

# CNT インキを印刷した面状発熱体「ECO i シートヒーター」開発

大阪大学 平木博久  
エコホールディングス株式会社 佐藤由希

## 1. はじめに

カーボンナノチューブ（以下、CNT）は、多くの優れた特性を有している。密度はアルミニウムの半分という軽量で、機械的強度は鋼鉄の約 100 倍、熱伝導性は銅の約 10 倍、電流容量は金属に比べて 100 倍以上を示すことから、“夢の材料”とよばれている。しかし、残念ながら現在、その CNT を使用した製品は、ほとんど存在していない。

今回、筆者ら（大阪大学とエコホールディングス株）は CNT インキを印刷した面状発熱体「ECO i シートヒーター」の開発に成功した。

本稿では、「ECO i シートヒーター」の優れた性能を、カーボンナノチューブの物性および、他方式のヒーターとの比較により記述する。

## 2. ECO i シートヒーター

### 2.1 ECO i シートヒーターについて

ECO i シートヒーターは、CNT と銀配線をフィルム上に印刷したフレキシブルヒーターである（図 1、図 2）。印刷技術を採用することにより、量産性およびコストパフォーマンスを飛躍的に改善することに成功した。従来の製造技術ではフィルム状ヒーターとコードとの接続部に耐久性および安全面にて問題点が指摘されていたが、委託企業との共同開発を通じ、腕時計のかしめ技術を応用することにより、これらの問題点を解決することができた。



図 1. ECO i シートヒーターの外観

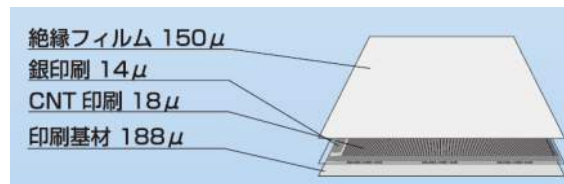


図 2. ECO i シートヒーターの構造イメージ図

### 2.2 ECO i シートヒーターの特長

#### (1) 高い昇温性能

面状発熱体であるため面全体が同時に発熱することに加え、CNT の高い電気伝導性とヒーター自身が薄型であることで高い表面昇温性能が得られる。

#### (2) 高い汎用性・低価格

印刷方式により製造するため、さまざまなサイズ、温度、昇温スピードなど設計の自由度が高く、多種多様な用途に低価格で対応することが可能である。

#### (3) 軽量

1 m<sup>2</sup>あたりの重量が約 400g と軽量である（電極部配線を除く）。使用するフィルム素材を改善することにより、さらなる軽量化を視野に入れている。

#### (4) 高い安全性

電極部配線の取付けには独自のかしめ技術を用いて強度と安全性を確保した。また付属のコントローラーには、二重三重の安全対策を施している。

## (5)省エネ性能

コントローラーとの組み合わせにより従来の技術に比べ消費電力を抑えることができる。

## (6)その他

CNT が有する電磁波吸収能や高い遠赤外線放射性能の活用が可能な面状発熱体である<sup>※1</sup>。

※1 遠赤外線の放射量は温度に比例する為、ヒーター使用温度で効果が左右される。

### 2.3 ECO i シートヒーターの可能性

ECO i シートヒーターは、加温作用が求められるすべての分野に適用が可能な多様性のある製品である。暖房家電、床・畳・壁暖房、融雪などの住宅設備や、農業用、産業用設備、医療器、雑貨などさまざまな用途に対応し得る。医療分野では遠赤外線による温熱効果や、体温を上げることによる免疫力向上効果などが注目されている。ECO i シートヒーターの遠赤外線を放射する特性からも、これらの分野への応用も期待される（医療機器認定には別途認証が必要）。また農業用途では、農林水産省が推進している局所加温農法に应用できるだけでなく、従来の重油式の空間暖房器に比べ燃料コストの削減が望め、収益性も格段に向上することが期待できる。

