

研究論文

CNF・CNT・グラフェン複合体を利用した

低温用遠赤外線セラミックヒーターの開発および評価

高橋直哉^{*1}、児島雅博^{*1}、長田貢一^{*1}、瀬見井純^{*2}、中莖秀夫^{*2}、吉富雄洋^{*2}、
船越吾郎^{*3}、坂田一郎^{*4}、古月文志^{*4}、真鍋翔一^{*5}、滝口祥一^{*5}、熊代嗣生^{*5}、辻正樹^{*6}、
小松山沙織^{*7}、小野田茂^{*7}

Development and Evaluation of Ceramic Heater for Low Temperature Using
CNF-CNT-Graphene Complex

Naoya TAKAHASHI^{*1}, Masahiro KOJIMA^{*1}, Koichi OSADA^{*1}, Atsushi SEMII^{*2},
Hideo NAKAKUKI^{*2}, Takahiro YOSHIDOMI^{*2}, Goro FUNAKOSHI^{*3}, Ichiro
SAKATA^{*4}, Bunshi FUGETSU^{*4}, Shoichi MANABE^{*5}, Shoichi TAKIGUCHI^{*5}, Tsuguo
KUMASHIRO^{*5}, Masaki TSUJI^{*6}, Saori KOMATSUYAMA^{*7} and Shigeru ONODA^{*7}

Seto Ceramic Research Institute^{*1}, Food Research Center^{*2}, Research Support Department^{*3},
The University of Tokyo^{*4}, Nano Summit Co., Ltd.^{*5}, Aichi Agricultural Research Center^{*6},
YAMAKIDENKI Co., Ltd.^{*7}

CNF・CNT・グラフェン複合体をセラミックヒーターの表面に担持させることで赤外放射率の向上を図った。CNF・CNT・グラフェン複合体を分散させたスラリーをセラミックヒーター表面に定着させ、シリコン樹脂によるコーティングを施すことで十分な耐久性をもつ低温用遠赤外線セラミックヒーターとした。開発品を用いてシイタケや碾茶茶葉を対象とした乾燥を行ったところ、食品や農産物の乾燥に有用であることが示された。さらに、開発品のヒーターを組み込んだ乾燥装置を試作した。

1. はじめに

農産物や食品等の乾燥処理は、品質を左右する重要な工程である。しかし、乾燥処理の方法の一つとして用いられているニクロム線/セラミックスを熱源とした遠赤外線発生装置は、熱源を 300℃程度の高温にして使用するため、食品素材が本来持っている自然の食味を損ねるという問題がある。そこで、高い赤外放射率を有するセルロースナノファイバー(CNF)・カーボンナノチューブ(CNT)・グラフェン複合体^{1),2)}を利用し、130℃以下の低温での食品乾燥に適した遠赤外線放射特性をもつセラミックヒーターの開発を行い、自然の食味を劣化させにくい乾燥システムの構築を目指した。

CNT は高価であり、また酸化雰囲気の高温では焼失してしまうことから、セラミックヒーター原料と混合して焼成するのではなく、焼成済のセラミックヒーターの表面に塗布して担持させる方法を検討した。CNT・CNF・グラフェンを複合体として分散させたセラミックスラリーをセラミックヒーター表面に塗布し、赤外放射率を測定した。次に、CNF・CNT・グラフェン複

体を担持させたセラミックヒーターにシリコン樹脂コーティングを施し、使用時に想定される温度や湿度、熱衝撃に対する耐久性についての試験を行った。さらに、開発したセラミックヒーターを用いて碾茶茶葉やシイタケの乾燥を行って性能を評価するとともに、開発品を組み込んだ試作乾燥機を用いて食品の乾燥を行った。

2. 実験方法

2.1 セラミックヒーター表面への CNF・CNT・グラフェン複合体担持および放射率の評価

2.1.1 CNF・CNT・グラフェン複合体含有セラミックスラリーの調製および塗布

ケイ酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを含む水溶液にアルミナ粉末およびシリカ粉末を混合し、さらに CNF(0.12wt%)/CNT(1.5wt%)/グラフェン(0.5wt%)分散液(GTF 分散液)を 1wt% 添加することで、CNF・CNT・グラフェン複合体を含有するスラリーを得た。コーディエライト、アモルファスシリカを原料とし、ニクロム線を埋没させて成形、焼成したセラミックヒーター

