

TED Plaza

選択波長赤外線を用いた新規熱処理プロセス



近藤 良夫

日本ガイシ株式会社
産業プロセス事業部
kondo-y@ngk.co.jp

1. はじめに

各種製造プロセス上、乾燥やアニール等を含めた熱処理技術は非常に重要である。例えばリチウムイオン電池電極は、活物質、バインダおよび溶媒を混合したスラリーの塗布乾燥によって成型され、不適切な乾燥条件下ではバインダが膜表面に析出し、電池性能が劣化する。こうした分野において、熱風加熱方式主体では既に数多の検討がなされてきており、品質維持を前提とした処理速度は今や限界に近い。そこで、赤外線を有効活用することを考える。灰色体型の放射スペクトルを特徴とするセラミックヒータは現在でも主流である一方で、近年、「熱ふく射の波長制御」という観点から、各種研究が大学や公的研究機関を中心に進展してきた(日本伝熱学会, 2011, Sakurai, et al., 2014, Totani, et al., 2017)。そこでは先端的な微細構造による狭帯域波長制御技術等が報告されているが、本報では、筆者の属する熱設備メーカーの立場から、より従来技術の延長線上に近い熱ふく射制御ということで、近年開発した近赤外線選択ヒータシステムについて概要を記載させていただく。

2. 背景(従来の赤外線加熱)

赤外線とは、波長にして概ね $0.78\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ の範囲の電磁波をいい、工業上では $3\mu\text{m}$ より短い波長域を近赤外線、それ以上を遠赤外線と区別することが多い。多くの物質は赤外線を吸収し昇温するため、別名で熱線ともよばれ、熱処理用途でしばしば用いられる。

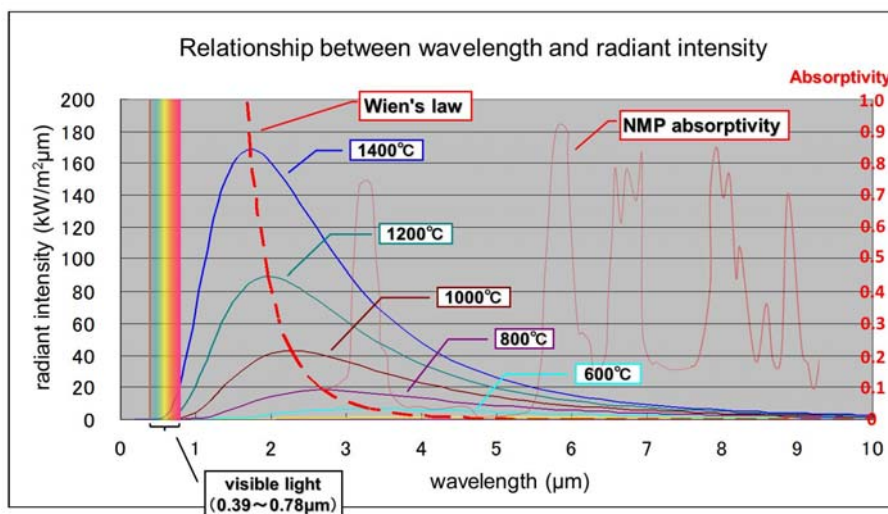


Fig. 1 Planck distribution and NMP's absorptivity

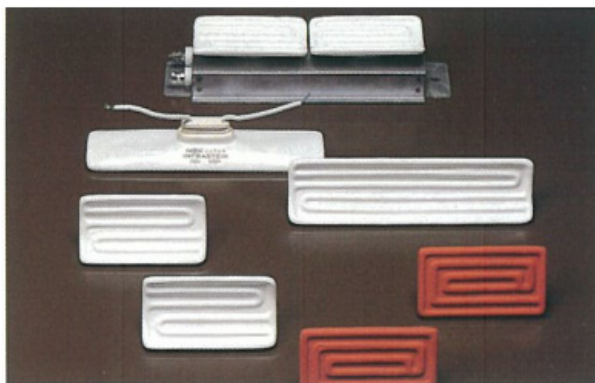


Fig. 2 Ceramic heater

図 1 に、任意温度の黒体（理想的放射体）より放射される電磁波のスペクトルと、代表的な溶剤のひとつである NMP（N-メチル-ピロリドン）の推定吸収スペクトルを示す。横軸は波長、縦軸は（単位面積当たりの）放射エネルギーおよび吸収率である。図 1 の釣鐘型のグラフ群が、Planck 分布とよばれる黒体の放射スペクトルである。多くのセラミックヒータは、赤外波長域で概ねその Planck 分布に準ずる灰色体型の放射スペクトルを有する。