### 2.4 ECO i シートヒーターの特性評価

#### 2.4.1 発熱体の高分解能 SEM 観察

発熱体の心臓部である CNT 膜を高分解能走査電子顕微鏡((株)日立製作所製 SU-70)にて観察した観察結果を図 3 に示す。

CNT 膜の印刷に用いたインキの揮発成分を除く組成は CNT が 7wt%、樹脂が 16wt% (固形分) であり、樹脂分が豊富な部分 (図中の白色部) が所々に観察されるが、凝集することなくおおむね均一に CNT と樹脂分が分散していることがわかる。

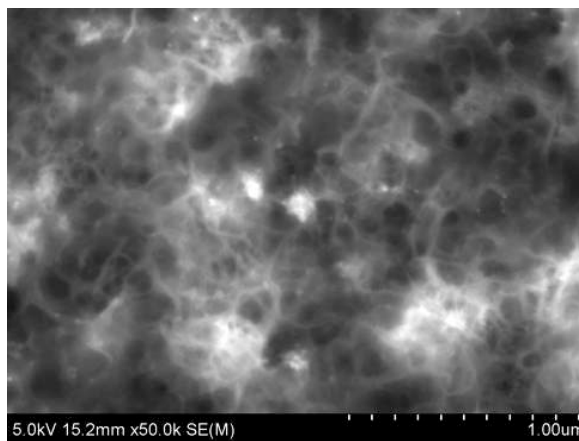


図 3. CNT 膜の高分解能 SEM 像

#### 2.4.2 ECO i シートヒーターの昇温特性

発熱体の昇温特性は、単位面積あたりにて消費するワット数(以下、ワット密度)でほぼ決定される。著者らは複数のワット密度に設定した ECO i シートヒーターの温度上昇を測定することで同ヒーターの昇温特性を求めた。図 4 に ECO i シートヒーターの昇温特性を示す。

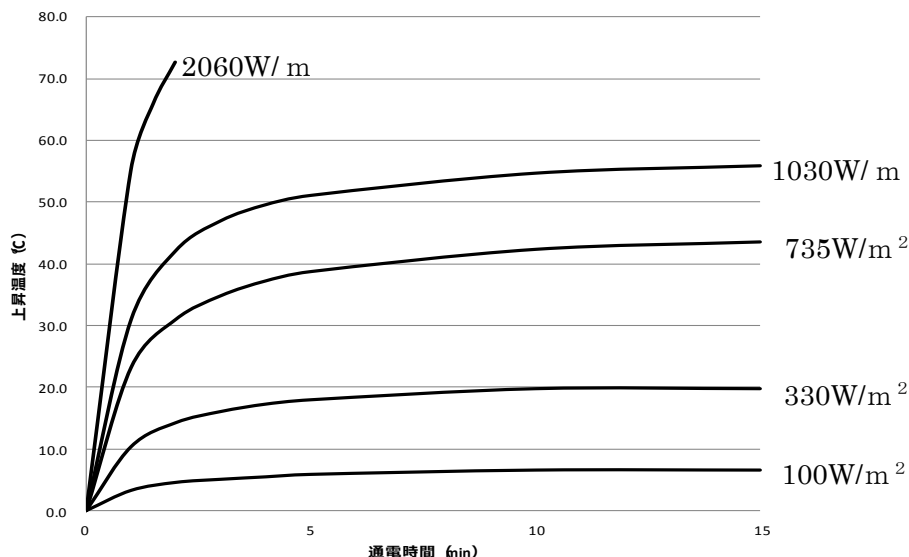


図 4. ECO i シートヒーターの昇温特性

### 2.4.3 ECO i シートヒーターの信頼性評価

生活の中で使用する場合、ECO i シートヒーターを無被覆で使用することは稀であり、通常は防水加工などを施して使用する。

そこで、協力会社で試作したゴムマット式ヒーター（図5）の信頼性を評価した。評価項目内容は協力会社実施している絶縁耐力試験と絶縁性能試験で、判定基準は協力会社の出荷検査基準に則った。両試験結果（表1）に示すように、ゴムマット式ヒーターは判定基準をクリアしている。また、ECO i シートヒーターの長期安定性を評価するために、連続通電試験を実施中である。ヒーターは劣化により抵抗値が変化し発熱量も変化することから、ここでは連続通電による ECO i シートヒーターの抵抗値変化の度合いで安定性を評価している。連続通電時間は現在、まだ 810 時間ではあるが、抵抗値の上昇が 1% 強と良好な状態を維持している（図6）。



