



快適な日常生活を支える粉体工学

Introduction of Powder Technology which Supports Comfortable Daily Life

綿野 哲

Satoru WATANO

大阪府立大学大学院工学研究科 教授

Professor, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, JAPAN

抄 録

快適な日常生活を支える生活必需品から、高度な先端技術を支える高機能性材料に至るまで、粉体を使用されることが極めて多くなっている。最終製品が粉粒体の場合、製品特性に対する粉体の寄与は明らかであるが、原料あるいは中間体においても粉体物性が最終製品の性能を決定するケースが多く、粉体の役割は極めて大きい。また、科学技術の進歩に伴い、粉体に求められる要求はますます多様化、高機能化および微細化の傾向にあり、粉体材料をいかに効率良くハンドリングするかによって、製品品質はもちろんのこと、その製造効率が大きく変化する。従って、粉体の特性を理解し、その機能を最大限に発揮するための手法を扱う粉体工学は、あらゆる科学技術の基盤であると言っても過言ではない。本稿では、大学生を対象とした粉体工学の啓発活動を目的としたシンポジウムにおいて発表した講演内容を紹介する。

ABSTRACT

Powder technology plays an important role in manufacturing of dairy necessities which enrich daily life and high functional composite materials which support advanced science and technology. As the technological innovation advances, requirements for powder materials have become increasingly sophisticated and diversified in recent years. It is thus no exaggeration to say that powder technology becomes the basis of all science and technology, since it is the only and unique field of academic discipline that studies the characteristics of powder and its efficient handling methodology. In this article, several applications of powder technology will be introduced to convey the attraction of powder technology especially to the university students.

1 はじめに

快適な日常生活を支える生活必需品から、高度な先端技術を支える高機能性材料に至るまで、粉体を使用されることが極めて多くなっている。最終製品が粉粒体の場合、製品特性に対する粉体の寄与は明らかであるが、原料あるいは中間体においても粉体

物性が最終製品の性能を決定するケースが多く、粉体の役割は極めて大きい。また、科学技術の進歩に伴い、粉体に求められる要求はますます多様化、高機能化および微細化の傾向にあり、粉体材料をいかに効率良くハンドリングするかによって、製品品質はもちろんのこと、その製造効率が大きく変化する。従って、粉体の特性を理解し、その機能を最大限に



発揮するための手法を扱う粉体工学は、あらゆる科学技術の基盤であると言っても過言ではない。

さて、公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団は各種の助成事業を実施しており、粉体工学の啓発を目的としてホソカワ粉体工学シンポジウムが開催されてきた。一昨年より、大学生への啓発を目的としたシンポジウムが開催され、昨年度は大阪府立大学で開催された（第26回ホソカワ粉体工学シンポジウム）。

本稿では、大学生向けに企画された本シンポジウムの概略を簡単にご紹介するとともに、小職がシンポジウムで講演した内容を基に、“快適な日常生活を支える粉体工学”を概説させて頂く。大学生向けの講演会であるので、サイエンティフィックな内容に欠けることをご容赦頂きたい。

2 講演会の概要

2019年9月18日に開催されたシンポジウムのパンフレットを図1に示す。小職（化学工学分野）は「快適な日常生活を支える機能性粉体材料の設計」

図1 講演会のポスター
Fig. 1 Poster of The 26th Hosokawa Powder Technology Symposium.

と題した講演を、中平敦教授（マテリアル工学分野）からは「ハイブリッド水熱プロセスによるナノ材料合成」の話題提供が、辰巳砂昌弘教授（学長）からは「全固体電池に向けた材料開発動向と粉体技術の役割」と題した講演がそれぞれ行われた。さらに、ホソカワミクロンの畠中伸氏（粉体工学研究所センター長）から「食品材料の応用展開を支える粉体プロセス技術」をテーマとした講演があった。いずれの講演も、最終製品が視覚的に与えられ、聴講した大学生にもわかりやすい内容であった。講演会終了後、学外からの参加者を中心に研究室見学が行われた。その後、懇親会が開催され、講師と参加者の間で情報交換が行われた。講演会の参加者は約130名であった。

3 快適な生活を支える粉体工学

小職の講演では、まず、粉体の不思議な挙動を示し、その要因は何か？の問いかけから始めた。粉体は、表面物性の複雑さが、その取扱いを困難にしているが、粉体は流体のような連続体でなく、個々の粒子が単独の固体として存在する離散体であることの認識も重要である。すなわち、個々の粒子間に相互作用が働き、この相互作用が粉体の挙動を複雑にしている。粉体の物性計測法、粉体の加工方法などを概観した後、実際の応用例として、医薬品、化粧品、全固体電池を紹介した。以下では、化粧品と全固体電池に関する講演内容を抜粋して紹介する。

