The 54th Symposium on Powder Technology

第 54 回　粉体工学に関する講演討論会
設立 30 周年記念特別講演

「SDGsに貢献する粉体および粉体プロセスの最前線」

“Frontiers of Powders and Powder Processing for SDGs”

日　時：　令和4年 (2022年)　9月5日 (月)
場　所：　帝国ホテル大阪
主　催：　公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団
企　画：　粉体技術談話会
後　援：　ホソカワミクロン株式会社

公益財団法人 ホソカワ 粉体工学振興財団
Hosokawa Powder Technology Foundation

公益財団法人 ホソカワ 粉体工学振興財団
Hosokawa Powder Technology Foundation

ー 概要

ホソカワ粉体工学振興財団(HPTF)は、1991年に、ホソカワミクロン株式会社(HMC)創業75周年を機に、**細川益男**氏の「粉体技術の世界的な普及に貢献したい」という強い意志のもとに設立されました。ホソカワ財団は、細川氏個人からの寄付金10億円を基にして、1991年12月20日に設立許可されました。

細川明彦氏が1994年にホソカワ財団に3億円を寄付し、基本財産が13億円になりました。

2010年よりホソカワミクロン株式会社前代表取締役社長の**細川悦男**氏(現取締役会長)が、ホソカワ財団の理事長に就任しています。

2012年4月に、内閣府により、公益財団法人に認定されました。

ー 講演会開催

1. 粉体工学に関する講演討論会

(年1 回、東京・大阪で隔年に開催、公開)

1968(昭和43)年、大阪府枚方市に粉体工学研究所の新社屋完成を機に第1回が開催され、以後毎年開催されています。

当初は㈱細川鉄工所(現、ホソカワミクロン㈱)が主催していましたが、1995(平成7)年から、ホソカワ財団が主催しています。

2019年第 53 回 粉体工学に関する講演討論会の開催とKONA賞の贈呈

2. 国際ホソカワ粉体工学シンポジウム

(不定期開催、公開)

第1回はドイツ(2014年)、第2回はアメリカ(2017年)、第3回は中国(2019年)で開催されました 。次回第4回は、2023年9月にドイツで開催の予定です。

2019年第 3 回 国際ホソカワ粉体工学シンポジウムを中国で開催

ー 助成・褒賞

1. 国内における粉体工学に関する研究助成と研究者育成

- **研究助成** (1 件 最高 100 万円) 1992年からの累計 636 件
- **研究者育成援助** (1 件 30 万円) 1992年からの累計 225 件

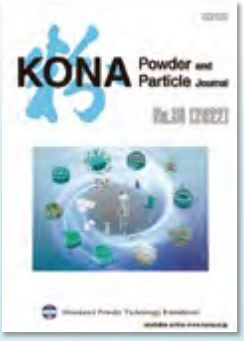
2019年3月にHMC本社助成事業贈呈式

2. 粉体工学に関する優れた研究業績に対する褒賞

- **KONA賞** (副賞 1名 100 万円) 1992年からの累計 34名

ー 定期刊行物・書籍出版

1. KONA Powder and Particle Journal



No.39(2022)

1983	創刊
1990	世界 3 編集局体制
2009	Web of Science 収録 (IF:3.919, 2021)
2013	J-STAGE 収録
2014	早期掲載開始
2016	CC-BYライセンス導入
2017	Editorial Manager®採用
2019	DOAJ 収録
2021	J-STAGE Data 登載

2. Nanoparticle Technology Handbook (Elsevier)

和文版 (2006), 日刊工業新聞社, 561pp.
英文第 1 版 (2007), Elsevier, 622pp.
英文第 2 版 (2012), Elsevier, 703pp.
英文第 3 版 (2018), Elsevier, 877pp.

和文版 (2006) 1st edition (2007) 2nd edition (2012) 3rd edition (2018)

Hosokawa Powder Technology Foundation

ご　挨　拶

公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団
理事長　細 川　悦 男

本日開催の運びとなりました「粉体工学に関する講演討論会」は，このたび 54 回目を迎えました。新型コロナウイルス感染予防の観点から，2020 年より 2 年間やむなく開催を見送りましたが，今回学界および産業界の幅広い分野の方々からのご参加のもとに開催できましたことに対して心よりお礼申し上げます。

本講演討論会を主催しております公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団は，細川益男ホソカワミクロン株式会社社長（故人，当時）が，世界の粉体工学の振興に資することを目的に私財を投じて 1991 年 12 月に設立されたものですが（その後，細川明彦副社長（故人，当時）も追加して私財を投入），今回の「粉体工学に関する講演討論会」開催に併せて，財団設立 30 周年記念事業の一環として記念講演会を開催させていただくことにいたしました。

本財団は，毎年，素晴らしいご業績を上げられた研究者に贈呈される国際賞である「KONA 賞」をはじめ，これまでに 700 件近いテーマの研究を推進するための助成事業を行うとともに，大学院学生を中心とした若手研究者の育成や，粉体関係の学会，並びにシンポジウムの開催援助などを通して，粉体工学の振興を図ってまいりました。

振り返りますと，株式会社細川鉄工所（ホソカワミクロン株式会社の前身）の創業者である故細川永一が「紫綬褒章」受章を記念して，1958 年（昭和 33 年）に細川粉体工学研究所を創設いたしましたが，当時はまさに粉体工学の黎明期でありました。早くから粉体技術の開発に取り組んできた同社は，産業の発展に粉体技術が欠かせないものであることから，その粉体技術を支える粉体工学の振興を図るため，1968 年（昭和 43 年）に大学関係者と協力して，「粉体技術談話会」を設立いたしましたが，その談話会の企画，並びに同社主催で開催された初めての講演会が，「第 1 回粉体工学に関する講演討論会」でありました。

また，同社は，1957 年（昭和 32 年），粉体技術に関する初めての技術専門誌「粉砕」を創刊し，現在では 65 巻を数えるに至っております。さらに，1983 年（昭和 58 年）には，我が国の粉体技術と粉体工学の優秀さを世界に発信することを目的として，英文論文誌「KONA」を創刊しました。現在，本誌はアジア，米国，欧州の編集委員会体制のもとに世界の粉体工学をリードする国際論文誌として，高い国際的評価を受けており，本年第 39 号を発刊いたしました。

今後，SDGs を実現し，持続可能な社会を目指すうえで，粉体工学の果たす役割は，ますます高くなっております。ホソカワ粉体工学振興財団は，今後とも世界の粉体工学の振興に微力ながら貢献して参る所存であり，各界各位のご支援，ご鞭撻をよろしくお願い申し上げます。

目　次

講演会次第 1

講演会プログラム 2

講演 1（10:30～11:10）　2019 KONA 賞受賞記念講演 5

「微粒子・粉体の構造制御による材料の特性向上と高機能化」

大阪大学 教授　内藤 牧男

講演 2（11:10～11:50）　2020 KONA 賞受賞記念講演 15

“Surface Engineered Particle Systems for Industrial Applications”

University of Florida, USA, Prof.　Brij M. MOUDGIL

講演 3（13:00～13:40） 23

「粉体プロセス技術の高度化による資源循環」

早稲田大学理工学術院 教授，東京大学大学院工学系研究科 教授　所 千晴

講演 4（13:40～14:20） 31

「固体電池における粉体材料接合技術」

物質・材料研究機構 拠点長　高田 和典

講演 5（14:40～15:20） 39

「鉄系触媒を用いたメタン直接改質反応による SDGs への取り組み」

戸田工業株式会社 事業支援推進室 副室長　松井 敏樹

講演 6（15:20～16:00） 47

「SDGs を意識したホソカワミクロンの装置・技術開発」

ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所 開発室 室長　村田 憲司

講演 7（16:00～17:00）　財団設立 30 周年記念講演 53

「Nd-Fe-B 焼結磁石の開発 40 年」

大同特殊鋼株式会社 顧問　佐川 眞人

ホソカワ粉体工学振興財団設立 30 年の歩み 69

第54回 粉体工学に関する講演討論会

The 54th Symposium on Powder Technology

テーマ **ホソカワ粉体工学振興財団設立30周年記念―SDGsに貢献する粉体および粉体プロセスの最前線**

日　時 令和４年（2022年）９月５日（月）10:00～17:10

場　所 帝国ホテル大阪，オンライン（Zoom使用）

主　催 公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団

企　画 粉体技術談話会

後　援 ホソカワミクロン株式会社

定　員 （会場）100名，（オンライン）100名

次　第

開会挨拶（10:00～10:10）
ホソカワ粉体工学振興財団 理事長，ホソカワミクロン株式会社 取締役会長　細川 悦男

KONA **賞贈呈式**（10:10～10:30）　司会 広島大学 名誉教授　奥山 喜久夫

【セッション１】　司会 名古屋工業大学 教授　藤 正督

講演１　（10:30～11:10）　2019 KONA賞受賞記念講演
「微粒子・粉体の構造制御による材料の特性向上と高機能化」
大阪大学 教授　内藤 牧男

講演２　（11:10～11:50）　2020 KONA賞受賞記念講演
“Surface Engineered Particle Systems for Industrial Applications”
Prof. Brij M. MOUDGIL, University of Florida, USA

昼食休憩（11:50～13:00）

【セッション２】　司会 物質・材料研究機構 参事役　目 義雄

講演３　（13:00～13:40）
「粉体プロセス技術の高度化による資源循環」
早稲田大学理工学術院 教授，東京大学大学院工学系研究科 教授　所 千晴

講演４　（13:40～14:20）
「固体電池における粉体材料接合技術」
物質・材料研究機構 拠点長　高田 和典

コーヒーブレイク（14:20～14:40）

【セッション３】　司会 京都大学 教授　松坂 修二

講演５　（14:40～15:20）
「鉄系触媒を用いたメタン直接改質反応によるSDGsへの取り組み」
戸田工業株式会社 事業支援推進室 副室長　松井 敏樹

講演６　（15:20～16:00）
「SDGsを意識したホソカワミクロンの装置・技術開発」
ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所 開発室 室長　村田 憲司

【セッション４】　司会 電力中央研究所 名誉研究アドバイザー　牧野 尚夫

講演７　**財団設立30周年記念講演**（16:00～17:00）
「Nd-Fe-B焼結磁石の開発40年」
大同特殊鋼（株）顧問　佐川 眞人

閉会挨拶（17:00～17:10）
粉体技術談話会 会長，九州工業大学 名誉教授　鹿毛 浩之

ホソカワ粉体工学振興財団設立30周年記念
―SDGsに貢献する粉体および粉体プロセスの最前線

講演 1　2019 KONA賞受賞記念講演

微粒子・粉体の構造制御による材料の特性向上と高機能化

大阪大学 教授　内藤 牧男

粒子集合体である粉体特性の制御は，材料の特性向上のみならず，材料の機能性向上にも極めて重要である。本講演では，微粒子と粉体の構造制御に焦点を当てて，その実例を具体的に説明する。粉体の構造制御においては，極微量の不均質構造制御による材料特性向上に向けた研究事例を紹介する。また微粒子の構造制御においては，粒子複合化による微粒子の高機能化，並びにその集積による材料の機能性向上に向けた取り組みを紹介する。

講演 2　2020 KONA賞受賞記念講演

Surface Engineered Particle Systems for Industrial Applications

University of Florida, USA , Prof.　Brij M. MOUDGIL

Particulate and surfactant systems are an integral part, either in processing or product lines, in essentially every major industry, including Energy and Minerals, Pharmaceutical, Agriculture & Food, Microelectronics, Healthcare, Cosmetics, Consumer Products, and Analytical Instrumentation & Services. In most applications, surface properties and suspension behavior govern the product and process specifications and depend on the synergistic or competitive interactions between the particles and reagent schemes. The primary goal of our research efforts has been to generate the knowledge and technology platforms for industry to develop innovative and greener and more sustainable products and processes. Control of the physicochemical/mechanical properties of surfaces, particles, and self-assembling surfactant systems is attempted to engineer or enhance their performance in industrial applications. Specifically, understanding and control of nano and atomic scale forces between particles, and synthesis of functionalized particles form the foundation for targeted contributions in biomedical, homeland security, defense, advanced materials, sensor, and coating technologies. A synopsis of select projects is presented in this brief review. Additional details can be found in the topic-specific references listed at the end of this manuscript.

講演 3

粉体プロセス技術の高度化による資源循環

早稲田大学理工学術院 教授，東京大学大学院工学系研究科 教授　所 千晴

SDGs そしてカーボンニュートラル時代を迎え，サーキュラーエコノミーをはじめとする資源循環型社会構築に対する社会の関心はますます高まっている。使用済み製品から資源を回収するためには，物理的または化学的な分離濃縮技術が必要不可欠であるが，いわば粉体プロセス技術の宝庫である物理的分離濃縮技術は，化学的技術に比べて省エネルギーであるものの分離精度が高くないという課題を有する。本講演では，リチウムイオン電池や太陽光パネル，接着材料といった次世代型製品・材料に対して，物理的分離濃縮技術の高度化を試みた例を紹介する。

講演 4

固体電池における粉体材料接合技術

物質・材料研究機構 拠点長　高田 和典

高い信頼性を持つ固体電池は，車載をはじめとする様々な用途での使用が期待されている。固体電池を実現するための大きな課題は，実用的な入出力性能を達成することであるが，そのためには高いイオン伝導度を示す固体電解質の開発とともに，電池材料間を良好なイオン伝導性を示す界面で接合する必要がある。講演では，固体電池の実用化を阻害するいくつかの高抵抗界面とその低抵抗化に向けた取り組みを紹介する。

講演 5

鉄系触媒を用いたメタン直接改質反応による SDGs への取り組み

戸田工業株式会社 事業支援推進室 副室長　松井 敏樹

メタン直接改質（DMR）反応は，メタンを原料として鉄系触媒等の存在下で“ターコイズ水素”およびカーボンナノチューブ（CNT）等の炭素材料を生成させるクリーンな反応であり，カーボンニュートラル社会に貢献可能なプロセスである。本講演では，戸田工業が新規に開発した高活性鉄系触媒を用いて各種 DMR 反応条件下で得られた水素・CNT の特性について紹介する。

講演 6

SDGs を意識したホソカワミクロンの装置・技術開発

ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所 開発室 室長　村田 憲司

産業向け機器を製造販売する企業の責任として，エネルギー効率の良い製品の開発は必須である。本稿ではエネルギー効率が良い Hot Air jet mill，省エネルギーを意識して開発した分級機内蔵衝撃型微粉砕機 ACM の最新機種である ACM-F 型について報告する。また，プラント全体の効率を改善する取り組みの第一歩として販売を開始した遠隔監視およびデータ収集システムである HOSOKAWA GEN4 RM の概要を紹介する。

財団設立 30 周年記念講演

Nd-Fe-B 焼結磁石の開発 40 年

大同特殊鋼（株）顧問　佐川 眞人

私は 1978 年に希土類 R- 鉄 Fe 合金にホウ素 B や炭素 C を混ぜるアイデアをもって，比較的早く，Nd-Fe-B 合金が新磁石の候補として有望であることに行き着いたが，これを磁石化するのに 3 年を要した。この 3 年間，何をしていたかというと，合金にセル状構造を持たせようとしていた。到達した焼結法はセル状構造を待たせるために大変合理的な方法である。すなわち，合金を微粉砕して単結晶の粒子を作り，これらを磁場配向して成型して圧粉体にする。この圧粉体を焼結した焼結体はまさにセル状構造を持つはずである。1982 年にできた歴史上初めての Nd-Fe-B 焼結磁石は，Nd-Fe-B 正方晶化合物の粒子が Nd リッチ相粒界層に囲まれたセル状構造を持っていることが微細構造の研究で実証された。

Nd-Fe-B 焼結磁石のもう一つの合理性は，near-net-shape 生産ができることである。しかし，現在 10 万トン／年を越えるこの磁石の世界市場では，ほとんどすべての製品は，焼結後機械加工により精密に加工されて，磁石ユーザーに出荷される。私はこの矛盾に気づいて，2000 年ころから，Nd-Fe-B 焼結磁石の near-net-shape 生産に挑戦してきた。これまで開発してきた near-net-shape 生産技術として，プレスを使わないで粉末を配向・成型する，Press-less Process（PLP）法，多数の薄物品を直接作る技術として，New Press-less Process（NPLP）法がある。これらの新技術の発展について述べる。

今後，Nd-Fe-B 焼結磁石は EV 主機モータ用磁石が最重要市場である。講演では，NPLP 法を使って製造する EV 主機モータ用磁石を紹介する。この磁石は渦電流損低減のため積層されており，含有重希土量を最小限にして，かつ最高の残留磁束密度を持つ。この開発は，環境省委託業務として，CO_2 排出削減対策強化誘導型技術開発・実証事業（2019 年～2022 年）として実施された。

講 演 1

微粒子・粉体の構造制御による材料特性向上と高機能化

Microstructure Control of Particles and Powders for High Quality Advanced Materials

内藤　牧男[1]，小澤　隆弘[2]

[1] 大阪大学接合科学研究所 教授
[2] 同 助教

Makio NAITO[1], Takahiro KOZAWA[2]

[1]Professor, Joining and Welding Research Institute, Osaka University, JAPAN
[2]Assistant Professor, Joining and Welding Research Institute, Osaka University, JAPAN

抄　録

粒子集合体である粉体の構造制御は，材料の品質向上のみならず，材料の高機能化にも極めて重要である。そこで本稿では，これらの構造制御の基礎となる二つの事例について具体的に紹介する。まず，粉体を構成する粒子集合体の構造制御においては，不均質構造制御による材料特性向上に向けた取り組みについて紹介する。次に微粒子の構造制御においては，粒子複合化を主とした微粒子の高機能化の事例について説明するとともに，複合粒子集合体としての粉体の構造制御による材料の品質や機能性向上に向けた応用事例を紹介する。

ABSTRACT

Particle microstructure control and its assembly structure control are key issues for achieving high quality advanced materials. In this paper, manufacturing process of advanced ceramics using raw powder materials is discussed to make clear the role of powder structure control for high quality materials. On the other hand, individual particle structure control is also important to develop functional particles and the advanced materials by controlling its assembly structure. In this paper, processing technology of composite particles is introduced to explain the roles for developing advanced materials.

1　はじめに

固体微粒子の集合体である粉体は，先進材料分野においても幅広く活用されている。材料の多くは，その特性が組成だけでなく微細構造によっても大きく影響を受けるため，出発原料として粉体を用いる場合には，材料の製造プロセス，すなわち粉体から材料が製造されるまでの粉体の構造制御が，目的とする材料の微細構造の制御に不可欠である。図 1 は，粒子，粉体の構造制御と材料特性との関係について，具体的に示したものである。まず粒子の構造制御は，直接的に材料特性に影響する。その中で最も典型的なものは，粒子の微細化である。粒子のナノサイズ化に伴い，粒子物性はバルクな材料に対して質的に

Copyright © 2022 The Authors. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (https://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

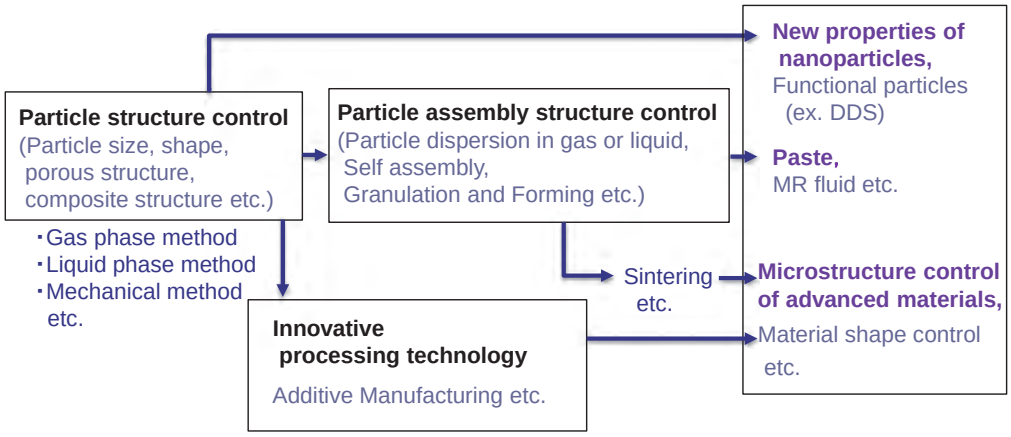


図 1　微粒子・粉体の構造制御による材料開発への応用

Fig. 1　Development of Advanced Materials by structural control of particles and powders.

変化するが，その特異な性質をうまく制御すれば，新材料の創製に期待できる。また，粒子の複合構造を多様に制御することによって，医薬品の薬物送達システム（DDS）に利用するデバイスなど様々の機能性粒子への応用が可能である。

一方，粒子の構造制御に加えて粒子集合体である粉体の構造制御は，粒子の分散構造，造粒体や成形体の構造，さらには焼結体の微細構造を通じて，様々な形態の材料開発に寄与する。近年 3D プリンターなどの革新的な材料製造技術が急速に発展しているが，これらの新技術に対しても，実際には原料として粉体が用いられることが多く，その特性が最終製品の品質に大きく影響するものと思われる。

そこで本稿では，材料の品質向上や高機能化に寄与する粉体の構造制御に着目して，それを実現する上で基礎となる二つの事例について紹介する。まず，粉体を構成する粒子集合体の構造制御に対して，不均質構造制御の重要性を指摘する。ここでは，原料粉体からスラリー，造粒体（顆粒体），成形体を経て材料を製造するセラミックスの基盤的なプロセスをモデル例として取り上げ，不均質構造制御に着目した粉体の構造形成過程の理解が，材料の品質向上に重要であることを説明する。

次に，粉体を構成する個々の粒子の構造制御に対して，最近幅広い分野で利用されている複合粒子を例として，その構造制御が材料の特性向上と高機能化に果たす役割を説明する。ここでは，環境にやさしい省エネルギー型の粒子複合化プロセスについて紹介するとともに，実際の材料開発への応用事例についても紹介する。以上の二つのアプローチを説明することによって，材料特性向上と高機能化に果たす微粒子・粉体の構造制御の重要性について考えてみたい。

2　粉体の構造制御による材料特性向上へのアプローチ

冒頭述べたように，多くの材料はその組成だけでなく微細構造の影響を大きく受ける。そこで，目的とする材料を開発するためには，出発原料特性だけでなく製造過程における粉体の構造制御が重要になる。しかし，その多くは，これまで製造ノウハウという言葉によってカバーされてきたために，材料特性に粉体の構造形成がどのように寄与しているのかを系統的に知ることは困難であったと思われる。

例えば図 2 は，セラミックスの代表的な製造プロセスである造粒体の加圧成形による焼結体製造プロセスを示したものである。セラミックスは，粒界を含む微細構造を制御することによって多様な機能を付与できる有望な先進材料である。しかし基本的な技術課題として，強度の信頼性向上や製造コストの低減などが挙げられてきた。これらの問題を解決するためには，まずセラミックスが粒子集合構造に起因する不均質構造を持つという理解が不可欠である。例えば，強度の信頼性は焼結体中に存在する破壊源によって支配されるが，その多くは焼結体中の粗大気孔，あるいは粗大（凝集）粒子に起因する。そして，これらの生成原因は，焼結体を作製する前

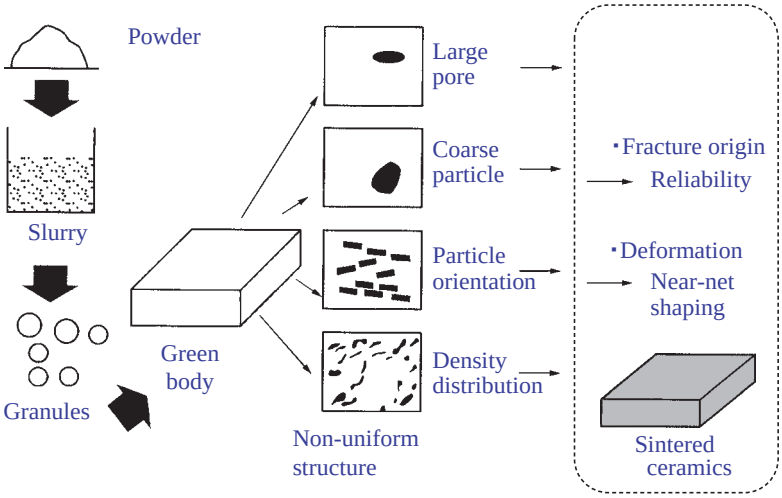


図 2　造粒体の加圧成形によるセラミックスの製造プロセス

Fig. 2　Powder granule compaction process to make sintered ceramics.

段階である成形体中に既に存在する。したがって図に見るように，粒子集合体から構成される成形体中に存在する粗大気孔，あるいは粗大粒子の生成を制御することが，セラミックスの信頼性向上につながる。

同様のことは，製造コストに大きく影響する焼結体の形状制御に対しても当てはまる。成形体は，その焼結過程において収縮などの形状変化を生じるが，目的とする形状の焼結体が成形体の焼成によって実現すれば，その後の加工プロセスが大幅に削減されるため，製品の製造コストは格段に低下するものと期待される。それを目指すためには，焼結後に目的とする形状になるように，成形体中の粒子充填構造などを制御することが必要になる。具体的には，図に示すように，成形体中の密度分布や粒子異方性による配向構造などを制御することが必要になるだろう。これらの成形体の不均質構造は，原料粉体からスラリー，造粒体を経て成形体に至るまでの粉体構造形成過程によって決まるため，製造プロセスの各工程において，その構造を評価することが不可欠である。その際に，粗大気孔や粗大粒子の形成に影響する「不均質構造の評価技術」の開発が必要であるが，既に先進セラミックス分野では，系統的な開発が進められ，その一部は標準化されている（Naito et al., 2010）。

以上のことを具体的に説明するために，一つの事例を紹介する。表 1 は，調製条件をわずかに変えた

表 1　アルミナスラリーの調製条件と得られた焼結体の特性

Table 1　Alumina slurry preparing conditions and the properties of the sintered ceramics.

No.	pH	Dispersant Amount [mass%]	Viscosity [mPa·s]	Density [kg/m^3]	Fracture Toughness [MPam$^{1/2}$]
#1	10	0.2	43	3.91×10^3	3.7
#2	9.1	0.5	22	3.94×10^3	3.8
#3	8.1	2.0	54	3.89×10^3	3.8

三種類のアルミナ粉体のスラリーから図 2 に示す製造プロセスによって焼結体を作製し，その特性を測定した結果である（Abe et al., 2001）。表から分かるように，スラリーの pH と分散剤濃度を変えることによって，スラリーの見かけ粘度はほぼ一定に調製されている。その結果，噴霧乾燥法によって作製された造粒体のサイズと形状は，ほぼ一定に制御されたため，得られた焼結体の密度と破壊靭性値にも変化は認められなかった。

しかし，図 3 に示すように，得られた三種類の焼結体の曲げ強さを測定すると，焼結体の強度は明らかに異なることが分かった（Abe et al., 2001）。そこで，その原因を明らかにするために，まず焼結体中の破壊源となる粗大欠陥のサイズと曲げ強度との関係について検討を行った。通常焼結体中に極微量存在する粗大欠陥は，高分解能の電子顕微鏡による焼結体の表面構造観察だけでは統計的な評価が困難

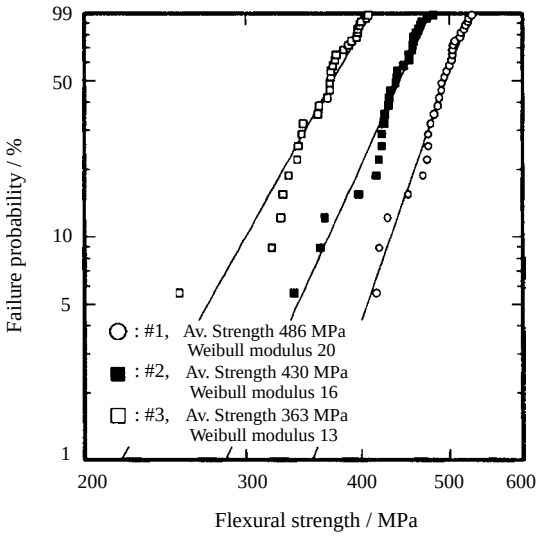


図 3　アルミナ焼結体の曲げ強さの測定結果

Fig. 3　Strength distribution of the alumina ceramics.

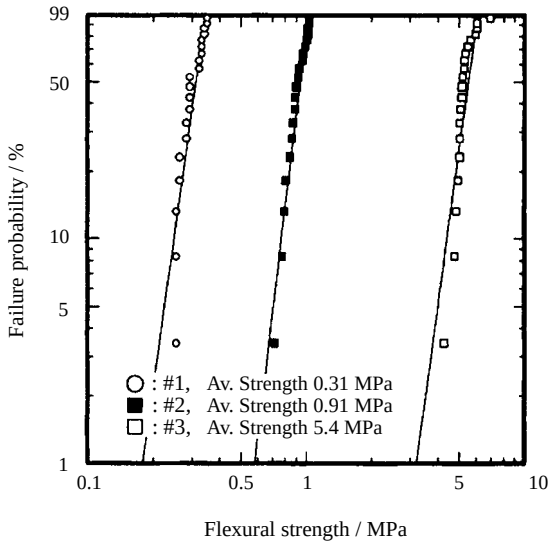


図 5　スラリーの調製条件の違いによるアルミナ造粒体の圧縮強度の変化

Fig. 5　Compressive strength distribution of alumina granules associated with different slurry preparing conditions.

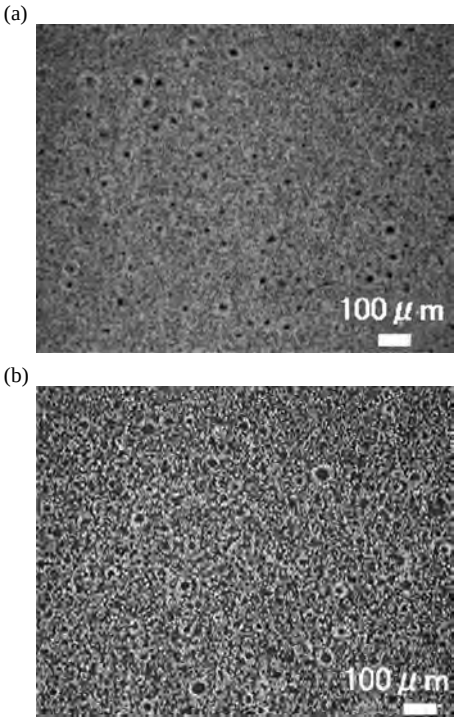


図 4　薄片透光法によって観察したアルミナ焼結体の組織構造：(a) スラリー調製条件 #1 から作製した場合；(b) スラリー調製条件 #3 から作製した場合

Fig. 4　Microstructures of alumina ceramics observed with optical transparent technique: (a) specimen made from the slurry prepared with #1 condition, (b) specimen made from the slurry prepared with #3 condition.

である。そこで，筆者らが開発した薄片透光法（Hotta et al., 1999）を導入してその検出を行った。焼結体を 50 μm 程度の薄片にすると，アルミナ焼結体の場合，光学顕微鏡の透過像によって焼結体内部の微量の不均質構造を直接観察することができた。

図 4 は，この方法によって観察した焼結体中の不均質構造である（Abe et al., 2001）。ここでは二種類の焼結体の結果を示したが，図中の黒いドットが粗大気孔に相当する。この粗大気孔のサイズ分布を統計的に評価し，その違いから両者の強度の違いを推算したところ，図 3 の強度の実測値の違いを定量的に説明することができた。次に，成形体中の造粒体充填構造を，浸液透光法（Uematsu et al., 1990）によって観察した。この方法は，アルミナ成形体中の粒子間空隙にアルミナとほぼ同じ屈折率の液体を含浸させることで，成形体内部の不均質構造を光学顕微鏡の透過モードで観察するものである。この方法によって成形体中の不均質構造を観察した結果，成形体中の粗大気孔サイズと，焼結体中の粗大気孔サイズとは良い対応関係にあることが分かった。

そこで，最終的に造粒体の特性を評価した結果，図 5 に見るように，造粒体の圧縮強度がスラリーの調製条件によって変化していることが分かった（Abe et al., 2001）。そして，圧縮強度が大きくなる

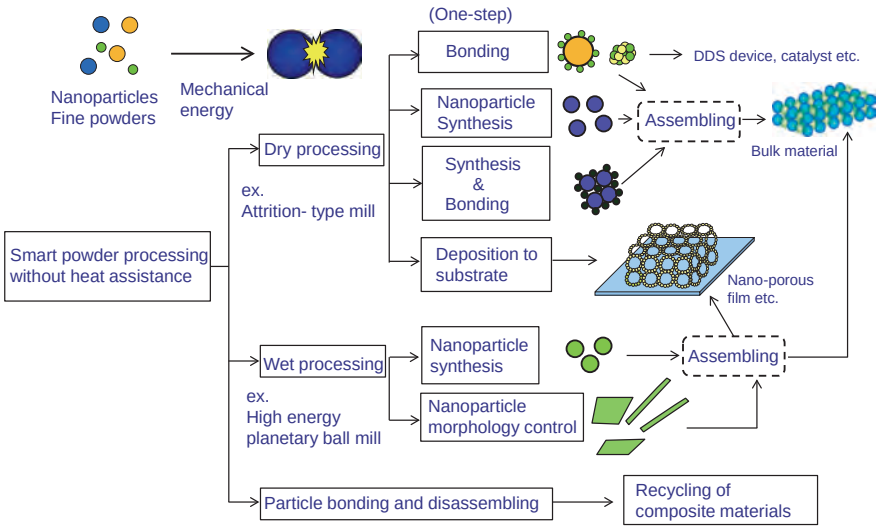


図 6　粉砕技術を基礎とした環境にやさしい省エネルギー型の粒子構造制御プロセス（Naito et al., 2021）

Fig. 6　Smart powder processing developed based on powder grinding technology (Naito et al., 2021).

につれて成形体中に残存する粗大気孔サイズは増大し，その結果焼結体の粗大気孔のサイズも増大することが分かった。そこで，最終的に焼結体の曲げ強度低下の主な原因は，造粒体の圧縮強度の増大によることが明らかにされた。この事実は，その原因が明らかになると当然であると理解されがちであるが，実際には，成形体や焼結体中の不均質な粗大気孔構造を評価できる可視化技術の開発によってはじめて科学的に解明されたものである。

以上は，モデル的な研究事例であるが，実際のプロセスでは，極めて多くの因子がセラミックスの特性に影響しているものと思われる。したがって，以上述べたように，製造プロセスの各段階で現れる造粒体，成形体，焼結体などの特性評価と制御，特に不均質構造の評価とその制御が，セラミックスの特性向上に極めて大事であることが分かる。

3　粒子の構造制御による材料特性向上と高機能化へのアプローチ

3.1　環境にやさしい省エネルギー型の粒子構造制御プロセス

粒子の構造制御には，ビルドアップからブレイクダウン法に至る多様な方法が挙げられる。本稿では一例として，筆者らがこれまで研究開発を進めてきた機械的手法による粒子複合化プロセスを基礎として構築された，「環境にやさしい省エネルギー型の粒子構造制御プロセス」による事例を紹介する。

図 6 は，粒子構造制御プロセスの全体図を示したものである。このプロセスは，微粉砕機に利用す

表 2　粒子複合化に使用可能な機械的処理装置（Naito et al., 2021）

Table 2　Powder processing machines used for particle bonding to make composite particles (Naito et al., 2021).