図 2 に、実際に生産ラインで用いられているセラミックヒータの一例を示す。発熱体のニクロム線をアルミナ等のセラミックでモールドした構造となっており、電圧印加によりセラミック表面が高温化（ $200^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 程度）することで、熱ふく射として赤外線が放射される。セラミック材表面の分光放射率は通常 $4\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の波長域で高い水準にあり、平均で 0.8 を上回るものも多い。流通素材にも関わらず理想に近い放射性能を持つ、という事実には一種の驚きがあるが、逆に、選択的な放射は困難である。一方で、被加熱物側の吸収域は（図 1 例のように）いくつかの波長に偏在しているのが普通である。よって、当該ヒータを用いた装置は、「汎用的にまずは幅広い波長域で放射する」という設計思想になり、（結果、複数波長を同時吸収させるので）概ね加熱能力が高いのは事実であるが、昇温速度を制御しにくいという側面も持つ。急速すぎる昇温速度は製品劣化等不具合につながるケースもある。

図 1 によれば、ヒータ温度が高くなるほど、主放射波長は短波長側に推移し（Wien の法則）、また単位面積当たりの総放射エネルギーは飛躍的に増大する。水やアルコール類をはじめとする多くの溶剤は、波長 $3\mu\text{m}$ 付近に強い吸収帯を有するが、その領域の放射を主体とするヒータは 700°C 以上という高温になり、概ね 200°C 以下を要求される乾燥プロセスでは、すなわち導入困難となる。一方、 $6\mu\text{m}$ 以上の長波長放射を主体とするヒータ温度は 200°C 以下と低下するものの、今度は放射エネルギー密度が小さすぎ、設置コストに見合う加熱効果が得られない。結果的にヒータ温度 $300^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 程度が現実的となり適用分野が限定されてしまう。そのような理由から、特に乾燥工程において、セラミックヒータの導入は消極的であった。

3. 波長制御ヒータ

以上を背景として、筆者らは近赤外線選択放射システムを提案している（近藤, 2014, Kondo, 2014）。従来技術を踏襲しつつ、それに工夫を加えることで、前述の問題解決を試みたものである。図 3 の上図は、波長制御ヒータの最も基本的な形状である。弊社では「波長制御ヒータ」と命名している（以下そう記載する）。金属フィラメントを複数の石英管内に封止し、当該石英管間の一部をエアで強制冷却する。放射体であるフィラメントは、電圧印加により $700^{\circ}\text{C}\sim 1700^{\circ}\text{C}$ に上昇し、近赤外域にピークを持つ灰色体型のふく射を放射する。石英管は光学フィルター特性を持ち、概ね $3.5\mu\text{m}$ より短波長側は 90% 以上透過し、長波長側は逆に大部分吸収する。したがって、フィラメントからの放射エネルギーのうち $3.5\mu\text{m}$ より短い領域（近赤外線主体）は、石英管を透過し被加熱物に照射される。

ここで、石英管が単管で非冷却のものは、近赤外線ランプヒータの名前で広く市販されている。その場合、 $3.5\mu\text{m}$ より長い領域（遠赤外線主体）は石英管に一旦吸収されるので、一定時間経過後は管温度が数 100°C 程度の高温となり、遠赤外線域の 2 次放射が生じてしまう。したがって結局は灰色体型に近い放射スペクトルで用いられてきた。

