

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 29 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K12853

研究課題名(和文)融雪用和紙炭化繊維シートの作製

研究課題名(英文)Carbon fiber sheet for snow melting prepared by carbonization of Japanese paper

研究代表者

岡元 智一郎 (OKAMOTO, Tomoichiro)

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60313566

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：炭素繊維は、軽量であり、機械強度が高く、電気伝導性にも優れることから、従来の構造強化材料としての用途以外にも、機能材料としての重要性が高まっている。特に、赤外線放射率は、ほぼ1であり、雪を溶かすには、理想的な発熱材料となり得る。本研究では、従来、アクリル繊維またはピッチを原料として得られる炭素繊維を、天然の繊維を原料として合成する手法について検討を行った。また、複合材料による高性能の融雪用炭素繊維シートの開発を目指し、発光材料および導電材料について検討を行った。

研究成果の概要(英文)：Carbon fiber is attracting much attention not only as conventional reinforcing materials but also as functional materials because of its lightweight, high mechanical strength and high electrical conduction. Especially its infrared radiation rate is approximately 1, and it is expected as an ideal exothermic material to melt snow. In this research, to synthesize carbon fiber sheet, it was attempted to use natural fiber sheet as starting materials whereas conventionally acrylic fibers or pitch are used. Moreover, luminescent materials and electrical conduction materials were evaluated in order to develop composite carbon fiber sheets to melt snow with a high efficiency.

研究分野：材料工学

キーワード：天然繊維 炭素 炭化 黒鉛化 導電材料 発光材料 複合材料 融雪

1. 研究開始当初の背景

近年、様々な分野で炭素が機能性材料の一つとして注目されている。中でも炭素繊維は、軽量であり、機械強度が高く、電気伝導性にも優れることから、従来の構造強化材料としての用途以外にも、機能材料としての重要性が高まっている。特に、赤外線放射率は、ほぼ1であり、雪を溶かすには、理想的な発熱材料となりえる。形態としては、施工性を考えて、炭素繊維を利用したシート状発熱体が良い。

これまで、面状発熱用として、炭素紙(導電紙)が開発されている。炭素紙は、一般紙の表面に炭素粉末を塗布したり、炭素粉末や炭素繊維と天然繊維を混合して抄紙したりして作製される。とりわけ低抵抗型導電紙については、炭素繊維を50%以上配合して作製される。また、主に強度補強材として使用されている炭素繊維シートは、炭素繊維を織ることによって得られる。これらの材料は、炭素同士の接触抵抗が高く、製造コストも高いという課題を有する。

炭素繊維は、JIS規格において「有機繊維のプレカーサーを加熱炭素化処理して得られる、質量比で90%以上が炭素で構成される繊維」と規定されている。作製法としては、アクリル繊維またはピッチ(化石燃料の副生成物)を原料として、不活性ガス雰囲気中、高温の1000~1500°Cでの炭素化工程、更に高温の2000~3000°Cでの黒鉛化工程を経る方法が用いられている。これに対して、本研究では、炭素繊維の原料として和紙や絹布などの天然繊維を用いることを考えた。

2. 研究の目的

炭素繊維シートは、軽量であり、機械強度が高く、電気伝導性にも優れ、赤外線放射率は、ほぼ1であることから、雪を溶かすには、理想的な発熱材料となり得る。そこで、本研究では、従来、化学繊維を原料として不活性ガス中1000°C以上の熱処理と織成で得られる炭素繊維シートを、紡織済みの天然繊維を原料として空気中1000°C以下で合成する手法について検討を行った。また、炭素繊維シートと発光材料および導電材料との複合材料による、高性能の融雪用炭素繊維シートの開発に向けた基礎研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 和紙と炭素板を用いた炭素繊維シートの合成

和紙を窒素雰囲気中700~1500°Cで30分間熱処理した。また、和紙を2枚の炭素板の間に挟み、同条件で熱処理した。得られた試料について、走査電子顕微鏡(SEM)による微

細構造の観察、エネルギー分散型X線分光(EDS)による元素分析、X線回折(XRD)による結晶構造の同定、4端子法による電気抵抗率の測定を行った。

(2) 和紙以外の天然繊維の検討

原料として、ポリエステル不織布、綿布、シルク、羊毛布を検討した。空気中1000°C以下での熱処理を行うために、炭素粉末で満たした耐熱容器に原料を挟んだ炭素板を埋設し、空気中750°Cで30分間熱処理した。得られた試料について微細構造の観察、元素分析、結晶構造の同定、電気伝導性の測定を行った。