	Type
I	Impaction-type Pin mill, disc mill Centrifugal classifying type
	Attrition-type mill
	Ball mill Tumbling Vibration Planetary Centrifugal fluidizing
	Agitated ball mill Mixing vessel type
	Jet mill
II	Mortar
	Cylindrical vessel type with rotating disc
	Elliptical vessel type with high-speed elliptical rotor

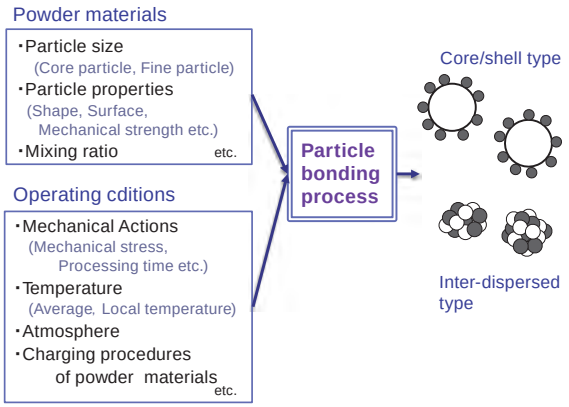


図 7　粉体 / 粉体系の粒子複合化プロセスを制御する主な因子（Naito et al., 2016）

Fig. 7　Factors controlling the particle composition process. (Naito et al., 2016)

る機械的原理を基礎としている。微粒子表面に微粉砕機による強力な機械的エネルギーが作用すると，粒子表面には局所的に高温，高圧などの特異場が形成され，その結果，粒子の接合が引き起こされる。表 2 の I には，粒子の接合による複合化に使用されたことがある微粉砕機をまとめたが，微粉砕機のほとんどの原理が粒子複合化の機能を持っていることが分かる。また，表の II にみるように，混合機においても粒子複合化が可能なことが分かる。以上の粒子複合化は，図 6 の乾式プロセスにみるように，気中処理であり，かつ複合化に対して加熱操作を必要とせず，バインダーなども使用しないため，環境にやさしい省エネルギー型のプロセスであると言える。

図 7 は，粉体 / 粉体系の粒子複合化プロセスを制御する主な因子をまとめたものである（Naito et al., 2016）。粉体プロセスは，一般的に考慮すべき粉体特性が多く，操作条件も複雑であるため，制御する因子も極めて多い。しかし，その中で特に留意すべき因子をまとめてみたのが，図 7 である。その因子は，図に示すように粉体特性と操作因子に大別される。複合粒子の形態は，粒子表面に異種粒子を接合した被覆型複合粒子と異種粒子から構成された内部分散型複合粒子に大別されるが，これらの粒子は粉体特性と操作因子を考慮することによって自在に設計できる。

なお，筆者らは乾式の粒子複合化プロセスを応用することによって，これまでに図 6 に見るように，原料粉体からのナノ粒子の非加熱合成プロセス，非加熱合成と粒子複合化のワンポット処理による複合粒子の設計プロセス，粒子表面の活性化による基板表面への多孔質膜の非加熱形成プロセスの開発を行った。さらに，液中での微粉砕機に対しても非加熱での粒子プロセスの適用を試み，これまでナノ粒子の非加熱合成や形状制御を実現した。乾式，湿式で作製したこれらの多様な粒子は，さらに集積することによって，材料の微細構造制御が可能になるため，それを利用して多様な材料開発が進められている。なお，粒子複合化の機械的原理をさらに発展させることで，粒子間の界面の分離に適用することも可能である。この原理を利用すれば，難処理複合材料の省エネルギーの新しいリサイクル技術を開発することができる（Naito et al., 2009）。

本稿では紙面の関係上，粒子複合化プロセスによる材料開発への応用に関しては別解説（Naito et al., 2016, 2021）などを参照頂くこととし，以下，ナノ粒子の非加熱合成プロセス，非加熱合成と粒子複合化のワンポット処理による複合粒子の設計プロセスについての実例を紹介する。さらに，最近研究開発が活発になっている，難処理複合材料の新しいリサイクル技術開発への展開についても紹介を行う。

表 3　ナノ粒子の合成とその応用事例

Table 3　Examples of synthesized nanoparticles and their applications.

Synthesized nanoparticles	Applications
$BaTiO_3$ (Ohara S. et al., 2008)	Dielectric material
$LiCoO_2$ (Kondo A. et al., 2014) $LiMnPO_4$ (Yoshida J. et al., 2013) $LiFePO_4$ (Kozawa T. et al., 2014a, 2015) $LiCoPO_4$ (Matsuoka M. et al., 2017) $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (Kozawa T. et al., 2014b; Kozawa T. and Naito M., 2015)	Li-ion battery
$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (LSM) (Chaichanawong J. et al., 2006; Hosokawa K., et al., 2014) $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (Xi X. et al., 2015)	Fuel cell (SOFC)
$Y_{2.97}Al_5O_{12}:Ce^{3+}{}_{0.03}$ (Kanai K. et al., 2017)	Phosphor for LED
$Li_{6.25}Ga_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ (Kanai K. et al., 2021)	Solid electrolyte

3.2　粒子の非加熱合成プロセスの応用事例

まず，非加熱でのナノ粒子合成プロセスとその応

用事例について説明する。表3にこれまでに筆者らが合成に成功した事例をまとめて示した。この方法では，合成に必要な原料粉体を予備混合後，摩砕式ミルに投入し，大気中，バッチで一定時間処理を行うだけで目的とするナノ粒子を合成できた。表にみるように，これまでリチウムイオン電池の正極材料を中心に応用が進められている。最近では，高温での熱処理が合成に必要とされるLED用材料（Kanai et al., 2017）や，リチウム系の固体電解質材料の非加熱合成（Kanai et al., 2021）にも応用されている。また，これまでの合成事例は酸化物ナノ粒子のみであったが，現在，酸窒化物や窒化物ナノ粒子の合成についても検討を進めている。

3.3 非加熱合成と粒子複合化によるワンポット処理プロセスの応用事例

筆者らは，これまでリチウムイオン電池の研究開発を進めている研究者，技術者と討論を深める中で，正極の性能向上のために必要とされる粉体の材料設計について検討してきた。図8は，その一つの考え方であり，活物質として$LiFePO_4$を例とした場合を示した（Naito et al., 2021; Kozawa et al., 2014a）。まずリチウムイオンの拡散距離減少の観点からは，活物質はできるだけ小さく比表面積も大きい方が望ましい。また，電子伝導性が良好であることも必要であるため，カーボンなどの導電物質を加えて，活物質集合体中にカーボンのネットワーク構造を形成することが求められる。

しかし，このような条件下では，活物質，カーボンともにいずれもナノサイズの領域であるため，電極を作製する際には粒子同士が凝集してしまい，電極中に高密度の活物質充填構造を形成することは極めて困難である。そこで，これを解決する有効な手段として，これらを造粒して充填性を向上させるとともに，電極内に電解液が浸透可能な適度な空隙構造を形成する必要がある。それが，正極の性能向上

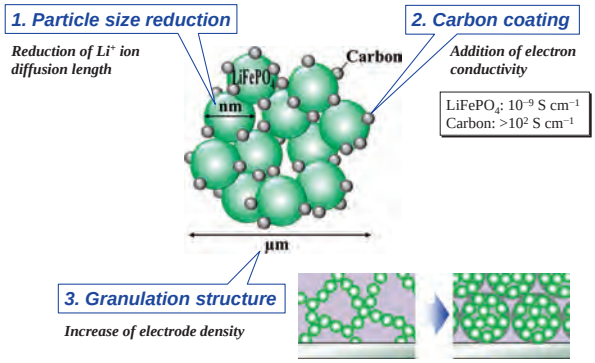


図8　ナノサイズの$LiFePO_4$とカーボンから成る$LiFePO_4$/C複合造粒体（Naito et al., 2021）

Fig. 8　$LiFePO_4$/C composite granule consisting of nano-sized $LiFePO_4$ and carbon. (Naito et al., 2021)

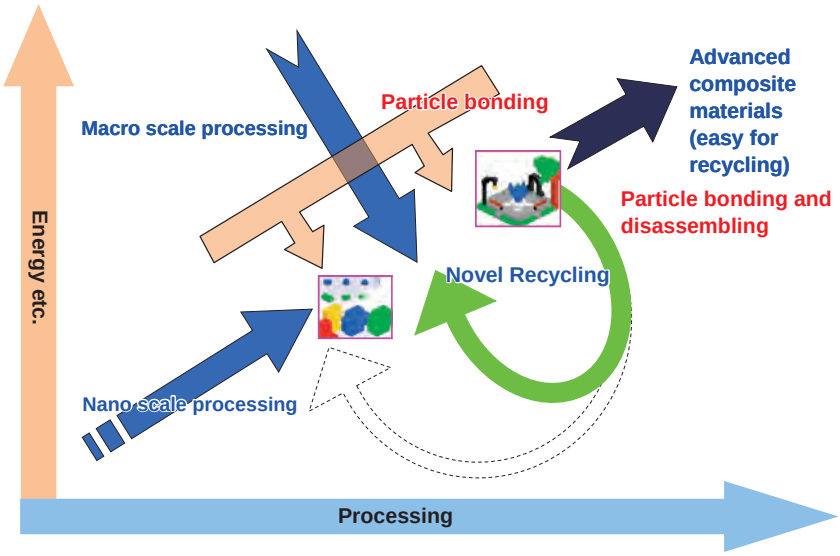


図9　粒子の接合と分離を基礎とした複合材料廃材のリサイクルコンセプト（Naito et al., 2009）

Fig. 9　Concept of smart recycling for waste composite materials based on particle bonding and dissembling process. (Naito et al., 2009).

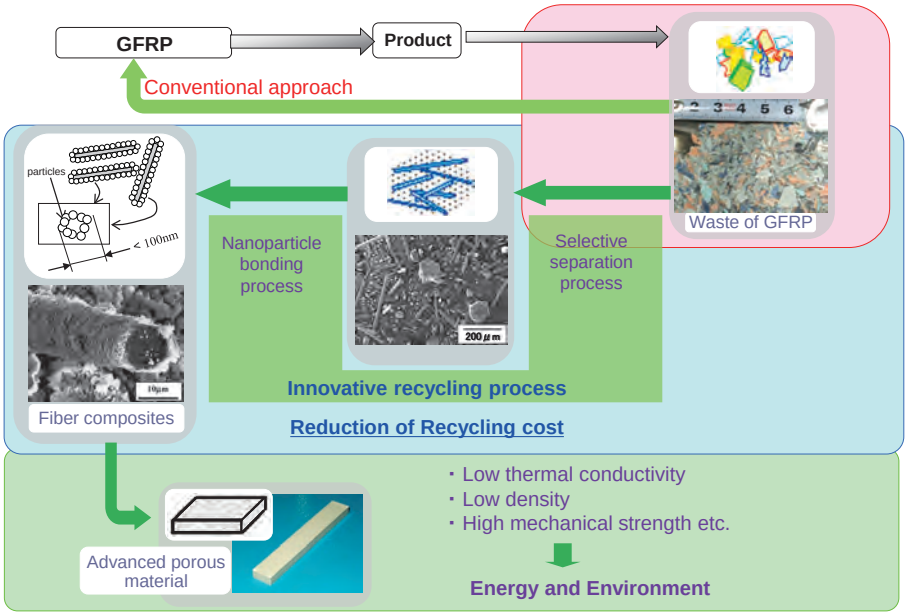


図 10　FRP 廃材の新規リサイクルプロセス（Naito et al., 2009）

Fig. 10　Innovative recycling process of FRP waste proposed by authors. (Naito et al., 2009).

に必要とされる三つ目の条件である。したがって，図 8 に示すナノ粒子複合造粒体が，正極性能向上に有効な前駆体構造になる。しかし，実際にこのような構造を作製するには，高温の熱処理を含む多段の粉体プロセスが不可欠である。

一方，この構造を非加熱のワンポットプロセスで実現できれば，製造コストの格段の低減につながるだけでなく，電極の品質向上にも寄与することが期待される。そこで本プロセスでは，粒子の合成と複合化をワンポットで実現するため $LiFePO_4$ の原料粉体三種類とカーボンナノ粒子を同時に添加して摩砕式ミルによる処理を行った。その結果，$LiFePO_4$ 微粒子の合成に加えて，この微粒子とカーボンとが結合して適度な空隙を持つ造粒体を，ワンポットプロセスで容易に作製することに成功した。複合造粒体を用いてコインセルを作製してそのサイクル特性を測定したところ，限られたサイクル回数ではあるが，比較的良好な特性を示した（Kozawa et al., 2015）。

3.4　難処理複合材料の新しいリサイクル技術への展開

これまで私たちは，様々な材料を開発し実用化してきたが，これらの廃棄後のリサイクルが，いま大きな社会問題になっている。今後の持続可能な社会を実現するためには，廃棄物を単に廃棄するのではなく，その新しいリサイクルコンセプトを考えることが大事である。具体的には，廃棄物から付加価値の高い新規材料を開発するという発想の転換が必要であろう。この考え方をモデル的に示したのが図 9 である（Naito et al., 2009）。

筆者らは，従来のリサイクルにみられるように，複合材料の廃材に膨大なエネルギーとコストをかけて元の素材に戻すのではなく，その複合構造を有効活用することによって，エネルギー負荷を格段に減らして別の材料を設計する新規のリサイクルを提案した。このことによって，元の素材にまで戻すのに要するエネルギーの格段の低減を行うだけでなく，新たに創製された材料の利用を進めることができる。例えば粒子同士を接合して開発された材料ならば，図 6 で説明したプロセスを適用することによって，接合界面に分離力を与えて両者を分離し，さらにこれらを別の素材と組み合わることによって，廃材を 100% 利用した新材料を開発することも可能になる。また今後の新規材料開発には，使用後の再利用が容易に行えることを，必須の条件とすることも必要になると思われる。

ここでは，リサイクルが極めて困難であると言われる複合材料の代表例としてガラス繊維強化プラスチック（FRP）を取り上げ，その新規リサイクルの取り組みについて紹介する。筆者らが㈱ INAX（現

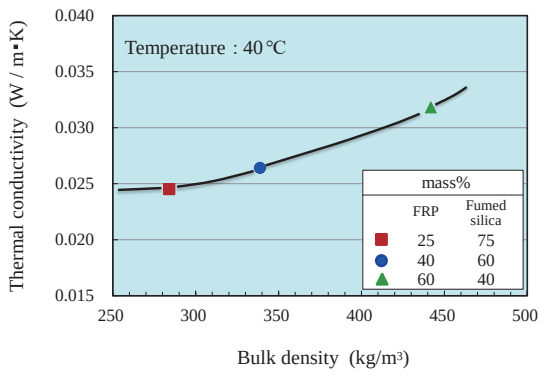


図 11　新規リサイクルプロセス（図 10）によって得られた多孔質成形体の熱伝導率とみかけ密度との関係（Kondo et al., 2010）

Fig. 11　Thermal conductivity and bulk density of the porous materials fabricated by the recycling process as shown in Fig.10. (Kondo et al., 2010).

在㈱ LIXIL）と共同で開発した，浴槽用に使用される FRP 廃材の新規リサイクルプロセスを図 10 に示す（Naito et al., 2009）。FRP 廃材は我が国でも年間約 45 万トン発生するが，そのリサイクルには膨大なエネルギーを要することから，そのほとんどがこれまで焼却や埋め立てによって処理されてきた。そこで筆者らは，図に示すように FRP 廃材を，従来のリサイクルによって元の素材に戻すのではなく，廃材の構造を組み替えて，その全量を利用する新しいプロセスを提案した。

具体的には，まず FRP を構成するガラス繊維とマトリックス樹脂界面に，摩砕式ミルを用いて強力なせん断力を作用させることによって，ガラス繊維の形状を保ったままでマトリックス樹脂から分離する。次に，図 6 で説明した乾式プロセスによる粒子複合化手法によって，ガラス繊維表面に新たにシリカナノ粒子を，図に示すように多孔質状に複合化し，マトリックス樹脂との混合状態のまま加圧成形する。その結果，シリカナノ粒子によって形成されたナノ気孔を多数含み，かつ軽量でガラス繊維によって強度を保持した部材を作製することができる。ここで，ナノ気孔の存在は熱伝導率の大幅な低減に寄与するため，この方法によって，軽量で高性能の断熱材料を作製できる。

図 10 に示すプロセスよって得られた成形体の熱伝導率と見かけ密度との関係を評価した結果を，図 11 に示す（Kondo et al., 2010）。図より室温付近の熱伝導率は極めて低いことや，成形体の見かけ密度も低いことから，室温付近で使用する超軽量の断熱材料として，建材などへの応用の可能性が考えられる。ここでは一例を示しただけであるが，材料の接合と分離を基礎とした材料の循環利用への展開は，今後の持続可能な社会形成に対して重要な基盤技術になるものと期待される。

4　おわりに

以上本稿では，材料の品質向上や高機能化に寄与する微粒子・粉体の構造制御に着目して，それを実現する上で参考となる二つの事例について紹介した。これらの知見を基礎とし，材料の微細構造を自在に制御することによって，今後新材料開発が活発に展開されることを期待する。

References

Abe H., Hotta T., Kuroyama T., Yasutomi T., Naito M., Kamiya H., Uematsu K., Varidation of microstructure and fracture strength of alumina ceramics made from different slurry preparing condition, Ceramic Processing Science VI, Ceramic Transactions, 112 (2001) 809–814.

Chaichanawong J., Sato K., Abe H., Murata K., Fukui T., Charinpanitkul T., Tanthapanichakoon W., Naito M., Formation of strontium-doped lanthanum manganite ($La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$) by mechanical milling without media balls, Advanced Powder Technology, 17 (2006) 613–622. https://doi.org/10.1163/156855206778917751

Hosokawa K., Kondo A., Okumiya M., Abe H., Naito M., Synthesis of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ fine particles by mechanical method, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 51 (2014) 4–9. https://doi.org/10.4164/sptj.51.4

Hotta T., Nakahira K., Naito M., Shinohara N., Okumiya M., Uematsu K., Origin of strength change in ceramics associated with the alteration of spray dryer, Journal of Materials Research, 14 (1999) 2974–2979. https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0398

Kanai K., Fukui Y., Kozawa T., Kondo A., Naito M., Effect of BaF_2 powder addition on the synthesis of YAG phosphor by mechanical method, Advanced Powder Technology, 28 (2017) 50–54. https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.07.017

Kanai K., Ozawa S., Kozawa T., Naito M., Low temperature synthesis of Ga-doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ garnet-type solid electrolyte by mechanical method, Advanced Powder Technology, 32 (2021) 3860–3868. https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.08.035

Kondo A., Abe H., Isu N., Miura M., Mori A., Ohmura T., Naito

M., Development of light weight materials with low thermal conductivity by making use of waste FRP, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 47 (2010) 768–772. https://doi.org/10.4164/sptj.47.768

Kondo A., Nakamura E., Kozawa T., Abe H., Naito M., Yoshida J., Nakanishi S., Iba H., One-pot mechanical synthesis of the nanocomposite granule of $LiCoO_2$ nanoparticles, Advanced Powder Technology, 25 (2014) 1280–1284. https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.03.005

Kozawa T., Kataoka N., Kondo A., Nakamura E., Abe H., Naito M., One-step mechanical synthesis of $LiFePO_4$/C composite granule under ambient atmosphere, Ceramics International, 40 (2014a) 16127–16131. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.043

Kozawa T., Kataoka N., Kondo A., Nakamura E., Abe H., Naito M., Facile preparation of porous $LiFePO_4$/C composite granules by mechanical process, Materials. Chemistry and Physics., 155 (2015) 246–251. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.02.038

Kozawa T., Kondo A., Nakamura E., Abe H., Naito M., Koga H., Nakanishi S., Iba H., Rapid synthesis of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ by mechanical process and post-annealing, Materials Letters, 132 (2014b) 218–220. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.097

Kozawa T., Naito M., Facile preparation of core@shell and concentration-gradient spinel particles for Li-ion battery cathode materials, Science and Technology of Advanced Materials, 16 (2015) 015006. https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/1/015006

Naito M., Abe H., Kondo A., Yokoyama T., Huang C.C., Smart powder processing for advanced materials, KONA Powder and Particle Journal, 27 (2009) 130–143. https://doi.org/10.14356/kona.2009013

Naito M., Kondo A., Chapter 8—Smart Powder Processing for Green Technologies, in: Singh M., Ohji T., Asthana R. (Eds.), Green and Sustainable Manufacturing of Advanced Material, Elsevier, Oxford, 2016, pp 197–222. ISBN:978-0-12-411497-5. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411497-5.00008-4

Naito M., Kozawa T., Kondo A., Huang C.C., Smart powder processing for excellent advanced materials and its applications, KONA Powder and Particle Journal, J-STAGE Advance published online 13 November 2021. https://doi.org/10.14356/kona.2023001

Naito M., Okumiya M., Abe H., Kondo A., Huang C.C., Powder processing issues for high quality advanced ceramics, KONA Powder and Particle Journal, 28 (2010) 143–154. https://doi.org/10.14356/kona.2010013

Ohara S., Kondo A., Shimoda H., Sato K., Abe H., Naito M., Rapid mechanochemical synthesis of fine barium titanate nanoparticles, Materials. Letters., 62 (2008) 2957–2959. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.083

Uematsu K., Kim J. Y., Miyashita M., Uchida N., Saito K., Direct observation of internal structure in spray-dried alumina granules, Journal of the American Ceramic Society, 73 (1990) 2555–2557. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb07635.x

Xi X., Kondo A., Naito M., Simple mechanical process to synthesize $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ perovskite for solid oxide fuel cells cathode, Materials Letters, 145 (2015) 212–215. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.116

Yoshida J., Nakanishi S., Iba H., Kondo A., Abe H., Naito M., One-step mechanical synthesis of the nanocomposite granule of $LiMnPO_4$ nanoparticles and carbon, Advanced Powder Technology, 24 (2013) 829–832. https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.01.010

著者紹介

内藤　牧男　Makio NAITO

〔経歴〕1980 年名古屋大学工学部化学工学科卒，1987 年工学博士（名古屋大学）。2002 年より大阪大学接合科学研究所教授。2015 年～ 2019 年粉体工学会会長，2020 年～アメリカセラミックス学会理事など。

〔専門〕粒子，粉体の構造制御による新材料開発，粉体特性の評価技術の開発。

〔連絡先〕m-naito@jwri.osaka-u.ac.jp

小澤　隆弘　Takahiro KOZAWA

〔経歴〕2012 年高知大学大学院総合人間自然科学研究科博士課程修了。博士（理学）。日本学術振興会特別研究員（DC2，PD），大阪大学接合科学研究所特任研究員を経て，2014 年より同所助教。

〔専門〕無機材料科学。主に粉体合成プロセスを駆使した粒子の微構造制御に関する研究に従事。

講演２

産業用高機能化微粒子および界面活性剤の界面工学

Interfacial Engineering of Particulate & Surfactant Systems for Enhanced Performance in Industrial Applications

ブリジ M. モーギル
Brij M. MOUDGIL
フロリダ大学材料科学工学科，微粒子・界面活性剤システム研究センター（CPaSS）特別教授
Distinguished Professor, NSF I/UCRC Center for Particulate and Surfactant Systems (CPaSS),
Department of Materials Science and Engineering, University of Florida, USA

藤　正督*
Masayoshi FUJI
名古屋工業大学工学研究科 教授
Professor, Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, JAPAN

抄　録

微粒子および界面活性剤は，エネルギー・鉱物，製薬，農業・食品，マイクロエレクトロニクス，ヘルスケア，化粧品，消費者向け製品，分析計測の装置およびサービスなど，あらゆる主要産業において，プロセスや製造ラインに不可欠である。多くの応用において，表面特性とサスペンションの挙動が製品とプロセスの仕様を決定し，これは粒子と分子間の相乗的または競争的な相互作用に依存する。私たちの研究努力の第一の目標は，革新的で環境に優しく持続可能な製品とプロセスを開発するための企業向けの知識と技術的なプラットフォームを産み出す事である。表面，粒子，自己組織化界面活性剤システムの物理化学的および機械的特性の制御は，産業用途で，その性能を設計または向上させることにつながる。具体的には，粒子間のナノおよび原子スケールでの相互作用力の理解と制御および機能性粒子の合成は，生物医学，国土安全保障，防衛，先進材料，センサー，コーティング技術におけるターゲットを絞った貢献の基礎となる。このレビューでは，幾つかの厳選されたプロジェクトの概要を示した。詳細はこの原稿の最後に示した参考文献を参照して頂きたい。

ABSTRACT

Particulate and surfactant systems are an integral part, either in processing or product lines, in essentially every major industry, including Energy and Minerals, Pharmaceutical, Agriculture & Food, Microelectronics, Healthcare, Cosmetics, Consumer Products, and Analytical Instrumentation & Services. In most applications, surface properties and suspension behavior govern the product and process specifications and depend on the synergistic or competitive interactions between the particles and reagent schemes. The primary goal of our research efforts has been to generate the knowledge and technology platforms for industry to develop innovative and greener and more sustainable products and processes. Control of the physicochemical/mechanical properties of surfaces, particles, and self-assembling surfactant systems is attempted to engineer or enhance their performance in industrial applications. Specifically, understanding and control of nano and atomic scale forces between particles, and synthesis of functionalized particles form the foundation for targeted contributions in biomedical, homeland security, defense, advanced materials, sensor, and coating technologies. A synopsis of select projects is presented in this brief review. Additional details can be found in the topic-specific references listed at the end of this manuscript.

* 本論文は，Prof. Moudgil の英文原稿が，藤教授によって日本語に翻訳されたものです。

Copyright © 2022 The Authors. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (https://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

1　はじめに

ここ数十年，フロリダ大学（UF）粒子工学研究センター（PERC）および粒子および界面活性剤システムセンター（CPaSS―アメリカ国立科学財団産学共同研究センター）での研究テーマは，先端材料および鉱物，ヘルスケア，マイクロエレクトロニクス，製薬，農業および消費者向け製品における微粒子および界面活性剤システムの性能向上を達成することに焦点を当ててきた。ほとんどの研究プロジェクトでは，粒子表面や懸濁液中の粒子間の表面力の制御および粒子の機能化が，分離，分散および凝集，コーティング技術にターゲットを絞った進歩の基礎となっている。具体的には，ポリマー，界面活性剤，粒子系の相互作用を支配する力の基本的な理解が，業界パートナーによる製品およびプロセスの革新に結実している。

2　主な研究成果の概要

2.1　分散と凝集 ― 科学と技術

化学機械研磨（CMP）スラリーの性能を最適化する取り組みでは，粒子と表面の間のせん断力と法線応力を互いに独立して制御し，欠陥を最小限に抑え最大の材料除去率を達成しなければならないことを初めて明らかにした（Basim et al., 2003）。さらに，様々なウエハー成分に対する界面活性剤の選択的吸着，および界面での自己組織化界面活性剤構造の機械的特性の理論的根拠および実験的検証（Rabinovich et al., 2004）は，後に UF からのスピンオフカンパニーによって製品化された選択的研磨スラリー処方の基礎を築いた。さらに，これらの所見は，コロイド懸濁液の最適な脱水のための粒子状凝集体（flocs）の構造を制御するための試薬戦略，および晶癖修制御添加剤のガイドラインの策定にも役立った。

ナノスケールの粗さの面合成とナノスケールの粗さと湿度が粒子間の力に及ぼす影響をモデル化により，乾燥した微粒子製品の凝集・分散・除塵に関する新たな洞察が得られた（Rabinovich et al., 2002）。

2.2　がんの検出と治療の為の多機能造影剤

低コストな手法で癌を早期に検出する方法の開発には依然として高いニーズがある。そのためには，患者の安全性を損なうことなく，高い解像度と感度が得られるツールが必要である。多くの場合，早期かつ正確な検出を可能にするためには，補完的な画像診断法から得られるデータが必要である。現在，コンピュータ断層撮影（CT），陽電子放出断層撮影（PET），磁気共鳴画像法（MRI），超音波などの技術が採用されており，検出限界，空間的・時間的分解能，精度，多重露光時の長期安全性が異なっている。しかし，これらの方法は，いずれも単独で使用した場合，必要な構造的・機能的情報を手頃なコストで得ることはできない。安全性の高い，多機能な造影剤を使用することで，早期発見や治療法の向上が期待されている。また，現在採用されている検出ツールの一部の深部組織イメージング機能を強化することも可能である。

これに関して，サイズが 50 nm 未満で NIR の吸収および発光特性を有する金斑点シリカナノ粒子が合成された。その一例を図 1（Sharma et al., 2012）に示した。この粒子は画像化のためだけでなく，疾患組織のインビトロおよびインビボの光温熱アブレーレーションにも適していることが分かった（Sharma et al., 2010）。

2.3　ポリヒドロキシフラーレン（PHF）―その新しい特性と応用

新しい現象である，ポリヒドロキシフラーレン（PHF）の光点火を私たちの研究室で発見した（Krishna et al., 2010, 2016a）。この発見は，金属触媒を使用せずにカーボンナノ構造体の合成につながった（Krishna et al., 2010）。さらに，修飾されたフラーレン単独，およびチタニア粒子と組み合わせた場合の新規特性は，新しい抗菌コーティング剤の処方，がん細胞の選択的切除，新しい除草剤や植物の成長など，14 件以上の発明の開示 / 特許をもたらした（Gao et al., 2011, 2016; Sharma et al., 2013; Krishna et al., 2015, 2016b）。

例えば，光触媒 TiO_2 コーティングは，従来の化学的な消毒剤に代わるより環境に優しい方法を提供することが知られている。そこで，図 2（Krishna et al., 2018）に示すように，可視光下で微生物の光触媒分解を自己刺激する TiO_2-PHF コーティングが開発された。TiO_2 コーティングの効率は，結晶子の

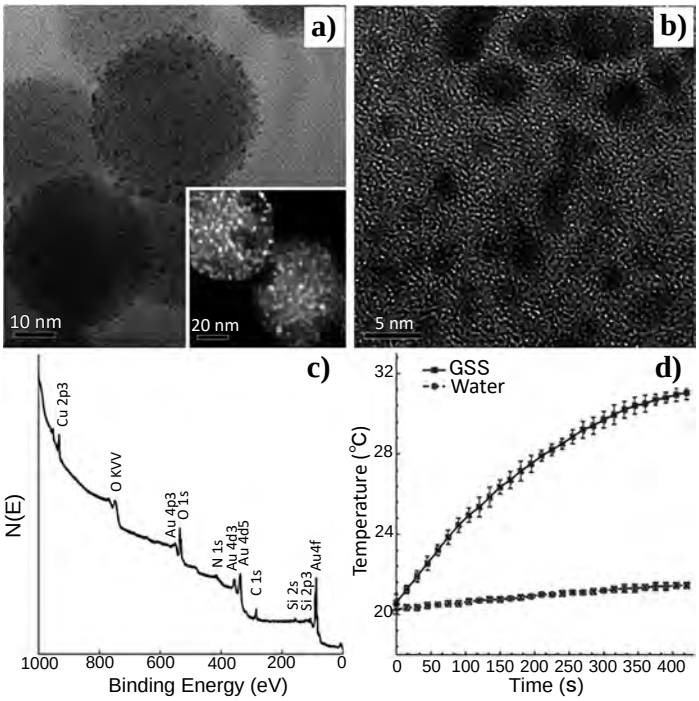


図 1　ローダミンをドープした金斑点シリカ（GSS: gold speckled silica）ナノ粒子の特性評価　a）ローダミンをドープした約 40 nm の GSS ナノ粒子の代表的な TEM 像；斑点状のシリカ表面；挿入図は Z-コントラストのデジタル TEM 像。b）高倍率においてシリカ上に不規則な形状で不連続に配置され堆積した 1 ～ 5 nm の結晶性ナノ金。c）代表的な XPS スペクトル　d）ペグ化された GSS ナノ粒子の水懸濁液は 11°C の温度上昇（Sharma et al., 2010）。（Royal Society of Chemistry の許可を得て転載）

Fig. 1　Characterization of rhodamine doped gold speckled silica (GSS) nanoparticles a) representative TEM image of ca. 40 nm rhodamine doped GSS nanoparticles GSS showing the speckled silica surface; inset z-contrast digital TEM; b) higher magnification showing irregular shaped, discontinuously placed, 1–5 nm crystalline nano-gold deposits on silica; c) representative XPS spectra; d) ca. 11°C increase in temperature of pegylated GSS nanoparticles in water suspension (Sharma et al., 2010). (Reprinted with permission from Royal Society of Chemistry)

サイズと性質だけでなく，表面コーティングの適用方法にも依存していた。TiO_2- ポリヒドロキシフラーレン複合体のベータテストでは，微生物の分解プロセスを大幅に促進することが判明した（Bai et al., 2012; Krishna et al., 2006, 2008, 2018; Nandakumar et al., 2017）。

2.4　作物保護の為のカオリン粘土コーティング

私たちの研究チームが最近検討しているのは，作物保護を目的とした微粒子懸濁液の応用で，特にフロリダの柑橘類産業に深刻な脅威をもたらす細菌性感染症「シトラス・グリーニング（柑橘類緑化病）」に対処するものである。CPaSS の研究チームは，フロリダ大学 IFAS（University of Florida Institute of Food and Agricultural Sciences）の研究者と協力して，フロリダ州レイクアルフレッドにある CREC（Citrus Research and Education Center）の学内および学外の研究者と共同研究を行った。着色された粘土のコーティングとエッセンシャルオイルのナノエマルジョンが柑橘類緑化病を軽減することを発見した（Narayanan et al., 2012; Sharma et al., 2015, 2018）。

2.5　臭気制御の科学と技術

業界のパートナーが直面していたスケールアップの課題を解決するために，ナノ銅を含浸させた多孔質シリカ粒子を調査した。その結果，銅触媒ナノ粒子の化学組成だけでなく，付着物の形態が製品の最適な臭気制御特性を達成するために重要な役割を果たすことが判明した。（Singh et al., 2010）。

2.6　粒子による皮膚からの微生物除去

このプロジェクトの主な目的は，「ノンキル（non-

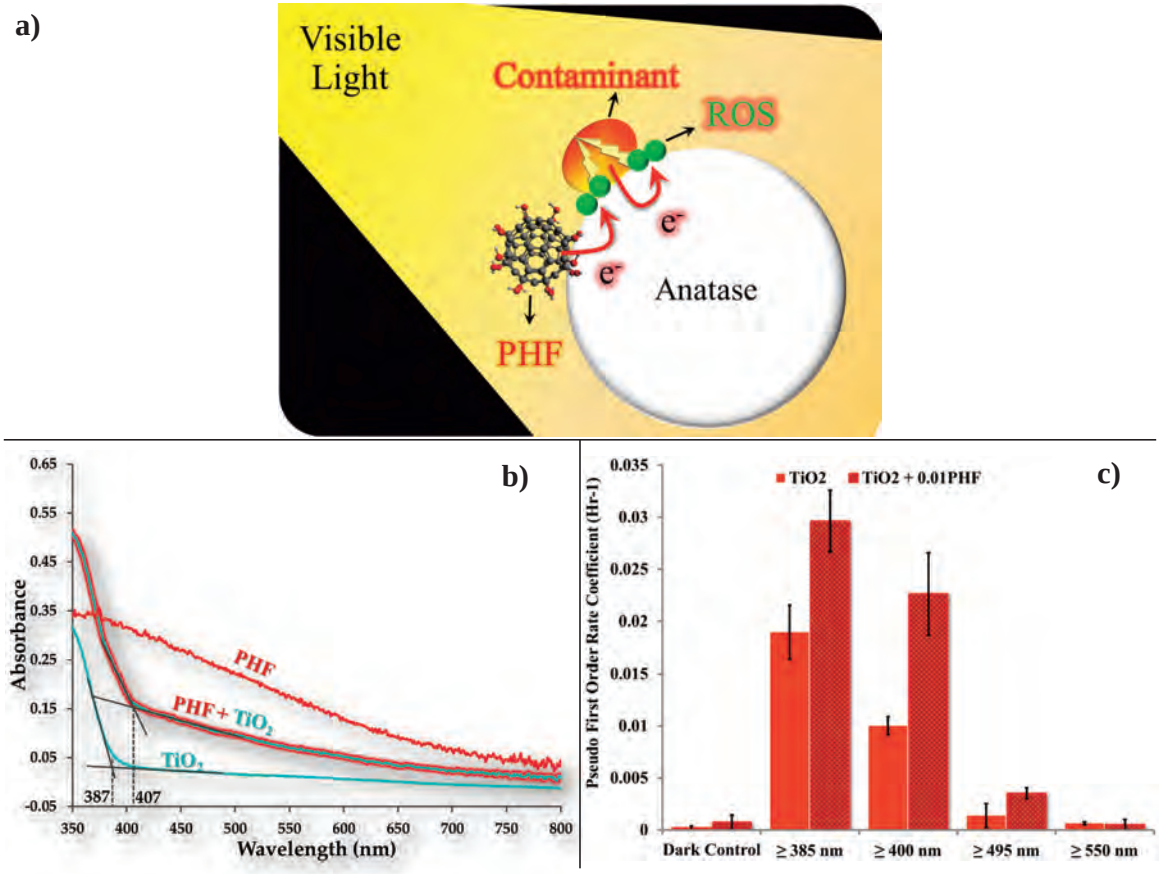


図 2　汚染物質活性化光触媒。a）PHF を補助的なライトハーベスターとした微生物による無機化の模式図。b）アナターゼ（TiO_2），ポリヒドロキシフラーレン（PHF），および PHF+TiO_2 の基底状態吸収スペクトル。c）アナターゼ（TiO_2）およびアナターゼ +0.01（w/w）PHF（TiO_2+0.01PHF）コーティング上のモルダントオレンジ色素の分解に対する疑似一次速度係数。ダークコントロールは，光触媒コーティングが暗闇で染料を分解する能力を測定する。*N*=10（Nature の Scientific Report から許可を得て転載）