波長制御ヒータでは、冷却エアとの熱交換により、吸収エネルギーが系外に取り去られること

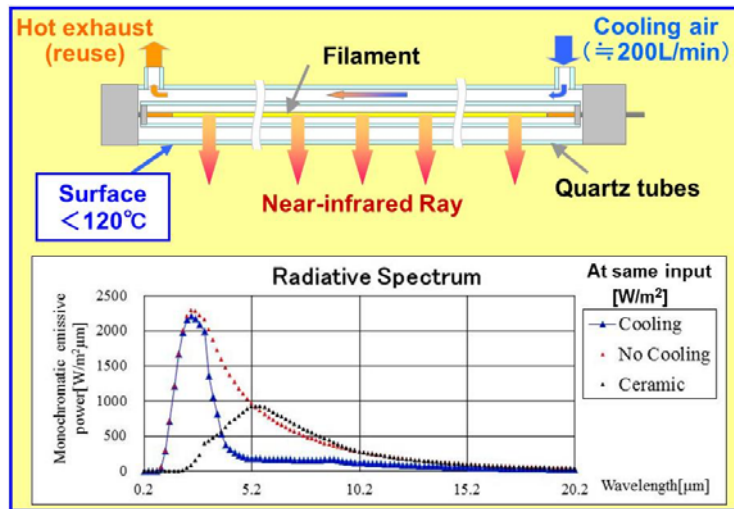


Fig. 3 Wavelength control heater and spectrum

で、管が冷却される。結果、近赤外域への波長選択と、ヒータ表面（この場合は石英管外面）温度低温化の両立を実現した。図3下部に、波長制御ヒータ（青三角ドット）と従来型セラミックヒータ（黒ドット）の、同等総放射エネルギー時における放射スペクトルを示す。波長制御ヒータの近赤外域への波長選択性がみてとれる。また赤ドットのグラフは、冷却エアが無い場合の放射スペクトルイメージである。長波長域の放射が残存している。

4. システム化

波長制御ヒータは、熱処理炉内に所定間隔で設置されることを想定しており、主として次の3項目によって制御される。

①ヒータ1本あたり投入電力、②ヒータ1本あたり冷却エア量、③炉内ヒータ密度（設置ピッチ）

図4に、波長制御ヒータを設置したロールツーロール搬送方式の乾燥炉実例を示す（加熱長6m）。右側の炉内写真は明るく見えるが、実際には可視光放射エネルギー分はごく微量であり、図の状況で炉内主流温度は100°C以下に保たれている。②の冷却エアは揮発溶剤の炉内掃気などに再利用が可能である。

本システムのコンセプトにおいて、閉空間の非平衡性という観点は重要である。非平衡とは端的に言うと、閉空間内部に温度差が生じている状態である。波長制御ヒータを用いた乾燥炉内部は、冷却等を積極的に導入することにより、ヒータのフィラメント：1000°C超、内壁面および雰囲気：100°C以下、というように、極端な温度差が定常的に維持されている。これが炉内電磁場の波長分布を任意形状に保つための必要条件となる。逆に、内壁がすべて均一温度になった空間（ふく射平衡状態）では、その電磁場は例外なく当該温度におけるプランク分布に収敛してしまうため、波長制御の概念自体が成立しなくなる（Kondo and Yamashita, 2011, 化学工学会, 2016）。こうした空間構成の最適化には数値解析が必須となる。