図 5. ゴムマット式ヒーター

表 1. ゴムマット式ヒーターの絶縁性能試験結果

	判定基準	測定結果	合否
絶縁耐力試験	1000V - 10mA 以下	1.2mA 以下	合格
絶縁性能試験	3M Ω 以上	200M Ω 以上	合格

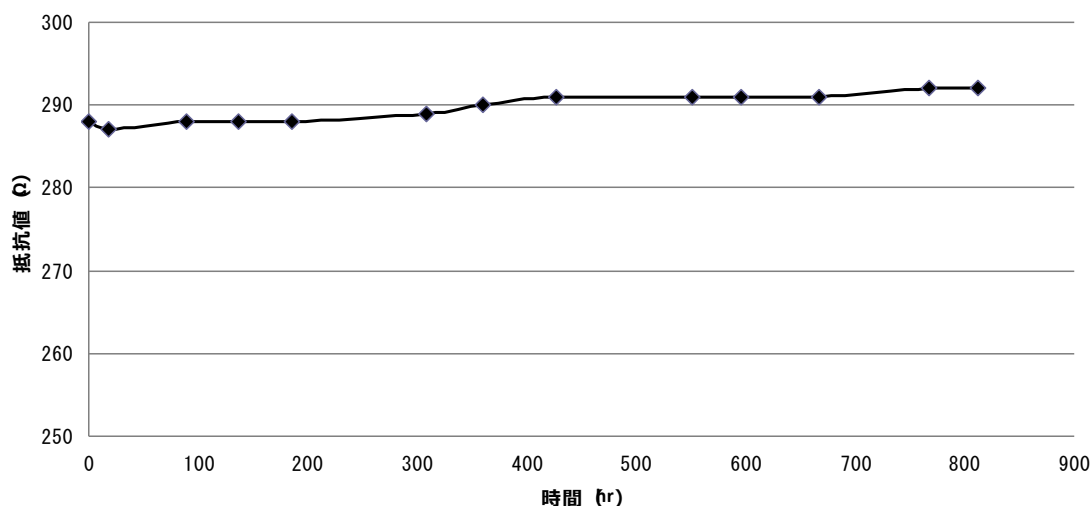


図 6. ECO i シートヒーターの連続通電試験結果

### 2.5 ECO i シートヒーターの農業分野への適用検証

農業用途は著者らが特に力を入れようとしている分野である。現在、農業分野への適用について検証を行っており、その一部を紹介する。

著者らが着目し、当該ヒーターを使って検証しているのは、土壌加熱である。土壌加熱により、次の二つの効果を期待している。

- ・ 農業ハウスなどの空間暖房費の削減
- ・ 農作物の生育期間の短縮 ⇒ 短期間での収穫の実現

## 2.5.1 農業ハウスなどの空間暖房費削減の可能性の検証

農業ハウスなどの空間暖房は色々な方式で行われているが、ボイラーを使用するのがいままなお主流である。ボイラーで消費される化石燃料の削減方法として、土壌加熱を用いることで空間暖房の負担を減らすことが提案されている。土壌加熱が試みられている事例はすでにあるが、その熱源の大半は土中にパイプなどを埋め込み熱湯を流すもしくは、電熱線ヒーターを埋め込む方式である。これらの方式では、土中に熱源を埋め込む煩雑な作業が必要である。また、土壌の含水量に応じて熱伝導率が変化するため、上記方式では土壌の温度分布が出やすいと考えられる。

著者らは、農作物の育成に対する土壌温度の影響は大きく、特に土壌面内での温度分布が極力出ない方法での加熱が重要と考え、面状発熱体である ECO i シートヒーターを使った農業用ヒーター（図 7）を開発した。また上記以外の過熱方式を考えていたところ、大手電力会社から熱源を土中に埋め込むことなく土壌を加熱できる育成方法（図 8）として農業用ヒーター使用の打診を受けた。図 8 に示すように、培地を充填した上面に育成窓を設けたプラスチック袋の底面にヒーターを敷く方式のため、熱源を土中に埋め込むことは不要である。