Fig. 2　Contaminant-activated photocatalysis. a) schematic of microbial mineralization with PHF as auxiliary light harvester. b) Ground state absorption spectra for anatase (TiO_2), polyhydroxy fullerenes (PHF), and PHF+TiO_2. c) Pseudo first-order rate coefficients for degradation of Mordant Orange dye on anatase (TiO_2) and anatase+0.01 (w/w) PHF (TiO_2+0.01PHF) coatings. Dark control measures the ability of the photocatalytic coatings to degrade dye in the dark. *N*=10 (Reprinted with permission from Scientific Report, Nature)

kill）」ベースの強化された手洗い方法を開発することであった。この点に関して，我々は，機能化した粒子は，石鹸分子だけよりもより効率的に表面からバクテリアを取り除くことができるという仮説に着目した。正電荷を帯びた粒子を皮膚に付着したバクテリアにコーティングすると，皮膚からのバクテリア除去率が大幅に向上することが確認された（Nandakumar, 2018）。

2.7　腐食抑制のための界面活性剤コーティング

金属構造物，パイプライン，ボイラー，その他の産業機器の腐食は，世界的に大きな課題となっている。NACE International やその他の情報源によると，米国だけでも腐食による産業への影響は年間 5,000 億ドルを超えると推定される。長年にわたり，腐食防止戦略は，新しい材料の設計，腐食性元素との接触の最小化，保護コーティングの適用などが行われてきた。石油や水の輸送パイプラインでは，有機系腐食防止剤の使用がごく一般的である。一般的に最も効果的な有機インヒビターは，O，N，S，π 結合などのヘテロ原子で構成されており，金属表面に付着することができる（Bockris et al., 2000）。腐食防止剤（CI）の具体的な化学的性質は，環境（イオンの性質，pH，温度など）に依存する。有機系の腐

食防止剤，特に界面活性剤は，界面で自己組織化膜を形成する能力があるため，最も効果的な腐食防止剤の一つであると報告されている（Fuchs-Godec, 2009; Zhu et al., 2016, 2017）。これらのバリア構造は，腐食の原因となるイオン種の表面への出入りの輸送を阻害する。しかし，界面活性剤による腐食抑制メカニズムの理解は完全には確立されていない。そこで，最近完了した研究の主な目的の 1 つは，腐食抑制メカニズムの理解を深めるために，鋼の表面に形成された界面活性剤の膜の特性を明らかにすることであった。腐食抑制における 2 つの重要な寄与，すなわち物理的バリア（鎖間の疎水性相互作用）と電気化学的バリア（表面との頭部基の相互作用）の役割を明確にする試みがなされた。その結果，電気化学的効果に加えて，界面活性剤分子の鎖間相互作用による物理的バリアがバリアフィルムの特性を決定する上で重要な役割を果たしていることがわかった。炭化水素の鎖長特性は，界面活性剤分子が金属－水界面に分配される駆動力（表面被覆率）を支配するだけでなく，その吸着パッキング密度，ひいては腐食原因種の界面への，あるいは界面からの輸送に対する全体的なバリアを支配していた。

2.8　界面活性剤および高分子添加剤によるスケール形成の抑制

いくつかの産業プロセスでは，処理装置の内外での鉱物の結晶化や「スケール」の形成が悪影響を及ぼしている。例えば，肥料用のリン酸製造，海水淡水化プラント，ボイラー，水処理施設などである。スケールが付着すると，プロセス効率が著しく低下するため，頻繁に洗浄する必要があり，コストがかかる。リン酸製造では，52～55 wt%P_2O_5 のリン酸を得るために多段式蒸発器が多用されている。濃縮されたリン酸は，硫酸カルシウムやその他のスケール形成成分で過飽和状態になり，管壁に沿ってスケールが形成される。厚い堆積物はシステムの出力を低下させ，効率を維持するためには頻繁に堆積物除去が必要である（Carr et al., 2014）。薄いスケールが付着するだけでも，熱伝導の大きな抵抗となる。過去数十年にわたり，スケール形成を完全になくすことはできなくても，少なくともスケール形成を遅らせることができるような添加剤を特定する試みが続けられてきた。リン酸製造におけるスケール低減

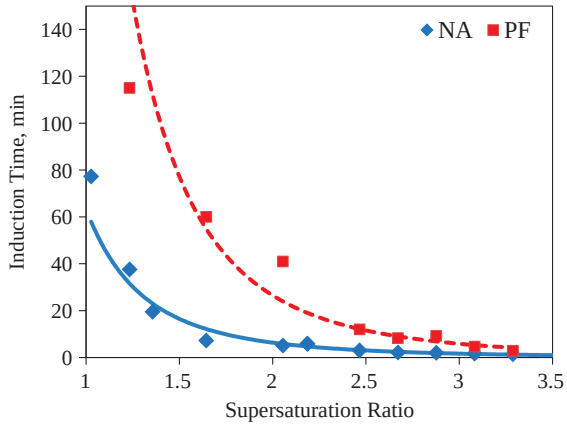


図 3　過飽和度の関数としての誘導時間に対する PhosFlow（PF）の効果。（Canadian Journal of Chemical Engineering の許可を得て転載）

Fig. 3　Effect of PhosFlow (PF) on the induction time as a function of supersaturation ratio. (Reprinted with permission from Canadian Journal of Chemical Engineering)

の取り組みは，臨界核の発生を阻止したり，硫酸カルシウム結晶の成長を遅らせたりする水溶性の阻害剤の使用に焦点を当ててきた。さまざまな添加剤のアンチカラーリング特性についてはいくつかの理論が提案されているが，プラント規模で安定して性能を発揮できる抑制剤の選択は非常に限られている。ソルベイ社の研究者は，過去 10 年以上にわたり，Phosflow®（PF）というスケール防止技術を開発・実証し，湿式リン酸製造プラントにおけるファウリングの問題を大幅に軽減することを報告してきた（Carr et al., 2014）。PF の添加により，図 3（Tanquero et al., 2021）に示すように誘導時間が長くなり，核生成のための表面自由エネルギーが減少し，半水和物結晶が安定することで石膏結晶の成長が遅れることが確認された（Carr et al., 2014; Tanquero et al., 2021; Zhang et al., 2015）。

2.9　金ナノ微粒子の合成

粒子径分布が非常に狭い粒子，特に金属ナノ粒子（金や銀など）は，先進的なセンサーの開発，毒性評価のための標準物質，粒度測定器の校正用標準物質として必要である。しかし，このような粒子の商業的な応用は，コストが高いために制限されている。狭いサイズの金ナノ粒子（AuNP）は，1 万ドル/g にもなる。高コストの主な理由の 1 つは，バッチ生

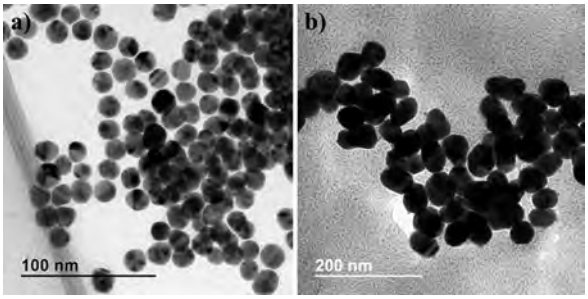


図 4　Turkevich 法で合成した金ナノ粒子の TEM 像。平均粒径は a）15 nm，b）50 nm。（著者の許可を得て転載）

Fig. 4　TEM images of gold nanoparticles synthesized using the Turkevich method. The mean particle size is a) 15 nm, b) 50 nm. (Reprinted with permission from the authors)

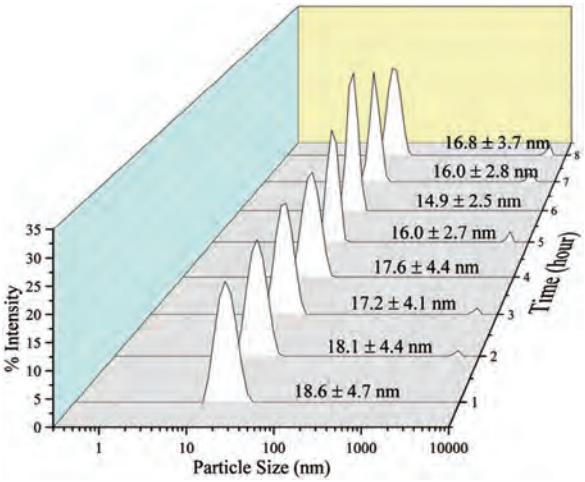


図 5　液ー液二相流反応器を用いて合成した金ナノ粒子サンプルの粒子径と粒度分布の DLS 測定。（著者の許可を得て転載）

Fig. 5　DLS measurements of particle size and size distribution of gold nanoparticle samples synthesized using liquid-liquid biphasic flow reactor. (Reprinted with permission from the authors)

産であるため，一般的にサイズ分離を何度も繰り返すことが必要であることである。このプロジェクトの目的は，金，銀，その他の金属粒子をコスト効率よく大量に製造するために，スケールアップ可能な連続製造技術を開発することである。直径 15 nm から 50 nm の金ナノ粒子（AuNP）を Turkevich 法を用いて合成した。代表的な 2 枚の TEM 画像を図 4（Dong et al., 2020）に示した。平均粒径，粒子径分布，および形態は，紫外可視分光法，動的光散乱法（DLS）および透過型電子顕微鏡（TEM）によって評価した。化学組成は，XPS，FT-IR，ICP-MS Spectrometry で分析した。

ナノ粒子の精度，すなわち粒子径分布は，多分散性指数（PDI）を用いて定量化した（ISO13321, 1996）。シングルフローリアクターを用いて狭いサイズの金および銀のナノ粒子を再現する試みは，主にリアクターのファウリングが原因で失敗に終わった。ファウリングを克服するための試みにより，リアクターの表面に核が堆積し，その後成長することが原因であることがわかった。これは，反応流体が完全に混合される前に高い反応速度で安定した核が形成されたためと考えられた。

この問題を解決するために提案された技術の 1 つが，二相或いは二相流リアクターの設計であった。この反応器では，反応器の表面（パーフルオロアルコキシあるいは PFA）をどれだけ濡らすことができるかを基準に連続流体を選択した。不連続相は，完全に混合された反応物を連続相に分散した液滴として含んでいる。AuNP の合成では，連続相としてシリコーンオイルを選択し，塩化金（HAuCl4）とクエン酸三ナトリウム（$Na_3C_6H_5O_7$）を 2 つの水性反応物として使用した。この方法は，ファウリングの問題を克服しただけでなく，図 5 に示すように，金やその他の金属のナノ粒子をより大量に生産するためのスケールアップの可能性も秘めている（Dong et al., 2021）。

3　おわりに

私たちが進めた研究の主なテーマは，先端材料・鉱物，マイクロエレクトロニクス，バイオメディカル，ヘルスケア，センサー，などが関連する応用分野において，高性能化のためのナノ構造の微粒子システムの開発である。これは，添加物の有無にかかわらず，粒子間のナノ・原子スケールの力を操作することで達成される。

4　謝辞

米国科学財団微粒子・界面活性剤システム研究センター（CPaSS: Center of Particulate and Surfactant Science）および業界関係者の財政的支援に謝意を

表します。本資料に記載されている意見，発見，結論または推奨事項は，著者の見解であり，米国科学財団または CPaSS 業界メンバーの見解を必ずしも反映したものではない。

References

Bai W., Krishna V., Wang J., Moudgil B., Koopman B., Enhancement of nano titanium dioxide photocatalysis in transparent coatings by polyhydroxy fullerene, Applied Catalysis B: Environmental, 125 (2012) 128–135. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.026

Basim G.B., Vakarelski I.U., Moudgil B.M., Role of interaction forces in controlling the stability and polishing performance of CMP slurries, Journal of Colloid and Interface Science, 263 (2003) 506–515. https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00201-7

Bockris J.O'M., Reddy A.K.N., Gamboa-Aldeco M.E., Modern Electrochemistry 2A-Fundamentals of Electrodics, Springer New York LLC, 2000, ISBN: 9780306461675. https://doi.org/10.1007/b113922

Carr J., Zhang L., Davis M., Ravishankar S.A., Flieg G., Scale controlling chemical additives for phosphoric acid production plants, Procedia Engineering, 83 (2014) 233–242. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.043

Dong J., Carpinone P.L., Pyrgiotakis G., Demokritou P., Moudgil B.M., Synthesis of precision gold nanoparticles using Turkevich method, KONA Powder and Particle Journal, 37 (2020) 224–232. https://doi.org/10.14356/kona.2020011

Dong J., Lau J., Svoronos S.A., Moudgil B.M., Continuous synthesis of precision gold nanoparticles using a flow reactor, KONA Powder and Particle Journal, advpub (2021) 2022011. https://doi.org/10.14356/kona.2022011

Fuchs-Godec R., Effects of surfactants and their mixtures on inhibition of the corrosion process of ferritic stainless steel, Electrochimica Acta, 54 (2009) 2171–2179. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.014

Gao J., Krishna V., Bai W., Koopman B.L., Moudgil B.M., Indeglia P.A., Folta K.M., Georgieva A.T., Functionalized fullerenes as a biomass stimulant and a life extension agent, United States Patent, (2016) US9399756B2. https://patents.google.com/patent/US9399756B2/en

Gao J., Wang Y., Folta K.M., Krishna V., Bai W., Indeglia P., Georgieva A., Nakamura H., Koopman B., Moudgil B., Polyhydroxy fullerenes (fullerols or fullerenols): Beneficial effects on growth and lifespan in diverse biological models, PLoS ONE, 6 (2011) 19976–19985. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0019976

Krishna V., Bai W., Han Z., Yano A., Thakur A., Georgieva A., Tolley K., Navarro J., Koopman B., Moudgil B., Contaminant-activated visible light photocatalysis, Scientific Reports, 8 (2018) 1894. https://doi.org/10.1038/s41598-018-19972-0

Krishna V., Moudgil B., Koopman B., Systems and methods based on radiation induced heating or ignition of functionalized fullerenes, United States Patent, (2016a) US9475028B2 https://patents.google.com/patent/US9475028B2/en

Krishna V., Moudgil B.M., Koopman B.L., Functionalized fullerenes as antifungal agents, United States Patent, (2016b) US9314027B2. https://patents.google.com/patent/US9314027B2/en

Krishna V., Noguchi N., Koopman B., Moudgil B., Enhancement of titanium dioxide photocatalysis by water-soluble fullerenes, Journal of Colloid and Interface Science, 304 (2006) 166–171. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.08.041

Krishna V., Stevens N., Koopman B., Moudgil B., Optical heating and rapid transformation of functionalized fullerenes, Nature Nanotechnology, 5 (2010) 330–334. https://doi.org/10.1038/nnano.2010.35

Krishna V., Yanes D., Imaram W., Angerhofer A., Koopman B., Moudgil B., Mechanism of enhanced photocatalysis with polyhydroxy fullerenes, Applied Catalysis B: Environmental, 79 (2008) 376–381. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.10.020

Krishna V., Zawoy K., Moudgil B.M., Koopman B.L., Stevens N.I., Powers K.W., Devices for thermally induced transformations controlled by irradiation of functionalized fullerenes, United States Patent, (2015) US9011309B2. https://patents.google.com/patent/US9011309B2/en

Nandakumar V., Physicochemical aspects of bacterial adhesion on surfaces and strategies to remove adhered bacteria from surfaces (Doctoral Dissertation), University of Florida, Gainesville, FL, 2018. https://ufdc.ufl.edu/UFE0052040/00001

Nandakumar V., Han Z., Fritz Z., Krishna V., Koopman B., Moudgil B., Visible light photocatalytic bacterial inactivation on titanium dioxide coatings, KONA Powder and Particle Journal, 34 (2017) 234–240. https://doi.org/10.14356/kona.2017011

Narayanan A., Sharma P., Moudgil B.M., Applications of engineered particulate systems in agriculture and food industry, KONA Powder and Particle Journal, 30 (2012) 221–235. https://doi.org/10.14356/kona.2013021

Rabinovich Y.I., Adler J.J., Esayanur M.S., Ata A., Singh R.K., Moudgil B.M., Capillary forces between surfaces with nanoscale roughness, Advances in Colloid and Interface Science, 96 (2002) 213–230. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00082-3

Rabinovich Y.I., Vakarelski I.U., Brown S.C., Singh P.K., Moudgil B.M., Mechanical and thermodynamic properties of surfactant aggregates at the solid–liquid interface, Journal of Colloid and Interface Science, 270 (2004) 29–36. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.09.005

Sharma P., Bengtsson N.E., Walter G.A., Sohn H.B., Zhou G., Iwakuma N., Zeng H., Grobmyer S.R., Scott E.W., Moudgil B.M., Gadolinium-doped silica nanoparticles

encapsulating indocyanine green for near infrared and magnetic resonance imaging, Small, 8 (2012) 2856–2868. https://doi.org/10.1002/smll.201200258

Sharma P., Brodersen C., Rogers M., Etxeberria E., Optical and physical deterrent for preventing ACP vector attack on citrus, Citrus Research and Development Foundation (CRDF), CATP13 Proposal #860, 2015. https://citrusrdf.org/fmuploads/860_final_report-2011-v1a-web-ar.pdf

Sharma P., Brown S.C., Singh A., Iwakuma N., Pyrgiotakis G., Krishna V., Knapik J.A., Barr K., Moudgil B.M., Grobmyer S.R., Near-infrared absorbing and luminescent gold speckled silica nanoparticles for photothermal therapy, Journal of Materials Chemistry, 20 (2010) 5182–5185. https://doi.org/10.1039/c0jm00354a

Sharma P., Moudgil B.M., Walter G.A., Grobmyer S.R., Santra S., Jiang H., Brown S.C., Scott E.W., Zhang Q., Bengtsson N., Multimodal nanoparticles for non-invasive bio-imaging, United States Patent, (2013) US8361437B2. https://patents.google.com/patent/US8361437B2/en

Sharma P., Narayanan A., Hassan E., Moudgil B.M., Engineered particulate systems for controlled release of pesticides and repellants, United States Patents, (2018) US9936692B2. https://patents.google.com/patent/US9936692B2/en

Singh A., Krishna V., Angerhofer A., Do B., MacDonald G., Moudgil B., Copper coated silica nanoparticles for odor removal, Langmuir, 26 (2010) 15837–15844. https://doi.org/10.1021/la100793u

Tanquero J.G., Abdel-Aal E.-S.A., Farinato R.S., El-Shall H., Moudgil B.M., Inhibition of calcium sulphate hemihydrate crystallization under simulated conditions of phosphoric acid evaporation, The Canadian Journal of Chemical Engineering, (2021). https://doi.org/10.1002/cjce.24210

Zhang L., Carr J., Chen H.-L.T., Primary amine-containing polymers useful as scale inhibitors, United States Patent, (2018) US9902617B2. https://patents.google.com/patent/US9902617B2/en

Zhu Y., Free M.L., Woollam R., Durnie W., A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling, Progress in Materials Science, 90 (2017) 159–223. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.006

Zhu Y., Free M.L., Yi G., The effects of surfactant concentration, adsorption, aggregation, and solution conditions on steel corrosion inhibition and associated modeling in aqueous media, Corrosion Science, 102 (2016) 233–250. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.012

著者紹介

ブリジ M. モーギル　Brij M. MOUDGIL

〔経歴〕1972 年米国コロンビア大学鉱物工学修士。1981 年同大工学博士取得。1981–1985 フロリダ大学材料科学・工学部　助教授，1985 年同　教授，2004 年より同　特別栄誉教授，1994 年より同大粒子工学研究センター，2008 年より同大粒子・界面活性剤システムセンター長。
〔専門〕粒子科学，界面工学。
近年は，界面活性剤およびポリマーの吸着，微粒子の分散と凝集，表面からの微小微生物の除去，機能化されたナノ粒子の合成，抗スケーリングおよび界面活性剤を使った腐食抑制剤，有害微生物の光触媒分解，ナノ毒性の研究に取り組んでいる。
〔連絡先〕bmoudgil@perc.ufl.edu

翻訳者紹介

藤　正督　Masayoshi FUJI

〔経歴〕1991 年東京都立大学大学院工学研究科修士課程修了，同年東京都立大学工学部工業化学科助手，2002 年名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター助教授，2007 年より名古屋工業大学工学研究科教授。
〔専門〕粉体工学，界面化学，材料科学。
近年ではナノサイズ中空粒子および無焼成セラミックスを精力的に研究し，基礎研究のみならずプロジェクトの支援を受け多くの製品化を果たしている。また，2016 年には合同会社 F-Plan を設立し，研究成果の産業普及にも注力している。
〔連絡先〕fuji@nitech.ac.jp

講演３

粉体プロセス技術の高度化による資源循環

Resources Circulation Through Advanced Powder Processing

所　千晴

早稲田大学理工学術院 教授
東京大学大学院工学系研究科 教授

Chiharu TOKORO

Professor, Faculty of Science and Engineering, Waseda University, JAPAN
Professor, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, JAPAN

抄　録

SDGs そしてカーボンニュートラル時代を迎え，サーキュラー・エコノミーをはじめとする資源循環型社会構築に対する社会の関心はますます高まっている。資源循環のための粉体プロセス技術には，物理的，物理化学的，化学的な種々の分離技術が存在するが，いずれも省エネルギーかつ省資源という大きな制約を満たすことが大前提であり，カーボンニュートラルなどの環境負荷低減と資源循環との両立のために，サーキュラー・エコノミーのような多重資源循環ループを支える多様な分離技術開発が必要とされている。本稿ではそのような取り組み例として，カーボンニュートラル促進による需要の指数関数的な増加が見込まれるリチウムイオン電池に対し，サーキュラー・エコノミーの概念図にある一番外側のリサイクル技術開発と，その内側の正極活物質粒子ダイレクトリサイクル技術開発の例を紹介した。

ABSTRACT

Society’s interest in building a resource-recycling society, including circular economy, is increasing nowadays in SDGs and carbon net zero era. Although there are various physical, physicochemical, and chemical separation in the powder process technology for resource recycling, all of them must meet the major constraints of energy and resource conservation. To balance the reduction of environmental load such as carbon neutrality with resource recycling, it is necessary to develop various separation technologies that support multiple resource recycling loops in the concept of circular economy. As an example of such an approach, this paper introduces the development of recycling technology for lithium-ion batteries, for which demand is expected to increase exponentially because of carbon neutrality promotion. We introduce examples of the development of recycling technology for the two deferent recycling loops; one is separation technology for outermost loop of the circular economy concept, and another is the direct-recycling technology of cathode active material particles in the inner layer of the circular economy concept.

Copyright © 2022 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (https://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

1　はじめに

SDGs やカーボンニュートラルをはじめ，環境対応に対する社会からの要請が高まっている。図 1 のように，UNEP-IRP は 2011 年に，人類の Well-being とそれに正の相関を有する GDP の右肩上がりの成長を持続的に達成しながら，温室効果ガスなどの環境負荷は減少させ，資源消費は可能な限り増加させない「デカップリング」の重要性を提案している（Fischer-Kowalski M. et al., 2011）。近年，新しい資本主義といった言葉も聞かれるようになり，モノからコトへ，有形資産から無形資産へ，といった価値変容のもとで新しい経済効果を生み出す考え方が盛んに議論されているが，種々の社会要請の中でも資源や環境の制約がそれらの考え方へ及ぼす影響は大きいと考えられる。

K. Raworth は「ドーナツ経済」の著書の中で以下のように述べている。「経済成長せずに，国民の窮乏に終止符を打った国はこれまでに一国もない。経済成長によって，自然環境の悪化に終止符を打った国もこれまでに一国もない」。このことは，これまで経済成長と環境負荷が強い正の相関を有していたことを示している。したがって，それらのデカップリングは相当に容易ではない。K. Raworth が提唱する「ドーナツ経済」とは，図 2 に示すように，社会のインフラが内側の領域に存在する場合には不足しているので，それを成長させてドーナツの可食部を目指し，逆にプラネタリーバウンダリーを超えて外側へ超過している領域に存在する場合には，それをドーナツの可食部にまで戻すことを目指すというものである。

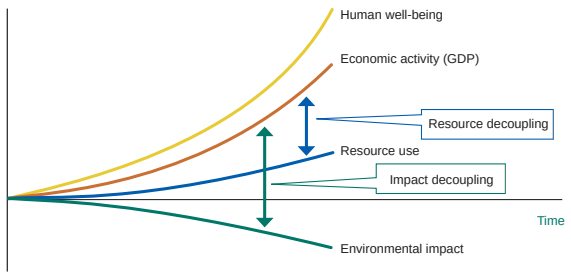


図 1　経済活動と環境影響・資源消費のデカップリング

Fig. 1　Decoupling of economic activity from environmental impact and resource consumption. (Fischer-Kowalski M. et al., 2011)

このように，容易ではない経済成長と環境負荷と資源消費のデカップリングであるが，とりわけ環境負荷低減と資源消費低減の両立は，非常に困難である。UNEP-IRP は 2016 年にエネルギー供給側（Hertwich E.G. et al., 2016），2017 年にエネルギー需要側（Suh S. et al., 2017）から，カーボンニュートラル促進と資源消費との関係を整理した報告書を出版している。それらの報告書では，カーボンニュートラル促進のための，太陽光発電，風力発電といった創エネルギー導入や，LED，電気自動車といった省エネルギー型製品の導入によって，温室効果ガス低減と，大気や水質浄化といった項目は相補的に改善するものの，資源消費は逆に現状以上に指数関数的に増加する可能性を示唆している。また，図 3 に示すように，IEA は再生可能エネルギーや電気自動車の導入に伴う所要鉱物資源量について，カーボンニュートラルに対する 2 つの導入シナリオ（図中の STESP と SDS）に基づいて試算しているが，いずれも指数関数的な所要鉱物資源量の増加を推測している。中でも電力ネットワーク強化や電気自動車導入による影響は大きく，リチウムイオン電池への影響の大きい鉱物種では，2020 年と 2040 年の鉱物所要量を比較すると，リチウムで 13～42 倍，コバルトやニッケルで 6～20 倍，ベースメタルである銅においても 1.7～2.7 倍，と推察されている。

以上の状況から，カーボンニュートラル導入に伴う資源循環をどのように両立させるかという点は，喫緊の人類の大命題となりつつある。それに対する

図 2　ドーナツ経済の概念（Raworth K., 2021）

Fig. 2　Concept of droughts economics.

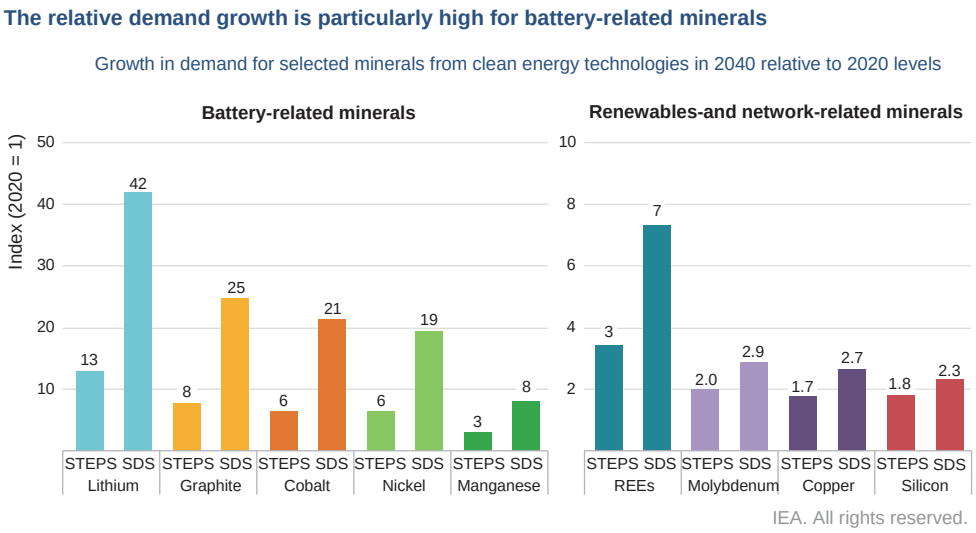


図 3　カーボンニュートラル導入に伴う所要鉱物量（IEA, 2021）

Fig. 3　Growth in demand for selected minerals from clean energy technologies.

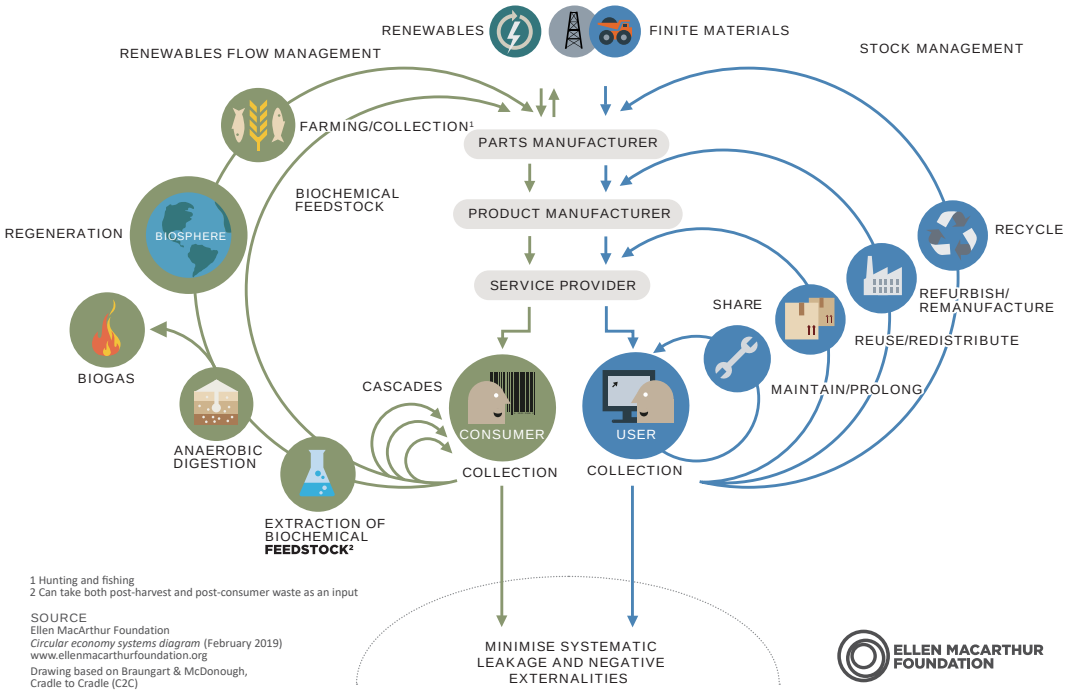


図 4　サーキュラー・エコノミーの概念（Ellen MacArthur Foundation, 2013）

Fig. 4　Concept of circular economy.

EU の提案は，図 4 に示すサーキュラー･エコノミーの概念であるが，この図を達成するには種々の課題を解決しなければならない。まず，中心の従来型のリニアエコノミーの資源量を低減させることがデカップリングの目的であるので，大量に製造・使用してそれを大量に循環させることはその目的に反するため，少量の資源でこの多重ループをどのように循環制御するのかという，非常に難しい課題を解決しなければならない。GX（グリーントランスフォーメーション）や DX（デジタルトランスフォーメーション）といった技術革新に期待されているが，内側のループを充実させるためのインセンティブとなる大きな価値変容をもたらす技術が必要になると考えられる。また，左側のループの外側には再生可能

エネルギーの生物圏での循環が記載されているが，その時間スケールは何億年にも及ぶと考えられ，右側の枯渇性資源の循環や左側の再生可能エネルギーの内側の資源循環の時間スケールとは全く見合わない。したがって，これら人間活動の時間スケール内での循環は，再生可能エネルギーの範囲内で実施することが不可欠であり，回収，運搬，分離，といったあらゆる循環経済活動には省エネルギーへの大きな制約がある。

このように状況を整理すると，資源循環には省エネルギー，省資源という大きな制約があり，本誌の主題である粉体プロセス技術としては，その範囲内で革新的技術を研究開発する必要がある。まず，現状でも一定の技術が研究開発されている中央のリニアエコノミーを支える各種粉体プロセス技術と，一番外側のリサイクルを支える分離を中心とする粉体プロセス技術については，今まで以上の省エネルギー化が求められる。反応や分離へのエネルギー分配率を可能な限り高め，余計な熱や騒音，あるいは不要成分へのエネルギー分配を抑えた選択性の高い粉体プロセス技術が必要となる。一方，サーキュラー・エコノミーの内側のループになればなるほど，取り扱う対象は粉体から部品，製品へと大きくなり，それらを微細化せずとも反応や分離の目的を達成できるような，選択性，局所性の高い技術開発が必要となる。このような技術は未確立と言えるので，これから発展の余地が大きいと考えている。また，内側のループになればなるほど，製造技術と処理技術との垣根が低くなってくるため，それらを融合させて，より内側の資源循環ループを創成することが，全体として省エネルギー化につながる可能性が高い。このような発想がまさに新規バリューチェーン構築，あるいは新規サプライチェーン構築ということであろうと考えられる。

資源循環のための分離という観点から，求められる技術を改めて整理すると図 5 のようになる。この図は図 4 に示したサーキュラー・エコノミーの多重資源循環ループに対して，分離技術がボトルネックとならないように，様々な選択性と分離精度を達成する技術が必要となることを示したものである。右側のループになるほど大量処理型で均一性の高い分離を省エネルギーに達成することが求められ，左側のループになるほど，局所的に界面のみに

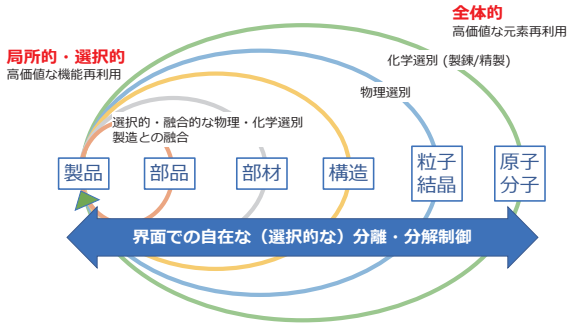


図 5　多様な資源循環に求められる分離技術（Tokoro C., 2022a）

Fig. 5　Separation technology required for diverse resource recycling.