(3) 絹布と炭素粉末を用いた炭素繊維の合成

より簡便な合成を行うために、絹布を炭素粉末で満たした耐熱容器に埋設し、空気中200~1000°Cで熱処理した。また、黒鉛化を促進するために絹布をFe(NO₃)₃水溶液(1.45 mol/L)に浸し、乾燥させた後に同様の処理を行った。得られた試料について微細構造の観察、元素分析、結晶構造の同定、電気伝導性の測定を行った。

(4) 発光材料および導電性材料の検討

発光材料としてZnWO₄、β-Ca₃(PO₄)₂、BaSnO₃、Pr添加Ca₂Al₂SiO₇、Sm-Nd共添加Ca₃La₂W₂O₁₂を作製し、導電性材料としてBi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x}、Ca₂Al(Mn_{1-x}Cu_x)O_{5+δ}、Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu₃O_{7-δ}、GdBa₂Cu₃O_{7-δ}を作製し、それぞれの特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 和紙と炭素板を用いた炭素繊維の合成

図1は熱処理前と窒素雰囲気中700°C、1200°C、1500°Cで熱処理を行った和紙のSEM写真とEDSを用いた炭素(C)とカルシウム(Ca)のマッピングである。和紙の繊維は熱処理により細くなった。熱処理前と700°Cでの熱処理を行ったものにみられる粒状物質は、EDS分析により、Caを多く含むことがわかり、これは和紙を漉く際に、表面が毛羽立つのを防ぐために使用される炭酸カルシウムであると推察した。

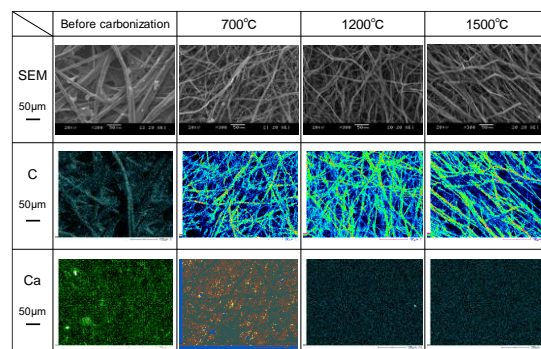


図1. 窒素雰囲気中での熱処理前後の和紙の微細構造および元素分布

これらのことから和紙を用いた場合には、熱処理温度が 1200°C よりも低い場合には炭酸カルシウムが残るために、炭素が質量比で 90% を超える炭素繊維シートを得ることが難しいことがわかった。

図 2 は窒素雰囲気中での熱処理において、和紙を 2 枚の炭素板の間に挟んだ場合と挟まなかった場合の電気抵抗率を測定した結果ある。比較の為に、通常の PPC 用紙の結果も示している。温度の上昇に伴い、結晶性や繊維同士の結合の向上を反映して抵抗率は減少した。また、700°C での熱処理において、炭素板を用いた場合は、用いない場合に比べ、抵抗率は約 1/4 に減少した。これは、窒素雰囲気中に存在する僅かな酸素と炭素との反応により、一酸化炭素が生成し、雰囲気中の酸素分圧を更に低下させたためであると考えした。通常の PPC 用紙を原料としたもの比べて和紙を原料にしたものの抵抗率が低いのは、和紙には楮や三桮、雁皮などの繊維が長いものが使われているためであると考えられる。

