間 平成20年度～24年度（5年間）
- (2) 事業受託者 株式会社 東芝
- (3) 施設設置場所 大分県日田市

（日田高度総合木材加工団地(ウッドコンビナート)内）

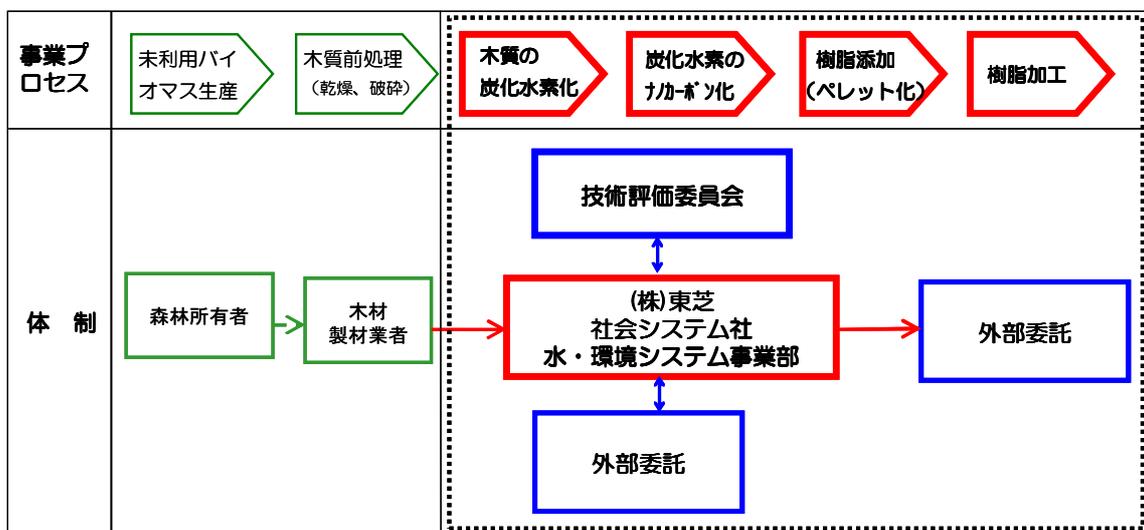
本事業を達成するために次の二つの観点で取り組む。

- (1) 森林資源（未利用木質バイオマス）を原料としたナノカーボン生成技術の確立
パイロットスケールで**森林資源→熱分解ガス化→ナノカーボン生成**までのプロセスをシリーズで行うための製造システムを構築して検証を進める。
- (2) ナノカーボンの利用技術と製品化の検討
本検討では、有用な応用製品の市場に目処を立て、実用化に向けた製品化の検討を行う。

2. 実施体制

2-1 実施体制及び事業運営体制

図1に実証体制および事業運営を示す。木質の入手は地元の製材業者より購入した。木質の熱分解ガス化およびナノカーボン化の実証試験は受託者である株式会社東芝の指揮管理のもとに外部委託して実証試験を進めた。また、樹脂への添加試験も受託者の指揮管理のもとに外部委託し事業を推進した。



今回事業範囲

図1 実証体制及び事業運営

2-2 技術評価委員会

事業の推進に対して技術アドバイスを頂き、円滑かつ事業達成を可能にするために技術評価委員会を設置した。技術評価委員は以下の通りで、カーボン、木材、ガス化、ナノカーボンの専門家の4名である。平成21年度2回、平成22年度3回、平成23年度2回、平成24年度2回の技術評価委員会を開催した。

〈技術評価委員〉

北見工業大学 バイオ環境化学科 鈴木教授 〈カーボン〉

名古屋大学大学院 生命農学研究科 福島教授 〈木材〉

産業技術総合研究所イノベーション推進本部

坂西上席イノベーションコーディネーター 〈ガス化〉

スミタ化学技術研究所 角田代表取締役（平成24年度のみ） 〈ナノカーボン〉

3. 実証プラント

3-1 実証プラント及び製造物の名称

本実証プラントの名称：ナノカーボン製造実証施設

製造物の名称：ナノカーボン

3-2 ナノカーボン製造実証施設の内容

本実証プラントは、図2に示す製造システム技術フローの木質ナノカーボン化装置の範囲である。本実証プラントは、森林資源（未利用木質バイオマス）を分子レベルで化学変換してガス化し、そのガスを用いてナノカーボン生成炉において気相成長法によりナノカーボンを製造する。製造したナノカーボンは、一例として、ナノカーボンを樹脂に添加することにより、導電性付与等の樹脂の機能性向上用途などで活用することが可能である。