分離力を集中させ，元素以外の物性や大きさなどの機能を残して分離することが求められる。左側のループになればなるほど製造との区別がなくなり，製造プロセスと融合することや，初めから易分解を想定した分解スイッチを仕込んでおくなど，単位操作の開発のみではない融合的な技術開発が必要となる。例えば文部科学省では，2021 年度の戦略目標及び研究開発目標に「資源循環の実現に向けた結合・分解の精密制御」を選定し，JST では CREST やさきがけなどの事業が開始されている。

分離のための外部刺激には，破砕・粉砕や人手といった機械的なものから，電気的，光学的，化学的，生物的なものがあり，対象に応じてそれらのエネルギー，速度，波長，パワーを精緻に制御するとともに，今後は製造時に，分離時に利用する外力をある程度決めておき，その分離プロセスをあらかじめ想定した易分離設計をすることが好ましく，また社会がそれを強く求めるインセンティブ作りが必要である。

以下では，カーボンニュートラル促進に向けて需要の急激な拡大が予想され，環境負荷や資源消費への影響が大きいと考えられるリチウムイオン電池について，資源循環達成のために進められている種々の分離技術開発の例を紹介する。

2　リチウムイオン電池の分離技術

2.1　リチウムイオン電池リサイクル技術の概要

リチウムイオン電池には，巻回型や積層型など数種が存在するが，いずれにしても正極材と負極材がセパレータを介してセットされ，それが液体の有機

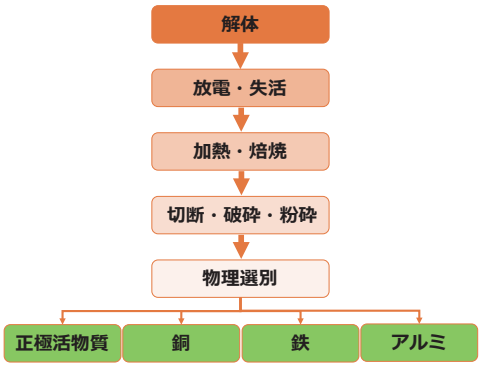


図 6　リチウムイオン電池のリサイクル前処理プロセスの例（Tokoro C., 2022b）

Fig. 6　Example of separation process for recycling lithium-ion batteries.

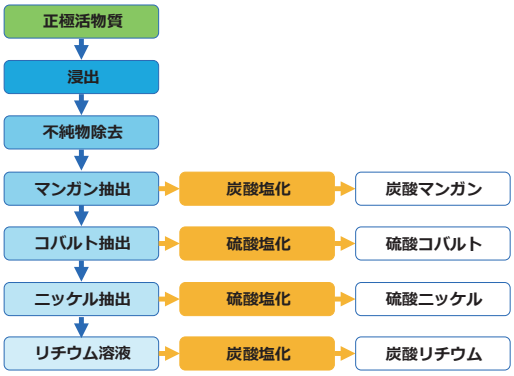


図 7　JX 金属株式会社のリチウムイオン電池リサイクルプロセス（Tokoro C., 2022b）

Fig. 7　Lithium-ion battery recycling process at JX Nippon Mining & Metals Corporation.

電解質に浸された構造となっている。正極材はアルミニウム箔にコバルト，ニッケル，マンガンなどから成る正極活物質がカーボンと混合され，PVdF などの接着剤で塗布されている。負極材は銅箔にカーボンが塗布されており，セパレータは樹脂である。リサイクルの際にはまず，図 6 に示すように電池筐体の鉄やアルミニウムと，銅箔，アルミニウム箔，そしてブラックマスと呼ばれる正極活物質を分離濃縮する。

回収されたブラックマスからは，図 7 に示すように，さらに酸浸出や溶媒抽出，分別沈殿を経て，コバルト，ニッケル，リチウムなどを分離回収する。

国内外では，これらの全体的な分離プロセスの所要エネルギーを可能な限り削減し，分離精度を向上させる技術開発が継続されている。例えば，加熱・焙焼プロセスには，有機電解質を燃焼させて分離プロセス内での爆発の危険性を下げ，セパレータを燃焼させて金属分を濃縮させ，ブラックマスとそれ以外の金属粒子や箔との物理選別性を向上させ，ブラックマス内の不純物を可能な限り低減させ，かつコバルトやニッケルを酸溶出しやすくするという，複数の目的を同時実現させる最適プロセスが選定される。300°C ぐらいの低温で加熱した場合には，集電箔が箔のまま残存し，粒子であるブラックマスとの分級などの分離特性が向上するが，未燃カーボンが残存し，別途分離のプロセスが必要となるほか，有機電解質が残存すると後段の破砕・粉砕プロセスでの安全性への懸念が残る。また，ブラックマス中のコバルトやニッケルの酸浸出に添加剤が必要となったり，時間が必要となったりするという懸念も生じる。800°C ぐらいの高温で加熱した場合は，上述の裏返しとなるが，すべての成分が微粉化して，物理選別性が低減するほか，昨今，回収への要請が日々増しているリチウムが一部気化してロスする可能性がある。さらに混在するフッ素がコバルトやニッケルと反応して難溶性の塩を形成する可能性もある。これらを回避するために，昇温時間を制御したり，加熱雰囲気ガスを工夫したりする検討が行われている。筆者らは緩昇温プロセスを検討したところ，コバルトやニッケルの確実な分解と粒成長によって，後段の分級や磁選の分離精度が向上することを確認している（Horiuchi K. et al., 2017; Matsuoka M. et al., 2016）。

また，一部の企業では，加熱や焙焼ではなく，還元炉を導入して，銅，コバルト，ニッケルといった有価な金属だけを確実に分離する専用炉を開発している。この方法では，上述の金属を精度良く確実に分離できる一方，リチウムをはじめとするその他成分はスラグとなり回収できない。したがって，例えばリチウムを回収するために，別途プロセスが検討されている。

以上のプロセスは，サーキュラー・エコノミーの概念図でいうところの一番外側のリサイクルループであり，資源セキュリティの観点からも，必ず国内に確立されるべきプロセスである。しかし現状ではそれほど経済性が高いプロセスではないことから，技術と仕組みの双方で安定した経済性を担保できるように，知恵を出さなければならない状況にある。

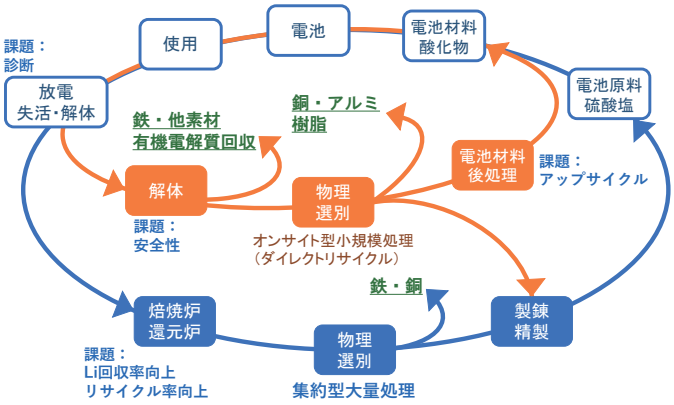


図 8　リチウムイオン電池正極材の資源循環の方向性（Tokoro C., 2022b）
Fig. 8　Direction of resource recycling of cathode materials for lithium-ion batteries.

講演3

2.2　ダイレクトリサイクルへの試み

サーキュラー・エコノミーの観点からすれば，一番外側のリサイクルループの確立の次には，さらに内側の資源循環ループ創成を目指すことになる。そのような取り組みはダイレクトリサイクルとして検討されている（図 8）。

ダイレクトリサイクルとは，ここではブラックマスをそのまま電池の正極活物質粒子へと再合成することを示している。したがって，可能な限り化学的に変質させずにブラックマスを分離濃縮することが求められ，加熱や燃焼，還元などはせずに，水など化学的に変質させない最小限の媒体のみを用いて分離濃縮することになる。このとき課題となるのは，爆発性を有する有機電解質の取り扱いである。このプロセスでは，完全無人化など，安全に対する最大限の配慮が必要となり，少しでも安全上の懸念のある破損電池などは取り扱うことは困難である。また，回収されたブラックマスは，分離や使用の過程でそれなりに劣化していると予想されるので，それを電池として回復させるヒーリングプロセスが必要となる。海外では数社がこのようなコンセプトのもとに，湿式処理のみでの分離回収プロセスを提案しているほか，ヒーリングプロセスとの組み合わせも提唱している。国内では，グリーンイノベーション基金事業「次世代蓄電池・次世代モーターの開発」の中で，検討が始まっている。その中では，ダイレクトリサイクルのための前処理技術として，電気パルス法を用いた正極材分離が期待されているので，以下で簡単に紹介する。

電気パルスとは，数十～百 kV 程度の高電圧を，数ナノ秒あるいは数マイクロ秒のパルス状で印加するものであり，それに伴う様々な現象を分離に活用することが可能である。例えば，金属細線や金属箔に電気パルスを印加すると，過大電流が発生して金属がプラズマ化するので，樹脂などと混在している金属だけを選択的に溶解して分離することも可能となる。また，その際に衝撃波と強い発光を伴った爆発的な現象も引き起こすため，その衝撃波を利用して分離を達成することも可能となる。印加エネルギーを制御すれば，金属がプラズマ化するほどではないものの，大電流によるジュール熱でその周辺が選択的に加熱されるため，接着などの力を弱め，接着界面での分離をもたらすことも可能である。一方，絶縁体に電気パルスを印加すると，絶縁破壊を起こしてその放電経路がプラズマ化するため，やはりその経路での分離を達成することが可能であるほか，その際に生じる衝撃波を用いた分離も可能となる。

図 9 は，リチウムイオン電池内の正極材シートから，電気パルス印加によってアルミニウム集電箔と正極活物質粒子を剥離した際の様子である（Tokoro C. et al., 2021; Teruya K. et al., 2022）。この例では，電気パルスによる印加エネルギーを調節し，アルミニウムに大電流が流れた際のジュール熱による発熱を，アルミニウムが溶解するほどではないがアルミニウム箔と正極活物質粒子の接着剤が失活する程度の範囲にとどめている。その際，大電流によるローレンツ力の発生や，電極接触部の抵抗によるプラズマ化に起因する膨張や衝撃波によって，剥離力がもたらされる。ジュール熱による発熱は，アルミニウム箔と正極活物質の界面のみで発生するた

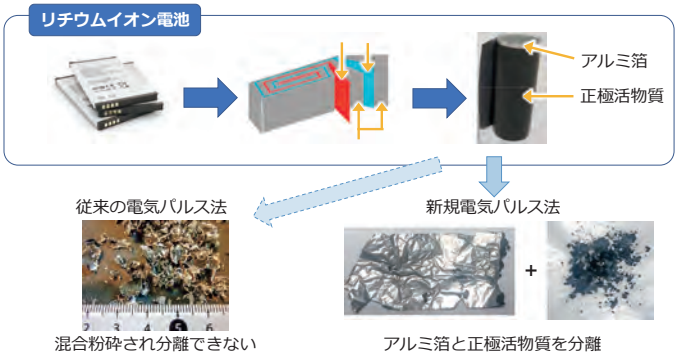


図 9　電気パルスによるリチウムイオン電池正極材内の分離（Tokoro C., 2022c）
Fig. 9　Separation in lithium-ion battery cathode material by electrical pulse.

め，大部分の正極活物質粒子を化学的に変質させずに剥離することが可能である。一般に，箔状の材に塗布された粒子を，箔を微粉化させることなく粒子だけを分離することは困難であるが，電気パルスはむしろ箔であることによって界面に熱発生を集中させることができ，高効率で省エネルギー型の分離を実現することができる（Kikuchi Y. et al., 2021）。

電気パルスで剥離されたブラックマスは，電池としての機能を維持しており，リチウムやカーボンなどの不足分を補えば，電池として再利用できることを確認している。ただし，電池としての安定した機能を維持するためには，回収したブラックマスを安定した正極活物質粒子へ再生するヒーリングプロセスの開発が必須であり，その技術開発はまだ始まったばかりである。このような技術開発は，むしろ正極活物質粒子の製造技術のノウハウが生かされるため，処理技術だけでなく，製造技術との融合による技術開発が期待される。

3　おわりに

資源循環のための粉体プロセス技術には，省エネルギーかつ省資源という大きな制約を満たすことが大前提であることを示し，カーボンニュートラルなどの環境負荷低減と資源循環との両立のためには，多重資源循環ループを支える技術開発が必要であることを述べた。またそのような取り組み例として，昨今カーボンニュートラル促進によって需要の指数関数的な増加が見込まれるリチウムイオン電池に対し，サーキュラー・エコノミーの概念図にある一番外側のリサイクル技術開発と，その内側のダイレクトリサイクル技術開発が進みつつあることを示した。リサイクル技術開発では，他のリサイクル技術と同様に，省エネルギーかつ高精度な分離技術開発が継続して求められる一方，ダイレクトリサイクル技術開発では，製造技術との融合も求められる段階にあることを示した。このように，少しずつではあるが，静脈と呼ばれる処理技術と，動脈と呼ばれる製造技術との距離感が少しずつ縮まっていることは，好ましい方向である。また，リチウムイオン電池に対する製造技術は日進月歩であるが，昨今は新規開発中の電池に対しても，開発中からそのリサイクル性を懸念して相談を受ける機会が増加しており，製造が開発中から循環を意識し始めた結果として喜ばしく感じている。今後はさらに一歩進んで，開発中から易分離設計が進み，易分離な製品が正当に社会から評価されて選ばれる時代となることを強く願っており，また今後もそのための技術開発を継続したいと考えている。

References

Ellen MacArthur Foundation, Towards the circular economy Vol. 1: an economic and business rationale for an accelerated transition, The Ellen MacArthur Foundation, 2013. <https://ellenmacarthurfoundation.org/towards-the-circular-economy-vol-1-an-economic-and-business-rationale-for-an> accessed 07.07.2022.

Fischer-Kowalski M., Swilling M., von Weizsäcker E.U., Ren Y., Moriguchi Y., Crane W., Krausmann F., Eisenmenger N., Giljum S., Hennicke P., Romero Lankao P., Siriban Manalang A., Sewerin S., Decoupling natural resource use and environmental impacts from economic growth, A Report of the Working Group on Decoupling to the International Resource Panel, UNEP (United

Nations Environment Programme), 2011. <https://www.resourcepanel.org/reports/decoupling-natural-resource-use-and-environmental-impacts-economic-growth> accessed 03.07.2022.

Hertwich E.G., Aloisi de Larderel J., Arvesen A., Bayer P., Bergesen J., Bouman E., Gibon T., Heath G., Peña C., Purohit P., Ramirez A., Suh S. (eds.), Green Energy Choices: The benefits, risks and trade-offs of low-carbon technologies for electricity production, A report of the International Resource Panel, UNEP (United Nations Environment Programme), 2016. <https://www.resourcepanel.org/reports/green-energy-choices-benefits-risks-and-trade-offs-low-carbon-technologies-electricity> accessed 03.07.2022.

Horiuchi K., Matsuoka M., Tokoro C., Owada S., Usui S., Investigation of heating conditions for cobalt recycling from spent lithium ion batteries by magnetic separation, KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU, 43 (2017) 213–218. 堀内 健吾，松岡 光昭，所 千晴，大和田 秀二，薄井 正治郎，磁選による使用済みリチウムイオン電池からのコバルト回収に適した加熱条件の検討，化学工学論文集，43 (2017) 213–218. https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.43.213

IEA (International Energy Agency), The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions, World Energy Outlook Special Report, IEA Publications, 2021. <https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions> accessed 03.07.2022.

Kikuchi Y., Suwa I., Heiho A., Dou Y., Lim S., Namihira T., Mochidzuki K., Koita T., Tokoro C., Separation of cathode particles and aluminum current foil in lithium-ion battery by high-voltage pulsed discharge Part II: prospective life cycle assessment based on experimental data, Waste Management, 132 (2021) 86–95. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.07.016

Matsuoka M., Horiuchi K., Tokoro C., Owada S., Usui S., Study on heating and grinding process on classification for cobalt recycling from spent lithium ion battery, Journal of Smart Processing, 5 (2016) 358–363. 松岡 光昭，堀内 健吾，所 千晴，大和田 秀二，薄井 正治郎，使用済みリチウムイオン電池からの分級によるコバルト回収に適した加熱プロセスおよび粉砕プロセスの検討，スマートプロセス学会誌，5 (2016) 358–363. https://doi.org/10.7791/jspmee.5.358

Raworth K. (Au.), Kurowa A. (Tr.), Doughnut Economics, Kawade Shobo Shinsha, 2021, ISBN: 9784309467351. ケイト・ラワース（著），黒輪 篤嗣（訳），ドーナツ経済，河出書房新社，2021，ISBN: 9784309467351.

Suh S., Bergesen J., Gibon T.J., Hertwich E., Taptich M., Green Technology Choices: The Environmental and Resource Implications of Low-Carbon Technologies, A report of the International Resource Panel, UNEP (United Nations Environment Programme), 2017. <https://www.unep.org/resources/report/green-technology-choices-environmental-and-resource-implications-low-carbon> accessed 03.07.2022.

Teruya K., Lim S., Mochidzuki K., Koita T., Mizumoto F., Asao M., Namihira T., Tokoro C., Utilization of underwater electrical pulses in separation process for recycling of positive electrode materials in lithium-ion batteries: role of sample size, International Journal of Plasma Environmental Science and Technology, 16 (2022) e01003 (13 pp). https://doi.org/10.34343/ijpest.2022.16.e01003

Tokoro C., Current status and issues of separation technology for recycling lithium-ion batteries, The Separation Technology, 52(4) (2022b) in press. 所 千晴，リチウムイオン電池リサイクルのための分離技術の現状と課題，分離技術，52(4) (2022b) 掲載予定 . http://www.sspej.gr.jp/publications/back_number.html

Tokoro C., Lim S., Teruya K., Kondo M., Mochidzuki K., Namihira T., Kikuchi Y., Separation of cathode particles and aluminum current foil in Lithium-Ion battery by high-voltage pulsed discharge Part I: experimental investigation, Waste Management, 125 (2021) 58–66. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.01.008

Tokoro C., Metal resources circulation and circular economy, Chemical Engineering of Japan, 86(2) (2022) 61–64. 所 千晴，金属資源循環とサーキュラー・エコノミー，化学工学，86(2) (2022a) 61–64. <https://magazine.scej.org/articles/5624/> accessed 07.07.2022.

所 千晴，LiB からの高効率元素回収のための分離濃縮技術，『車載用 LiB のリユース／リサイクル技術と規制動向』，情報機構，2022c, pp. 112–121, ISBN: 978-4-86502-233-9.

講演3

著者紹介

所　千晴　Chiharu TOKORO

〔**経歴**〕2003 年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了。博士（工学）取得。早稲田大学助手，専任講師，准教授を経て，2015 年から現職の早稲田大学理工学術院教授。また，2021 年よりクロスアポイントメントにて現職の東京大学大学院工学系研究科教授。

〔**専門**〕資源循環工学，粉体工学，化学工学。資源循環や環境浄化のための分離技術高度化。

〔**連絡先**〕tokoro@waseda.jp

講演４

固体電池における粉体材料接合技術

Powder Joining Technologies for Realizing Solid-State Batteries

高田　和典

物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 拠点長

Kazunori TAKADA

Director, Center for Green Research on Energy and Environmental Materials, National Institute for Materials Science, JAPAN

抄　録

固体電解質は不燃性のセラミックであり，リチウムイオン以外に拡散種を持たないことから，固体電解質を採用することにより，リチウムイオン電池に高い信頼性を付与することができるのみならず，電池のエネルギー密度，さらには入出力密度まで高めることができる。このような固体電池を実現するために不可欠な材料は，優れたイオン伝導性を有する固体電解質であり，精力的な探索の結果，様々な物質系で現行リチウムイオン電池に使用されている有機溶媒電解質と同等のイオン伝導度が達成されてきた。しかしながら，このような優れた材料物性も，電池材料間の接合界面における良好なイオン伝導性なくしては，電池性能につながることはない。固体電池の社会実装に向けては，材料間の接合が極めて重要な位置を占めるに至っており，材料研究者とプロセス研究者の融合がそのカギを握っているといっても過言ではない。

ABSTRACT

Solid electrolytes provide not only high reliability but also high energy density and power density to lithium-ion batteries, because they are nonflammable and only lithium ions are mobile species in solid electrolytes. Essential materials to realize solid-state batteries are solid electrolytes with high ionic conductivities. Vigorous studies have increased the ionic conductivities in various solid electrolyte systems to be comparable to that of organic-solvent electrolytes employed in current lithium-ion batteries. However, even such high ionic conductivities do not lead to high performance of solid-state batteries without interface between the battery materials showing fast ionic conduction. Powder joining technologies are very important to form the conductive interfaces, which will be established by collaboration between materials and process researchers.

1　はじめに

1990 年代初頭に誕生したリチウムイオン電池とニッケル水素電池という 2 種類の高性能蓄電池は，携帯電話やノートパソコンの電源として高度情報化社会の実現に寄与してきたのみならず，蓄電池応用分野の新しい可能性を切り開いた。その大きな可能性の一つが，カーボンニュートラル達成をはじめとする低炭素社会の実現に貢献する蓄電池である。

リチウムイオン電池は，小型軽量の電池として市場を拡大し，現在では携帯機器の電源のほとんどにリチウムイオン電池が採用されているといっても過

Copyright © 2022 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (https://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

言ではない。しかしながら，情報化社会構築に貢献したこの高性能蓄電池にも，低炭素社会の実現に貢献するためには，改良の余地が残されている。その余地を埋めるものとして期待されている蓄電池系の一つが固体電池である。

本稿では，まずポストリチウムイオン電池として期待される固体電池の特徴を解説する。次に固体電池の開発状況，さらに今後の進展に向けた課題を取り上げる。通常の電池における電解質は液体であり，電極反応の場である電極／電解質界面は固相と液相の界面である。このような界面は，電極材料粉末を電解質に浸漬すると自動的に形成されるが，電池を固体化すると，電池材料間の界面はすべて固固界面となり，そこには良好なイオン輸送特性を達成するための材料やプロセスが必要となる。本稿の最後では，このような界面を形成する接合技術についても説明する。

2　固体電池の特徴

2.1　信頼性

リチウムイオン電池が，ほかの小型蓄電池と大きく異なる点は，4 V を超える高い起電力を発生することである。リチウムイオン電池は，この高い起電力ゆえに高エネルギー密度の電池系となっているが，水の分解電圧をはるかに超える起電力を発生するこの電池系に水溶液の電解質は使用することができず，支持塩の溶媒には水に代えて有機溶媒が用いられている。この有機溶媒が可燃性物質であり，そのために過去には発火事故が起こったこともある。しかしながら，今日のリチウムイオン電池の安全性は飛躍的に高まっており，民生用小型電池に限ればほとんどこのような事故は起こらないようになってきた。ところが，低炭素社会実現に向けては，電気自動車を実現するための車載用蓄電池，あるいは太陽光発電や風力発電による再生可能エネルギーを貯蔵するための大型の蓄電池が必要となる。このように電池が大型化すると可燃性物質である電解質量も増大するうえ，放熱の悪化により電池温度は上昇しやすくなる。そのために大型電池では，安全性の確保が極めて重要な課題となる。

そのために大型のリチウムイオン電池のエネルギー密度は小型電池に比べて低く抑えられているが，安全性確保の技術向上とともに小型電池にそん色のないものになると思われる。しかしながら，リチウムイオン電池に使用されている有機溶媒電解質は消防法で危険物第四類（引火性液体）に該当する。そのためにエネルギー貯蔵などの用途で大量のリチウムイオン電池を設置しようとした場合には，設置できる数量や設置場所に様々な制約が課される。民生用小型電池では解決にいたったと思われている安全性の課題に再び焦点が当たっているのは，このような大型電池の需要が高まっているからであり，不燃性物質である固体電解質を採用する固体電池への期待が再び高まっているゆえんである。

また，大型の蓄電池には民生用小型蓄電池とは比較にならないほどの長寿命が求められる。電気自動車用の電池では 10 年，電力系統に接続して再生可能エネルギーを蓄える定置型電池ではそれ以上の耐用年数が必要とされる。固体電池では，この要請に応えることのできる長寿命が達成できると考えられている。

蓄電池の寿命を決定する様々な因子の中で，特に大きな影響を及ぼすものとされているものが副反応である。リチウムイオン電池は，正極と負極の間でリチウムイオンをやり取りすることで充放電を行うが，電池内部ではこの本来電池反応以外の反応も進行し，電池の劣化を引き起こす。特にリチウムイオン電池は，高い酸化力を持つ正極と高い還元力を持つ負極を組み合わせることで高いエネルギー密度を達成している電池である。そのために，この両極間に配される電解質は酸化分解や還元分解を受けやすい状況におかれており，実際に電池内部では電池の性能低下につながる電解質の分解反応が進行するが，固体電池ではこのような副反応に基づく劣化が起こりにくいとされている。

電解質中の還元体から電極に電子が引き抜かれて酸化体を生成するのが電気化学的な酸化反応である。逆に，酸化体が電極から電子を受け取って還元体が生成するのが還元反応であるが，いずれの場合も，電子の授受が行われる場所は電極表面であり，電解質の酸化分解や還元分解が起こるためには，反応種が電極表面まで輸送されてこなければならない。一方で，室温付近において固体電解質中で拡散することのできるイオンは 1 価のイオンに限られており，リチウムイオン電池を固体化する際に用いら

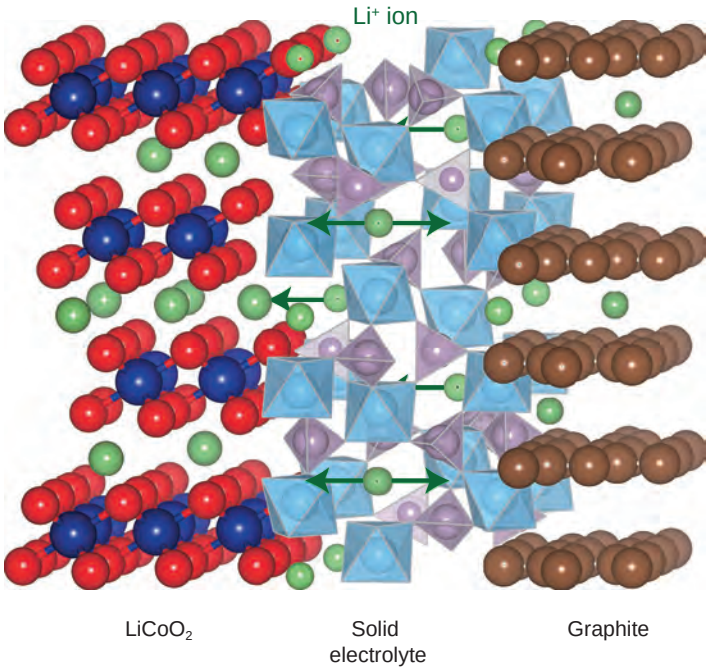


図 1　固体リチウムイオン電池の模式図
Fig. 1　Schematic drawing of solid-state lithium-ion battery.

れる固体電解質では，リチウムイオンのみである。つまり図 1 に模式的に示したように，固体電池内部では電池動作に必要なリチウムイオンの拡散は起こる一方でその他の元素は不動の副格子を形成しており，電気化学的な分解反応を継続させるために必要な電極表面への反応種の供給が起こらない。その結果，固体電池は副反応が生じにくく，長寿命な電池となりうる。例えば，蒸着法により作製された $Li/LiCoO_2$ 薄膜電池は極めて優れた充放電サイクル寿命を示し，30,000 回の充放電サイクルにおける容量低下は 3% に抑えられることが報告されている（Wang B. et al., 1996）。

2.2　高エネルギー密度

電池においてエネルギーを蓄えるのは電極活物質であり，電解質は正負極間のイオン伝導をつかさどるものである。したがって，電池のエネルギー密度を決めるものは電極活物質であるということになるが，固体電解質を採用するとエネルギー密度を向上させることができると言われている。

正負極が決まると，理論的にその電池系が到達することのできるエネルギー密度の限界値，すなわち理論エネルギー密度が決まる。しかしながら，電池は正負極のみならず，電解質やそのほかの様々な部材により構成され，その分だけ電池のエネルギー密度は理論エネルギー密度よりも低いものとなる。例えば，可燃性の電解質を使用するリチウムイオン電池では，数々の安全機構を設けることが不可欠であるが，固体電解質を採用することにより安全性が高まると，この安全機構も簡略化することができ，その分だけエネルギー密度は向上する。

特に，低炭素社会の実現という新しい分野で必要とされる大型電池においては安全機構の点数が増加することが予想される。放熱が悪化する大型電池では，電池温度が上がりやすく，電池が不安全な状態となりやすい。また，電池温度の上昇により劣化を引き起こす副反応の速度も増大するため，熱マネジメントが極めて重要なものとなっており，例えば，電気自動車用電池のパック中に冷却機構が占める体積は決して小さなものではない。耐熱性が高く，副反応が生じにくい固体電解質を用いると，この体積も低減することができることになる。これらのエネルギー密度の向上は，理論エネルギー密度と実際の電池のエネルギー密度の差を埋めることによりもたらされるものであるが，固体電解質を使用すると理論エネルギー密度そのものを高めることも可能であ

ると期待されている。

リチウムイオン電池の起電力は4V程度であるが，$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ などの材料を正極として使用すると5Vにまで高めることができる。しかしながら，このような高電位を示す正極材料は有機溶媒電解質の酸化分解を引き起こす。それに対して酸化分解が進行しにくい固体電解質を採用すると，このような高電位正極を安定に動作させることが可能となり，LiPON（lithium phosphorus oxynitride）と呼ばれる固体電解質を使用した薄膜固体電池中においては10,000回にもわたって安定に充放電が可能であることが確認されている（Li J. et al., 2015）。

2.3　入出力特性

液体中よりイオンが動きにくい固体を使った電池が大きな電流を発生したり，急速充電であったりというのは想像しがたいかもしれない。実際に本稿の後半で述べるように，固体電池で実用的な入出力性能を達成するためには，大きなブレークスルーが必要である。一方で，電池を固体化することで，液体電解質系では生じる抵抗成分が発生しなくなると言われている。

図2はリチウムイオン電池の正極における放電反応を模式的に示したものであり，充電状態の正極を便宜的に CoO_2 で表している。放電反応は，この図のように CoO_2 層間に電極表面近傍のリチウムイオンが挿入される反応であるが，有機溶媒電解質中におけるインターカレーション反応はこのように単純なものではない。有機溶媒電解質中において，リチウムイオンは溶媒分子が配位した溶媒和構造をとっている。放電反応において，リチウムイオンは溶媒和したかさ高い状態では CoO_2 層間に入ることができないために，電極表面で脱溶媒和過程を経ることになる（Yamada Y. et al., 2009）。有機溶媒中での放電反応で必要となる，この脱溶媒和のためのエネルギーが，固体電解質中では不要となる。

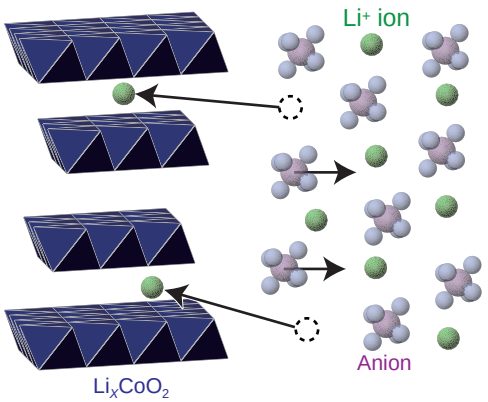


図2　液体電解質系リチウムイオン電池正極における放電反応の模式図

Fig. 2　Schematic drawing of discharge reaction at cathode in lithium-ion battery with liquid electrolyte.

また，リチウムイオンの挿入が起こると，この図に示したように電極表面においては正電荷を持つリチウムイオンと負電荷をもつ陰イオンの電荷バランスが崩れる。そこで電荷的中性を回復するためにイオンの移動が起こるが，有機溶媒電解質においてはリチウムイオンよりも陰イオンの移動度の方が高いために，図のように電極表面の陰イオンが電解質の沖合に移動することで電荷的中性が回復する。このように電極表面におけるリチウムイオンの濃度が低下することで濃度分極が発生し，さらに放電速度を上げると電極表面におけるリチウムイオン濃度は低下し，放電速度は電極表面と電解質沖合におけるイオンの濃度差によって電極表面に供給されるリチウムイオンの流束が反応速度に支配される。液体電解質ではこのような拡散限界電流というものが存在するが，陰イオンの拡散が起こらない固体電解質では生じず，高速充放電が可能となることが確認されている（Kato Y. et al., 2016）。

3　固体電池実現への取り組み

3.1　高イオン伝導性固体電解質

固体電池には，インターカレーション反応における脱溶媒和過程が存在しない，濃度分極が生じにくいという高速充放電に適した特徴があるが，実際に高速充放電が可能となるためには，固体電解質内において高速イオン伝導が実現されている必要があり，全固体のリチウム電池が長らく入出力特性に乏しい電池であった原因は，リチウムイオンを伝導種とする固体電解質でイオン伝導性に優れたものが存在しないことであった。

現行リチウムイオン電池に採用されている有機溶媒電解質のイオン伝導度は 10^{-2} S cm^{-1} 台であるが，このイオン伝導の大半はアニオンによるものであり，このイオン伝導度に対するリチウムイオンの寄

与（リチウムイオン輸率）は 0.5 以下である。すなわち，有機溶媒電解質においてリチウムイオン電池の充放電反応に関与するリチウムイオンの伝導度は 10^{-3} S cm^{-1} 台である。一方の固体電解質におけるリチウムイオン輸率は 1 であり，イオン伝導度がそのままリチウムイオンの伝導度となることから，現行リチウムイオン電池と同等の性能を持つ固体電池を実現しようとした場合に固体電解質に求められるイオン伝導度は 10^{-3} S cm^{-1} ということになる。

図 3 には，リチウムイオンを伝導種とする代表的な固体電解質のイオン伝導度を示しているが，10^{-3} S cm^{-1} 台のイオン伝導度が初めて観測された固体電解質は窒化リチウムであり（Alpen U.v., 1977），その後，硫化物（Mercier R. et al., 1981），酸化物（Aono H. et al., 1990），さらには塩化物（Asano T. et al., 2018）でもこのようなイオン伝導度が達成されている。中でも，硫化物系固体電解質のイオン伝導は 10^{-2} S cm^{-1} 台に達しており（Kamaya N. et al., 2011），この値は有機溶媒電解質のイオン伝導度と同等，さらにリチウムイオン輸率の違いを考慮に入れると，リチウムイオンの輸送特性に関していえば有機溶媒電解質よりも優れたものになっていると結論付けることができる。このようにリチウムイオン電池を全固体化するために必要なイオン伝導度は 40 年以上前に達成されていたが，固体電池においてリチウムイオン電池と同等の性能が達成されるにはさらに 30 年近くの年月が必要であった。

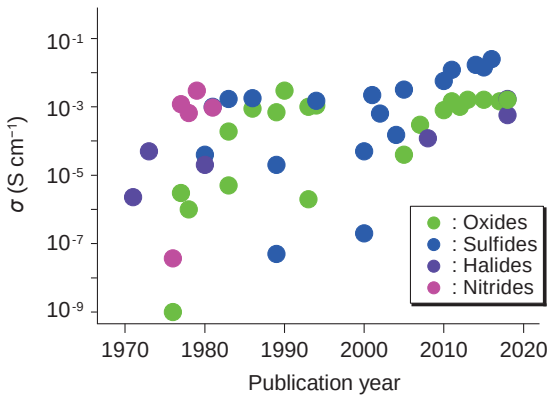


図 3　代表的なリチウムイオン伝導性固体電解質のイオン伝導度

Fig. 3　Ionic conductivity of typical lithium-ion conductive solid electrolytes.