^{*1} 産業技術センター瀬戸窯業試験場 セラミックス技術室 ^{*2} 食品工業技術センター 保蔵包装技術室 ^{*3} 共同研究支援部 計測分析室(現産業科学技術課) ^{*4} 東京大学大学院工学系研究科 ^{*5} ナノサミット株式会社 ^{*6} 愛知県農業総合試験場 ^{*7} ヤマキ電器株式会社

(120mm×120mm)の表面に上述のスラリーを刷毛で塗布し、130℃で3h静置することでアルカリ固化反応によって定着させた。

2.1.2 放射率の測定

2.1.1 で得られた低温用遠赤外線セラミックヒーターについて、日本ファインセラミックスセンター(JFCC)で放射率測定を行った(反射法、Perkin Elmer 製 System2000 型)。比較のため、既存のセラミックヒーターについても測定した。測定は室温(25℃)で行った。

2.2 低温用遠赤外線セラミックヒーターの耐久性評価

2.2.1 高湿度雰囲気中での通電

2.1.1 と同様の方法で CNF・CNT・グラフェン複合体含有スラリーを定着させたセラミックヒーターに対して、さらにシリコン樹脂を刷毛によって塗布し、得られたヒーターを恒温恒湿機(佐竹学機械工業(株)製 KYHⅡ-40HP)に設置し、温度 80℃、湿度 95%の環境下、ヒーター設定温度 200℃として 35 日間通電した。その後、セラミックヒーターの外観や性能に変化がないか確認した。

2.2.2 熱衝撃試験

2.2.1 と同様に作製した低温用遠赤外線セラミックヒーターを 300℃の電気炉で 1 時間加熱し、取り出し後すぐに 24℃の水中に投入する作業を 50 回繰り返す、外観を確認した。

2.2.3 引っかかり硬度

2.2.1 と同様に作製した低温用遠赤外線セラミックヒーターについて、JIS K5600-5-4 塗料一般試験方法(第4節:引っかかり硬度(鉛筆法))により、表面の硬度を測定した。比較として、シリコン樹脂によるコーティングを行っている試験体についても測定を行った。

2.3 低温用遠赤外線セラミックヒーターによる乾燥実証試験

2.3.1 シイタケの乾燥

2.1.1 で得られた低温用遠赤外線セラミックヒーター(以下、開発品)および既存品を用いてシイタケの乾燥を行った。金網に菌傘を下にして4個を設置し、開発品のヒーター上下各4枚で乾燥を行った。乾燥機内の温度が45℃、50℃、55℃、60℃となるよう制御し、24h乾燥した。また、香り成分(レンチオニン、干し椎茸の固有の香り成分)および旨味成分(グルタミン酸およびグアニル酸)について、GC-MS((株)島津製作所製 GCMS-TQ8040)と HPLC((株)島津製作所製 LC-10AD)を用いて分析を行った。うま味成分については、乾燥後のシイタケを破碎し、蒸留水で抽出を行った。