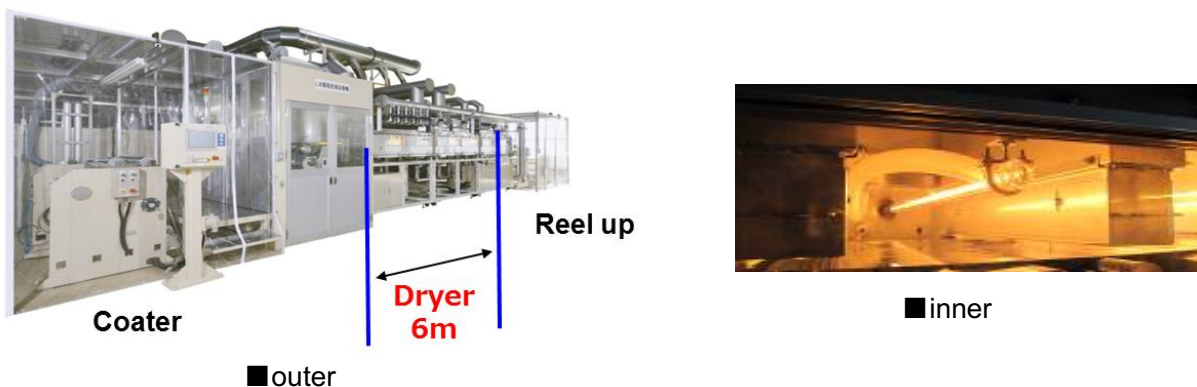


Fig. 4 Wavelength control heater dryer

5. 乾燥効果検証実験例

本システムにおいて冷却機構は波長選択実現と表裏一体であるが、ひとつ疑問が生じる。放射波長を選択して乾燥効果は落ちないのか？

従来の赤外線方式も、(導入可否は別として) 熱風方式に対する乾燥速度の上昇を特徴のひとつとして挙げてきた。そこでは、赤外線は波長依存なく一律に熱変換される(温度上昇に寄与)というのが暗黙の了解であった。もしそうであるならば、複数波長同時吸収による塗布膜急昇温が乾燥促進の主要因であり、波長選択は得策ではないことになる。

結論的には、波長制御ヒータを用いて、少なくとも水やアルコール系溶剤については高い乾燥能力が確認されている。考察として、図1のNMP吸収スペクトル中、近赤外域の3 μm 付近ピークに着目する。主に分子中のO-H伸縮振動に起因し、分子間水素結合にも強く関係すると考えられるので、当該波長域の吸収は、(特に水膜界面での)水素結合ネットワーク解消を促し、乾燥に直結する可能性がある。こうした特定波長赤外線と分子との相互作用についてはまだ仮説の段階だが、本システムにより「低温乾燥」というコンセプトを可能性として掲げており、実験室レベルでは(対熱風比)同等塗布膜温度での乾燥促進現象が確認されている。

当該目的の水系スラリーの乾燥実験例を紹介する。用いた装置および、手動塗布した直後のスラリーの写真を図5に示す。対象物は以下の通りである。塗布厚みはWetで約500 μm 相当であった。

基材 : ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム

スラリー : カーボン系粉体+水

また、装置側の条件は下記の通りである。条件1をリファレンスとして、条件2で乾燥傾向に差異がでるか否かを検証した。両条件でそれぞれの消費電力は概ね一致させている。

- ・条件1 (熱風のみ) : 熱風約 75 $^{\circ}\text{C}$; 電力 800W 相当
- ・条件2 (波長制御ヒータ) : 冷風 25 $^{\circ}\text{C}$; ヒータ 750W

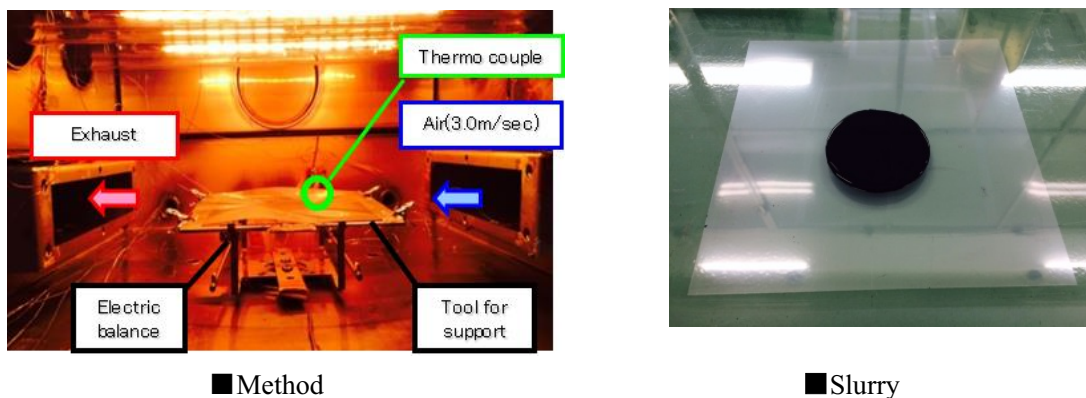


Fig. 5 Example of experiment

上記2つの条件それぞれについて、フィルム支持枠を搭載した形で炉下部に設置された電子天秤により、スラリー重量変化を測定した。また、スラリー部に熱電対を設置し、温度変化も同時に測定した。実験結果を図6に示す。実線が重量減少曲線で、点線が基材の温度推移曲線である。

