

高機能ナノカーボン樹脂コンポジット材料による面状発熱体の開発

Development of sheet-type resin composite heaters with advanced nano carbon materials as filler

北見工業大学工学部社会環境工学科
 同 大学院化学システム工学専攻
 同 工学部バイオ環境化学科
 同 地域共同研究センター
 同 工学部土木開発工学科
 同 工学部社会環境工学科
 株式会社構研エンジニアリング

○正員 白川龍生 (Tatsuo Shirakawa)
 岩橋知之 (Tomoyuki Iwahashi)
 岡崎文保 (Noriyasu Okazaki)
 多田旭男 (Akio Tada)
 奈良琴美 (Kotomi Nara)
 フェロー 鈴木輝之 (Teruyuki Suzuki)
 小島直人 (Naoto Kohata)

1. 研究概要

本報告は、メタンガスエネルギーから水素エネルギーを製造する際に副次的に生成されるナノサイズの炭素（カーボンナノチューブ）を土木材料分野で利用するための研究の一部をとりまとめたものである。特にカーボンナノチューブが有する導電性能に着目し、合成樹脂とのコンポジット材料による面状発熱体を製作する過程、及び製作したモデルの発熱性能について考察する。

2. 研究背景

2. 1 メタンガスから水素を製造する方法

次世代クリーンエネルギーとして、メタンエネルギーが現在注目されているが、次のトレンドとなるのは水素エネルギーであると言われている。

水素の製造・輸送・貯蔵の各技術開発は各地で進められているが、このうち製造技術については、メタンエネルギーから水素エネルギーを製造する技術が開発・産業利用されている。

従来行われている代表的な水素製造方法はメタン水蒸気改質である。この方法はメタンガス 1 モルに対し水（水蒸気）2 モルを用いて改質することにより、水素 4 モルを製造することができる。しかし、同時に CO_2 1 モルが発生するという問題を有している（図-1 a）。

一方、メタンガス 1 モルから水素 2 モルと炭素 1 モルを製造するメタン直接分解反応という方法がある。従来型の水蒸気改質に比べ、製造される水素の量は半分であるが、不要な CO_2 が排出されないという長所があり、温暖化防止の観点から産業界での関心を集めている。

これに加え、特筆すべきこととしては、副次的に生成される炭素がカーボンナノチューブ（機械強度・導電性・電磁波吸収特性など優れた性能を有するナノサイズのチューブ状グラファイト）の一種であるということである（図-1 b）。

2. 2 土木材料分野における用途開発の必要性

カーボンナノチューブは電子デバイスなどナノテクノロジー分野において世界の注目を集める新素材である。メタン直接分解反応を採用することで、これを水素と同時に得ることができる。現在は製造量が僅少な貴重な資源であるが、将来的な量産化の見通しが示されている。

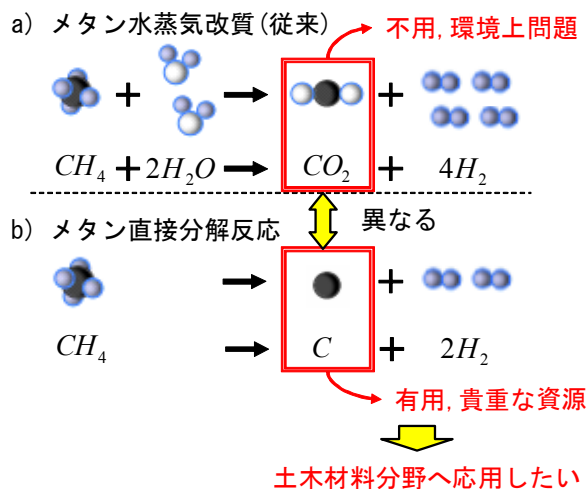


図-1 メタン直接分解反応（従来法との比較）

経済産業省の技術戦略マップ 2009 年度版¹⁾において、「メタンガス・水素混合ガス輸送、供給技術」を 2020 年度までに実用化を目指すことが初めて記された。この混合ガスをメタン直接改質技術により生成すると、多層カーボンナノチューブが大量に副生される。その量は、数万～数十万トン/年（現在の全世界の製造量 1,500 トン/年の数十～数百倍）と推定されている。製造コストはスケールメリットが発揮され大幅にダウンすることが見込まれることに加え、副次産物であることから、例えば水素発電所用水素を供給するようになれば必然的に大量のストックが発生する。これを貯留せず有効活用するためには、現段階から土木材料分野など大量需要が見込める用途を開発することは有効であり、意義は大きい。