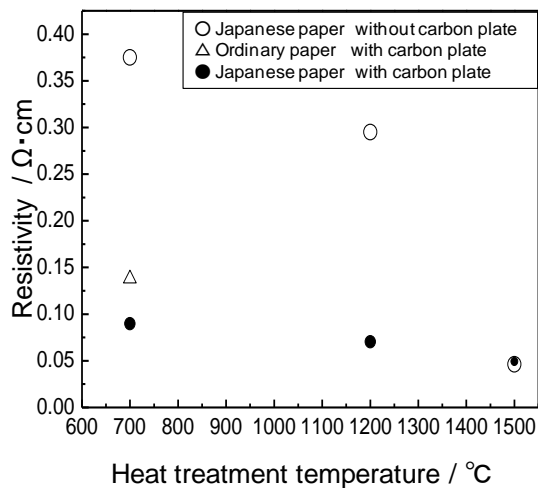


図 2. 炭素板を用いた場合と用いない場合における電気抵抗率の熱処理温度依存性

これらの結果から、融雪用として供し得る炭素繊維シートを得るためには、繊維長の長い原料を炭素と一緒に熱処理することが有効であることが示唆された。

(2) 和紙以外の天然繊維の検討

図 3 は熱処理前後の各試料の SEM 写真と熱処理後の炭素の EDS マッピングである。ポリエステル不織布、綿布、絹布は、熱処理後には収縮はみられたが、元の網目構造を維持したシートを得ることができた。羊毛布を用いた場合には、羊毛のタンパク質が分解・溶解するため得ることはできなかった。ポリエステル不織布、綿布、絹布から得られたシートの電気抵抗率は、それぞれ 6.8、2100、6.4 Ω cm であり、絶縁体である熱処理前より著しく

低い値を示した。また、XRD 測定から、回折ピークが見られなかったこと等から、シートを構成する物質は不定形炭素であると考察した。

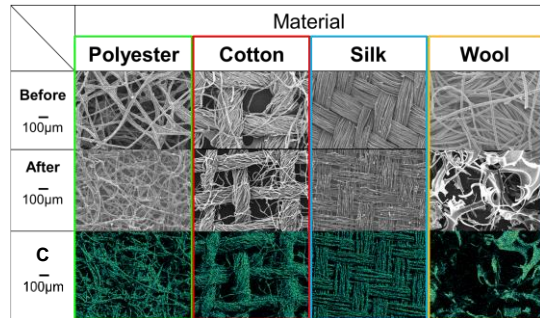


図 3. 750°C の熱処理前後の様々な試料の微細構造

これらのことから電気抵抗率の低い炭素繊維シートを得るのに適する和紙以外の天然素材は、シルクであることが示唆された。シルクは天然素材では最大の繊維長を有するため、炭化後に抵抗の低い長い電流のパスが形成されるためであると考えられる。

(3) 絹布と炭素粉末を用いた空気中での炭素繊維の合成

200°C で熱処理した試料は黄色であったが、300 ~ 1000°C で熱処理を行った場合、黒色の柔軟性のあるシートが得られた。

図 4 に $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液に浸した場合と浸さない場合における絹布の熱処理後の XRD パターンを示す。水溶液に浸さない場合、いずれの試料も回折ピークは検出されなかった。このことから炭素は無定形であると考えられる。水溶液に浸した試料においては、 Fe_3O_4 に帰属するピークが見られた。また、1000°C 以上で黒鉛に帰属するピークも見られた。これらのことから $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液に浸した場合には、従来の 2000°C 以上の黒鉛化温度に比べて低温の 1000°C においても黒鉛化することがわかった。

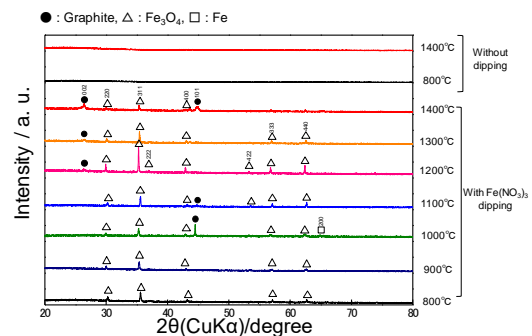


図 4. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液に浸した場合と浸さない場合における絹布の熱処理後の XRD パターン

図 5 に熱処理前と 700~1400°C で熱処理した後の試料の SEM 写真を示す。熱処理により繊維は収縮したが、Fe(NO₃)₃ 水溶液に浸した場合においても繊維構造は保たれることを確認した。

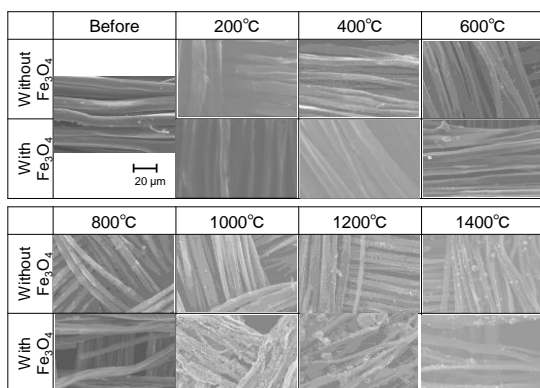


図 5. 熱処理前と様々な温度での熱処理後の試料の SEM 写真

図 6 に抵抗率の熱処理温度依存性を示す。200 ~ 600°C で熱処理を行った試料の抵抗値は、高すぎたため評価できなかった。650°C 以上では熱処理温度の上昇に伴い抵抗値が減少した。また、Fe₃O₄ を伴う試料の方が抵抗値は低い結果となった。これは、Fe₃O₄ が黒鉛化触媒として機能し、局所的な黒鉛化が促進されたためであると考えられる。