3.2　硫化物型固体電池における粉体材料接合技術

いかにイオン伝導性に優れた固体電解質が開発されたとはいえ，イオン伝導を妨げない界面で材料同士を接続しなければ，高性能な固体電池とすることはできない。ところが，固体電解質などのイオン伝導体におけるイオン伝導特性は，他の物質との接合界面で大きく変化することがある。このような伝導挙動の異常が現れる領域は界面から数ナノメートルと考えられており，そのためにこのような現象はナノイオニクス（Maier J., 1995）と呼ばれている。

硫化物系固体電解質では 10^{-2} S cm^{-1} 台のイオン伝導度が達成されているが，酸化物系材料に比べて硫化物がこのように高いイオン伝導度を示すのには理由があり，その一つは酸化物イオンに比べて硫化物イオンは大きなアニオンであり，リチウムイオンの伝導経路となるアニオン間の間隙が広くなることである。次に，硫化物イオンは酸化物イオンに比べて高い分極率を示すことから，リチウムイオンに対するアニオン格子の束縛力が弱まることである（Zheng N. et al., 2003）。このように，リチウムイオンとアニオン格子の間の相互作用が小さなことが，硫化物系固体電解質が高いイオン伝導度を示す理由の一つであるが，この特徴が硫化物型固体電池における材料接合界面に抵抗層を形成する原因ともなっている。

ナノイオニクス現象の本質は，界面において可動イオン濃度が変化することであるが，硫化物系固体電解質においてリチウムイオンとアニオン格子との相互作用が小さいということは，この濃度変化が起きやすいということを意味する。正極が示す高い電位は，正極と接合する固体電解質中のリチウムイオン濃度を低下させる方向に作用するが，リチウムイオンに対する捕捉力の弱いアニオン格子を持つ硫化物系固体電解質の場合にはその濃度低下は顕著なものとなる。その結果，正極と接触した領域のリチウムイオンは欠乏し，界面を高抵抗化する。固体電池の入出力特性を向上させるためには，このリチウムイオンの欠乏を抑制する必要があり，そのために採用されたのが酸化物系固体電解質薄膜による正極表面の被覆である（Ohta N. et al., 2006）。

正極表面を酸化物系固体電解質の薄膜で被覆すると，薄膜の電子絶縁性のために正極の高電位は硫化物系固体電解質に印加されず，リチウムイオンの欠乏は抑制される。また，酸化物系固体電解質薄膜に

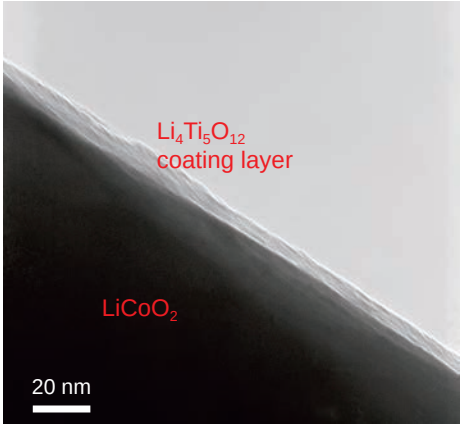


図 4　$LiCoO_2$ 粒子表面に形成された表面被覆層の電子顕微鏡像

Fig. 4　Transmission electron micrograph of surface coating layer formed on $LiCoO_2$ cathode.

対しては正極の高電位が印加されるが，酸化物イオンがリチウムイオンを強く捕捉するためにこの薄膜中におけるリチウムイオン濃度はあまり低下せず，薄膜が高抵抗化することはない。図 4 には，正極表面を被覆する酸化物系固体電解質薄膜の様子を示したが，転動流動層コーティングという方法を採用することで，真空プロセスなどを用いることなく，正極粒子の表面を数ナノメートルの厚みで被覆することが可能となっている。

3.3　酸化物型固体電池における粉体材料接合技術

前節で述べた界面設計と有機溶媒電解質よりも高いリチウムイオン伝導性を示す固体電解質の開発により，硫化物系固体電解質を採用する固体電池の性能は，リチウムイオン電池を凌駕するに至ったと言われており（Kato Y. et al., 2016），現在，車載用途を目指した開発が進められている。一方で，硫化物系固体電解質は大気中の湿気とも反応する安定性に乏しい物質であり，電池製造は湿度などを厳密に管理した環境下で行う必要がある。多様な用途に適合する固体電池とするためには，安定な固体電解質を採用する必要がある。このような固体電池として期待されているものが，化学的な安定性の高い酸化物材料を固体電解質として用いた酸化物型固体電池であるが，これまで報告されてきた電池は薄膜型やチップ型などの超小型のものに限られていた。

酸化物系固体電解質のイオン伝導度の最高値は硫化物系材料に比べると約 1 桁低いとはいえ，10^{-3} S cm^{-1} であり，リチウムイオン電池を固体化するには十分な値となっている。しかしながら，酸化物型固体電池の性能はこのイオン伝導度から期待されるものに遠く及ばない。硫化物系固体電解質と酸化物系固体電解質を使用した際のこのような大きな電池性能の違いは，固体電解質の機械的特性の違いに基づく。

硫化物系固体電解質を採用する固体電池において高い性能が達成されている理由は，固体電解質が 10^{-2} S cm^{-1} を超える高いイオン伝導度を示すことに加え，硫化物系固体電解質が塑性変形を起こしやすい軟らかな物質であることに負うところが大きい。

硫化物系固体電解質の粉末を室温で加圧成型すると，固体電解質粒子は容易に塑性変形を起こし，粒子間に良好な接合界面が形成される。また，電極活物質と固体電解質の界面についても同様であり，加圧成型によって固体電解質粒子が可塑変形を起こすことにより，電極活物質粒子と固体電解質粒子の間には，電気化学反応の場である活物質／電解質界面が形成される。このように硫化物系固体電解質は可塑変形を起こしやすい物質であるために，硫化物系固体電解質を採用すると，室温での加圧成型プロセスのみで固体電池を作製することが可能となる。

それに対して酸化物系固体電解質は硫化物系材料に比べて硬い物質である。特にイオン伝導度が 10^{-3} S cm^{-1} 台に達している NASICON 型（Aono H. et al., 1991），ペロブスカイト型（Inaguma Y. et al., 1993），ガーネット型（Li Y. et al., 2012）の固体電解質，さらに最近になって 10^{-3} S cm^{-1} 台のイオン伝導度が報告された $LiTa_2PO_8$（Kim J. et al., 2018）は，ほとんど可塑性を示さない。そのために，固体電解質粒子間を接合するためには焼結プロセスが採用される。しかしながら，酸化物系固体電解質は焼結体においても極めて高い粒界抵抗が残存し，この粒界抵抗のために，焼結体の抵抗は固体電解質伝導度から見積もられる抵抗に比べて桁違いに高くなることもある（Aono H. et al., 1991; Inaguma Y. et al., 1993）。

もちろんのこと，焼結温度を高めることで粒界抵抗を低減することは可能であり（Inaguma Y. and Nakamura M., 2013），ガーネット型固体電解質においては粒界抵抗（Ohta S. et al., 2011）の全抵抗に対する粒界抵抗の寄与は小さなものであることも報告されているが，いずれの場合も焼結には 1200–

1450°C の高温が必要である。しかしながら，固体電池内において固体電解質は電極活物質と接触した状態にある。このような状態における高温プロセスはしばしば固体電解質と電極活物質の間に元素の相互拡散を引き起こし，両者の接合界面には不純物相が生成する（Kobayashi Y. et al., 1999）。この不純物相が電極反応，リチウムイオンの拡散を阻害するために，酸化物系固体電解質においても 30 年以上前に 10^{-3} S cm^{-1} を超えるイオン伝導度が達成されているにもかかわらず，酸化物型固体電池では固体電解質の材料物性が電池性能につながっていない。この問題の解決のために低温焼結が可能な固体電解質の採用（Okumura T. et al., 2020），反応焼結による焼結温度の低温化（Ohta S. et al., 2020）などの試みが行われているが，いずれの場合も固体電解質のイオン伝導度は 10^{-4} S cm^{-1} 前後にとどまっており（Roger A.R. et al., 1985），実用的な電池性能を達成するには至っていない。

4　おわりに

固体電解質は不燃性のセラミックであり，リチウムイオン以外に拡散種を持たないことから，固体電解質を採用することにより，リチウムイオン電池に高い信頼性を付与することができるのみならず，電池のエネルギー密度，さらには入出力密度まで高めることができると言われている。このような固体電池を実現するために不可欠な材料は，優れたイオン伝導性を有する固体電解質であり，精力的な探索の結果，様々な物質系で現行リチウムイオン電池に使用されている有機溶媒電解質と同等のイオン伝導度が達成され，硫化物系材料におけるリチウムイオンの伝導性は液体系を凌駕するに至っている。しかしながら，このような優れた材料物性も，電池材料間の接合界面における良好なイオン伝導性なくしては，電池性能につながることはなく，特に次世代の固体電池として注目されている酸化物型固体電池においては，材料間の接合技術が確立されていないことが電池実現への大きな障害として立ちふさがっている。固体電池の研究は，これまで材料研究者が中心となって進めてきたが，社会実装に向けては粉体工学をはじめとするプロセスの研究者との融合が極めて重要な段階となっている。

References

Alpen U.v., Rabenau A., Talet H., Ionic conductivity in Li_3N single crystal, Applied Physics Letters, 30 (1977) 621–623. https://doi.org/10.1063/1.89283

Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G., Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate, Journal of the Electrochemical Society, 137 (1990) 1023–1027. https://doi.org/10.1149/1.2086597

Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G., Electrical property and sinterability of $LiTi_2(PO_4)_3$ mixed with lithium salt (Li_3PO_4 or Li_3BO_3), Solid State Ionics, 47 (1991) 257–264. https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90247-9

Asano T., Sakai A., Ouchi S., Sakaida M., Miyazaki A., Hasegawa S., Solid halide electrolytes with high lithium-ion conductivity for application in 4 V class bulk-type all-solid-state batteries, Advanced Materials, 30 (2018) 1803075. https://doi.org/10.1002/adma.201803075

Inaguma Y., Liquan C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H., Wakihara M., High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, Solid State Communications, 86 (1993) 689–693. https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A

Inaguma Y., Nakamura M., A rechargeable lithium–air battery using a lithium-ion conducting lanthanum lithium titanate ceramics as an electrolyte separator, Journal of Power Sources, 228 (2013) 250–255. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.098

Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., Kawamoto K., Mitsui A., A lithium superionic conductor, Nature Materials, 10 (2011) 682–686. https://doi.org/10.1038/nmat3066

Kato Y., Hori S., Saito T., Suzuki K., Hirayama M., Mitsui A., Yonemura M., Iba H., Kanno R., High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, Nature Energy, 1 (2016) 16030. https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.30

Kim J., Kim J., Avdeev M., Yun H., Kim S.-J., $LiTa_2PO_8$: a fast lithium-ion conductor with new framework structure, Journal of Materials Chemistry A, 6 (2018) 22478–22482. https://doi.org/10.1039/C8TA09170F

Kobayashi Y., Takeuchi T., Tabuchi M., Ado K., Kageyama H., Densification of $LiTi_2(PO_4)_3$-based solid electrolytes by spark-plasma-sintering, Journal of Power Sources, 81–82 (1999) 853–858. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00121-4

Li J., Ma C., Chi M., Liang C., Dudney N.J., Solid electrolyte: the key for high-voltage lithium batteries, Advanced Energy Materials, 5 (2015) 1401408. https://doi.org/10.1002/aenm.201401408

Li Y., Han J.-T., Wang C.-A., Xie H., Goodenough J.B., Opti-

mizing Li^+ conductivity in a garnet framework, Journal of Materials Chemistry, 22 (2012) 15357–15361. https://doi.org/10.1039/C2JM31413D

Maier J., Ionic conduction in space charge regions, Progress in Solid State Chemistry, 23 (1995) 171–263. https://doi.org/10.1016/0079-6786(95)00004-E

Mercier R., Malugani J.-P., Fays B., Robert G., Superionic conduction in Li_2S–P_2S_5–LiI-glasses, Solid State Ionics, 5 (1981) 663–666. https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90341-6

Okumura T., Takeuchi T., Kobayashi H., All-solid-state batteries with $LiCoO_2$-type electrodes: realization of an impurity-free interface by utilizing a cosinterable $Li_{3.5}Ge_{0.5}V_{0.5}O_4$ electrolyte, ACS Applied Energy Materials, 4 (2020) 30–34. https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02785

Ohta N., Takada K., Zhang L., Ma R., Osada M., Sasaki T., Enhancement of the high-rate capability of solid-state lithium batteries by nanoscale interfacial modification, Advanced Materials, 18 (2006) 2226–2229. https://doi.org/10.1002/adma.200502604

Ohta S., Kawakami M., Nozaki H., Yada C., Saito T., Iba H., Li^+ conducting garnet-type oxide sintering triggered by an H^+/Li^+ ion-exchange reaction, Journal of Materials Chemistry A., 8 (2020) 8989–8996. https://doi.org/10.1039/D0TA00059K

Ohta S., Kobayashi T., Asaoka T., High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $Li_{7-X}La_3(Zr_{2-X}, Nb_X)O_{12}$ (X=0–2), Journal of Power Sources, 196 (2011) 3342–3345. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.089

Rodger A.R., Kuwano J., West A.R., Li^+ ion conducting γ solid solutions in the systems Li_4XO_4–Li_3YO_4: X=Si, Ge, Ti; Y=P, As, V; Li_4XO_4–$LiZO_2$: Z=Al, Ga, Cr and Li_4GeO_4–Li_2CaGeO_4, Solid State Ionics, 15 (1985) 185–198. https://doi.org/10.1016/0167-2738(85)90002-5

Wang B., Bates J.B., Hart F.X., Sales B.C., Zuhr R.A., Robertson J.D., Characterization of thin-film rechargeable lithium batteries with lithium cobalt oxide cathodes, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996) 3203–3213. https://doi.org/10.1149/1.1837188

Yamada Y., Iriyama Y., Abe T., Ogumi, Z., Kinetics of lithium ion transfer at the interface between graphite and liquid electrolytes: effects of solvent and surface film, Langmuir, 25 (2009) 12766–12770. https://doi.org/10.1021/la901829v

Zheng N., Bu X., Feng, P., Synthetic design of crystalline inorganic chalcogenides exhibiting fast-ion conductivity, Nature, 426 (2003) 428–432. https://doi.org/10.1038/nature02159

講演4

著者紹介

高田　和典　Kazunori TAKADA

〔経歴〕1986 年大阪大学大学院理学研究科博士前期課程修了，松下電器産業入社。1991 年に大阪市立大学より博士（工学）。1999 年に無機材質研究所に入所，2018 年より現職。

〔専門〕固体電池。

〔連絡先〕takada.kazunori@nims.go.jp

講演５

鉄系触媒を用いたメタン直接改質反応による SDGs への取り組み

Efforts for SDGs by Direct Methane Reforming (DMR) Reaction with Iron-Based Catalysts

河瀬　俊介[1]，河合　一誠[2]，松井　敏樹[3]

[1] 戸田工業株式会社 生産技術本部
[2] 同 創造本部
[3] 同 事業支援推進室 副室長

Shunsuke KAWASE[1], Kazushige KAWAI[2], Toshiki MATSUI[3]

[1]Production Technology Division, Toda Kogyo Corp., JAPAN
[2]Research & Development Division, Toda Kogyo Corp., JAPAN
[3]Deputy Department Manager, Business Coordinate Department, Toda Kogyo Corp., JAPAN

抄　録

メタン直接改質（DMR）反応は，メタンを原料として鉄系触媒等の存在下で“ターコイズ水素”およびカーボンナノチューブ（CNT）等の炭素材料を生成させるクリーンな反応であり，カーボンニュートラル社会に貢献可能なプロセスである。本稿では，我々が新規合成した高活性鉄系触媒を用いて各種 DMR 反応条件下で生成させた水素および CNT の特性について紹介する。

ABSTRACT

The Direct Methane Reforming (DMR) reaction is a clean reaction which forms “Turquoise hydrogen” and carbon materials of carbon nanotubes (CNTs) and so on using methane gas with iron-based catalysts etc., and it will be a process that can contribute to a carbon-neutral society. We will introduce the properties of hydrogen and CNTs created by various reaction conditions of DMR with the high-activity iron-based catalysts which are newly synthesized by us.

1　はじめに

2017 年 12 月 26 日に日本の「水素基本戦略」が取りまとめられ，2050 年を視野に入れた水素社会実現に向けて将来目指すべき姿や目標として官民が共有すべき方向性・ビジョンが示された（再生可能エネルギー･水素等関係閣僚会議, 2017）。その中で，水素は炭素分を含まず燃焼時に二酸化炭素（CO_2）を排出しないという環境特性はもちろんのこと，エネルギーキャリアとして再生可能エネルギー等を貯め，運び，利用することができる特性（貯蔵性，可搬性，柔軟性）を有しており，海外の豊富な再生可

Copyright © 2022 The Authors. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (https://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

能エネルギー資源や未利用エネルギー資源，CCS（Carbon dioxide Capture and Storage）適地等を活用することが可能となるため，エネルギー資源の乏しい日本にとって，水素はエネルギー安全保障と温暖化対策の切り札となり得ると述べられている。

その水素社会の実現に向けた基本戦略の一つとして，低コストな水素利用の実現が挙げられており，海外の安価な未利用エネルギーと CCS を組み合わせ，または安価な再生可能エネルギーからの大量水素の調達を基本アプローチとしながら，2030 年頃に年間 30 万 t 程度の水素の調達と 30 円/Nm^3 程度の水素コストの実現を目指し，将来的に 20 円/Nm^3 程度までコスト低減し，環境価値も含めて既存のエネルギーコストと同等のコスト競争力を実現することを目指すとしている。

現在実用化されている水素製造技術は，大きく分けて水電解，副生ガス精製，および水蒸気改質法等の改質精製の 3 つである（環境省，2022）。その改質精製技術の一つにメタン直接改質（DMR: Direct Methane Reforming）法がある。DMR 法は，メタンを原料として Fe，Co，Ni 等の金属触媒粒子を用いて熱分解させ，水素とカーボンナノチューブ（CNT）等の固体炭素を生成するクリーンな反応（(1) 式）である。この DMR 反応は，現在工業的に広く用いられている水蒸気改質法（(2) 式）と比較した場合，メタン 1 分子当たりの水素生成量は 1/2 であるものの，水素生成に伴う直接的な CO_2 の発生がない，すなわち CO_2 フリーな反応となり，得られる水素はターコイズ水素と呼ばれる（Federal Ministry for Economic Affairs and Energy, 2020）。一方，水蒸気改質法で得られた水素は，CCS 技術を用いればブルー水素，そうでなければグレー水素に位置付けられる。

$$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C \text{（カーボンナノチューブ etc.）} \quad (1)$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2 \quad (2)$$

また，DMR 法で得られた CNT をカーボンブラック等の他炭素材料の代替として利用すれば，さらなる CO_2 削減が期待できる。すなわち，DMR 反応技術は，CO_2 フリーのクリーンな水素製造と高機能な CNT 製造の両立を可能とする SDGs およびカーボンニュートラル実現に貢献可能な技術であると言える。本稿では，鉄系触媒による DMR 反応で得られる水素および CNT の特性について紹介する。

2　鉄系触媒による DMR 反応メカニズム

メタン等の炭化水素を熱分解させて水素や CNT を生成させる反応においては，Fe，Co，Ni の主触媒元素と Al，Si，Mg 等の助触媒元素から構成された触媒等が用いられる（Colomer et al., 2001; Li et al., 2001; Shukrullah et al., 2019）。図 1 に主触媒となるヘマタイト（α-Fe_2O_3）粒子と，助触媒となるアルミナ（Al_2O_3）粒子を複合化して用いた場合の DMR 反応メカニズムの概念図を示す。DMR 触媒による水素と CNT の生成メカニズムは次のような反応を考えている（Wirth et al., 2009; 東野ら，2009）。

a）助触媒であるアルミナ粒子表面上の活性点にメタン分子が吸着し，ラジカル分子（CHx・）と水素に分解する（STEP ①）。

b）アルミナ粒子表面で生成したラジカル分子が近傍の主触媒となるヘマタイト粒子に移動し，ヘマタイト粒子はラジカル分子との反応で金属 Fe 粒子に還元される（STEP ②）。

c）次いで，金属 Fe 粒子表面でラジカル分子が反応

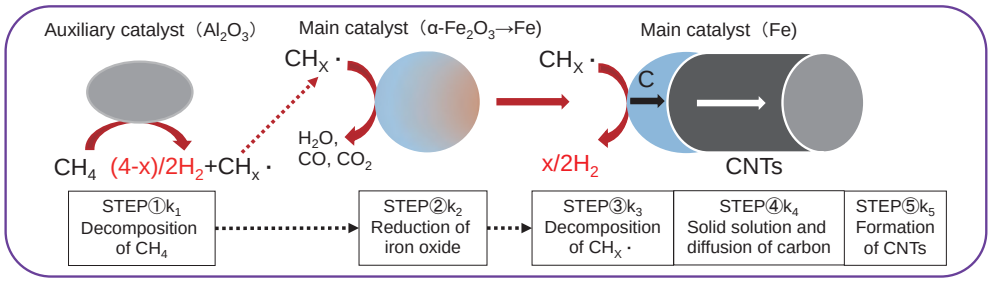


図 1　ヘマタイト / アルミナ複合触媒による DMR 反応メカニズム概念図

Fig. 1　Schematic diagram of DMR reaction mechanism with α-Fe_2O_3/Al_2O_3 composite catalyst.

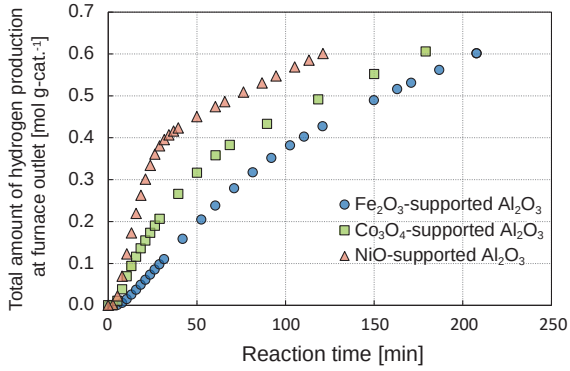


図 2　各種複合触媒による DMR 反応時間と積算水素生成量の関係（反応温度：705°C，原料ガス（13A）流量 / 触媒重量比：0.67 L min^{-1} g-cat.$^{-1}$）

Fig. 2　Relationship between DMR reaction time and total hydrogen production using various composite catalysts (Reaction temperature: 705°C, Ratio of flow rate of raw material gas (13A) to catalyst weight: 0.67 L min^{-1} g-cat.$^{-1}$).

して炭素と水素を生成し（STEP ③），生成した炭素は金属 Fe 粒子中にいったん固溶・拡散していく（STEP ④）。

d）金属 Fe 粒子中に固溶した炭素が過飽和状態になると金属 Fe 粒子表面から CNT として析出成長していく（STEP ⑤）。

尚，上記反応における触媒の失活要因としては，高温反応下のシンタリングと，金属 Fe 表面の炭化物形成が挙げられる。

3　DMR 触媒の組成設計

3.1　主触媒元素のスクリーニング

助触媒となる γ-Al_2O_3（BET 150 m^2 g^{-1}）粒子の表面に，主触媒元素の Fe，Co，Ni の硝酸塩（Al に対して 0.28 倍モル）を含浸させた後，500°C，120 min 焼成して α-Fe_2O_3，Co_3O_4 および NiO を担持させた Al_2O_3 複合粒子を調製し，小型バッチ式回転炉を用いて Fe，Co，Ni 触媒効果の比較を行った。これら 3 種類の複合粒子による DMR 反応時間と積算水素生成量の関係を図 2 に，各種複合粒子を用いて得られた CNT の粉体特性を表 1 に，CNT の TEM 写真を図 3 に示す。

各主触媒元素の反応初期の水素生成速度は Ni > Co > Fe の順となり，金属元素の易還元性との相関が見られた。Ni に関しては反応初期の水素生成量は高いものの，時間経過に伴い顕著に生成量の低下が見られた。また，生成した CNT については，BET 比表面積は Fe が最も大きく，粉体抵抗に関しては Co が最も低い傾向が見られた。Ni の CNT については著しく BET が低く粉体抵抗も劣っていた。

表 1　各種複合触媒を用いて得られた CNT の特性

Table 1　Characteristics of CNTs obtained using various composite catalysts.

Characteristics	Fe_2O_3/Al_2O_3	Co_3O_4/Al_2O_3	NiO/Al_2O_3
BET specific surface area [m^2 g^{-1}]	178	166	110
Powder resistance [Ω cm (at 1 g cm^{-3})]	0.037	0.027	0.075

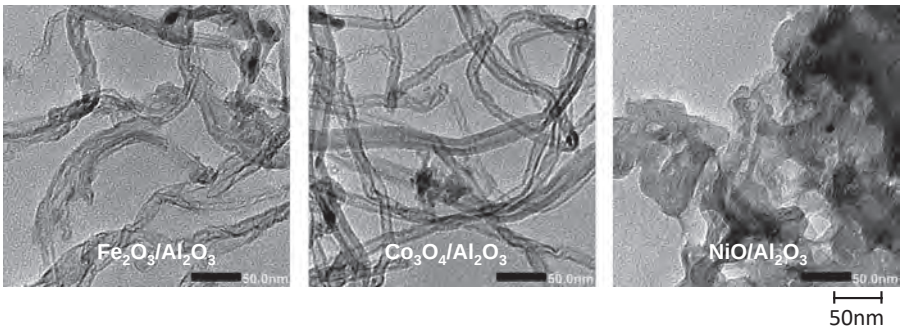


図 3　各種複合触媒を用いて得られた CNT の TEM 写真

Fig. 3　TEM photographs of CNTs obtained using various composite catalysts.

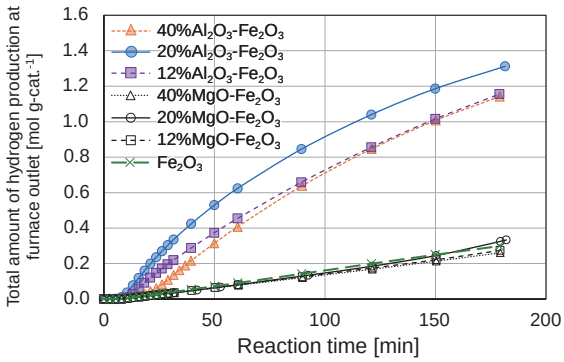


図 4　各種鉄系触媒による DMR 反応時間と積算水素生成量の関係（反応温度：705°C，原料ガス(13A)流量 / 触媒重量比：0.67 L min^{-1} g-cat^{-1}）

Fig. 4　Relationship between DMR reaction time and total hydrogen production using various iron-based catalysts (Reaction temperature: 705°C, Ratio of flow rate of raw material gas (13A) to catalyst weight: 0.67 L min^{-1} g-$cat.^{-1}$).

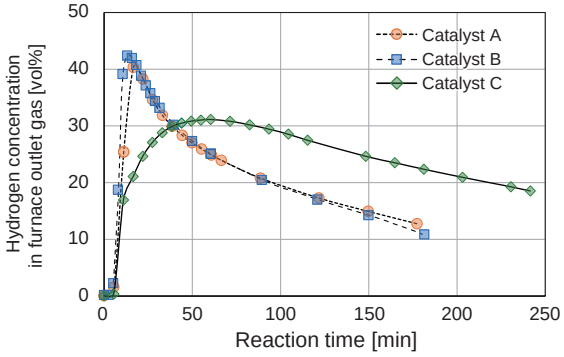


図 5　各種触媒による DMR 反応時間と炉出口ガス中水素濃度の関係（反応温度：705°C，原料ガス(13A)流量 / 触媒重量比：0.67 L min^{-1} g-$cat.^{-1}$）

Fig. 5　Relationship between DMR reaction time and hydrogen concentration in furnace outlet gas using various composite catalysts (Reaction temperature: 705°C, Ratio of flow rate of raw material gas (13A) to catalyst weight: 0.67 L min^{-1} g-$cat.^{-1}$).

3.2　助触媒元素のスクリーニング

主触媒となる α-FeOOH 粒子（BET 87 m^2 g^{-1}）表面に，助触媒として $Al(OH)_3$ または $Mg(OH)_2$ をそれぞれ Fe に対して 12，20，40 mol% を湿式反応で析出沈殿（被覆）させた後，500°C で 120 min 焼成させることにより Al_2O_3，MgO を被覆した α-Fe_2O_3 複合触媒を調製した。これら複合触媒を用いて小型バッチ式回転炉にて DMR 反応を行った際の反応時間と積算水素生成量の関係を図 4 に示す。

α-Fe_2O_3 粒子表面に Al_2O_3 を被覆させることで水素生成量が顕著に上昇することが確認された。被覆量による反応初期の水素生成量は 20 > 12 > 40 mol% の順となり，被覆量 20% において積算水素生成量（反応 180 min 後）が最も高い値を示した。一方，MgO の被覆については，水素濃度を高める効果は見られなかった。

3.3　触媒調製方法による反応特性への影響

DMR 触媒の高活性化を図るべく，主触媒元素 Fe と助触媒 Al との複合化方法について検討を行った。試料としては，物理混合法で調製した Co 含有酸化鉄（α-Fe_2O_3）と Mg-Al 複合水酸化物の混合物（触媒 A），析出沈殿法で調製した Al 被覆酸化鉄（α-Fe_2O_3）（触媒 B）および固溶法（湿式合成法）で調製した Fe-Al 複合水酸化物（触媒 C）を用いた。表 2 にこれら触媒の調製仕様を示す。尚，BET 比表面積は，触媒 A：35 m^2 g^{-1}，触媒 B：83 m^2 g^{-1}，触媒 C：245 m^2 g^{-1} であった。上記触媒を用いて小型バッチ式回転炉で DMR 反応を行った際の反応時間と炉出口ガス中の水素濃度の関係を図 5 に示す。

触媒 A と触媒 B については，反応初期の水素濃度は高いものの，時間経過に伴う著しい濃度低下が見られた。一方，触媒 C については，反応初期の

表 2　各種触媒の調製仕様

Table 2　Specifications of various catalysts.

Sample name	Preparation method	Compositions	Composition molar ratio [-]
Catalyst A	Physical mixing method	Mixture of Co contained Iron oxide and Mg-Al composite hydroxide	Fe/Co/Mg/Al=30/1/48/21
Catalyst B	Deposition-precipitation method	Al coated iron oxide	Fe/Al=5/1
Catalyst C	Solid solution method (Wet synthesis method)	Al-Fe composite hydroxide	Fe/Al=1/1

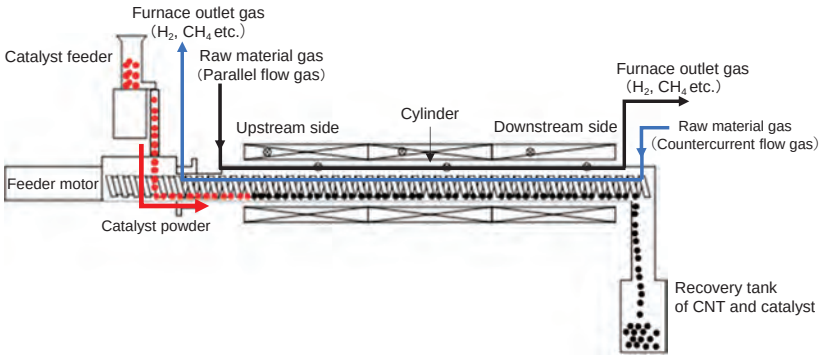


図 6　小型連続式スクリュー炉の内部構造と触媒および原料ガスの流れ

Fig. 6　Internal structure and flow of catalyst and raw material gas in small continuous screw furnace.

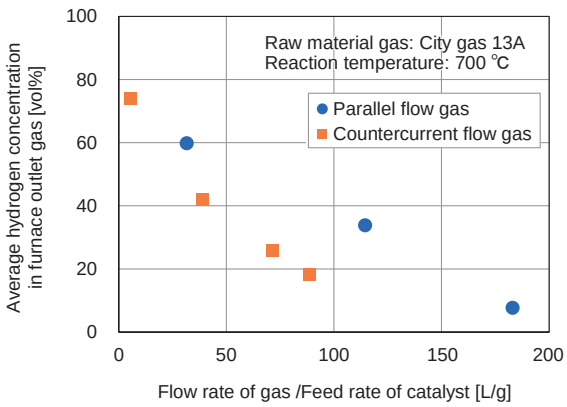


図 7　原料ガス流向による原料ガス / 触媒比と炉出口ガス中水素濃度の関係

Fig. 7　Relationship between ratio of flow rate of raw material gas to feed rate of catalyst and hydrogen concentration In furnace outlet gas due to flow direction of raw material gas.

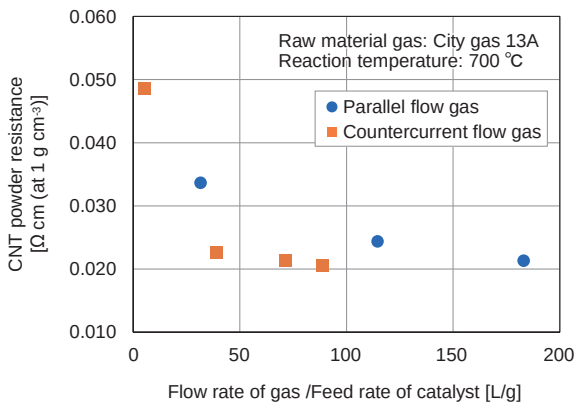


図 8　原料ガス流向による原料ガス / 触媒比と生成 CNT の粉体抵抗の関係

Fig. 8　Relationship between ratio of flow rate of raw material gas to feed rate of catalyst and powder resistance of generated CNTs due to flow direction of raw material gas.

水素濃度は低いものの，反応 40 min 以降は触媒 A，B に比べて高い水素濃度を維持していた。これは，触媒 C の高比表面積の効果だけではなく，Fe と Al がナノレベルで複合化されていることになり，主触媒となる金属 Fe 粒子のシンタリングが Al 成分で抑制され，触媒活性の持続性が向上したものと考えている。

4　小型連続式スクリュー炉による DMR 反応仕様の検討

4.1　触媒供給量に対する原料ガス流量の比率および原料ガス流向と生成水素・CNT 特性との関係

小型連続式スクリュー炉の内部構造と触媒および原料ガスの流れを図 6 に示す。原料ガス流向による原料ガス / 触媒比（触媒供給量に対する原料ガス流量の比率）と炉出口ガス中水素濃度の関係を図 7 に，原料ガス / 触媒比と生成 CNT の粉体抵抗の関係を図 8 に示す。尚，触媒は前述の表 2 の触媒 A（Co 含有酸化鉄と Mg-Al 複合水酸化物の混合物）を用いた。

触媒供給量を増やす（原料ガス / 触媒比を小さくする）にしたがって，原料ガスの分解反応が進んで水素濃度は顕著に増加したが，一方 CNT 粉体抵抗については上がる傾向が見られた。また，ガス流向（触媒の流れに対する原料ガスの流れ方向）に関し

ては，ガス並流の方がガス向流よりも水素濃度は高くなる傾向が見られたが，CNT 粉体抵抗については上がった。

4.2　ガス流向による水素濃度および CNT 粉体抵抗への影響についての考察

図 9 にガス並流およびガス向流で反応させた際の CNT の TEM 写真を示す。ガス並流時の CNT は，ガス向流時のものに比べてチューブにくびれ（結晶不連続面）が多く観察されており，このくびれの影響により CNT 粉体抵抗が高くなったものと考えられる（Oda et al., 2016）。図 10 に，小型バッチ式回転炉において都市ガスに酸化性ガスの H_2O，CO_2 を微量添加して DMR 反応させた際の生成 CNT の TEM 写真を示す。H_2O，CO_2 いずれも添加濃度が高いほど，チューブにくびれが多いものが生成している。これと同じ現象が連続炉のガス並流時においても起こっており，その微量な H_2O，CO_2 は触媒の還元と熱分解反応から生成したものと考えている。すなわち，ガス並流の場合，Co 含有酸化鉄と Mg-Al 複合水酸化物からなる触媒が反応炉上流側で金属

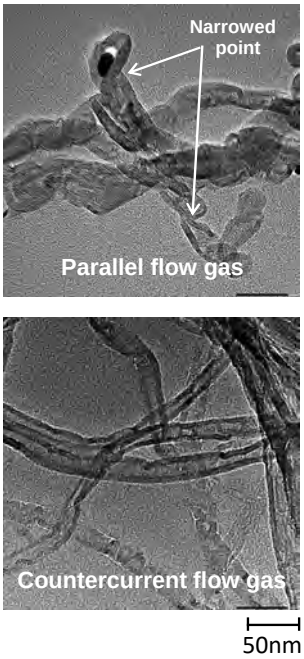


図 9　小型連続式スクリュー炉を用いたガス流向による生成 CNT の TEM 写真

Fig. 9　TEM photographs of generated CNTs due to flow direction of raw material gas using small continuous screw furnace.