土壌加熱での空間暖房費削減の成否のポイントになるのが、土壌加熱にかかる消費電力である。そこで、実際の農作物育成の要求条件で使用する時のヒーターの消費電力および要する電気代の算出を行った。

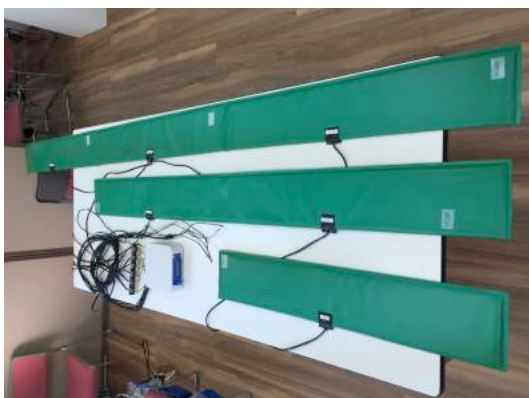


図 7. 農業用ヒーター



図 8. ヒーターによる培地加温の様子

大手電力会社の試験用農業ハウス内は、16～17℃に設定管理されているが、夜間は約 12℃まで気温が低下する。気温低下に伴い培地加温に要する電気代の有意な上昇が見られていた。そこで、表 2 に示すように通常時の気温および夜間気温に合わせ 3 種類の条件下での実験を行った。その結果、全ての時間帯に対応するためには、断熱材被覆によりプラスチック袋からの放熱を抑制することが有効であると考えられた。

表 2. 土壌加熱検討実験結果

実験条件	実験室温	積算通電時間	積算off時間	電気代/hr/m <sup>2</sup>
通常(断熱材なし)	約16℃	0.66hr	6.48hr	0.55円
培地側面に断熱材	約12℃	0.25hr	1.33hr	0.68円
培地全面に断熱材	約12℃	0.23hr	3.08hr	0.31円

注) 電気代は1kwhを25円で計算。

## 2.5.2 農作物の生育期間の短縮の可能性の検証

土壌加熱により農作物の育成期間が短縮され、短期間での収穫が実現できれば、農業ビジネスにとって大きなメリットが生まれるはずである。これに関しても、前述と同じ理由で農業用ヒーターは電熱ヒーターなどよりも有効であると考え、検証実験を試行した。実験にはニンニク（軽石栽培用品種）とハツカダイコンを用い、12℃雰囲気において土壌加熱の有無（ヒーター設定温度 25℃）で育成度合いを比較した。通電開始後、6 日経過時の育成度合いの違いを図 9 に示す。土壌加熱を施すことで明らかに生育期間が短縮されると判明した。

今回は、育成度合いの違いを確認することが主眼のため、ヒーターの消費電力は測定していない。土壌加熱により作物の育成度合いを促進できることが明確になったので、今後、消費電力を含めた加熱条件の最適化を行っていく。



通常の状態で作成した箱



ECO i シートヒーターを使用し作成した箱

図 9. 土壌加熱有無による作物育成度合いの比較

## 3. 他方式ヒーターとの比較

ヒーター（暖房器具）は対流式ヒーター・輻射式ヒーター・伝導式ヒーターに大別できる。現状の ECO i シートヒーターは主に伝導式ヒーターとして使用されることが想定される。そこで、伝導式ヒーターとしてよく使用されている他方式のヒーターとの比較を行った。

### 3.1 他方式ヒーターについて

#### 3.1.1 電熱線ヒーター

電熱線ヒーターは抵抗加熱方式の代表的なヒーターである。低価格で多岐の用途に応用展開できる最も普及しているヒーターといえる。

#### 3.1.2 PTC(Positive Temperature Coefficient)ヒーター

PTC 特性（温度上昇すると抵抗値が正の係数で変化する特性）を利用したヒーターであり、ECO i シートヒーターと同様に、カーボン系インキを印刷して作製する。温度の自己制御機能があるため、オーバーヒートせず温度センサーが不要である。ただし、通電開始時に突入電流と呼ばれる比較的大きな電流が流れるため、ブレーカー容量や電圧に留意する必要がある。