図6によれば、条件2は条件1に比べて乾燥速度が1.5倍程度早くなっている。それにも関わらず、基材であるPETフィルムの温度は30 $^{\circ}\text{C}$ 程度も低下した。図示はしていないが、定率乾燥期間中のスラリー部温度は下記の通りであった。条件2において塗布膜の温度も低下している。

- ・条件1 (熱風のみ) : 約 45 $^{\circ}\text{C}$
- ・条件2 (波長制御ヒータ) : 約 40 $^{\circ}\text{C}$

当該実験結果は、本システムによる低温乾燥プロセス構築の可能性を示すものである。低温下での迅速な熱処理は、被加熱物のダメージレス等大きなメリットが期待できる。今後実験・理論両面から検証を続けていきたい。

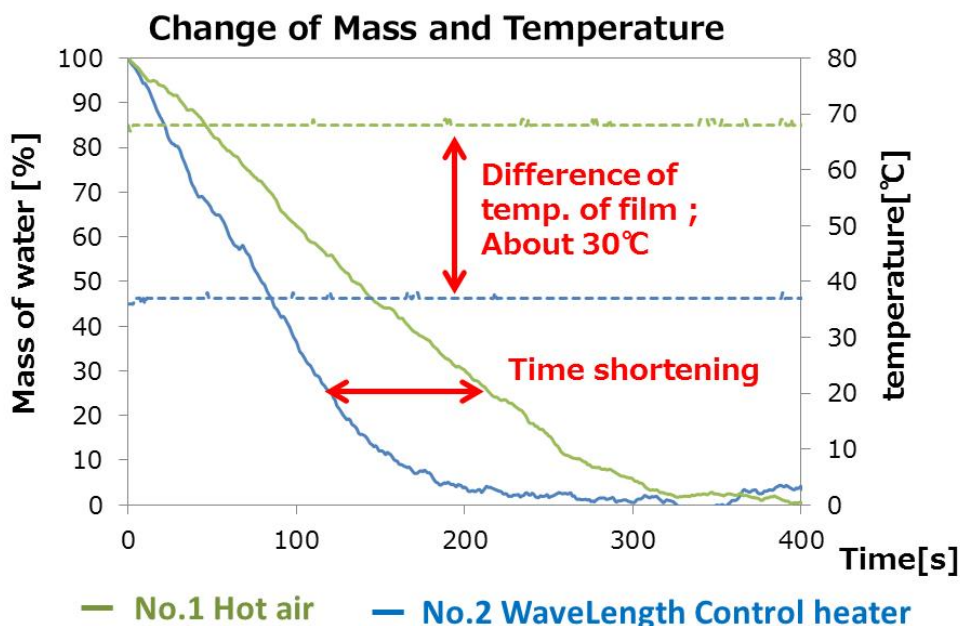


Fig. 6 Result of experiment

6. その他の効果について

前節で記載した効果は被加熱物物性等に大きく依存し、常に保証されているわけではない。それを前提としつつ、現在までに確認された効果事例のいくつかを記載する。

まず、PET等のフィルム上での各種成型プロセスについては、その塗布物厚みがWet 500 μm 以上の場合、熱風方式に比べ1.5倍～2倍程度の処理速度向上を実現している。さらに、処理中の塗布膜温度について10 $^{\circ}\text{C}$ ～30 $^{\circ}\text{C}$ の低下を伴うケースもある。状況によっては、熱風のみでは実質的に乾燥完了が困難（皮張生成必至）とみなされたプロセスにおいても、10分～20分程度で乾燥完了する場合がある。