2.3.2 碾茶茶葉の乾燥

開発品のセラミックヒーターおよび既存品を用いて碾

茶茶葉の乾燥を行った。乾燥後の茶葉に蒸留水を添加して水分を11%、20%、29%の3通りに調整したものを用い、加熱時の水分および茶葉の温度を測定した。

また、既設の棚式乾燥機(カワサキ機工株式会社製 50K)に開発品のヒーターを6枚設置し、碾茶茶葉の乾燥試験を行った。令和3年度に摘採された一番茶および二番茶の仕上げ乾燥を行い、水分率の測定、官能審査および化学成分分析を行った。官能審査は碾茶の標準審査法に従って実施した。外観、香り、水色、滋味、から色の各項目について20点、計100点とし、東三河農業研究所の職員4名による合議制で審査した。化学成分(全窒素、タンニン)は、池ヶ谷らの方法³⁾にて定量した。仕上げ乾燥の際のヒーター温度は70℃、90℃、110℃、130℃に設定し、70℃の熱風を併用した。乾燥時間は10分、20分、30分、40分とした。また、コントロールとして温風のみ(慣行法)で乾燥したサンプルを準備した。碾茶茶葉について、一番茶は「さみどり(5月7日摘採)」、二番茶は「やぶきた(6月22日摘採)」を用いた。碾茶炉で荒乾燥を行った後のものを供したが、荒乾燥後の水分は、一番茶が11.1%、二番茶が3.5%であった。

2.3.3 試作機の製作および乾燥実験

開発品を試料台(525mm×763mm)の上下に各12枚(3枚を1列として4列)組み込んだ乾燥装置を設計して試作した。試作はヤマキ電器(株)が行った。送風温度、風量を調節可能で、試料台を引き出せる構造となっており、また装置側面に片面2個ずつの吸気及び排気ファンを装備し、スリットを設け吸排気量を調節できる。さらにファンの回転数も可変である。送風温度はパイプヒーターによって制御される。

この試作機を用いて、碾茶およびリンゴの乾燥を行った。リンゴについては市販品の「王林」を家庭用のスライサーで約1mm厚に切ってサンプルとした。条件はヒーター温度160℃、パイプヒーター60℃とした。乾燥中の温度分布について、サーモグラフィ((株)Testo 製 testo871)を用いて熱画像を取得して解析を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 CNF・CNT・グラフェン複合体担持セラミックヒーターの赤外放射率

CNF・CNT・グラフェン複合体を担持させたセラミックヒーターの写真を図1に示す。また、放射率測定の結果を図2に示す。開発品の放射率は広い波長域にわたって高く、特に水分子がよく吸収する領域(3.2~12μm)の放射率は既存品と比較して大幅に増大していた。



図1 CNF・CNT・グラフェン複合体分散セラミックスラリーを塗布したセラミックヒーター

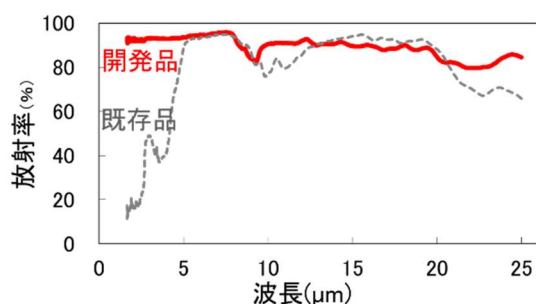


図2 セラミックヒーター(開発品および既存品)の赤外放射率

3.2 低温用遠赤外線セラミックヒーターの耐久性

恒温恒湿機中で 35 日間の通電を経たセラミックヒーターについて、割れや剥離などの不具合は確認されず、昇温性能についても試験前と変わらなかった。300℃・室温間の急冷を繰り返したもののについても、同様に割れや剥離はなく、昇温性能も維持されていた。引っかき試験について、シリコーン樹脂を塗布していないセラミックヒーターは、6B 鉛筆によって表面の CNT・CNF・グラフェン複合体が剥離してしまった。これに対し、シリコーン樹脂を塗布したものは、6H 鉛筆で表面を引っかいても剥離は起こらなかった(図 3)。



図3 引っかき試験

3.3 低温用遠赤外線セラミックヒーターによる乾燥実証試験

3.3.1 シイタケの乾燥試験

開発品および既存品のセラミックヒーターを用いてシイタケの乾燥実験を行い、得られた試料を用いてレンチオニンの分析(GC-MS)を行って強度面積を比較した結果を図 4 に示す。乾燥温度 45℃の場合レンチオニンは検出されなかったが、50℃以上で検出され、55℃で最大となった。また、乾燥方法で比較すると、送風のみで乾燥したものよりも従来品のセラミックヒーターを用い