2. 3 カーボンナノチューブの品質と用途

カーボンナノチューブの代表的な合成方法は 3 種類あり、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学的気相成長法 (CVD 法) である。本研究で使用するメタン直接改質システムは CVD 法に基づくシステムである。CVD 法は基盤に成長させる場合と単体で生成の場合（気相流動法）に大別できるが、メタン直接改質システムは後者に属する。気相流動法は高効率で多層カーボンナノチューブを生成することができるが、現段階ではその質はあまり

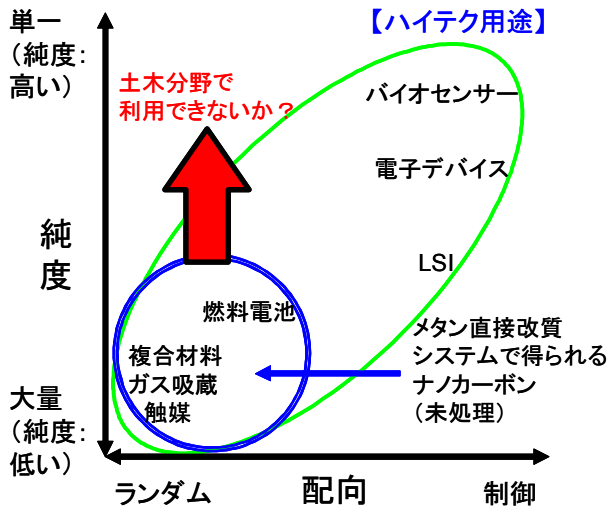


図-2 カーボンナノチューブの品質と用途の関係

高いとは言えず、ハイテク用途には不向きである(図-2)。しかしながら、カーボンナノチューブの基本特性である機械強度・導電性・電磁波吸収特性は同様に有していることから、これをフィラーとして樹脂等の基材への添加²⁾、塗料としてフィルム等の素材表面への塗装・製膜等³⁾、この品質のカーボンナノチューブについても需要は数多くあり、産業利用のための研究開発が進められている。本研究では、この品質の多層カーボンナノチューブについて、以下、高機能ナノカーボン(Advanced Nano Carbon, ANC)と表記する。

3. メタン直接改質反応と高機能ナノカーボンの生成

メタン直接改質システムは、炭化水素(メタンガス)と触媒を高温で反応させることにより高機能ナノカーボンを効率よく得ることができるシステムである。

加熱炉における反応プロセスを図-3に示す。メタンガスを加熱炉内部の反応管に流入させ、セットした球状の触媒(Ni/Al₂O₃)と反応させる。その結果、水素が製造され、高機能ナノカーボンと触媒が反応管内に残存する。触媒粒子は、図-3のように高機能ナノカーボンを貯め込んだ結果、大きく膨らみ、割れている。

反応装置の一例を図-4に示す。ここで使用するメタンガスは都市ガス・バイオガスのいずれでもよい。

上記のうちバイオマスはカーボンニュートラルな燃料である。現在、バイオメタンはコジェネレーション(マイクロガスタービン、燃料電池)で使用されているが、いずれの場合にもCO₂が発生する。バイオマスは光合成により大気中のCO₂を固定したものであるが、バイオメタンにメタン直接改質システムを採用し、高機能ナノカーボンを有効利用できれば、大気中のCO₂濃度を減少させることができる。これにより、「カーボンニュートラル」より先進的な「カーボンネガティブ」が実現する(図-5)。