また、フィルム内部等の残留水分脱水にも実験例がある。一例としては、大気圧下で残留水分が数1000ppmのフィルムについて、10秒程度の処理時間で数10ppmオーダーまで低下させることが可能である。従来では恒温槽内で（真空）バッチ処理されるのが一般的であったが、波長制御ヒータの導入により見直しが可能となるかもしれない。

冒頭で述べたリチウムイオン二次電池（LIB）の電極製造プロセスにおいては、既に客先導入が実現している。対象物組成にも大きく依存し、また条件設定に相当の工夫を要するものの、実験上（対熱風比で）乾燥時間短縮とバインダ偏析抑制双方の同時実現を確認している。

7. まとめ

筆者は長年セラミックヒータおよび装置の開発に従事してきた経緯があり、熱ふく射の波長制御について意識しはじめたのは比較的最近のことになる。数年前に花村克悟先生（東京工業大）のご好意でふく射研究のコミュニティーに参加させていただき、そこで最先端の研究を目の当たりにしたことが、弊社内において、同分野の研究開発に取り組む上での大きなターニングポイントとなった。幸運に深く感謝するとともに、そうした先端研究を汎用技術として社会に普及させることこそ企業の使命と認識し、今後さらなる努力を続けたい。現在、冒頭で記載したメタマテリアル関係の開発にも一部携わらせていただいているが、熱ふく射デバイスの開発という観点では、電磁界解析等による物理現象究明と並んで、「熱マネジメント」面の重要性も強く感じる。企業の立場からは、主に後者の側で装置最適化等に少しでも寄与できれば幸甚である。

また、本報のシステム開発に従事した率直な感想としては、「波長制御」概念導入により、適用フィールドの拡大を実感するとともに、（商品化上）検討すべき事項もまた飛躍的に増大するという事実に驚いている。特に技術的発想の再構成（柔軟化）も必須である。例えば本報システムについて、空間内における「非平衡状態の定常的形成」を本質とする旨を記載したが、これとて炉内温度の均一性を第一に追求してきた従来の赤外線炉とは立ち位置を異にする。それらの根本的

な優劣を詳らかにする意味は希薄であり、各々の特徴（メリット+デメリット）や原理を十分に理解した上で、適所に最適な装置を用いるべきである。その実現には今後まだまだ大きな努力の必要性を感じる。

現状弊社において、少なくとも近外線選択照射下での実験環境が整ったため、まずは乾燥プロセスを中心に各種可能性を検討している。本報技術については、（波長制御というよりも）波長域を少しだけ意識した熱ふく射システムとして位置づけるべきであろうが、その範疇内だけでも、前述した低温乾燥のメカニズム検証等に加え、製造コスト削減等ハード面全般含め検討課題は山積している。今後、任意の波長域をターゲットとした真の意味での「波長制御システム」確立・普及に向けては、産学連携を前提とした更なる研究活動の活性化が望まれる。

References

- (1) 日本伝熱学会, 「特集：ふく射を放射する, という事」の各解説論文, 伝熱, Vol. 50, No. 210 (2011), pp.1-44.
- (2) Sakurai, A., Zhao, B. and Zhang, Z., Prediction of the Resonance Condition of Metamaterial Emitters and Absorbers using LC Circuit Model, Proceedings of 15th International Heat Transfer Conference (2014), Paper No. IHTC15-9012, pp. 1-10.
- (3) Totani, T., Sakurai, A. and Kondo, Y., A Wavelength Control Emitter for Drying Furnace, Proceedings of 1st ACTS - Asian Conference on Thermal Sciences 2017 (2017), Paper No. P00423.
- (4) 近藤良夫, 波長制御乾燥システム, エレクトロヒート No.194 (2014), pp.14-18.
- (5) Kondo, Y., 分散系塗布膜乾燥のための赤外線ヒータシステム, Colloid and Interface Communication, Vol.39, No.4 (2014), pp.30-32.
- (6) Kondo, Y. and Yamashita, H., Theoretical Analysis of Thermal Radiative Equilibrium by a Radiosity Method, Thermal Science and Engineering, Vol.19, No.1 (2011), pp.17-24.
- (7) 化学工学会, 環境エネルギー(2016), pp. 181-200.