本事業の技術実証は、(1)森林資源（未利用木質バイオマス）を原料としたナノカーボン生成技術の確立、(2)ナノカーボンの利用技術の確立と製品化の検討を目的とし、(1)については本実証プラントで検証を行い、(2)については外部委託して試験を進めた。

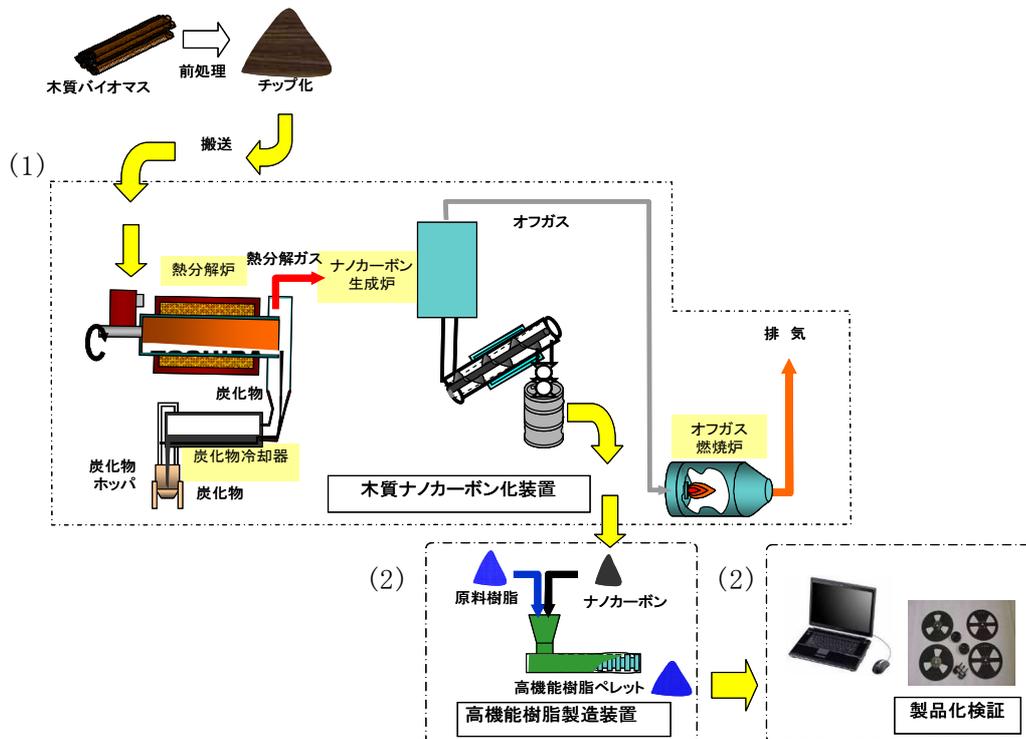


図2 製造システム技術フロー図

4. 実証内容及び達成目標と達成度

本実証項目に対する解決方法と達成目標と達成度を表1および図6に示す。いずれの実証課題の項目において目標を達成した。

表1 技術実証内容および実証の目標と達成度

課題項目	解決方法	達成目標	達成度
1) 製造効率	<ul style="list-style-type: none"> ベンチスケール試験において確立した変換プロセスをスケールアップしてナノカーボン収率を確認する。 	<ul style="list-style-type: none"> ナノカーボン生成効率 5%以上(重量換算) (例えば、木質 20kg からナノカーボン 1kg 以上) 	H22 年度に 3%を達成、その後、触媒の改良で H22 年度に概ね 5%を達成した。
2) 製造コスト	<ul style="list-style-type: none"> プラント熱収支及び物質収支の検証を行い、ユーティリティ使用量の最適化検証を行う。 ナノカーボン生成のための触媒の低コスト化と再生利用の検証を行う。 	<ul style="list-style-type: none"> ナノカーボン製造コスト 10,000 円/kg 以下 	実証プラント年間製造量 6ton 規模での製造コスト 5 万円/kg より、年間 300 トン規模のプラントのナノカーボン製造コストを試算した結果、5,000 円/kg となり、目標を達成した。
3) 製品品質、性能等を向上させる技術の開発、導入	<ul style="list-style-type: none"> プロトサイズで連続生成検証を行う。熱分解ガスの連続投入、ナノカーボンの連続生成と回収方法の確立 製造プロセスにおける温度条件、触媒条件の最適化検証を実施する。 生成したナノカーボンの分散技術を検討し、ナノカーボンを樹脂へ添加してテストピースを作製し、導電性と強度の評価を行う。得られたデータと実際の製品に使われる樹脂の仕様との比較検討を行う。 ナノカーボンの微細化により、例えば塗膜等への適用を検討する。 	