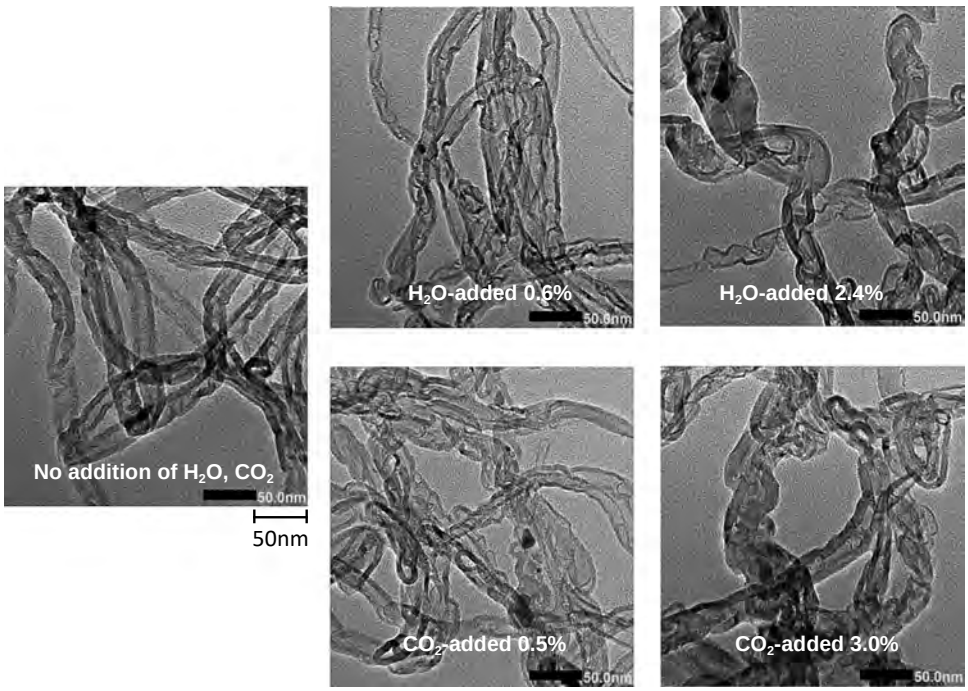


図 10　酸化性ガス添加都市ガスによる生成 CNT の TEM 写真（反応温度：705°C，原料ガス（13A）流量 / 触媒重量比：0.27 L min^{-1} g-cat^{-1}，反応時間：180 min）

Fig. 10　TEM photographs of generated CNTs by city gas with oxidized gas (Reaction temperature: 705°C, Ratio of flow rate of raw material gas (13A) to catalyst weight: 0.27 L min^{-1} g-cat^{-1}, Reaction time: 180 min).

Fe-Co と Mg-Al 酸化物に還元および熱分解され，その際に発生した微量の H_2O と CO_2 が反応炉下流側まで原料ガスに混入した状態で DMR 反応が進行するため，くびれの多い CNT が生成してしまう。一方，ガス向流の場合，上流側で発生した CO_2，H_2O は下流側から流れてきた原料ガス（反応ガス）により直ちに反応炉系外に排出され，CO_2，H_2O が混入しない状態で CNT 生成反応が進むことになる。

一方，水素濃度に関しては，ガス並流の方がガス向流に比べて高い傾向が見られたのは，原料ガス中に酸化性の H_2O，CO_2 が含まれることで，触媒表面に失活原因となる炭化物の形成がされ難くなったものと考えられる（Futaba et al., 2005; Sato et al., 2018）。

5　おわりに

DMR 法は，メタンを原料として鉄系触媒等の存在下で水素と CNT を生成するクリーンな反応技術である。著者らは，この DMR 法を用いた水素製造システムを社会実装すべく検討中である。しかしながら，この水素製造システムの FS を実施した結果，国の 2030 年水素製造コスト目標である 30 円/Nm^3 以下を達成しつつ社会実装するには，水素製造と同時に生成する CNT を高付加価値製品として市場展開し，システム全体として収益を上げる仕組みが必要であることが判った。この CNT が高付加価値製品として市場で受け入れられるには，CNT が本来有する高導電性等の優れた特長を活かす必要があるが，上述で示したように触媒組成や DMR 反応条件により CNT の品質は大きく左右され，現状では高濃度水素と高品質 CNT の関係はトレードオフとなっている。今後，DMR 反応技術を社会実装すべく高濃度水素と高品質 CNT の両立が可能な高活性触媒と DMR 反応仕様の確立を目指す。

謝辞

本稿で紹介した研究成果の一部は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「水素利用等先導研究開発事業 / 炭化水素等を活用した二酸化炭素を排出しない水素製造技術開発」（2021～2022 年度）の委託事業として実施したものである。関係各位に深く感謝する。

References

Colomer J.F., Benoit J.M., Stephan C., Lefrant S., Van Tendeloo G., Nagy J.B., Characterization of single-wall carbon nanotubes produced by CCVD method, Chemical Physics Letters, 345 (2001) 11–17. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00841-7

Federal Ministry for Economic Affairs and Energy, The national hydrogen strategy, 2020. https://www.bmwk.de/Redaktion/EN/Publikationen/Energie/the-national-hydrogen-strategy.html

Futaba D.N., Hata K., Yamada T., Mizuno K., Yumura M., Iijima S., Kinetics of water-assisted single-walled carbon nanotube synthesis revealed by a time-evolution analysis, Physical Review Letters, 95 (2005) 056104. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.056104

Li Y., Kim W., Zhang Y., Rolandi M., Wang D., Dai H., Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes, The Journal of Physical Chemistry B, 105 (2001) 11424–11431. https://doi.org/10.1021/jp012085b

Oda W., Kawai K., Honda T., Okazaki S., Nagai N., Toda T., Carbon nanotube and method for manufacturing same, and lithium ion secondary battery using carbon nanotube, PCT Patent, (2016) WO/2016/076393. https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2016076393

Sato T., Sugime H., Noda S., CO_2-assisted growth of millimeter-tall single-wall carbon nanotube arrays and its advantage against H_2O for large-scale and uniform synthesis, Carbon, 136 (2018) 143–149. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.060

Shukrullah S., Naz M.Y., Mohamed N.M., Ibrahim K.A., Ghaffar A., AbdEl-Salam N.M., Synthesis of MWCNT forests with alumina-supported Fe_2O_3 catalyst by using a floating catalyst chemical vapor deposition technique, Journal of Nanomaterials, 2019 (2019) 4642859. https://doi.org/10.1155/2019/4642859

Wirth C.T., Hofmann S., Robertson J., State of the catalyst during carbon nanotube growth, Diamond and Related Materials, 18 (2009) 940–945. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.01.030

環境省，水素サプライチェーン事業化に関する調査・報告書（2022 年版），2022. https://www.env.go.jp/seisaku/list/ondanka_saisei/lowcarbon-h2-sc/support-tool-info/PDF_Excel/support-tool_report220316.pdf

再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議，水素基本戦略，2017. https://www.cas.go.jp/jp/seisaku/saisei_energy/pdf/hydrogen_basic_strategy.pdf

東野 和幸，杉岡 正敏，小林 隆夫，湊 亮二郎，丸 祐介，笹山 容資，大塚 雅也，牧野 隆，坂口 裕之，LNG ロケットエンジンのメタンコーキング特性に関する基礎研究，室蘭工業大学紀要，58 (2009) 9–15.

著者紹介

河瀬　俊介　Shunsuke KAWASE

〔経歴〕2014 年 3 月広島大学大学院工学研究科化学工学専攻修士課程修了。同年 4 月戸田工業（株）に入社し，現在に至る。

〔専門〕化学工学，現在は，プロセス開発に携わっている。

〔連絡先〕syunsuke_kawase@todakogyo.co.jp

河合　一誠　Kazushige KAWAI

〔経歴〕2013 年 3 月に北見工業大学大学院化学システム工学専攻修士課程修了。同年 4 月に戸田工業（株）に入社し，現在に至る。

〔専門〕化学工学。現在は，環境関連商品の開発に携わっている。

〔連絡先〕kazushige_kawai@todakogyo.co.jp

松井　敏樹　Toshiki MATSUI

〔経歴〕1985 年 3 月広島大学工学部第三類醗酵工学科卒業。同年 4 月戸田工業（株）に入社し，現在に至る。2003 年 9 月岡山大学大学院自然科学研究科物質分子科学専攻博士後期課程修了，博士（工学）。

〔専門〕環境工学，現在は，環境関連商品の開発に携わっている。

〔連絡先〕Toshiki_Mtasui@todakogyo.co.jp

講演６

SDGs を意識したホソカワミクロンの装置・技術開発

Hosokawa Micron's Equipment and Technology Development Considering SDGs

村田　憲司

ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所開発室 室長

Kenji MURATA

Section Manager, Development Section, Powder Technology Research Institute, Hosokawa Micron Corporation, JAPAN

抄　録

産業向け機器を製造・販売する企業の責任として，エネルギー効率の良い製品の開発は必須である。本稿ではエネルギー効率が良いホットエアジェットミル，省エネルギーを意識して開発した分級機内蔵衝撃型微粉砕機 ACM の最新機種である ACM-F 型について報告する。また，プラント全体の効率を改善する取り組みの第一歩として販売を開始した遠隔監視およびデータ収集システムである HOSOKAWA GEN4 RM の概要を紹介する。

ABSTRACT

The development of energy-efficient products is an essential responsibility of companies manufacturing and selling industrial equipment. This paper reports on the energy-efficient hot air jet mill and the ACM-F, the latest model of the impact pulveriser ACM with built-in classifier, which was developed considering energy savings. It also presents an overview of the HOSOKAWA GEN4 RM, a remote monitoring and data collection system that was launched as a first product towards improving the efficiency of the entire plant.

1　はじめに

産業向け機器を製造・販売している当社にとって「持続可能な開発目標」に対し，社会に貢献できる項目として，機器のエネルギー効率を向上させることが挙げられる。当社の機器は，お客様の工場で稼働し続け，エネルギーを消費する。そのため，エネルギー効率高い装置を開発し，新機種に切り替えていただければ，多くのお客様の工場で消費するエネルギーを低く抑えることができるようになる。

無論，エネルギー効率は従来からも重要な指針ではあるが，昨今の社会情勢から，より重要な指針になっていると考えている。

本稿では粉砕工程に焦点を当て，従来より高い粉砕効率が得られるホットエアジェットミル，省エネルギーを意識して開発した分級機内蔵衝撃型微粉砕機 ACM の最新機種である ACM-F 型について報告する。また，プラント全体の効率を改善する取り組みの第一歩として販売を開始した遠隔監視およびデータ収集システムである HOSOKAWA GEN4 RM の概要を紹介する。

Copyright © 2022 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (https://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

2　ホットエアジェットミル

2.1　ジェットミルとは

ジェットミルは圧縮ガスをノズルから噴出して粒子を加速し，加速した粒子同士を衝突させることで，あるいはガスと粒子を衝突させることで粒子を粉砕する。粒子を高速で衝突させることができるため，粉砕力が強く，数～サブミクロン領域の超微粉砕用途に適用されることが多い。

本稿では対向したノズルを持ち，粒子同士を衝突させた衝撃により粉砕を行う流動層型のジェットミルである AFG 型ジェットミルを用いてテストを行った。図 1 に AFG 型ジェットミルの外観を示す。ジェットノズルを備えた粉砕部の上部に，製品の粒子径を制御するための分級部を備えており，分級ロータの回転速度を調整することで所望の粒子径の製品を得ることができる。表 1 に AFG 型ジェットミルのラインアップと仕様を示す。

図 1　AFG 型ジェットミル外観
Fig. 1　Appearance of AFG-type jet mill.

表 1　AFG 型 ジェットミルのラインアップ
Table 1　Product line of of AFG-type jet mill.

型式	AFG-CRS	200	400/4	630/3	710/4
スケールアップファクタ	(-)	1	4	10	16
粉砕空気量	(Nm³/h)	300	1200	3000	4800
粉砕ノズル個数	(-)	3	3	4	4
分級機型式	CR(S)(φ)	150	150	320	370
分級ロータ個数	(-)	1	4	3	4
分級動力	(kW)	3.7	3.7×4	11×3	15×4
* 分級回転速度	(rpm)	10500	10500	6000	5200

* セラミックス製ロータ使用の場合

型式	AFG	100	200	400	400/4	630	710	710/4
スケールアップファクタ	(-)	-	1	4	4	10	16	16
粉砕空気量	(Nm³/h)	96	300	1200	1200	3000	4800	4800
粉砕ノズル個数	(-)	-	3	3	3	4	4	4
分級機型式	ATP(φ)	50	100	200	100	315	400	200
分級ロータ個数	(-)	1	1	1	4	1	1	4
分級動力	(kW)	1.0	3.7	5.5	3.7×4	11	11	5.5×4
* 分級回転速度	(rpm)	22000	11500	6000	11500	4000	3150	6000

* セラミックス製ロータ使用の場合

2.2　ホットエアの作り方

コンプレッサの圧縮空気を電気ヒータで加熱すればホットエアが得られることは言うまでもない。しかし，当然ながら，電気ヒータなどの加熱するための設備では，エネルギーを使用することになり，本末転倒になる。実際はコンプレッサで空気を圧縮する過程では熱が発生しており，通常はこの熱をクーラで取り除いた後の圧縮空気を使用している。つまり，この発生した熱を取り去る前の圧縮空気を取り出すとホットエアが得られる。コンプレッサで使用したエネルギーをそのまま使用するため，余分なエネルギーを使うこともなく，また，これまで冷却に使っていたエネルギーを省略することができる。

2.3　テスト内容

粉砕に使用する圧縮空気量当たりの粉砕能力を常温の圧縮空気とホットエアで比較を行った。テストには標準エア量が 5 Nm^3/min の 200AFG と 20 Nm^3/min の 400AFG を使用した。原料は市販のシリカとタルクを用いた。

2.4　テスト結果

図 2，3 にタルクおよびシリカのテスト結果を示す。横軸に粒子径を示し，縦軸に粉砕効率（圧縮空気量当たりの処理能力）を示している。空気温度の影響とともに，標準空気使用量が異なる 2 つのスケールの装置の性能を比較した。

図 2，3 から明らかなように 3 μm 以上の領域ではタルク，シリカともホットエアの方が 50% 前後も高い粉砕効率を示している。また，圧空使用量は粉砕効率には大きく影響しておらず，どちらの装置でも同様の粉砕効率を得ることができており，風量によるスケールアップが可能であることを示している。

2.5　ホットエアの粉砕効率への寄与について

前述のようにジェットミルは圧縮エアの持つエネルギーを使って粒子を加速させることにより粉砕のエネルギーとしている。温度が高くなるとノズルから噴射されるガス速度が速くなることが知られており，このことから温度が高い方が粒子に与えられる運動エネルギーが大きくなることが考えられる。また，温度が高くなるとガスの実体積も増えることから，粉砕に寄与する流体の体積が増えるため，粉体の衝突領域，頻度が増えることになる。これらのことが粉砕効率の向上に寄与していると考えられる（渡辺，2021）。

2.6　産業への応用

ホットエアを使用するため，トナー，食品や医薬品など熱により変質するような材料には適用できな

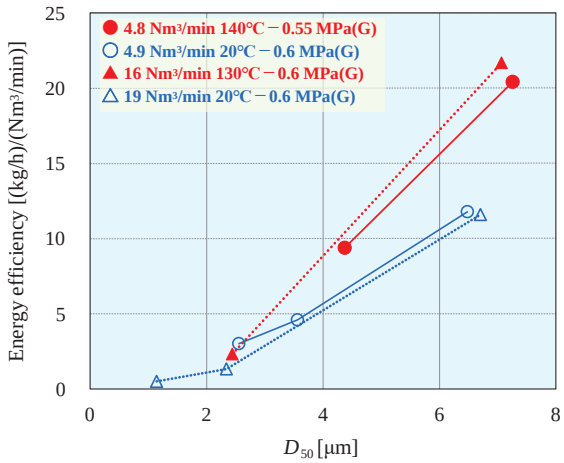


図 2　AFG 型ジェットミルによるタルクの粉砕結果　圧縮エアの量と温度の粉砕効率への影響

Fig. 2　Results of talc milling with AFG-type jet mills. Effect of compressed air volume and temperature on milling efficiency.

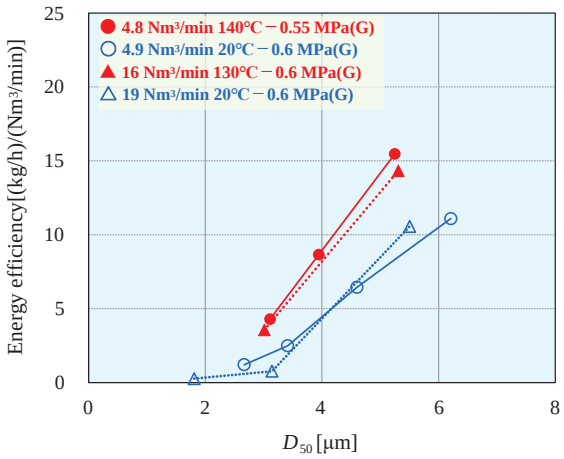


図 3　AFG 型ジェットミルによるシリカの粉砕結果　圧縮エアの量と温度の粉砕効率への影響

Fig. 3　Results of silica milling with AFG-type jet mills. Effect of compressed air volume and temperature on milling efficiency.

い。本稿で使用したタルク，シリカなどのミネラルの粉砕は一般に高い処理能力を求められることが多く，機器のスケールも大きくなる傾向がある。粉砕効率向上によるエネルギーコスト低減効果も高くなることが予想され，本技術の適用に適している用途の一つであるといえる。

当社大阪のテストセンターにはホットエアを使用できる 400AFG を設置しており，実生産機レベルでのテストが可能である。

3　ACM-F 型

3.1　ACM とは

ACM パルペライザは分級機を内蔵した衝撃型微粉砕機で，様々な産業向けに世界中で数多く使用されている。図 4 に基本構造を示す。

機内に投入された原料はライナと粉砕ロータにより粉砕され，分級ロータで微細な粒子のみを取り出し，粗大な粒子は再び粉砕ゾーンに戻るように設計されている。ホソカワミクロンでは 25 年以上にわたり販売しており，また，この間に継続的に改良を行ってきた。

3.2　ACM-F 型の特徴

シリーズラインナップの最新機種が ACM-F 型である。ACM-F 型は多種多様なハンマーを簡易に交換可能であるモジュール化を意識した構造を採用しており，従来の ACM で機種別に対応していた幅広い仕様を 1 機種で対応することができる。ACM-F の外観を図 5 に示す。

3.3　低風量運転

もう一つの F 型の特徴が，従来の ACM では困難であった低風量での運転を可能にしたことである。これにより設備全体のスケールダウンが可能になり，設置スペースおよびエネルギーコストを低減することができる。図 6 に市販の重質炭酸カルシウムを原料に，従来型 ACM と ACM-F でそれぞれ風量 15 m^3/min と 5 m^3/min により運転した結果を示す。横軸が粒子径で縦軸に粉砕効率として電力量当たりの粉砕能力を示した。

従来型の ACM は 15 m^3/min で運転している場合は F 型と同等の粉砕効率を示すが，運転風量を 5 m^3/min に下げると粉砕効率が明確に低下する。F 型は風量 15 m^3/min と 5 m^3/min で粉砕効率は変わらない。これは F 型で新たに採用したガイドリング F により実現された。

3.4　ラインナップ

表 2 に ACM-F 型のラインアップと仕様を示す。大阪のテストセンターには ACM-15F および ACM-30F を設置しており，随時テストが可能である。

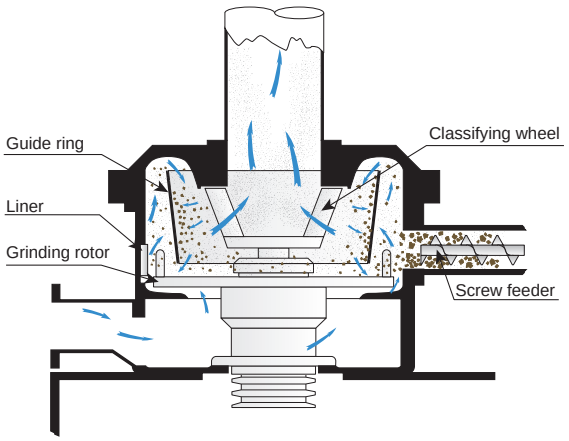


図 4　ACM パルペライザの基本構造
Fig. 4　Basic structure of the ACM pulverizer.

図 5　ACM-F の外観
Fig. 5　Appearance of ACM-F.

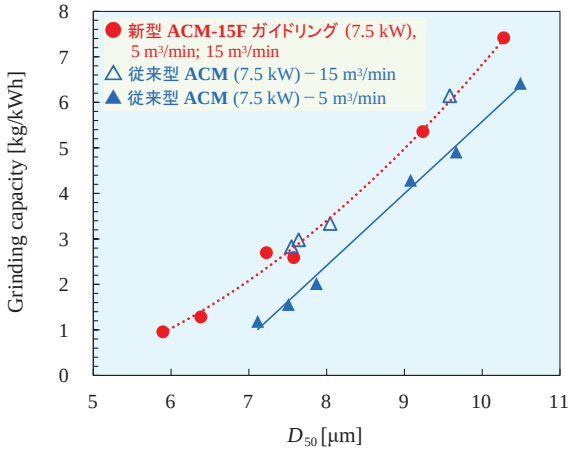


図 6　ACM-F の従来機との粉砕効率比較

Fig. 6　Comparison of grinding efficiency of the ACM-F with a previous ACM model.

表 2　ACM-F 型のラインナップ

Table 2　Product line of ACM-F.

型式		ACM-	15F	30F	60F
動力	粉砕	(kW)	11	22	45
	分級	(kW)	1.5	5.5	11
最大回転速度	粉砕	(rpm)	8,000	5,800	3,600
	分級	(rpm)	7,000	5,400	3,600
標準風量		(m^3/min)	～15	～45	～90
幅 (W)		(mm)	1,500	1,900	2,900
奥行 (D)		(mm)	700	1,000	1,500
高さ (H)		(mm)	1,200	1,200	1600
概略質量		(kg)	600	1,200	3,000

図 7　HOSOKAWA GEN4 サービスの概要

Fig. 7　HOSOKAWA GEN4 RM service overview.

4　HOSOKAWA GEN4 RM

HOSOKAWA GEN4 はホソカワミクロンにおける IoT システムを用いてデータ活用を行うことにより，新たな価値を生み出すための取り組みの総称である（藤田ら，2020）。HOSOKAWA GEN4 RM はその第一歩となる製品で Remote Monitoring，つまり遠隔監視を可能にするサービスである。サービスの概要を図 7 に示す。

送信するデータの種類はユーザーが任意に決めることができ，制御盤からクラウドへのデータ送信設定は完了した状態で納入するため，ユーザーは機器，制御装置，PC などの設定を一切触る必要なく，リモートモニタリングシステムを構築することができる。クラウドに送られたデータは既存の回線を使い，Web ブラウザで閲覧することができる。本システ

ムの主な機能は以下の通りである。

・現在値一覧
・保存したデータのダウンロード
・トレンドグラフ表示
・ダッシュボード上での異常警報
・異常発生のメールによる通知

各測定値の警報設定はユーザーが web ブラウザ上で簡易に設定することができ，メールによる通知先もユーザーが任意のアドレスを設定可能である。

このシステムにより，ユーザーは現場に出向かなくても設備状態を把握することができる。また，アラームやメールによる通知機能により，トラブルが発生した場合にも迅速に対応することが可能になる。また，電流値，温度，振動などの機器稼働条件や状態を記録できることから，発生したトラブルの原因を後から遡って調査することも可能である。

インテリサイザ（粒子径分布測定装置）などのオンライン測定機のデータを取り込めば，設備稼働条件と製品特性も併せて記録できることから，蓄積したデータを解析することで，より効率の良い生産条件の探索や，設備の時系列データから最適なメンテナンスへ応用できる可能性を秘めている（村田ら，2021）。

まずはデータ収集することがこれらの可能性の第一歩であり，ホソカワミクロンはこのシステムを通して，ユーザーの生産性，設備効率の向上をサポートしていく。

5　おわりに

本稿では，SDCs を意識したホソカワミクロンの開発ということで，高いエネルギー効率を意識して開発したホットエアジェットミルと ACM-F 型を紹介した。SDG's，カーボンニュートラル，気候変動に対する取り組みなど，今後はますます省エネルギーに対する要求も大きくなってくると考えられる。ホソカワミクロンは単にエネルギー効率の高い新製品の開発にとどまらず，プラント全体の効率化を進めるための技術開発を進めていく所存である。

HOSOKAWA GEN4 はそのための 1 つの方向性であり，その第一弾として販売を開始した HOSOKAWA GEN4 RM を紹介した。本サービスも大阪・東京のテストセンターのテスト場に設置しており，当社機器をテストしながら体験することが可能である。

References

Fujita S., Kitamura T., Murata K., Innovation of powder process using IoT, AI, The Micromeritics, 63 (2020) 90–96. 藤田 幸，北村 智浩，村田 憲司，IoT，AI を用いた粉体プロセスの革新，粉砕，63 (2020) 90–96.
https://doi.org/10.24611/micromeritics.2020016

Murata K., Kitamura T., Kawahara M., Particle size distribution analyzer and powder processing, The Micromeritics, 64 (2021) 56–61. 村田 憲司，北村 智浩，河原 正佳，粒子径分布測定機と粉体処理プロセスについて，粉砕，64 (2021) 56–61.
https://doi.org/10.24611/micromeritics.2021013

Watanabe A., Hot gas jet mill, The Micromeritics, 64 (2021) 48–51. 渡辺 晃，高温ジェットミル，粉砕，64 (2021) 48–51.
https://doi.org/10.24611/micromeritics.2021011

著者紹介

村田　憲司　Kenji MURATA

〔経歴〕1991 年岡山大学工学部精密応用化学科卒業。財団法人ファインセラミックスセンター等を経て 2003 年ホソカワミクロン株式会社に入社し，粉体工学研究所に配属。メンテナンスサービス事業本部を経て 2017 年より現職。
〔専門〕材料化学，粉体工学。
〔連絡先〕kmurata@hmc.hosokawa.com

Copyright © 2022 The Author.

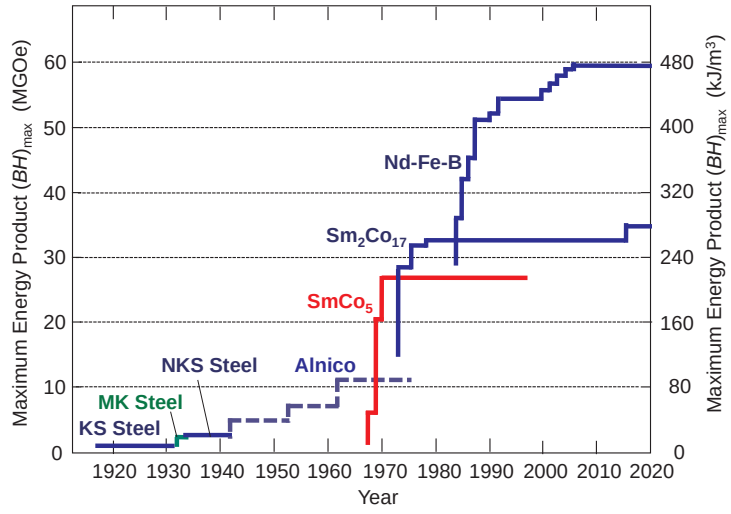
第54回粉体工学に関する講演討論会
主催　ホソカワ粉体工学振興財団
2022年9月5日

Nd-Fe-B焼結磁石の開発40年

大同特殊鋼（株）顧問
佐川　眞人

1

Evolution of the world strongest permanent magnets



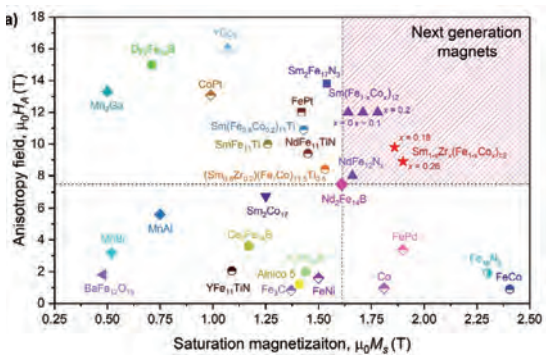
2

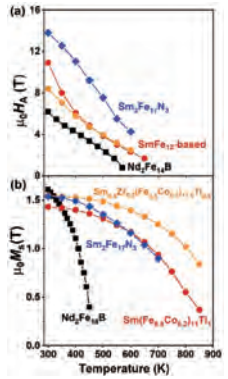
Nd-Fe-B焼結磁石

なぜ、$(BH)_{max}$ の世界記録は破られないのか？

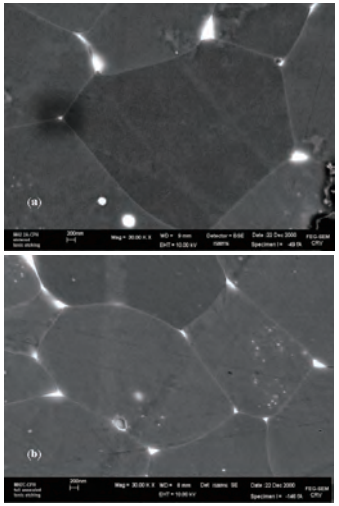
3

Intrinsic magnetic properties of various magnetic materials





4



2μm

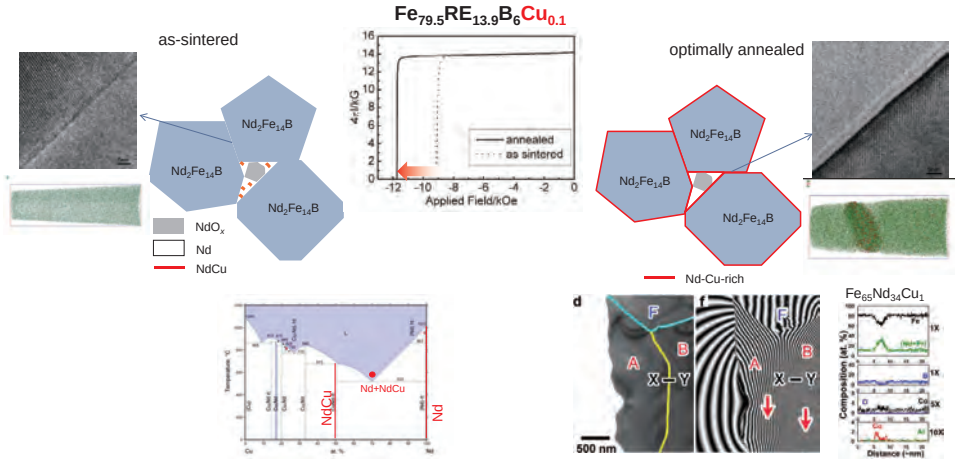
Nd-Fe-B焼結磁石の微細構造

F. Vial and M. Sagawa
REPM 2000

Fig. 1 FEG-SEM micrographs of cross sections perpendicular to the alignment direction of (a) as-sintered magnet (Hci=439kA/m), and (b) optimally heat treated magnet (Hci=1094kA/m)

5

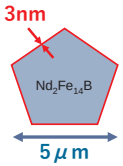
Effect of post-sinter annealing on H_c



H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo and K. Hono, Acta Mater. 61, 819 (2012)