4. 面状発熱体モデルの作成

本研究では、上述の方法によって得られた高機能ナノ

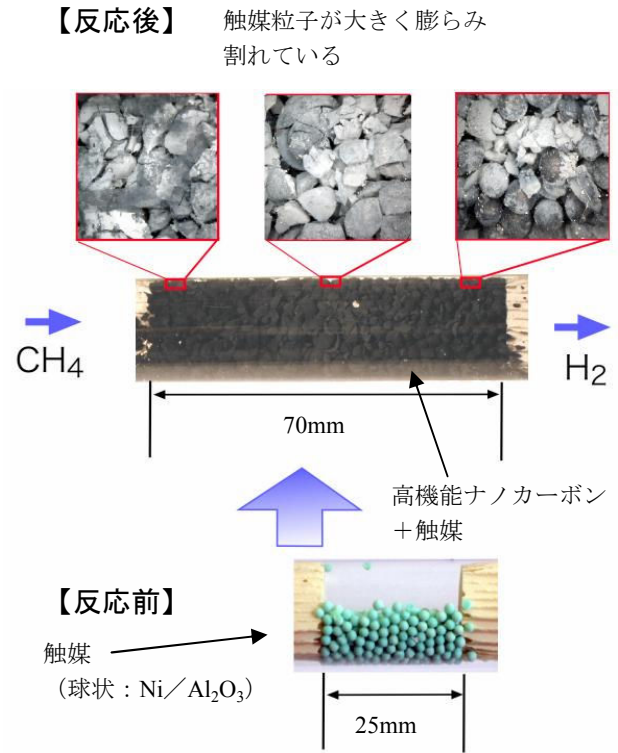


図-3 加熱炉における反応プロセス



図-4 メタン直接システムの装置例(固定床式)