<ul style="list-style-type: none"> ナノカーボン純度 90% 以上 平均直径 100nm 樹脂の電気抵抗率 $1E4 \Omega / sq$ 以下 	<ul style="list-style-type: none"> 週 50 時間連続、12 週間繰り返し製造し、ナノカーボンの品質が安定していることを確認した。 H22 年度にナノカーボンの純度が 90%以上を達成した。 H22 年度に直径が 84~170nm の範囲、実測平均値 120nm で概ね達成した。 H22 年度に樹脂に添加し表面抵抗が $1E4 \Omega / sq$ 以下を達成した。
4) プラントの連続運転	<p>廃棄物プラント運用で培った技術を適用して実地運転による検証を行う。</p>	<ul style="list-style-type: none"> 連続運転 6H 以上 	H23 年度に 50 時間/週以上、12 週間繰り返して連続運転を達成した。
5) 環境負荷の低減	<ul style="list-style-type: none"> 将来、副産物である炭化物、オフガス等を活用してプラントの熱源とする計画である。そのため、炭化物及びオフガスの組成データ(発熱量、可燃分割合)を取得し評価を行う。 木質、バイオエタノール、工業用エタノール原料において、ナノカーボンを製造する際の LCCO₂ の評価を実施する。 	<ul style="list-style-type: none"> カーボン生成炉オフガスの発熱量 4000kcal/Nm³ 以上 熱分解炉からの炭化物の発熱量 5000kcal/kg 以上 	<ul style="list-style-type: none"> H22 年度にオフガスの発熱量 4000kcal/Nm³ 以上、炭化物の発熱量 8000kcal/kg 以上を確認した。 炭化物、オフガスの利用について提言した。 木質カーボンは環境負荷が非常に小さいことが判った。

図3に物質収支を示す。木質との重量比でナノカーボン5%、炭化物16%、タール水が15%、オフガス64%で全試験期間を通して物質収支は安定していた。

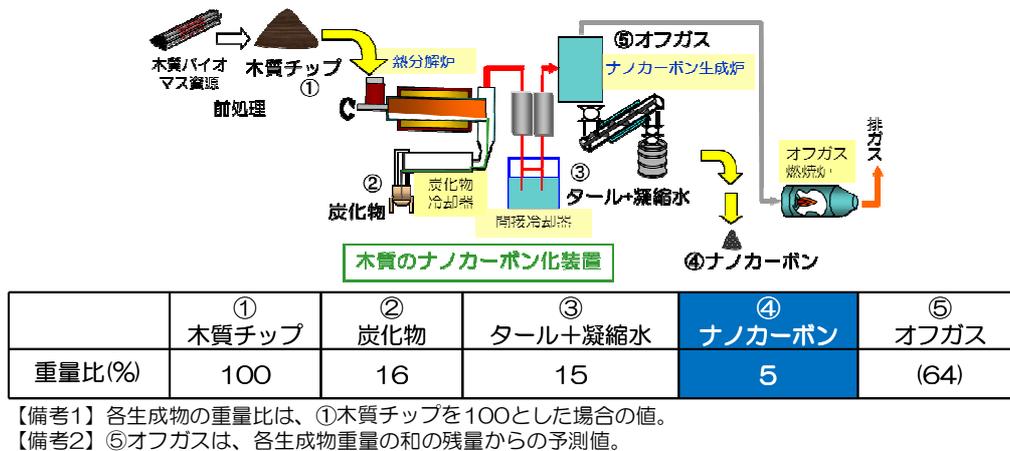


図3 ナノカーボン製造プロセスの物質収支

木質より製造したナノカーボンの構造は、触媒粒子の表面に沿う形でグラフェン片が堆積した、太さ100nm程度の繊維状の形状であった(図4)。また、ナノカーボンの純度、比表面積、かさ密度、耐熱温度、結晶度、体積電気抵抗率などの性状値はバラツキが少なく安定していた。