Y. Murakami et al. Acta Mater. 71, 370 (2014).

6



Volume ratio of the Nd-rich boundary layer ～0.2%

Volume ratio of the $Nd_2Fe_{14}B$ in the magnet→ ～99.8%

7

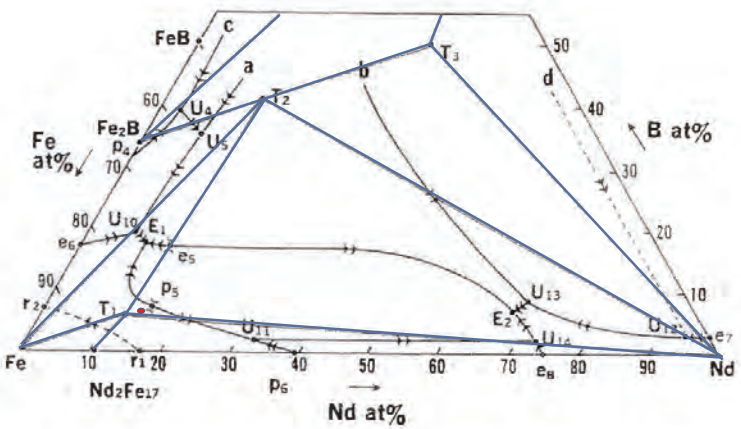
Nd-Fe-B焼結磁石

なぜ、$(BH)_{max}$ の世界記録は破られないのか？

↓

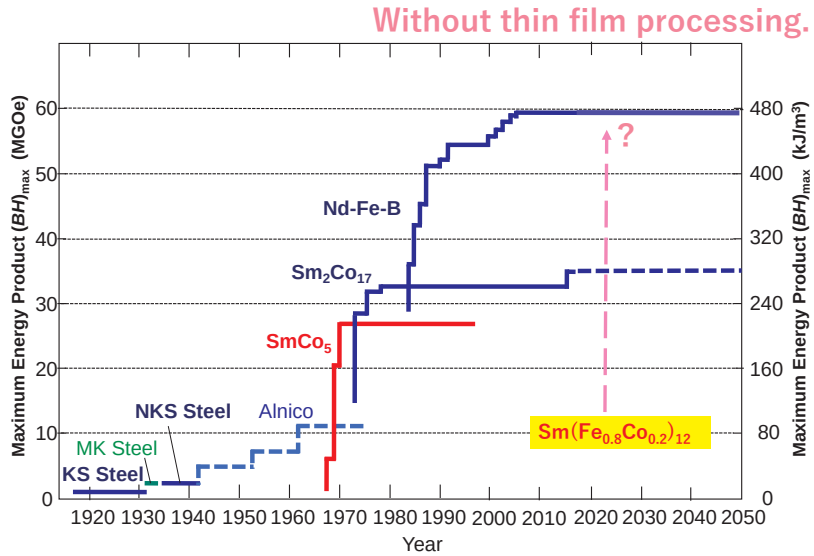
極端に効率の良いセル状構造が実現しているから。

8



Phase diagram of the Nd-Fe-B system at 973K with the liquid phase projection

9

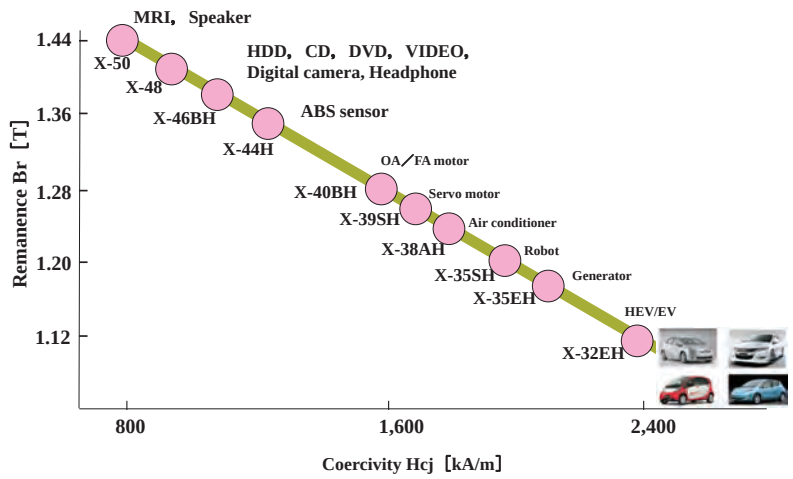


10

Nd-Fe-B焼結磁石

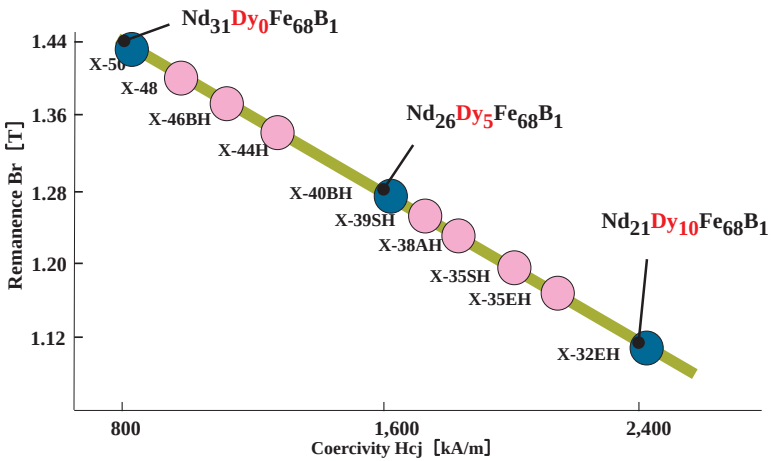
100℃以上で減磁→Dyによって保磁力増大 工業化

11



12

Composition of the Grades of the Nd-Dy-Fe-B sintered magnets［wt.%］



13

Nd-Fe-B焼結磁石

100℃以上で減磁→Dyによって保磁力増大　工業化

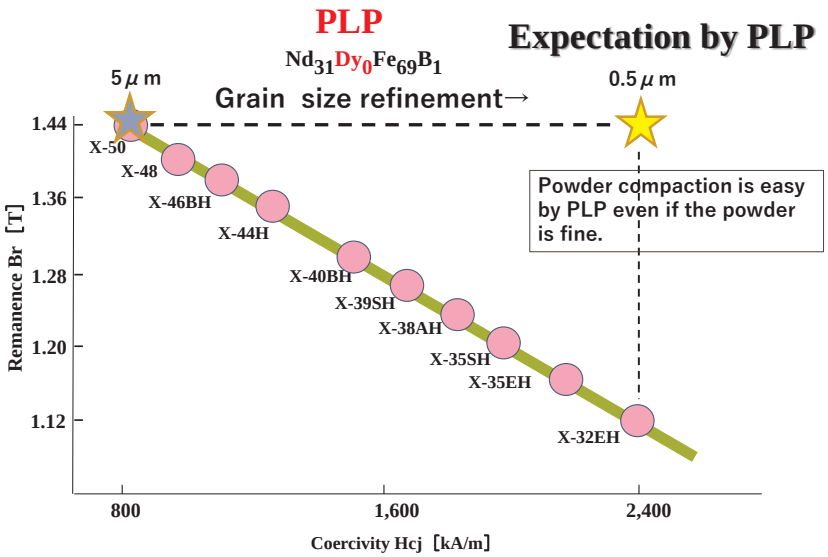
重希土は希少資源→重希土資源問題対策要　要対策

14

結晶粒微細化によりHcj向上→Dyなし耐熱磁石の可能性

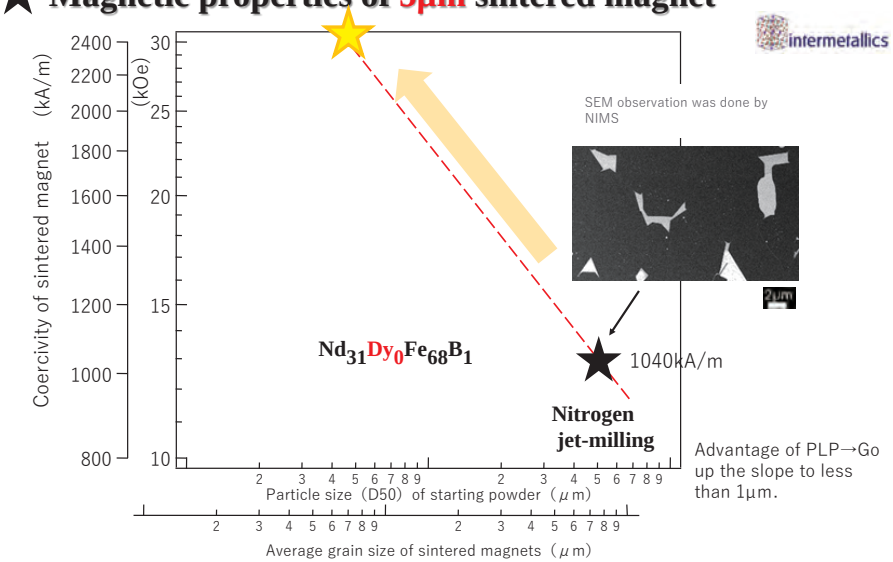
Powder refinement → Grain size refinement → Sintered magnet High Hcj

15



16

★ Magnetic properties of 5μm sintered magnet



17

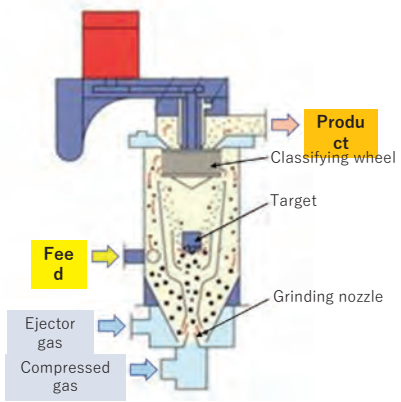
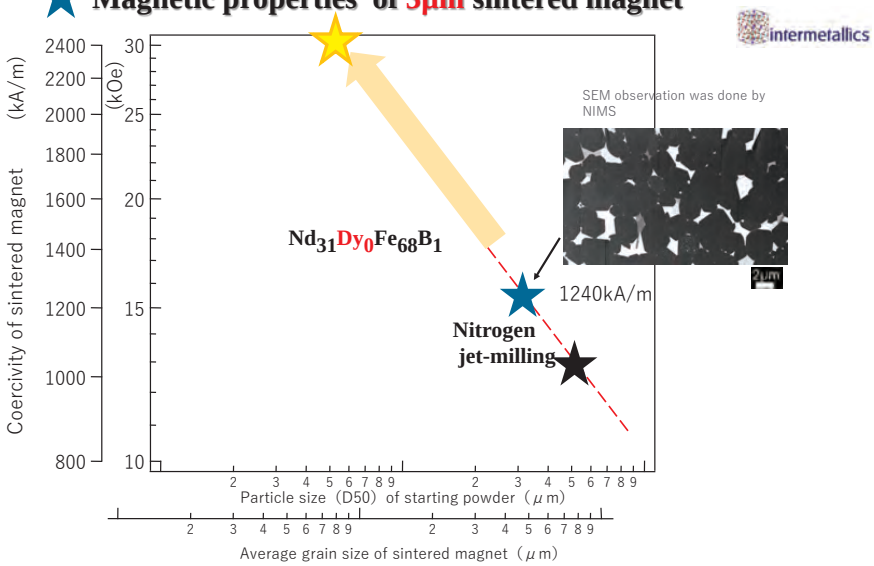


Fig. Mechanism diagram of Micron Jet - T

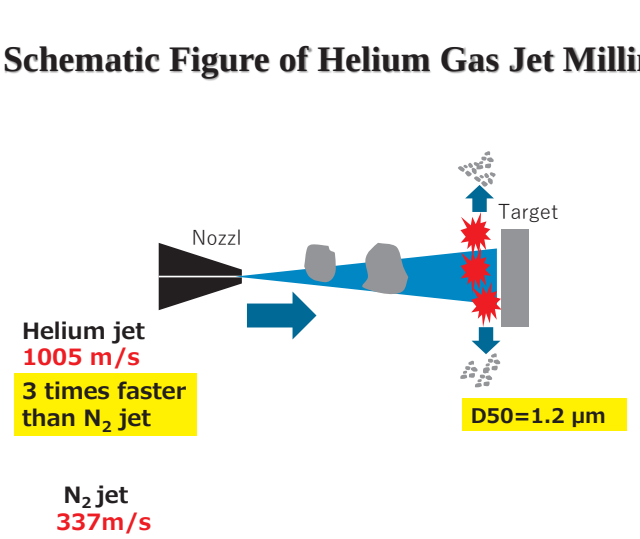
18

★ Magnetic properties of 3μm sintered magnet



19

Schematic Figure of Helium Gas Jet Milling

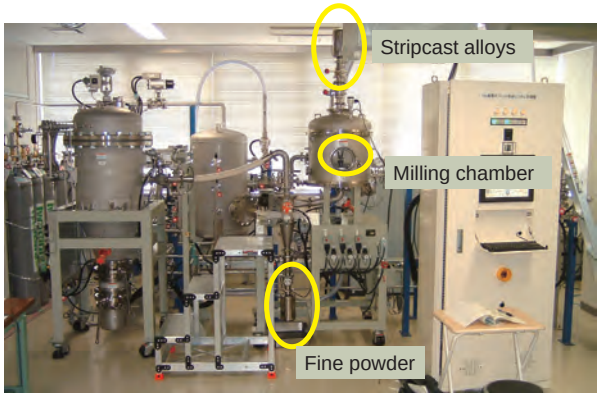


講演 7

20

intermetallics

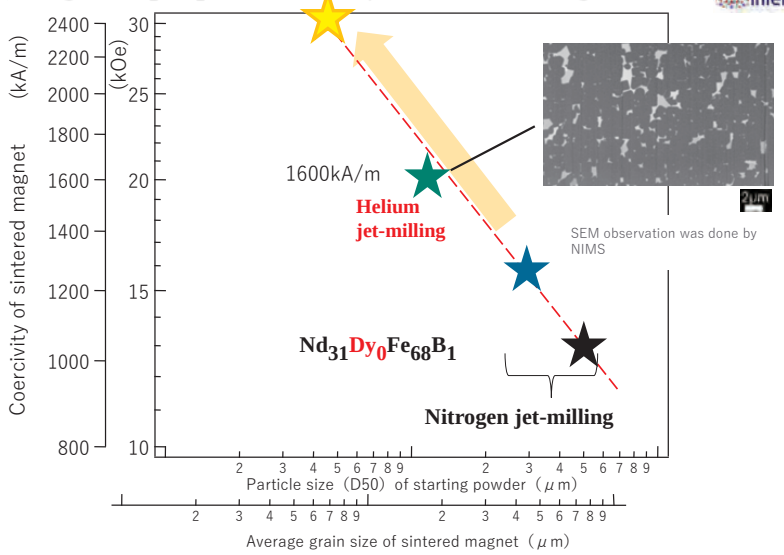
Jet Mill Plant with Helium Gas Circulation System



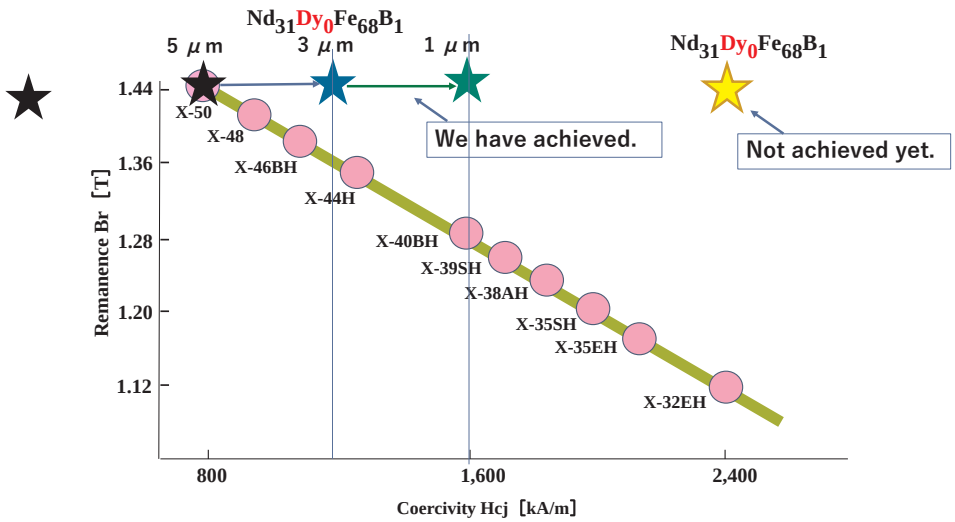
21

★Magnetic properties of 1.2μm sintered magnet

intermetallics



22



23

Nd-Fe-B焼結磁石

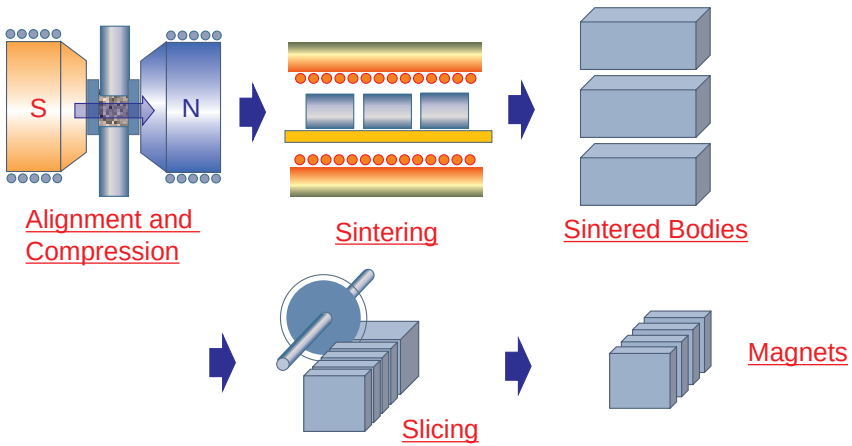
粉末成型・配向性の改良 → 磁気特性改良

粉末成型・配向性の改良 → Near Net Shape Process

24

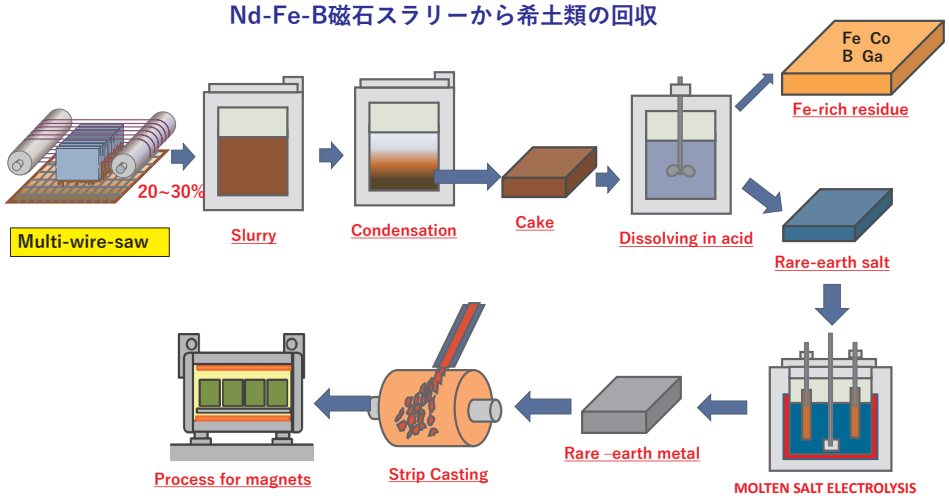
The process established by SSM in 1987 has been followed by world magnet producers.

TDP(Transverse Die Pressing)

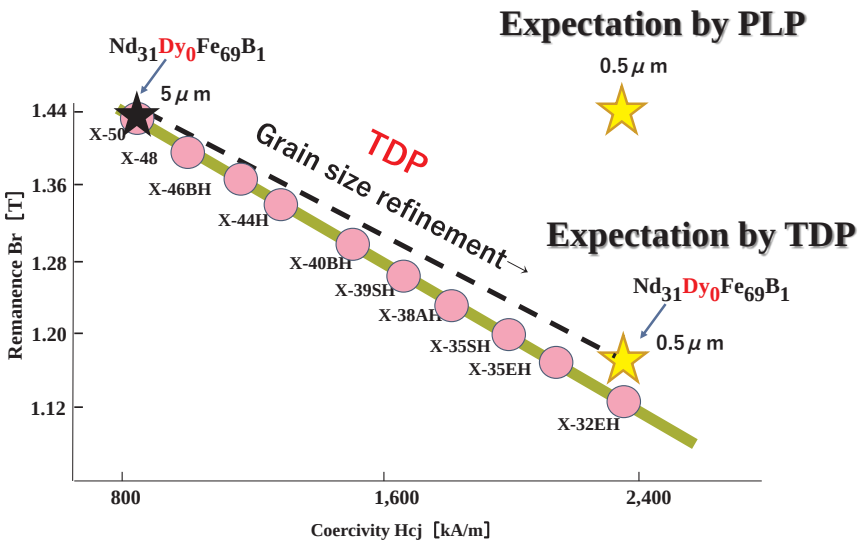


25

Nd-Fe-B磁石スラリーから希土類の回収



26

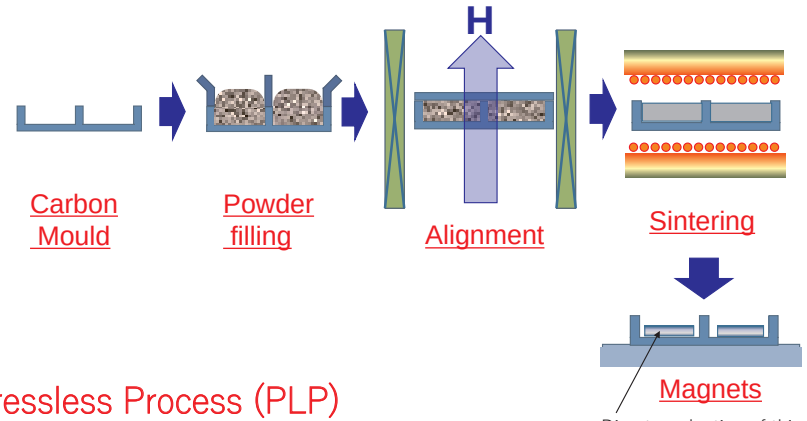


27

Technology developed by Intermetallics

intermetallics

PLP(Press Less Process)



Pressless Process (PLP)

Powder aligning and compaction technology

Direct production of thin plate magnets

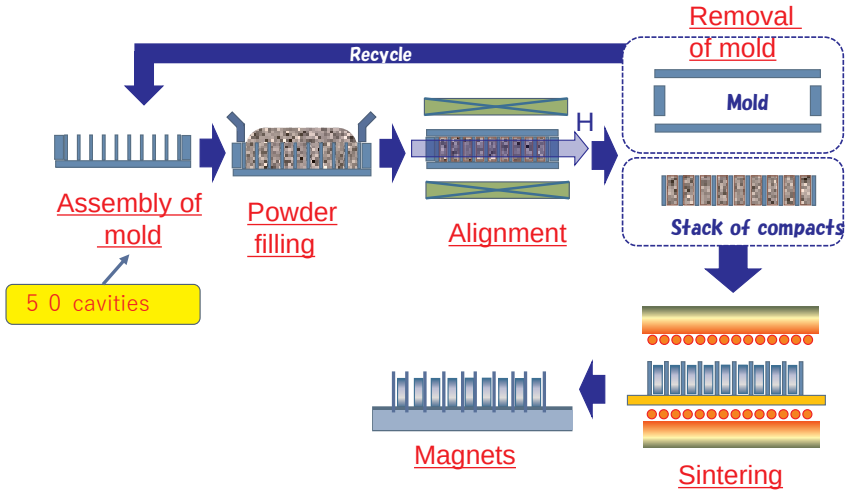
28

PLP

29

NPLP(New Pressless Process)

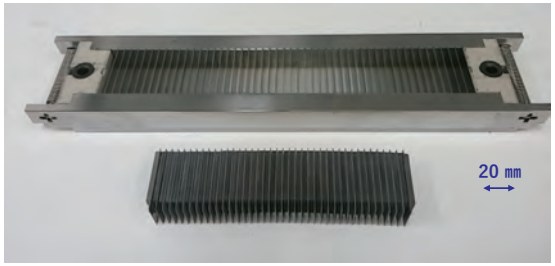
NDFEB Corp.



30

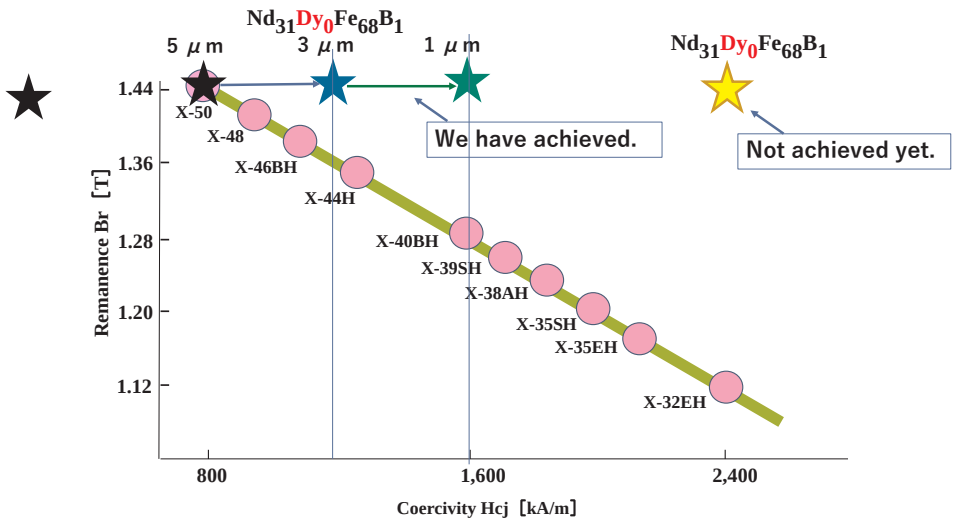
NPLP

Mold for the NPLP equipment for mass production with 50 cavities and sintered bodies produced from this mold.



In the powder filling room of the NPLP equipment, powder has to be filled uniformly from one end to another end throughout.

31



32

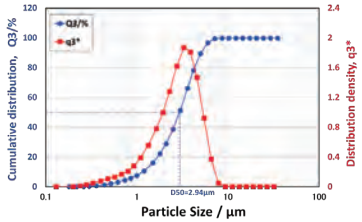
NPLPによるサンプル作製実験

33

Composition (wt%)								
TRE	Nd	Pr	Dy +Tb	Co	B	Cu	Al	Fe
31.17	26.49	4.67	0.01	0.90	1.00	0.10	0.21	bal.

O･C･N concentration		
O (ppm)	C (ppm)	N (ppm)
620	780	140

Particle size distribution

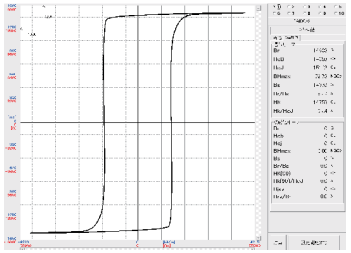


D_{10} = 1.16 μm
D_{50} = 2.94 μm
D_{90} = 5.07 μm

34

Magnetic properties
(with heat treatment)

NPLP samples data

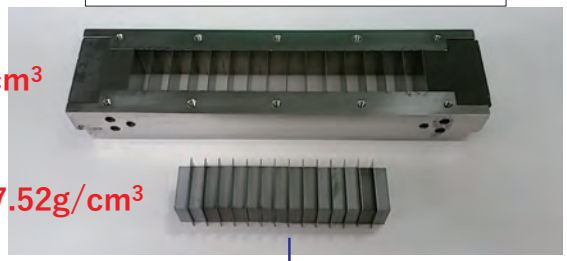


D_{10} = 1.16 μm
D_{50} = 2.94 μm
D_{90} = 5.07 μm

	Br (G)	Js (G)	HcJ (Oe)	BHmax (MGOe)	Br/Js (%)	Hk/HcJ (%)
NPLP Sample	14633	14978	15142	52.8	97.7	97.4

35

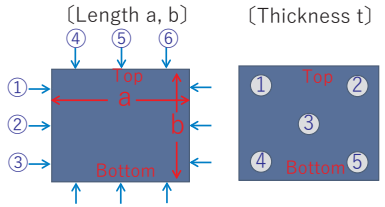
Mold with 15 cavities and sintered bodies



$(D_f)_{ave}$=3.5g/cm^3

$(D_s)_{ave}$=7.52g/cm^3

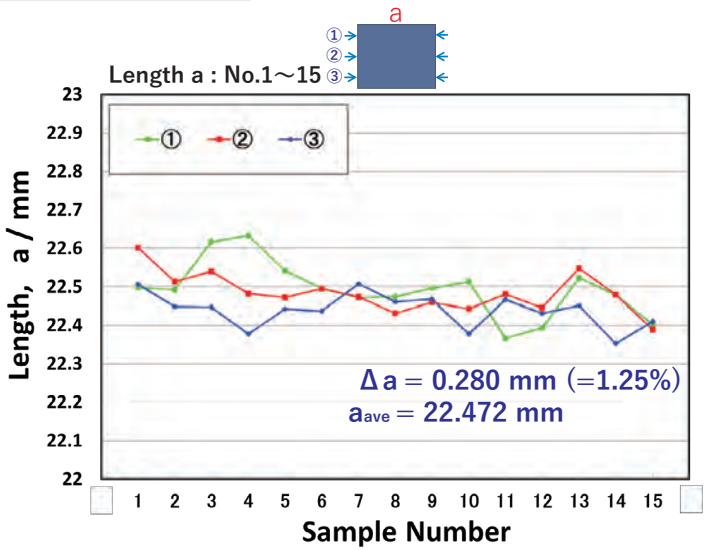
Dimension measurements



講演7

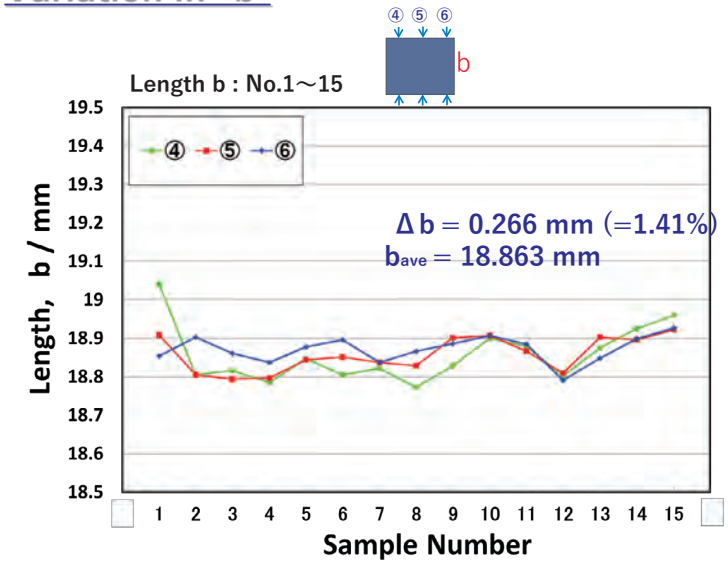
36

Variation in “a”



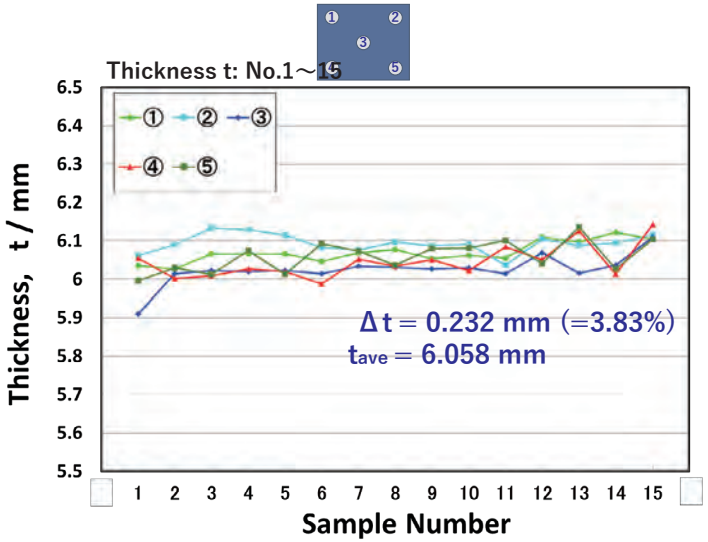
37

Variation in “b”



38

Dimension measurement : Thickness

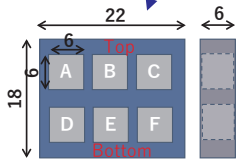


Variation of ” t” is 3.83%, fairly large. This is a limit of manual operation of powder filling. We need automated powder filling using air tapping etc..

39

Mold with 15 cavities and sintered bodies

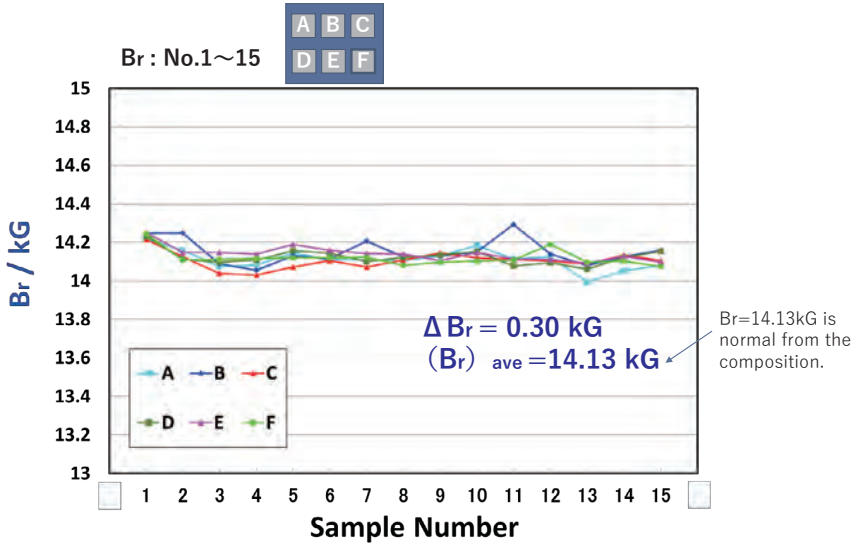
Magnetic properties
(without heat treatment)



We cut six cubes out from each sintered body.

40

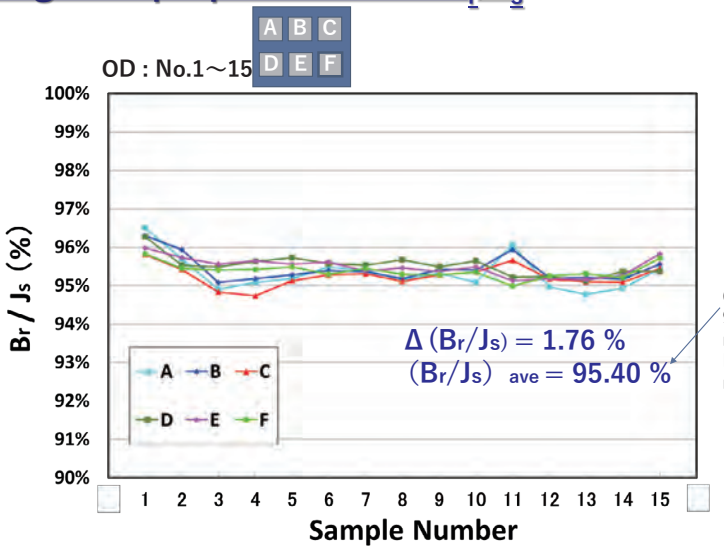
Magnetic properties : Br



Br=14.13kG is normal from the composition.

41

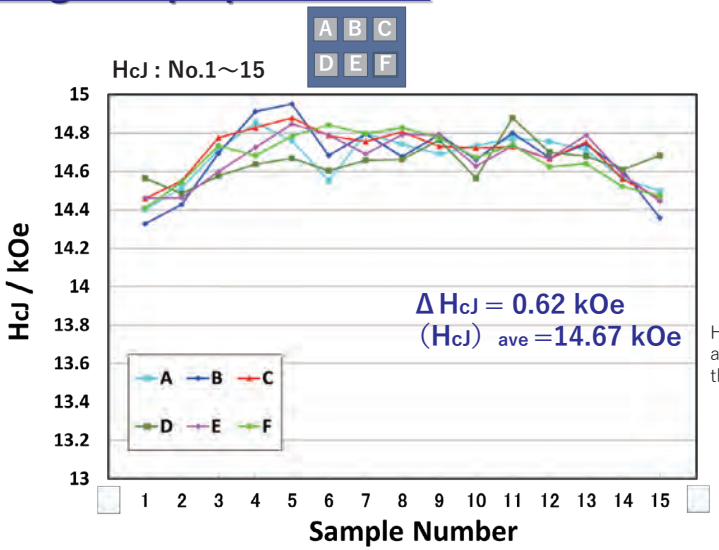
Magnetic properties : OD=B_r/J_s



OD is larger than 95% which is normal as the Nd-Fe-B sintered magnets.

42

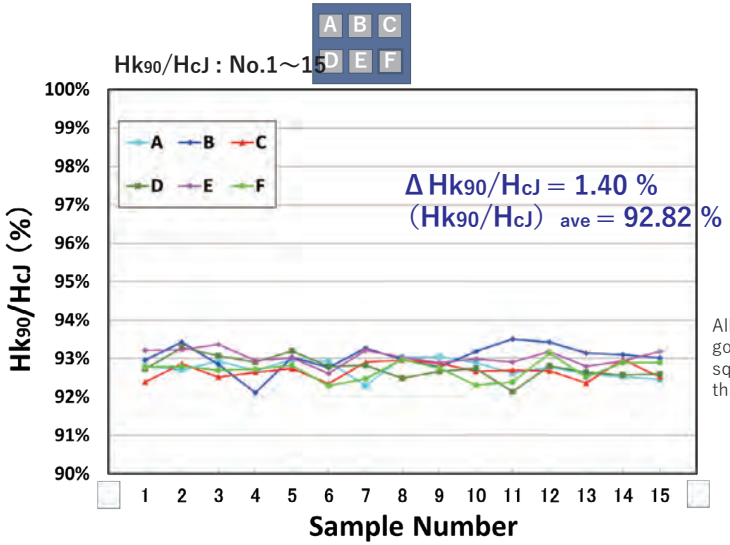
Magnetic properties : H_{cJ}



H_{cJ}=14.67 kOe is a good value from the composition.