たほうがレンチオニンの検出量は多く、開発品を用いて乾燥したものではさらに多かった。グルタミン酸についても同様の傾向があったが、グアニル酸は乾燥方法と検出量に相関は見られなかった(データ省略)。

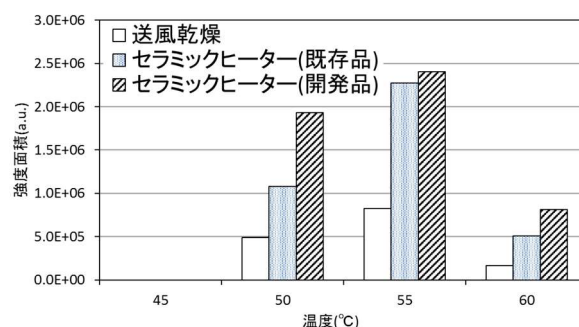


図4 開発品および既存品で乾燥を行ったシイタケのレンチオニン分析結果

3.3.2 碾茶茶葉の乾燥試験

碾茶茶葉の初期水分を 29%に調整し、乾燥実験を行った際の水分率と温度の経時変化を図 5 に示す(初期水分 11%および 20%の実験についてはデータ省略)。いずれの試料においても、開発品を用いた場合に温度が早く上昇し、最高温度も高かった。水分については、初期水分 11%、20%の場合にはほぼ同じであったが、初期水分を 29%としたときに若干速やかな乾燥が完了した。

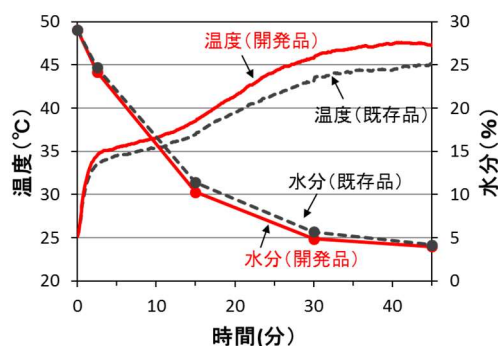


図5 加熱中の碾茶茶葉の温度と水分(初期水分 29%)

一番茶、二番茶について、棚式乾燥機に開発品のヒーターを設置して仕上げ乾燥を行い、水分率を測定したところ(データは省略)、一番茶では、遠赤ヒーター温度を温風と同じ 70℃に設定すると慣行法(温風のみ)とほぼ同じ水分率であったが、90℃以上の設定では慣行法よりも速やかな乾燥が達成された。二番茶については、ヒーター温度 70℃、90℃では慣行法(温風のみ)とほとんど差がみられなかったが、これは仕上げ乾燥前(碾茶炉による荒乾燥後)の水分率が一番茶では 11.1%であったのに対し、二番茶では 3.5%と、乾燥が進んだ状態であったことが原因と考えられる。以上より、水分率の高い茶葉に対しては温風よりもヒーターを高温に設定することで速やかな乾燥を行うことができることが判明した。

一番茶、二番茶について官能審査を行った結果を表 1 に示す。一番茶においては、ヒーターを 70℃~90℃に設定した場合、慣行法(温風のみ)と同等以上の点数が得られていた。また、110℃設定でも 20 分までの乾燥では結果は良好であった。一方、ヒーター温度 110℃で 30 分以上、あるいはヒーター温度 130℃で 20 分以上乾燥した場合には点数が低かった。二番茶でも同様の傾向が見られ、ヒーター温度 110℃で 40 分、あるいはヒーター温度 130℃で乾燥を行った試料は点数が低かった。

以上の結果より、一番茶および二番茶の両方で良好な乾燥結果を得るには、ヒーター温度を 90℃以下に設定するか、110℃で短時間の乾燥を行うことが望ましい。また、水分率の測定結果と合わせて考えると、温風みの乾燥よりも効率良く、かつ品質の良い碾茶を得るには、遠赤ヒーターを 90℃に設定するか、110℃で短時間乾燥を行う条件が適していると考えられる。さらに、化学成分(全窒素、タンニン)の分析を行ったところ、全ての試料でほぼ同じ値であり、乾燥方法や時間との相関は認められなかった(データ省略)。従って、遠赤外線ヒーターを用いてもこれらの成分が増減することはない、慣行法と同等の結果が得られることが判明した。