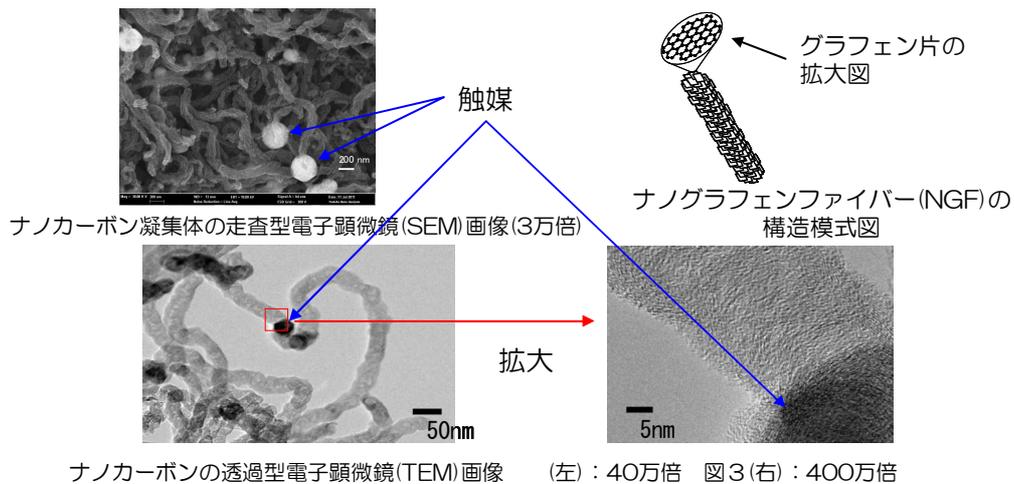


図4 ナノカーボンの構造

試作した導電性樹脂の表面抵抗値は、目標値の $10^4 \Omega/\text{sq}$ 以下を達成した。ナノカーボンの樹脂への添加率の調整により、IC搬送用トレイ、ほこり付着防止用のオフィス家電ハウジング等の製品への適用が考えられる。(図5)

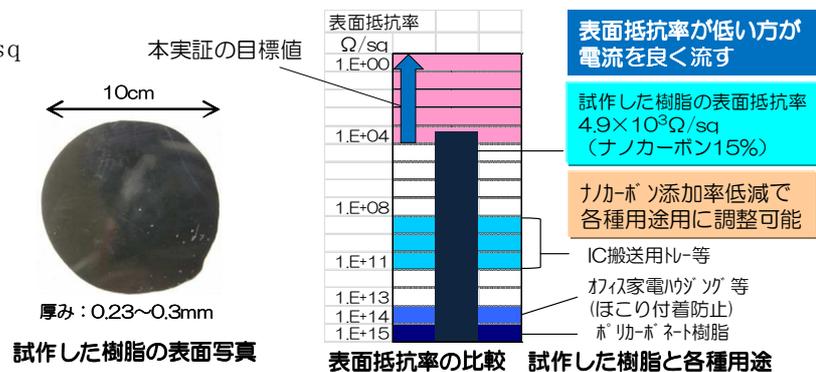


図5 試作樹脂の導電性

東芝のナノカーボンは、ナノグラフェンが堆積して、繊維形状を形成する結晶構造のため、繊維軸の外縁部分には化学的に活性な炭素原子が数多く存在している。そこで、有効な微細化手法を見出すことができれば、様々な製品、例えば、高機能の電子・磁性材料への展開が期待される。

5. 構築した製造システム

森林資源からナノカーボンを連続的かつ安定的に製造するシステムを構築した。本製造システムにおいては、木質原料を熱分解して発生したガスを原料として、触媒反応によりナノカーボンを生成する。製造したナノカーボンの構造は、ナノグラフェンが堆積して繊維状の形状をなすもので、品質のバラツキが少なく安定したナノカーボンである。

6. まとめ

以上説明したように、本事業で掲げた技術実証項目において、数値目標をすべて達成した。木質を原料としたナノカーボン生産事業の提案モデルとしては、

- ケース① 本実証で構築した製造システムで製造したナノカーボン(一次素材)と副生成物を素材として販売
- ケース② 本実証で構築した製造システムで製造したナノカーボン(一次素材)を添加した複合材と副生成物を素材として販売
- ケース③ 本実証で構築した製造システムで製造したナノカーボン(一次素材)を微細化して得られたナノグラフェン(二次素材)と副生成物を素材として販売
- ケース④ 本実証で構築した製造システムで製造したナノカーボン(一次素材)を微細化して得られたナノグラフェン(二次素材)を添加した複合材と副生成物を素材として販売