### 3.2 発熱・昇温特性の比較

[2.4.2] に記載した同様の測定方法により、現行の ECO i シートヒーターと他方式のヒーターとの発熱・昇温特性を比較した。図 10 に各種 CNT ヒーターの昇温特性を示す。ワット密度  $470\text{W}/\text{m}^2$  に設定時のヒーター被覆布表面温度を測定した結果、現行 ECO i シートヒーターが最も昇温速度が速いことが明らかになった。

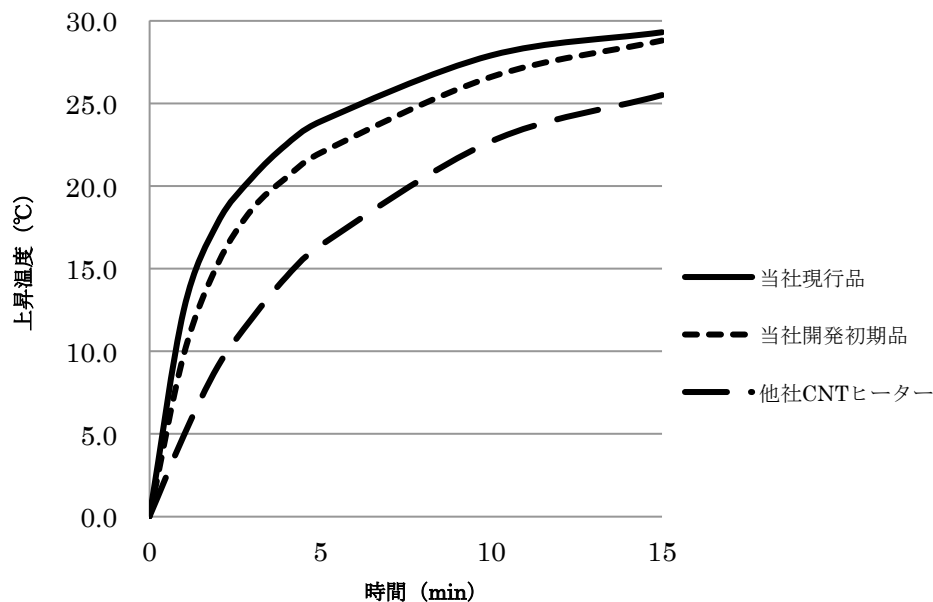


図 10. 各種ヒーターの発熱・昇温特性

PTC ヒーターはその特性上、ワット密度に  $440\sim 810\text{W}/\text{m}^2$  の変動があるため、別途比較を行った。(図 11)

PTC ヒーターの通電開始後 1 分間の電力の平均値は  $565\text{W}/\text{m}^2$  であった。当社現行品を  $565\text{W}/\text{m}^2$  で通電させた場合の開始直後 1 分間での上昇温度は  $24.4^\circ\text{C}$  で単純比較は出来ないが、より早い昇温速度である。このように現行の ECO i シートヒーターが最も優れた発熱・昇温特性を示した。