表 1 仕上げ乾燥後官能審査結果

ヒーター温度(℃)	時間(min)	点数(一番茶)	点数(二番茶)
処理なし	—	97.5	99.5
温風のみ	10	98.0	99.0
	20	99.0	99.5
	30	99.0	99.0
	40	99.0	98.0
70	10	99.0	99.0
	20	99.5	99.5
	30	100.0	99.5
	40	99.5	100.0
90	10	99.5	100.0
	20	100.0	99.5
	30	100.0	100.0
	40	99.0	99.5
110	10	100.0	99.5
	20	100.0	99.5
	30	97.5	99.5
	40	95.0	97.5
130	10	98.5	96.5
	20	95.0	97.0
	30	93.5	96.5
	40	89.5	94.0

3.3.3 試作機を用いた食品の乾燥試験

試作機を用いて、碾茶 300g を木製の試料台に一定の厚みになるよう敷き詰め、乾燥を行った際の写真および熱画像の一例を図 6 に示す。左の写真は試料台を引き出した様子、右の画像は碾茶の表面温度分布である。画像の左端側においてやや温度が低くなっており、乾燥機内の気流が影響していると考えられたため、均一かつ効率

的に乾燥を行える条件を探索する必要がある。

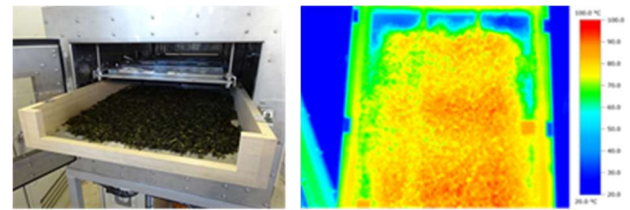


図 6 試作機を用いた碾茶茶葉の乾燥

リングについては、スライスして乾燥を試みたところ、装置左側の温度がやや低かったものの、約 84%の水分が 2 時間の乾燥で 5%程度となり、甘みをほど良く残すチップスとなった。この結果より、水分を含む薄い試料については効率的な乾燥が可能なが示唆された。

4. 結び

CNF・CNT・グラフェン複合体の分散液をセラミックスラリーと混合し、セラミックヒーターの表面に塗布することで赤外放射率を高めることに成功した。さらにシリコーン樹脂によるコーティングを施すことで引っかかり硬度が上昇し、高温、高湿度環境下における使用や熱衝撃にも十分耐えたため、食品等の乾燥における耐久性は十分であると考えられる。開発品と既存品のヒーターを用いてシイタケを乾燥させると、開発品を用いることで香気成分が増加した。また、碾茶茶葉を用いた実験では、開発品を用いた水分の多い試料の乾燥試験において高効率な乾燥が達成された。さらに、棚式乾燥機を用いた碾茶茶葉の仕上げ乾燥においては、適切なヒーター温度や乾燥時間を設定することで従来の方法(温風のみ)と同等以上の乾燥品が得られ、開発品は食品等の乾燥について有用であることが示された。開発品を組み込んだ試作機の製作も行ったが、厚みの小さい食品には十分利用可能であった。今後は、乾燥対象物の温度分布等、装置の改良を行い、実際の食品乾燥の現場への適用について研究を行っていく必要がある。

付記

本研究は、生物系特定産業技術研究支援センターの事業「『知』の集積と活用による革新的技術創造促進事業(異分野融合発展研究)」の支援を受けて実施した。

文献

- 1) B. Fugetsu, W. Han, N. Endo, Y. Kamiya, T. Okuhara: *Chem. Lett.*, **34**, 1218 (2005)
- 2) Y. Wang, B. Fugetsu: *CARBON*, **82**, 152 (2015)
- 3) 池ヶ谷賢次郎, 高柳博次, 阿南豊正: 茶業研究報告, **71**, 43(1990)