が考えられる。

モデルケース①②については、実規模の施設において競争力のあるナノカーボン価格と試算しているが、具体的適用製品の開発と販売先の開拓が継続して課題である。

適用製品としては、導電性樹脂、導電性塗料、樹脂・金属構造強化部材、電子部品のパッケージ部材のフィラーとしての適用が考えられる。

一方、将来の事業モデルとして、高付加価値化を狙ったケース③④の事業モデルが考えられるが、ナノカーボンをナノグラフェン化する微細化技術開発および製造コスト低減施策が課題である。同時に、具体的適用製品の開発と販売先の開拓が継続して課題である。

本事業の社会的効果としては、木質バイオマス由来のナノカーボンが実用化されることによって、未利用材の高付加価値化が実現され、森林資源の産業利用という大きな市場の創出が可能となり、さらに広く産業社会へも大きな経済効果がもたらされることが予想される。

■ 実証課題と達成状況 高付加価値型製造システム：気相成長法ナノカーボン製造タイプ（ナノカーボン）

計画内容(仕様書)		H20 (達成状況)	H21 (達成状況)	H22 (達成状況)	H23 (達成状況)	H24 (達成状況)
課題項目	解決方法	達成目標				
①製造効率	ベンチスケール試験において確立した変換プロセスをスケールアップして、ナノカーボン製造効率を確認する。	・カーボン生成効率5%以上(重量換算)	連続生成確認 生成効率3%を達成	触媒の改良 4.8%を達成 (炭素換算9.6%)	生成効率向上	
②製造コスト	・プラント熱収支及び物質収支の検証、ユーティリティ使用量の最適化検証を行う。 ・ナノカーボン生成のための触媒の低コスト化と再生利用の検証を行う。	・ナノカーボン製造コスト10,000円/kg以下	実証機製造コスト5万円/kg	実証機設計	製造コスト5,000円/kg以下(300トン/年規模施設試算)	目標達成 達成した成果によるナノカーボン製造システムの構築
③製品の品質、性能等を向上させるための技術の開発、導入	(ナノカーボン生成) ・パイロリシスガスでの連続生成検証(熱分解ガスでの連続投入、ナノカーボンの連続排出方法の確立(付着、閉塞しないこと)) ・温度条件、触媒条件の最適化(樹脂添加) (樹脂添加) ・生成したナノカーボンの分散技術を検討し、ナノカーボンを樹脂へ添加してテストピースを作製し、導電性と強度の評価を行う。得られたデータと実際の製品に使われる樹脂の仕様との比較検討を行う。 ・ナノカーボンの微細化により、例えば塗膜等への適用を検討する。	・カーボン純度90%以上 ・平均直径100nm	熱分解炉の最適温度設定(600~800℃) カーボン純度概ね90%、平均直径100nm	カーボン純度90%以上 平均直径100nm 実測平均値120nm 樹脂混練のための粉砕分散後の粒子径数百nm 塗膜での導電性評価 表面抵抗率1E5~1E6Ω/sq 樹脂添加 表面抵抗率1E3Ω/sqオーダー達成	用途拡大検討(微細化カーボンの性状物性評価、塗膜評価) 表面抵抗率向上の検討 表面抵抗率・1E4Ω/sq以下 再現性確認 サンプル提供 他用途への可能性検討	PC筐体ICTレイアウトへの適用可能性検討
④プラントの連続運転	・廃棄物プラント運用で培った技術を活用して、実地運転による検証を行う。	・連続運転6時間以上(当初の目標時間で屋間のみ運転で設定)	6時間以上の連続運転を達成(起動2時間+運転4時間)	連続運転時の安定性、生成状況を確認	連続運転確認、連続運転の最適条件確定	
⑤環境負荷の低減	・将来、副産物である炭化物、オフガスをプラントの熱源として利用するため、各々の組成データ(発熱量、可燃分割)を取得し、評価を行う。	・カーボン生成炉のオフガス発熱量4千kcal/Nm3以上 ・熱分解炉からの炭化物の発熱量5千kcal/kg以上	・タール付着によるメンテナンス頻度等検証のため運転データ蓄積	・連続運転時のカーボン生成炉、熱分解炉の安定性確認 ・連続運転時のカーボン生成量、オフガス・炭化物生成量を把握	・プラントの安定性の確認、事業性評価のため引続きデータを蓄積 ・24時間以上の連続運転を検証	カーボン収率 製造コスト 物質収支、 熱収支の評価 炭化物利用検討 オフガス利用検討

図6 実証課題と達成状況