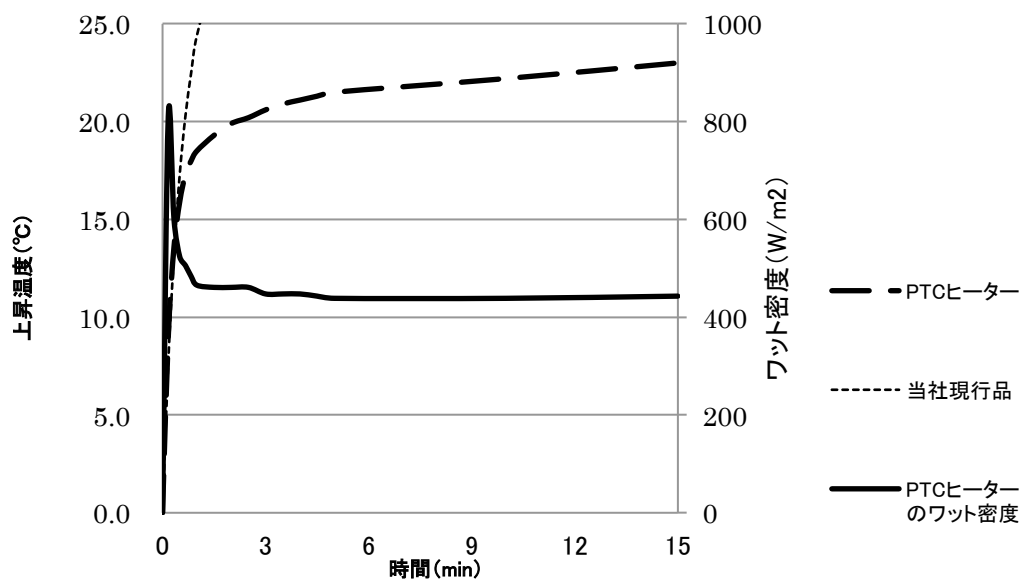


図 11. 発熱・昇温特性の比較

### 3.3 考察

昇温特性に差が生じる原因として、発生した熱をヒーターの温度上昇に反映させる効率に差があることが考えられる。この効率差は、抵抗体の材料構成や構造によると推察される。まず、電熱線ヒーターと比較すると ECO i シートヒーターは面状発熱体であることと薄型であるために昇温性能が優れている。前述のように ECO i シートヒーターは  $200\ \mu\text{m}$  以下の基材に約  $11\ \mu\text{m}$  の CNT 膜を印刷し、 $200\ \mu\text{m}$  以下の絶縁フィルムでラミネートした薄型構造である。一方、電熱線は通常、細いものでもミリオーダーの直径を有するため、電熱線自体の温度上昇は  $11\ \mu\text{m}$  の CNT 膜の温度上昇に比べて相当遅いと考えられる。しかも、面状発熱体とは異なり電熱線のみが発熱するため、大きな熱量で急速昇温を試みると電熱線部とそれ以外の部分に大きな温度差が生じる。よって温度の均一性を求めるなら均熱板などを使う必要がある。このように急速昇温において ECO i シートヒーターは電熱線ヒーターより優れた性能を有すると考える。

次に、カーボン系面状ヒーターとの性能の差異を、構成材料であるカーボン材料の物性比較により検証した。各ヒーターに使用されているカーボン材料は高分解能 SEM 観察から PTC ヒーターはカーボンブラック（以下、CB）が主体、他社 CNT ヒーターは繊維基材に CNT をコーティングしたものと推察される。ECO i シートヒーターの初期開発品は CNT、CB とグラファイトの混合物、現行の ECO i シートヒーターは CNT である。これらのカーボン材料のヒーター性能に関わると考えられる主な物性の情報を収集し、表 3 にまとめた。

表 3.カーボン材料の主な物性

カーボン種	多層CNT	CB
粒径等(nm)	直径：2-50 長さ：1-10 $\mu\text{m}$	3-500
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	230	68
粉体抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$1-6 \times 10^{-2}$	0.21

注) CBの比表面積、粉体抵抗はアセチレンブラックのデータ

これらの物性値に関して、各カーボン材料で若干の差が認められる。しかし、今回測定したヒーターの性能の大半を決定付けているのは、カーボン材料の粉体物性というよりも、ヒーターの構造やカーボン膜組成といった各要素が総合的な絡み合った結果によると考えられる。現行の ECO i シートヒーターのシート抵抗は  $31\ \Omega/\square$  で、CNT 膜の膜厚は  $11\ \mu\text{m}$  なので、体積抵抗率は  $5.6 \times 10^{-2}\ \Omega\text{cm}$  である。この数値は、CNT の粉体抵抗率表の 3 の範囲内にある。一本の CNT の抵抗率は理論上、 $10^{-7}\ \Omega\text{cm}$  と報告されており、前述の数値に比べると 5 桁以上高い数値である。したがって、ECO i シートヒーターの特性は、1 本 1 本の CNT の物性ではなく、多数の CNT 同士の接触抵抗やマトリックス樹脂の抵抗といったものが絡み合ったマクロな CNT 膜の特性が反映されていると考えても差し支えない。このことは比較した他のヒーターにおいても同様である。