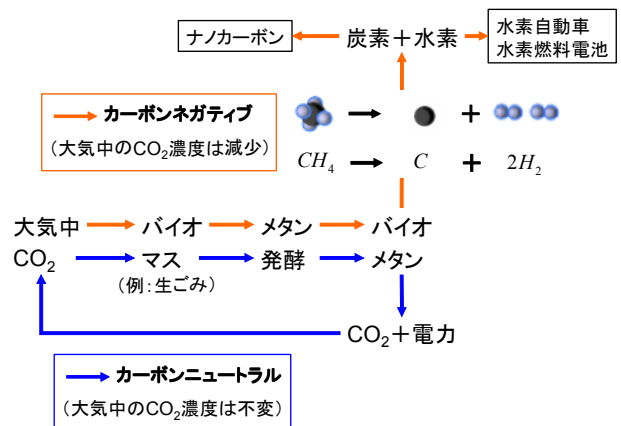


図-5 カーボンニュートラルからカーボンネガティブへ

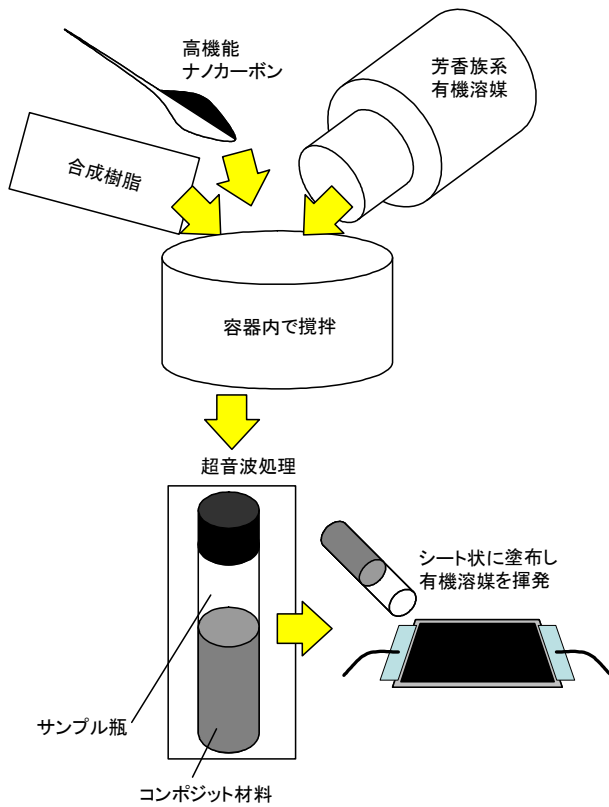


図-6 コンポジット材料の作成

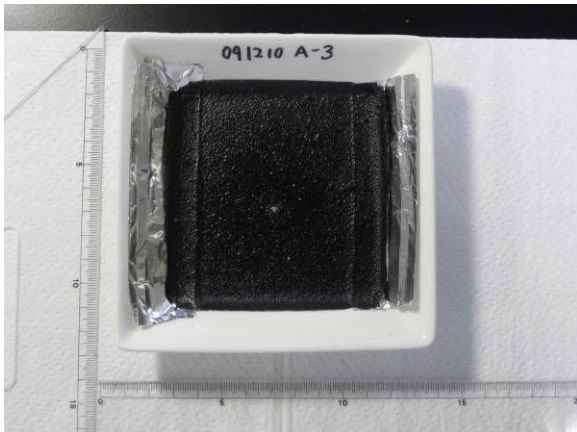


図-7 作成した面状発熱体モデル

カーボンを土木材料分野へ応用するため、芳香族系有機溶媒を用いて合成樹脂とのコンポジット材料とし、これをシート状の面状発熱体として加工した。作成手順を図-6に、作成した面状発熱体モデルを図-7に示す。

面状発熱体の作成にあたり、土木材料として使用するための発熱量の最適解を得るために考えられる基本的な説明変数としては、(1)芳香族系有機溶媒、(2)合成樹脂、(3)高機能ナノカーボンの各使用量が挙げられる。

ここでは上記(1)を定数とみなし、(2)を合成樹脂20g・同30gの2パターンを設定することで(1)(2)の組み合わせにより粘度の異なる2種類のバインダーを用意し、これに対して(3)の高機能ナノカーボンの添加量を3段階設定した。これらを組み合わせると、今回の実験パターンは6パターンとなる(表-1)。