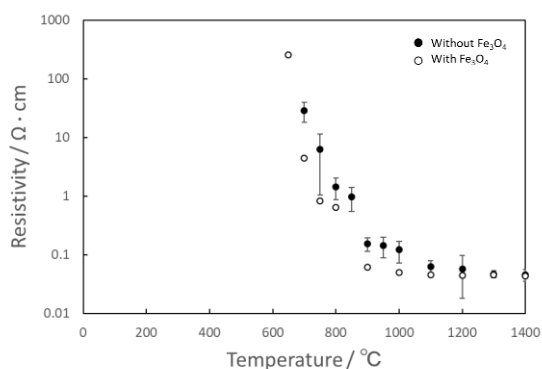


図 6. 電気抵抗率の熱処理温度依存性

これらの結果から、炭素粉末で満たした耐熱容器中に Fe(NO₃)₃ 水溶液に浸した絹布を埋設し、空气中 650°C 以上で熱処理することにより、融雪用に供し得る炭素繊維シートの合成に成功した。また、炭素繊維シートの抵抗率は熱処理温度により制御できることを見出した。

(4) 発光材料および導電性材料の検討

ZnWO₄ においては、硝酸カリウム等のカリウム塩を約 2 mol% 添加すると波長 275~285 nm の紫外光励起による波長 465 nm の発光強度

が増加することを見出した。Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} においては、原料溶液を塗布する物質の表面状態による導電性膜の配向性の変化を結晶学的および電氣的に評価した。これらの成果について、学術論文誌や学会で発表を行った。

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 2 件)

1. Prinya Lorchirachoonkul, Masaya Nakata, Yasuyuki Yamada and Tomoichiro Okamoto, “Fabrication of potassium salts doped Zinc tungstates prepared with nitrate, sulfate, chloride and their photoluminescence properties”, Journal of Luminescence 197 (2018) 131-134. (査読有, DOI : 10.1063/1.5009330)
2. Yasuyuki Yamada, Takahiro Kato, Takayuki Ishibashi, Tomoichiro Okamoto and Natsuki Mori, “Preparation of (11n) oriented Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} thin films without c-axis twin structure by the metal-organic decomposition method using vicinal SrTiO₃ (110) substrates”, AIP Advances 8 (2018) 015101/1-015101/10. (査読有, DOI : 10.1016/j.jlumin.2018.01.018)

[学会発表] (計 20 件)

1. 長谷川 拓也, 岡元 智一郎, “絹布を原料とした炭素繊維シートの電気伝導性”, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018 年 3 月 16 日, 東北大学 川内北キャンパス (宮城県仙台市).
2. 池田 修平, 岡元 智一郎, “Ca₂Al(Mn_{1-x}Cu_x)O_{5+δ} の作製と電気特性の評価”, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018 年 3 月 16 日, 東北大学 川内北キャンパス (宮城県仙台市).
3. 中村 恒史朗, 岡元 智一郎, 井口 憲一, 浦野 幸一, 高橋 健, 田中 哲郎, 伊藤 千佳, “Y_{1-x}Ca_xBa_{2-3x}La_xCu₃O_{7-δ} セラミックスの合成に及ぼす酸化銀混合の効果”, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018 年 3 月 16 日, 東北大学 川内北キャンパス (宮城県仙台市).
4. Masaya Nakata and Tomoichiro Okamoto, “Fabrication of Cu-doped β-Ca₃(PO₄)₂