43

Magnetic properties : Squareness=H_{k90}/H_{cJ}



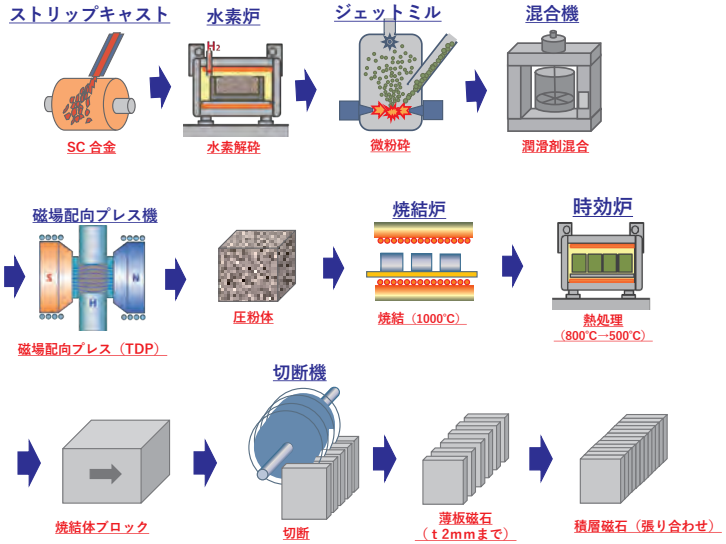
All samples have good values of squareness larger than 90%.

44

積層Nd-Fe-B焼結 磁石

45

プレス法による積層磁石磁石製造工程



46

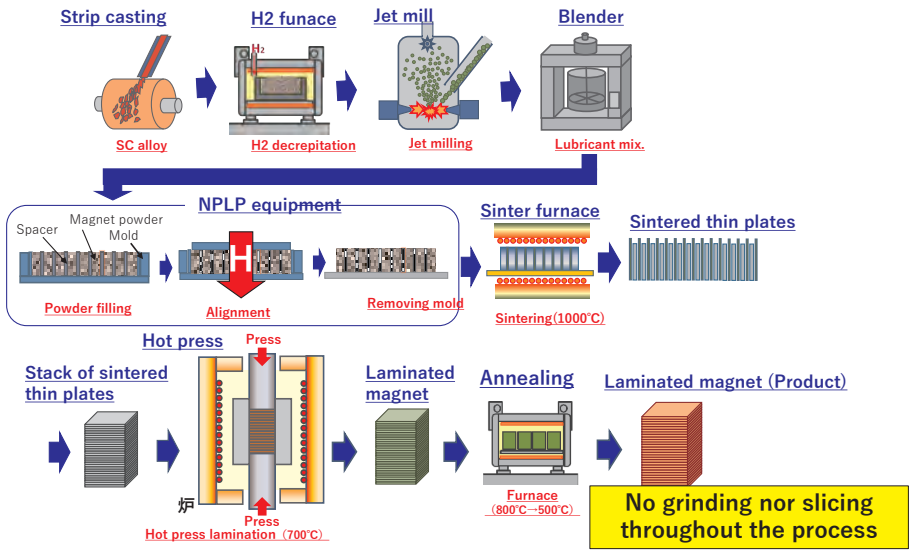
環境省委託事業
EV、FCV駆動モータ用高効率低価格
Nd-Fe-B積層磁石一体製法の開発

受託者:　NDFEB (株)、(株) e-Gle

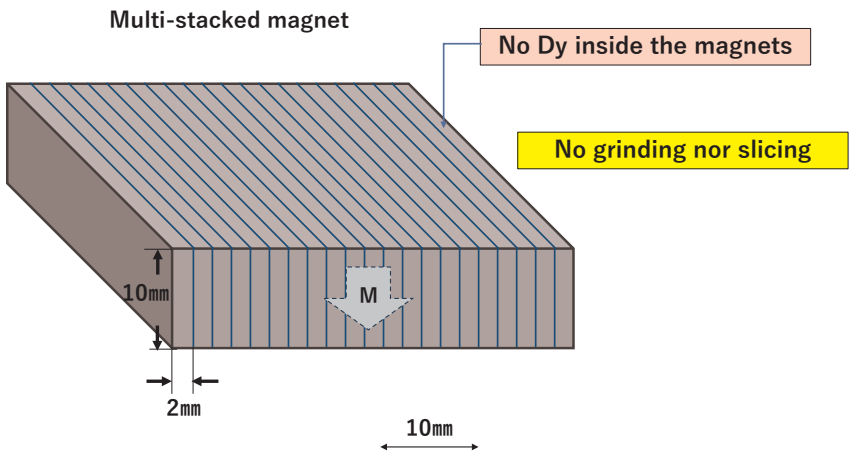
期間: 2019~2022

47

Production process of multi-stacked magnets by NPLP

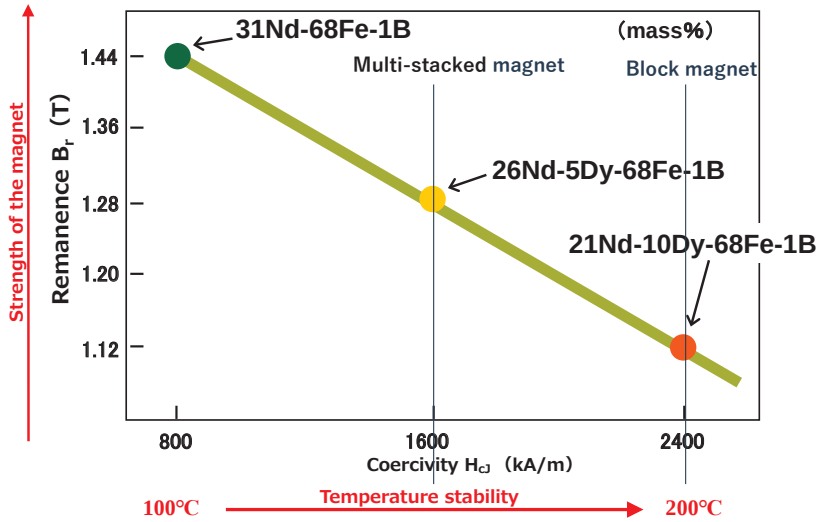


48



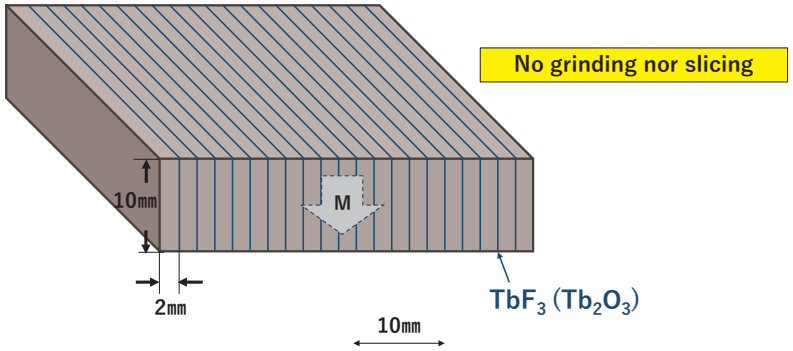
49

Eddy current loss causes temperature rise→Multi-stacking solves the problem.



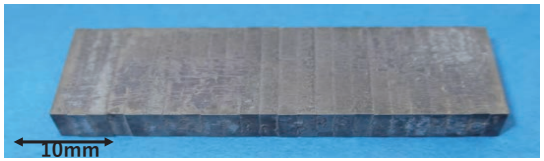
50

To enhance electric insulation between thin plates and to increase coercivity of them, TbF_3 and/or Tb_4O_7 powders are put between the plates before hot pressing.



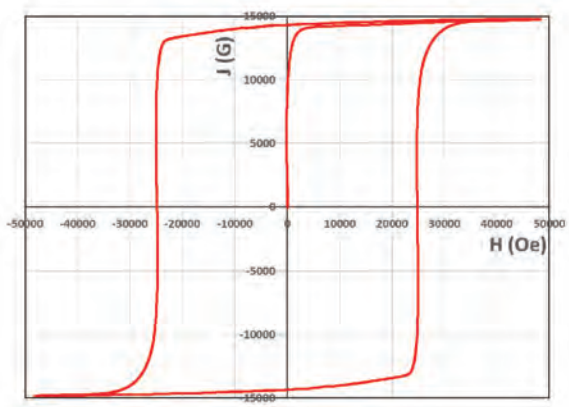
51

Sample of a multi-stacked magnet for EV



No grinding nor slicing

52

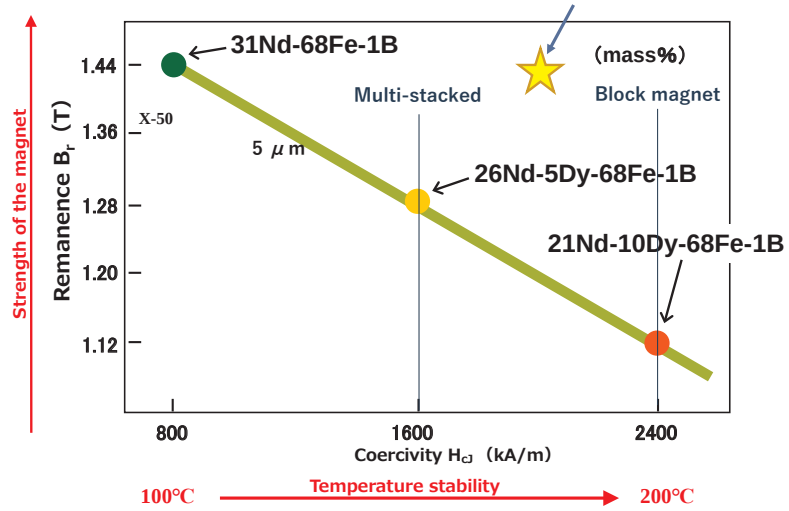


High Br !

B_r(kG)	J_s(kG)	H_{cJ}(kOe)	$(BH)_{max}$ (MGOE)	B_r/J_s(%)	H_k/H_{cJ}(%)
14.3	14.8	24.8	49.7	97.1	95.2

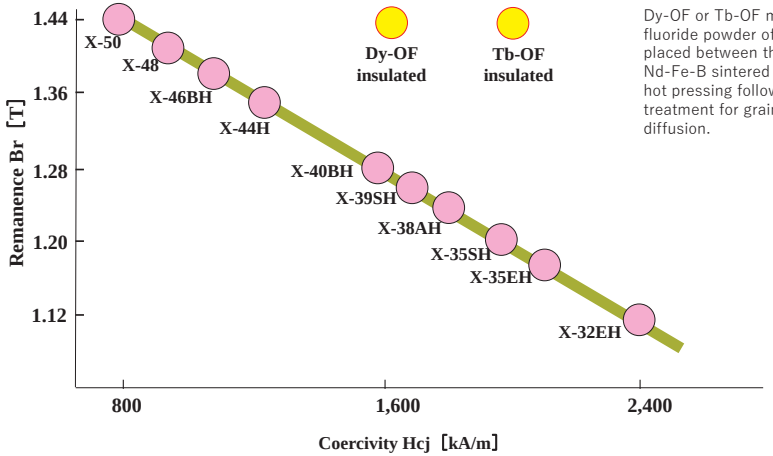
53

Magnetic properties attained by multi-stacked Nd-Fe-B magnet (Tb content~0.5%)



54

New proposals for magnets for EV traction motors



Dy-OF or Tb-OF mean: Oxide and fluoride powder of Dy or Tb is placed between the component Nd-Fe-B sintered magnets before hot pressing followed by heat treatment for grain boundary diffusion.

55

Advantages of the multi-stack Nd-Fe-B sintered magnets developed by NDFEB Co.

1. Record high magnetic properties→ $(BH)_{max}$>50MGOe
2. Heavy rare earth content→0.5wt%
3. Low eddy current loss→~0W/h
4. No slicing nor grinding→Material yield ～100%

Cost reduction depends on our efforts.

56

Prediction of the near future

There is a prediction that 30 billion robots will be working in 2050.

including robotic cars & drones

57

Prediction of the near future

There is a prediction that 30 billion robots will be working in 2050.

This prediction assumes that the world is peaceful; 30 billion robots are working for happy people.

58

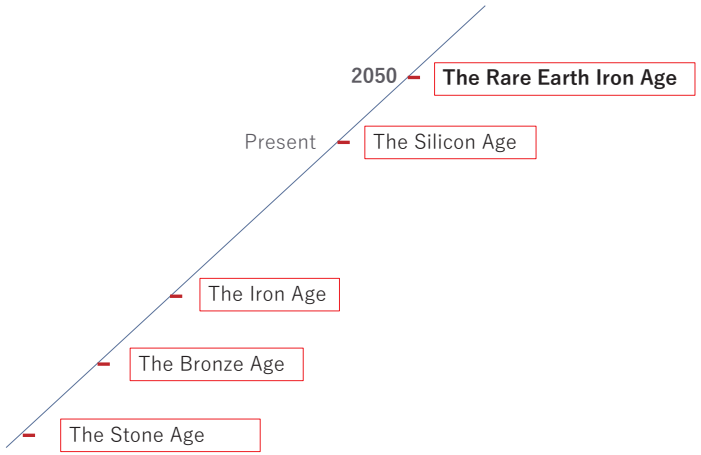
Prediction of the near future

There is a prediction that 30 billion robots will be working in 2050.

Every robot needs R-Fe magnets to fulfill duty. The quantity of the magnets for 30 billion robots will be tremendous.

30 million ton!

59



60

There will be no concern about the resources of the **light rare earths**.

World Rare Earth Resources

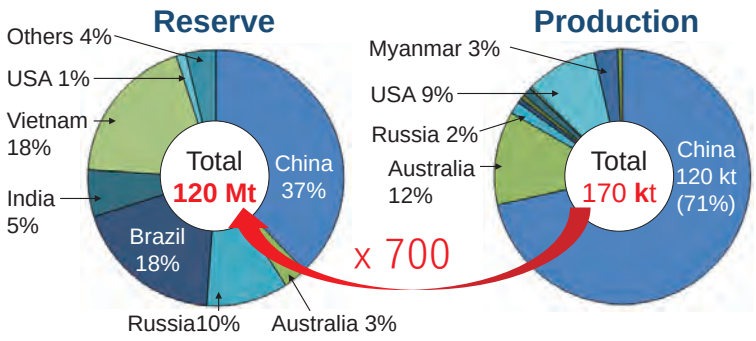


Fig. REE reserves in 2018.
(USGS Mineral Commodity Summaries (2019))

Fig. World share in supply of REE ore in 2018.
(USGS Mineral Commodity Summaries (2019))

Updated by Osamu Takeda and Tohru Okabe in 2019

61

佐川眞人 Masato Sagawa

略歴:

1966年3月	神戸大学工学部電気工学卒業
1968年3月	神戸大学大学院修士課程(電気工学)終了
1972年3月	東北大学大学院博士課程修了(金属材料工学)、学位取得(工学博士)
1972年4月	富士通㈱入社
1982年5月	同社 退職
1982年5月	住友特殊金属㈱入社
1988年2月	同社 退職
1988年3月	インターメタリックス㈱設立 同社代表取締役就任
2012年3月	インターメタリックス(株)代表取締役退任、 最高技術顧問就任
2113年12月	NDFEB(株)設立 代表取締役就任
2016年10月	大同特殊鋼(株)顧問就任

受賞暦:

1984年	大阪科学賞
1986年	米国物理学会 International Prize for New Materials
1988年	日本金属学会功績賞
1990年	朝日賞
1991年	日本応用磁気学会 学会賞
1993年	大河内記念賞
1998年	Acta Metallurgica J. Hollomon Award
2003年	本多記念賞
2006年	加藤記念賞
2012年	日本国際賞
2016年	永守賞
2018年	NIMS Award
2020年	日本金属学会賞
2022年	IEEE Medal for Environmental and Safety Technologies
2022年	エリザベス女王工学賞

ホソカワ粉体工学振興財団　設立 30 年の歩み

1. 歴代理事長・常務理事（1991（平成3）年～2021（令和3）年）

(1) 理事長

就任時期	氏名	役職（就任時）
1991（平成 3）年　12 月	細川　益男	ホソカワミクロン株式会社　代表取締役社長
2010（平成 22）年　4 月	細川　悦男	ホソカワミクロン株式会社　取締役

(2) 常務理事

就任時期	氏名	役職（就任時）
1991（平成 3）年　12 月	吉田　哲夫	大阪府立大学名誉教授，大阪市立大学名誉教授
1994（平成 6）年　4 月	吉岡　直哉	京都大学名誉教授
1998（平成 10）年　4 月	森川　敬信	大阪大学名誉教授
2002（平成 14）年　4 月	向阪　保雄	大阪府立大学名誉教授
2004（平成 16）年　5 月	江見　準	金沢大学名誉教授
2006（平成 18）年 10 月	辻　裕	大阪大学教授
2012（平成 24）年　6 月	日高　重助	同志社大学教授
2017（平成 29）年　5 月	奥山　喜久夫	広島大学名誉教授
2022（令和 4）年　6 月	内藤　牧男	大阪大学教授

2. 助成・褒賞事業

事業種別	応募件数（件）	採択件数（件）	助成金額（千円）
研究助成	2,934	636	479,280
KONA 賞	127	34	34,000
海外渡航者援助	117	60	18,000
シンポジウム等開催援助	69	38	39,000
研究者育成助成	557	225	58,500
出版物刊行援助	4	4	28,065
ホソカワ研究奨励賞	28	8	4,000
特別枠	41	41	29,000
拡大研究助成	6	6	30,000
合計	3,883	1,052	719,845

3. 自主事業

(1) 粉体工学に関する講演討論会	累積講演数	152	件
	累積出席者数	4,489	人
	累積経費	105,212	千円
(2) KONA 誌	累積総頁数	7,214	頁
	累積発行部数	36,800	部
	累積経費	216,550	千円

KONA 賞歴代受賞者

2022.07

受賞 No.	受賞年	KONA 賞受賞者		業績
	西暦	氏名	所属（申請当時）	
1	1990	Charles S. Campbell	University of Southern California	Outstanding achievement in the areas of dynamics of particle flow and mechanics/heat-transfer relationships for particle flow.
2	1992	砂田　久一	名城大学	粉粒体の充填，凝集ならびに造粒に関する研究
3	1993	向阪　保雄	大阪府立大学	粉体粒子特にエアロゾル粒子の物性とその評価方法における顕著な業績
4	1994	江見　準	金沢大学	エアロゾルの濾過に関する研究
5	1995	宮南　啓	大阪府立大学	粉粒体を出発点とした機能性複合材料製造プロセスの開発
6	1996	湯　晋一	九州工業大学	固気混相乱流及び粉粒体力学に関する研究
7	1997	川島　嘉明	岐阜薬科大学	機能性粒子の設計工学の構築とその展開
8	1997	関口　勲	中央大学	造粒に関する研究
9	1998	増田　弘昭	京都大学	粉粒体ならびにエアロゾル微粒子の特性と挙動に関する研究
10	1998	仙名　保	慶応義塾大学	微粒子材料の調製と特性に関する物理化学的解析
11	1999	辻　　裕	大阪大学	粉粒体および固気二相流の離散粒子シミュレーション
12	1999	金岡　千嘉男	金沢大学	微小エアロゾル粒子の挙動と分離に関する研究
13	2000	篠原　邦夫	北海道大学	微粒子系素材の機械的・化学的調整プロセスの開発
14	2000	井上　明久	東北大学	アモルファス合金粉末の固化成形技術と新材料の開発
15	2001	山本　英夫	創価大学	粉体粒子の静電気現象の基礎的解明とその応用
16	2002	堀尾　正靭	東京農工大学	流動層工学の総合的展開，流動層技術の基礎的解明と応用範囲の拡大
17	2003	東谷　公	京都大学	液相微粒子分散系の安定性と表面微細構造に関する研究
18	2004	日高　重助	同志社大学	粉体シミュレーション法の開発とその応用
19	2004	花田　修治	東北大学	粉末プロセッシングによる新材料の創製
20	2005	福森　義信	神戸学院大学	流動層法による医薬品微粒子製剤の機能化に関する応用
21	2006	奥山　喜久夫	広島大学	エアロゾルの基礎科学と材料合成プロセスの構築
22	2007	齋藤　文良	東北大学	メカノケミストリーの基礎と工学的応用に関する研究
23	2008	高橋　実	名古屋工業大学	セラミックス粉体成形の基礎的解明と材料創製への展開
24	2011	植松　敬三	長岡技術科学大学	粉体工学を基にしたセラミックス製造プロセス科学の基盤構築
25	2012	竹内　洋文	岐阜薬科大学	粒子設計を基盤とする新しい医薬品製剤に関する研究
26	2013	目　義雄	物質・材料研究機構	微粉体プロセスの高度化による高次構造制御体の創製
27	2014	大谷　吉生	金沢大学	エアフィルタを中心としたエアロゾルの分離・除去に関する研究
28	2015	牧野　尚夫	電力中央研究所	粉体工学を基礎とした炭素資源高度利用技術の研究開発
29	2016	阿尻　雅文	東北大学	超臨界水熱合成の発明
30	2017	Sotiris E. Pratsinis	Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH Zurich)	Pioneer research on particle formation, agglomerate dynamics and, in particular, for placing flame aerosol technology on a firm scientific basis for scalable synthesis of nanomaterials.
31	2018	Mojtaba Ghadiri	The University of Leeds	Contributions to the particle technology on linking the bulk powder behavior, particle characterization and modelling with hosting the young scholars.
32	2019	内藤　牧男	大阪大学	Contributions to powder processing technology for high quality advanced materials.
33	2020	Brij M. Moudgil	The University of Florida	Interfacial engineering of particulate system for enhanced performance.
34	2021	Wolfgang Peukert	Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nuremberg	Particle based product innovations by understanding and controlling particle interactions
35	2021	松坂　修二	京都大学	Advanced characterization of fine particles and the development of novel powder handling systems.

自主事業の実施状況の概要

年度		粉体工学に関する講演討論会				KONA 誌の発行		
和暦	西暦	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	号数	総頁数	発行部数
平成 7	1995	29	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	13	240	2,300
8	1996	30	先端機能性材料の製造プロセス	5	144	14	200	2,300
9	1997	31	環境保全技術と粉体工学	6	142	15	254	2,200
10	1998	32	最近の造粒と粒子設計―医療品／食品製造プロセスを中心として―	6	210	16	256	2,200
11	1999	33	新産業創出のための粉体工学	6	246	17	250	2,200
12	2000	34	IT 産業における粉体工学	8	283	18	248	2,200
13	2001	35	ナノ粒子材料への期待	7	184	19	283	2,200
14	2002	36	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	20	276	2,200
15	2003	37	ナノパーティクル・テクノロジー	6	227	21	246	1,300
16	2004	38	ナノ構造制御による粉体産業の発展をめざして	6	160	22	211	700
17	2005	39	ここまで来たナノ粒子の実用化	7	205	23	224	1,000
18	2006	40	ナノテク実用化の鍵を握るナノ粒子の制御と応用	6	174	24	252	1,000
19	2007	41	ナノパーティクル・テクノロジー：新市場開拓と参入	6	167	25	303	1,000
20	2008	42	ナノパーティクル・テクノロジー：応用・実用化への新展開	6	126	26	282	1,000
21	2009	43	ナノテクノロジーによる粉体の機能化と新材料開発	6	160	27	248	600
22	2010	44	ナノパーティクルハンドリング技術が生み出す新材料	6	134	28	242	600
23	2011	45	ナノパーティクルテクノロジーの構築と実用化への展開	6	174	29	284	600
24	2012	46	ナノパーティクルテクロジーの応用最前線	6	141	30	288	600
25	2013	47	先端から基盤までを支える粉体工学の進歩	6	201	31	274	1,800
26	2014	48	多様なものづくりを支える粉体工学の進歩	6	153	32	283	1,800
27	2015	49	時代とともに歩む粉体工学	6	162	33	357	1,000
28	2016	50	豊かな未来社会を築く粉体技術	6	156	34	293	1,100
29	2017	51	先端材料創成に求められる粉体技術	6	161	35	287	1,100
30	2018	52	粉体材料の合成および利用を支える粉体技術	6	161	36	297	1,100
令和 1	2019	53	高度化する粉体プロセスの基礎と応用の最前線	6	178	37	271	1,000
2	2020		中止	0	0	38	288	900
3	2021		中止	0	0	39	277	800
			合　計	152	4,489		7,214	36,800

ホソカワ粉体工学振興財団の30年の歩みと主な出来事

年	月	日	一般・特定事業	KONA 誌関係	詳細情報
〈財団設立前〉					
1983	10			KONA 誌創刊	日本の粉体工学の現況を世界に発信することを目的とし，英文専門誌 KONA が創刊された。粉体工学研究所内に事務局を置き，編集は粉体技術談話会が担当した。
1990				KONA 誌の編集が世界 3 ブロック体制となる	アジア・オセアニア，アメリカ，ヨーロッパ・アフリカの 3 ブロック編集体制に移行。和文論文集からの翻訳論文とアメリカ，ヨーロッパ・アフリカから投稿された論文を掲載。
1990	9		第 1 回 KONA 賞が授与される		第 1 回 KONA 賞が南カリフォルニア大学の Campbel 教授に授与され，第 2 回粉体工学世界会議において贈呈された。
〈財団設立後〉					
1991	12	20	ホソカワ粉体工学振興財団の設立		細川益男社長（当時）が拠出された私財 10 億円を基にして，文部科学省で認可されたホソカワ粉体工学振興財団が設立された。細川益男理事長，吉田哲夫常務理事の組織で運営が開始された。
1992	4		研究助成等事業の開始		初年度の助成事業として研究助成等 2600 万円を含め，総額 4680 万円の事業を実施。
1992	8		粉体工学に関する講演討論会の開催支援の開始		1968 年より粉体技術談話会とホソカワミクロンが協力して開催している粉体工学に関する講演討論会を第 26 回より，ホソカワ財団が開催支援を開始した。
1992				KONA 誌の出版支援を開始	助成事業の一環として KONA 誌の出版支援を開始した。
1994			基本財産の増資		細川明彦特別顧問（当時）が 3 億円を拠出され，ホソカワ財団の基本財産が 13 億円に増額された。
1995	8	28	粉体工学に関する講演討論会をホソカワ財団の自主事業として開催		従来，粉体技術談話会が主催していた粉体工学に関する講演討論会を第 29 回から，ホソカワ財団の自主事業として開催。
1995	12			KONA 誌の出版をホソカワ財団の自主事業として実施	KONA 誌の出版を，粉体技術談話会より引き継ぎ，ホソカワ財団の自主事業として実施することになった。
2003	1	30	設立 10 周年記念式典の開催		ホソカワ財団設立 10 周年を記念して，千里阪急ホテルにて記念式典が開催された。参加者数 108 名。
2003	12			KONA 誌の電子版を出版	従来，紙媒体のみで出版していた KONA 誌の電子版を出版し，財団ホームページに掲載した。紙媒体の出版は継続。
2006	4	15	アジア・ナノパーティクル テクノロジー・シンポジウムの開催		ホソカワ財団主催，阪大接合科学研究所共催，ホソカワミクロン後援により，阪大銀杏会館にて開催。参加者数 93 名。
2007	10		Nanoparticle Technology Handbook を出版		日本語版「ナノパーティクルテクノロジーハンドブック」を和訳し，Nanoparticle Technology Handbook を Elsevier 社より出版。
2009			助成事業の一時中止		財団の経済的な理由により平成 21 年度の研究助成等事業は中止となった。
2009	12			KONA 誌の Web of Science への登録	KONA 誌の翻訳論文掲載を打ち切り，以後，全てオリジナル論文のみの掲載となる。Web of Science に登録され，インパクトファクタがつくようになった。正式名称を “KONA Powder and Particle Journal” に変更。
2010			助成事業の一時中止		財団の経済的な理由により平成 22 年度の研究助成等事業は中止となった。
2011	5		助成事業の再開		平成 23 年度より研究助成等事業を再開し，公募を実施した。
2011	12			KONA 誌の全ての論文をホームページに掲載	KONA 誌の創刊号からの全ての論文をホームページに掲載した。
2012	4	1	内閣府による公益財団法人としての認定		ホソカワ粉体工学振興財団が，内閣府によって公益財団法人として認定された。
2012	4	24	メモリアルシンポジウムの開催		細川益男会長三回忌と Nanoparticle Technology Handbook second edition の出版を記念して帝国ホテル大阪にて開催。出席者 119 名。同日午前には KONA 誌国際編集委員会が開催された。
2012	8			KONA Distinguished Service Award の贈呈	KONA 誌編集委員としての貢献に対し KONA Distinguished Service Award が創設され，第 1 回は 4 名に授与された。

年	月	日	一般・特定事業	KONA 誌関係	詳細情報
2012	9	5	KONA Symposium 2012 の開催		第 4 回 ICCCI（9/3–5，倉敷）の最終日午後に，同会場にて開催。5 件の講演があり，10 ヶ国から 40 名が参加。
2013	9	3	設立 20 周年記念講演会の開催		第 47 回粉体工学に関する講演討論会と合わせて帝国ホテル大阪にて開催。東京大学前総長の小宮山宏先生の特別講演，ホソカワ粉体工学研究奨励賞の贈呈式を挙行。出席者 201 名。
2013	12	20		KONA 誌の J-STAGE への掲載開始	既に収録済の海外の著名なオンラインデータベース SCOPUS, Web of Science, BOSCO などに加えて，国内最大級の総合電子ジャーナルサイト「J-STAGE」で，最新号 No. 30（2013）から国際基準 XML での全文情報の完全無料公開を開始。
2014	6	25		KONA 誌受理論文の J-STAGE 早期掲載の運用開始	KONA 誌受理論文の全文 PDF 情報の早急な J-STAGE への無料公開を開始。
2014	6	30		KONA 誌全バックナンバーの J-STAGE への掲載完了	KONA 誌全バックナンバー No. 1（1983）–No. 29（2011）の全文 PDF 情報の J-STAGE へ完全無料公開登録を完了。
2014	9	29	第 1 回 国際ホソカワ粉体工学シンポジウムの開催		ドイツアルピネ社にて，当財団主催の海外初となるシンポジウムを開催。ドイツから 3 件，日本から 1 件の講演があり，出席者は 67 名。
2015	7	7–10	ICCCI 2015 の開催支援とポスター展示		倉敷にて開催された第 5 回 ICCCI 2015 の開催援助を行い，財団紹介ポスタを展示。
2016	4	1		オープンアクセス（OA）誌として KONA 誌へ CC-BY（表示）ライセンスを全面導入	文部科学省の「オープンアクセスに関する声明」および J-STAGE の「オープンアクセス方針」を受け，また KONA 誌の利用促進のために，CC-BY（表示）ライセンスを全面導入した。
2017	3	31		KONA 誌の編集に EM（Editorial Manager®）システムの運用開始	KONA 誌の国際的標準仕様のオンライン投稿審査システム EM（Editorial Manager®）を使った J-STAGE 投稿審査システムの本格運用を開始した。
2017	9	30		KONA 誌の全受理論文の J-STAGE 早期掲載の運用開始	KONA 誌全受理論文について，印刷出版より最短 3 ヶ月早く，全文 PDF 情報を J-STAGE へ完全無料公開。
2017	10	4	第 2 回 国際ホソカワ粉体工学シンポジウムの開催		当財団設立 25 周年記念事業の一環として，米国 HMPS 社にて，海外 2 回目のシンポジウムを開催。米国から 4 件の講演があり，90 名が出席。
2018	7	9–12	ICCCI 2018 の開催支援とポスター展示		倉敷にて開催された第 6 回 ICCCI 2018 の開催援助を行い，財団紹介ポスタを展示。
2019	3	28		KONA 誌が DOAJ に正式登録	KONA 誌が，信頼されるオープンアクセス誌をカテゴリー別にまとめたサイト検索サービスである DOAJ（Directory of Open Access Journals）へ正式に収録され，全論文（1,003 本）を登録公開。
2019	11	19	第 3 回 国際ホソカワ粉体工学シンポジウムの開催		当財団の「アジアでの国際化展開特定事業」として，中国の上海セラミックス研究所で開催。5 件の講演があり，約 130 名が参加。
2020	9		粉体工学に関する講演討論会の開催中止		新型コロナ感染拡大防止のため，9 月に開催を予定していた第 54 回粉体工学に関する講演討論会を令和 2 年度は開催せず，次年度に延期することになった。
2021	3			KONA 誌が “Diamond Open Access Journal” 登録	SPARC Europe 出版の〈The OA Diamond Journals Study〉に掲載された。
2021	4			KONA 誌の全論文の CNKI への掲載	中国最大学術情報データベース（CNKI: China National Knowledge Infrastructure）に全論文登録公開を完了。
2021	7	20		KONA 誌の J-STAGE DATA の運用開始	KONA 誌が J-STAGE DATA（JST が提供する研究データの共有と利活用を促進するためのリポジトリ）に登録され，その正式運用を開始した。
2021	9		粉体工学に関する講演討論会の開催中止		コロナ禍の収束が見通せないため，令和 3 年 9 月に開催を予定していた講演討論会をさらに 1 年延期することになった。
2021	10	11–14	第 8 回アジア粉体工学シンポジウム（APT 2021）の開催援助と Young KONA Award の贈呈		大阪のコングレコンベンションセンターにて開催された APT 2021 の開催援助を行うと共に，財団支援により 6 名の若手研究者に Young KONA Award が贈呈された。
2021	12		財団ホームページの大幅改定を実施		ホソカワミクロンが契約している HP のメインシステムの変更に合わせて，凡そ 10 年振りに財団 HP の改定を実施。

Online ISSN : 2187-5537
Print ISSN : 0288-4534

KONA Powder and Particle Journal

Impact factor: 3.919 CiteScore: 5.7 Indexed in Scopus, Web of Science and DOAJ

<Diamond Open Access> FREE for Reading & Publication

- **1983** First publication
- 1990 3 editorial blocks worldwide
- 2009 Registered in Web of Science
- 2013 Registered-published on J-STAGE
- 2014 Started Advance Publication
- 2016 Introduced CC-BY license
- 2017 Adopted Editorial Manager®
- 2019 Registered in DOAJ
- 2021 Registered on J-STAGE Data

About the journal

KONA Journal is a peer-reviewed, international, interdisciplinary and *Diamond OA* journal that publishes articles on powder and particle science and technology.

This journal has been published annually since 1983 and is distributed free of charge to researchers, members of the scientific communities, universities and research libraries throughout the world, by Hosokawa Powder Technology Foundation established by **Mr. *Masuo Hosokawa*** in 1991.

- Characterization
- Computer simulation
- Nanotechnology
- Material science
- Powder process
- Particle formation
- Dry powders & granules
- Aerosols & Colloids & Slurry
- Metals & Ceramics & Minerals
- Organic-inorganic composites
- Biomaterials & Pharmaceuticals
- Secondary battery, Fuel cell
- Electronic materials
- 3D printer
- Recycling

etc.

URL: http://www.kona.or.jp/

HOSOKAWA Powder Technology Foundation (HPTF)

公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1丁目9番地
（ホソカワミクロン株式会社 内）

Hosokawa Powder Technology Foundation

1-9, Shodaitajika, Hirakata-shi, Osaka 573-1132, Japan
(within Hosokawa Micron Corporation)

TEL: +81 (72) 867-1686, FAX: +81 (72) 867-1658
E-mail: contact_zainfo@hmc.hosokawa.com
URL: http://www.kona.or.jp

発行日	2022年8月26日	Publication Date	August 26th, 2022
発行者	公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団	Publisher	Hosokawa Powder Technology Foundation
発行責任者	内藤　牧男	Editor in Chief	Makio Naito
事務局長	横山　豊和	Secretary General	Toyokazu Yokoyama

公益財団法人 ホソカワ 粉体工学振興財団
Hosokawa Powder Technology Foundation