表-1 今回の実験パターン

	パターンA 合成樹脂20g	パターンB 合成樹脂30g
ANC 5wt%	A-1	B-1
ANC 10wt%	A-2	B-2
ANC 15wt%	A-3	B-3

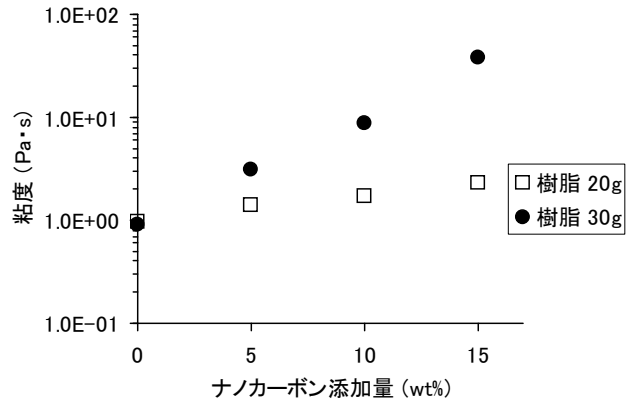


図-8 高機能ナノカーボン添加量と粘度の関係

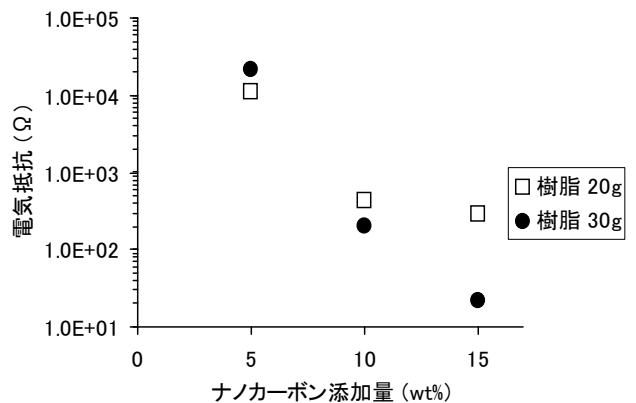


図-9 高機能ナノカーボン添加量と電気抵抗の関係

図-8に高機能ナノカーボン添加量と粘度の関係を示す。粘度については音叉型振動式粘度計を用いて測定した。粘度は樹脂20g、同30gいずれも添加量に応じて増加しており、片対数グラフにおいて直線関係にある。樹脂30gのパターンはいずれも粘度が高く(特にパターンB-3が高い)、超音波による攪拌処理は困難であった。

図-9に高機能ナノカーボン添加量と電気抵抗の関係を示す。各パターンの電気抵抗は同一の測定条件(距離・加圧)で測定した。結果は高機能ナノカーボンの添加量に応じて抵抗値が小さくなる傾向が見られた。

5. 現段階における面状発熱体の発熱性能

面状発熱体モデル作成時に残存する芳香族系有機溶媒をドラフトチャンバー内で揮発させた後にAC電源へ接続し、通電後の表面温度の測定を行った。電圧は変圧器を用いて調整した。今回はAC20V・30Vの2段階を設定した。電流はクランプメータ(分解能:0.01A)で測定した。通電時間は5分間とし、0.5分間隔で表面温度を放射温度計(分解能:0.5K)で計測した。実験環境を

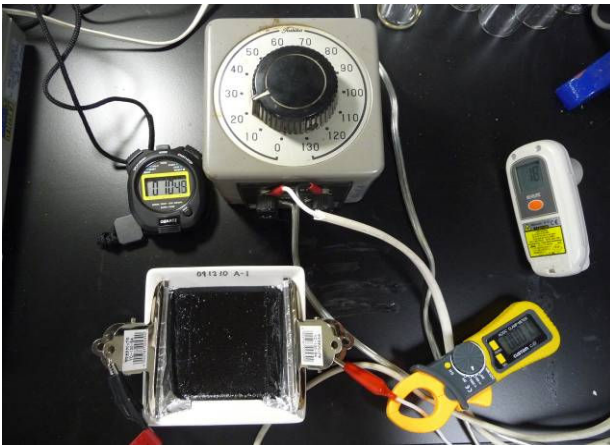


図-10 面状発熱体の通電実験
(変圧器・クランプメータ・放射温度計)

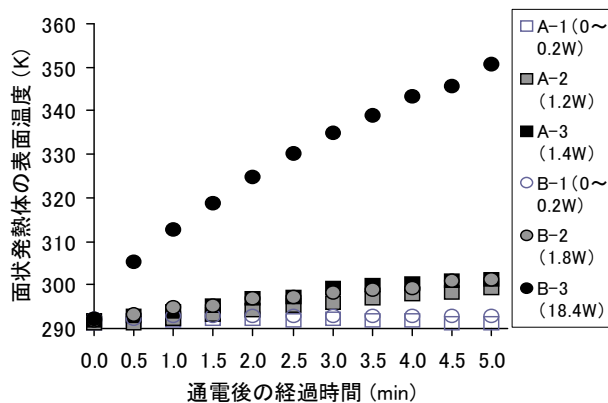


図-11 面状発熱体の表面温度推移 (AC20V 通電)

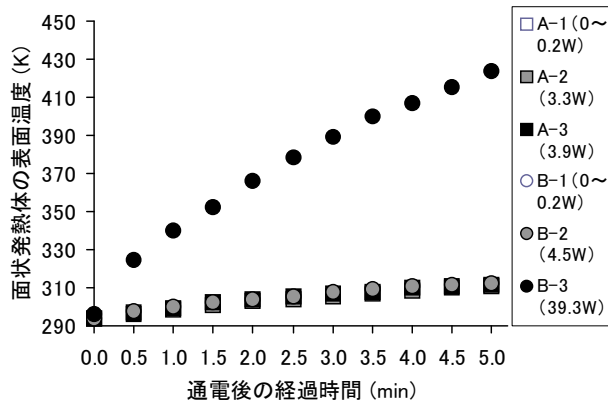


図-12 面状発熱体の表面温度推移 (AC30V 通電)