- and its Photoluminescence Property” ,
The 4th International Symposium on
Hybrid Material and Processing,
November 7, 2017, Busan (Korea).
5. Prinya Lorchorchoonkul and Tomoichiro Okamoto, “Synthesis and photoluminescence properties of alkali metal-doped zinc tungstates prepared by nitrate” , The 4th International Symposium on Hybrid Material and Processing, November 7, 2017, Busan (Korea).
 6. Prinya Lorchorchoonkul, Masaya Nakata and Tomoichiro Okamoto, “Fabrication of alkali metal salts-doped zinc tungstate prepared with nitrate and sulfate and their photoluminescence” The 5th International Conference on Engineering, Energy, and Environment, November 1, 2017, Bangkok (Thailand).
 7. 葛西優治, 岡元智一郎, “ゾルゲル法を利用した透光性 $\text{TiO}_2\text{-BaSnO}_3$ 薄膜の作製” , 平成 29 年度 日本セラミックス協会 東北北海道支部研究発表会, 2017 年 11 月 1, 東北大学 片平さくらホール (宮城県仙台市).
 8. 及川右貴, 岡元智一郎, “有機繊維の熱処理による炭素繊維シートの作製” , 平成 29 年度 日本セラミックス協会 東北北海道支部研究発表会, 2017 年 11 月 1, 東北大学 片平さくらホール (宮城県仙台市).
 9. Prinya Lorchorchoonkul, Masaya Nakata and Tomoichiro Okamoto, “Effect of Alkali Metal Nitrate Doping on the Structure and Optical Transition Properties of Zinc Tungstate” , The 6th International GIGAKU Conference in Nagaoka, October 6, 2017, 長岡技術科学大学 (新潟県長岡市).
 10. Masaya Nakata and Tomoichiro Okamoto, “Effect of annealing temperature on photoluminescence property of Cu-doped $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ” , The 6th International GIGAKU Conference in Nagaoka, October 6, 2017, 長岡技術科学大学 (新潟県長岡市).
 11. Takao Nishizawa and Tomoichiro Okamoto, “Evaluation of Photocatalytic Activity of TiO_2 Prepared by Electric Current Heating” , The 6th International GIGAKU Conference in Nagaoka, October 6, 2017, 長岡技術科学大学 (新潟県長岡市).
 12. 西澤 隆雄, 岡元 智一郎, “通電加熱法による TiO_2 の作製と光触媒活性の評価” , 日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム, 2017 年 9 月 21 日, 神戸大学 六甲台地区 (兵庫県神戸市).
 13. 谷口 惇浩, 岡元 智一郎, “Pr 添加 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ の作製と発光特性の評価” , 日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム, 2017 年 9 月 20 日, 神戸大学 六甲台地区 (兵庫県神戸市).
 14. 成畑徳浩, 岡元智一郎, 山田靖幸, 黒木雄一郎, 高田雅介, “ナフタレンを用いて作製した多孔質 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 基セラミックス線材における電流の振動現象に及ぼす相対密度、長さ、印加電圧の影響” , 日本セラミックス協会 2017 年年会, 2017 年 3 月 18 日, 日本大学 駿河台キャンパス (東京都千代田区).
 15. 船岡共生, 岡元智一郎, 山田靖幸, 黒木雄一郎, 高田雅介, “ BaSnO_3 膜の作製と光波長変換膜への応用” , 日本セラミックス協会 2017 年年会, 2017 年 3 月 18 日, 日本大学 駿河台キャンパス (東

- 京都千代田区).
16. Prinya Lorchirachoonkul, Masaya Nakata, Yasuyuki Yamada and Tomoichiro Okamoto, "A Study of the Structure and Optical Transition properties of Potassium-Doped Zinc Tungstate prepared by Nitrate, Sulfate and Chloride", The 8th Thailand-Japan International Academic Conference, October 29, 2016, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都目黒区).
 17. 船岡共生, 岡元智一郎, 山田靖幸, 黒木雄一郎, 高田雅介, "BaSnO₃ 薄膜の作製と発光特性の評価", 平成28年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2016年10月28日, 北海道大学 (北海道札幌市).
 18. 谷口惇浩, 岡元智一郎, 山田靖幸, "Sm-Nd共添加Ca₃La₂W₂O₁₂の作製と発光特性の評価", 平成28年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2016年10月28日, 北海道大学 (北海道札幌市).
 19. Prinya Lorchirachoonkul, Masaya Nakata, Yasuyuki Yamada, Tomoichiro Okamoto, "Photoluminescence of potassium-doped zinc tungstate prepared using nitrate, sulfate, and chloride", 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 2016年9月8日, 広島大学 東広島キャンパス (広島県東広島市).
 20. 成畑徳浩, 岡元智一郎, 山田靖幸, 黒木雄一郎, 高田雅介, "ナフタレンを用いて作製した多孔質 GdBa₂Cu₂O_{7-δ} 基セラミックス線材における電流の振動現象", 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 2016年9月7日, 広島大学 東広島キャンパス (広島県東広島市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡元 智一郎 (OKAMOTO, Tomoichiro)
長岡技術科学大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 60313566

(2) 研究協力者

山田靖幸 (YAMADA, Yasuyuki)
小山工業高等専門学校・電気電子創造工学
科・講師
研究者番号: 60431467