他社ヒーターの詳細な構造等の記述は控えるが、他社 CNT ヒーターは CNT を繊維基材にコーティングしたもので、発生した熱が繊維基材に奪われるため、通電開始時の昇温速度については ECO i シートヒーターが上回ったと推察している。PTC ヒーターは、そのヒーター構造より、カーボン膜を構成する特殊樹脂とカーボン材料との含有比率が ECO i シートヒーターの樹脂含有率に比べて非常に大きいと推測できる。そのため、発生した熱が特殊樹脂に奪われる構造の PTC ヒーターに比べ、ECO i シートヒーターが優位であると考えられる。

最後に、ECO i シートヒーターの開発初期品と現行品の比較に関して、有意差は認められないが、通電開始時昇温速度は現行品がわずかに上回っている。また、現行の ECO i シートヒーターの体積抵抗率は  $5.6 \times 10^{-2}\ \Omega\text{cm}$  であるのに対し、開発初期品の体積抵抗率は  $1.2 \times 10^{-2}\ \Omega\text{cm}$  である。この差に関しては、ECO i シートヒーターの印刷に使用する両者のカーボ

ンインキは樹脂の種類や量は同じであるが、使用するカーボンが現行品はCNT100%であり、開発初期品は前述した混合物であるという違いによるものと推測される。

#### 4. おわりに

著者らはCNTインキを印刷した高性能な面状発熱体「ECO i シートヒーター」を開発した。“夢の材料”であるCNTが持つ多様な特性を十分に発揮するまでには至っていないが、一般市場向け製品として実用化したことの産業的意義は大きいと考える。

多くの場合、カーボン材料による導電性発現機構は、パーコレーション理論<sup>1)</sup>により説明できる。パーコレーション理論によると、マトリックス材料にカーボン粒子を添加していくと、ある添加量（臨界粒子濃度）を越すと導電回路が形成され、その後一定値になる。ECO i シートヒーターは比較した他のヒーターと比べて抵抗値が非常に低く（ヒーターサイズが異なるので単純比較できないが明らかに差がある）、マトリックス内に十分な導電回路があるものと推察される。カーボン材料によって臨界粒子濃度は異なる。ECO i シートヒーターに使用している多層CNTは、微細な繊維物質でアスペクト比が高く、マトリックス中で導電回路を形成しやすく、比表面積が大きいなど臨界粒子濃度が小さい材料になると考える。しかし、前述のようにCNT含有量の少ない開発初期品の体積抵抗率の方がCNT100%の現行品の体積抵抗率より低いという矛盾が生じている。著者らはこの矛盾をCNTの抵抗特性の異方性によるものと考え。高度に配向させた多層CNTシートの体積抵抗率は、配列方向では $2.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 、垂直方向では $1.8 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ との報告がある<sup>2)</sup>。この異方性のために、現行のECO i シートヒーターはマトリックス中で十分な導電回路が形成されているが隣接するCNT間の $\pi$ 電子の移動が起こりにくいと推察する。一方、抵抗特性が等方性であるCBが主体の開発初期品の場合、 $\pi$ 電子は全方向に移動でき、マトリックス中の導電回路を効率よく使える結果、体積抵抗率の逆転が起きていると考える。低抵抗率化がヒーター性能向上に直接結びつくわけではない。しかし、低抵抗率化すると、ある抵抗を得るのにカーボン膜をより薄くできる。

薄型化により、材料使用量面からの低コスト化、熱容量面からの昇温速度向上が期待できる。低抵抗率化がCNTの特性を活かす取り組みの1つではないかと著者らは考える。前述のように1本のCNTの抵抗率は理論上、 $10^{-7} \Omega \text{cm}$ であり、この特性を活かせれば、CNT膜の低抵抗率化は可能のはずである。今後、CNT膜の低抵抗率化を目指し、以下を検討する予定である。

- ・ 高配向CNT膜の開発：CNTの抵抗特性の異方性を活かした高配向CNT膜を開発する。
- ・ CNT+CB(補助材)膜の開発：抵抗特性が等方性のCBを加えることで、低抵抗率の1本、1本のCNT間にCBを介在させ、CNT同士間での $\pi$ 電子の移動をスムーズにさせたCNT膜を開発する。

#### 引用文献

1) A. I. Medalia, Rubber Chem. Tec., 59, 432(1978)

2) Yoku Inoue et al., Carbon 49, 2437-2443(2011)