図-10 に示す。

面状発熱体の通電後の表面温度推移について、AC20V の場合を図-11、同 30V の場合を図-12 に示す。

高機能ナノカーボン添加量が 5wt% であるパターン A-1 及び B-1 については電気抵抗が大きく有効な出力が得られず、20V 通電後の温度変化がほとんど見られないことから 30V の通電結果については省略した。

パターン A-2、A-3、及び B-2 の 3 パターンについては同様の傾向を示し、通電 20V の場合 8~10K、同 30V の場合 17.5~19K の温度上昇がみられた (通電 5 分後)。

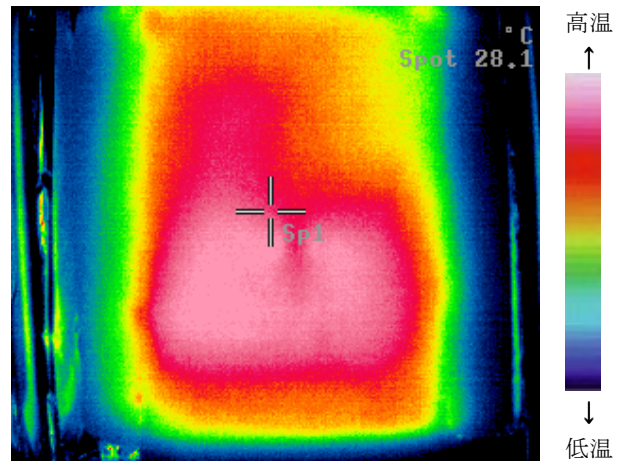


図-13 面状発熱体の温度分布 (熱画像カメラで撮影)

パターン B-3 は、他のパターンとは異なる結果を示した。このパターンは他パターンに比べ電気抵抗が 1 桁小さいため出力が 1 桁大きくなり、通電 20V の場合 18.4W、同 30V の場合 39.3W が得られた。このことは表面温度結果にも現われており、20V の場合 58.5K、30V の場合 128K の温度上昇がみられた (通電 5 分後)。道路におけるロードヒーティングへの適用を考えると、これはオーバースペックであり、合成樹脂への影響も懸念される。しかしながら、この結果は高機能ナノカーボンが有する優れた導電性能が顕著に現れたケースとして特筆すべきである。粘度とナノカーボン添加量が良好な組み合わせを実現した結果と思われる。

面状発熱体として土木材料分野へ適用するためには高機能ナノカーボンが平面上に均一分散されている必要がある。このことを確認するため、通電中の面状発熱体の表面を熱画像カメラで撮影した。結果を図-13 に示す。一部の温度帯域に分布の偏りが見られるが、等値線のパターンからは各箇所において同様な発熱が確認できる。このことから、図-6 に示す作成手順では高機能ナノカーボンが均一分散していると考えられる。

6. まとめと今後の課題

低炭素社会の構築に向けて、土木材料分野への高機能ナノカーボンの適用研究について、その一部を報告した。土木材料、特に積雪寒冷地における交通用途では、今回作成した面状発熱体をロードヒーティングや信号・標識などにも適用できると思われる。各用途に応じ省電力での運転を実現するための高機能ナノカーボンと樹脂の最適な組み合わせについて、引き続き検討を進めたい。

参考文献

- 1) 経済産業省：技術戦略マップ 2009 年度版 website <http://www.nedo.go.jp/roadmap/index.html>
- 2) 例えば、R.Haggenmueller, *et al.*: Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods, *Chem.Phys.Lett.*, **330**, 219. (2000)
- 3) 例えば、Z.Wu, *et al.*: Transparent, conductive carbon nanotubes films, *Science*, **305**, 1273. (2004)