3.1 機能性化粧品の設計

図2に人間の肌の断面図と肌における光学特性を示す。理想的に平滑な肌へ入射する光を考える。入射光は、わずか5%が表面で反射され、残りの95%は肌に吸収される。新生児の場合、55%の光が内部反射光の拡散成分として肌表面に到達し、透明感のある肌色を呈する。一方、経年により肌には主としてメラニンを主成分とする黒色素、老廃物および古い角質成分が増加する。これらは一般的に“くすみ”と表現され、肌内部の拡散反射を阻害する。そのため、くすみが増加すると肌表面に到達する光の割合が減少し、透明感に乏しい黒ずんだ肌色となる。肌を明るく見せるには、くすみを取る事が重要であるが、医学的な観点から容易ではない。

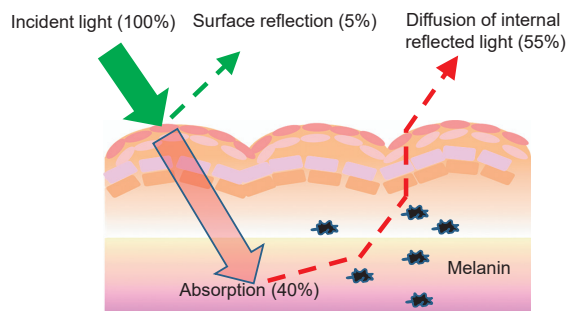


図2 肌の光学特性
Fig. 2 Optical characteristic of human skin.

また、図3には、肌の凹凸と光の反射の関係を模式的に示した。若年肌はキメが細かく表面が平滑である。この場合、入射光は広角拡散反射により反射される。一方、加齢肌は表面の溝が深く、表面粗度が大きくなる。そのため、入射光は狭角反射により反射せず、陰影となる。従って、ファンデーションの役目は、肌表面に薄膜を形成することで肌表面の凹凸を平滑化し、入射光を最大限反射させる役目を有している。これにより、肌質に関係なく、光沢に優れた肌質を演出することができる。

図4にファンデーションの基本的な処方を示す。体質顔料と呼ばれる基材粒子には、炭酸カルシウムやシリカなどの球状粒子、マイカやセリサイトなどの層状珪酸塩鉱物が使用される。

特に、セリサイトは、「絹雲母」という粘度鉱物であり、パール状の光沢を示す。ファンデーションに各種の機能性を付与する粉体材料には、主として紫外線防止（遮蔽）剤と、スキンケアや美白効果のためにビタミンC誘導體などが用いられる。さらに、着色顔料として、酸化第二鉄を主成分とするベンガラ（赤色）や酸化チタン（白色）などの金属酸化物が使用される。肌表面の微細な凹凸をカバーする微粒子には、ナイロンやPMMAの球状微粒子が採用されている。以上のように、ファンデーションの基本的な成分はほぼ粉体材料から構成されている。

現在、紫外線吸収波長域の広域化による紫外線吸収特性の向上を目的として、紫外線吸収剤の微細化（ナノ粒子化）が盛んに行われている。紫外線には、長波長（315 nm～400 nm）のUVAと短波長（280～315 nm）のUVBがあり、前者は紫外線の95%を占め、肌深部に到達するとともにサンバーンなどの深刻な悪影響を肌に及ぼすことが知られている。しかしな

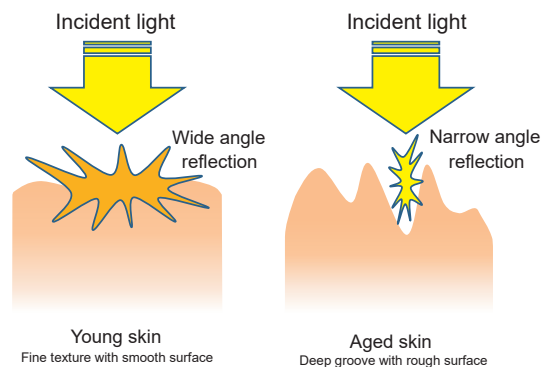


図3 肌の凹凸と光の反射
Fig. 3 Surface roughness of human skin and reflection of incident light.

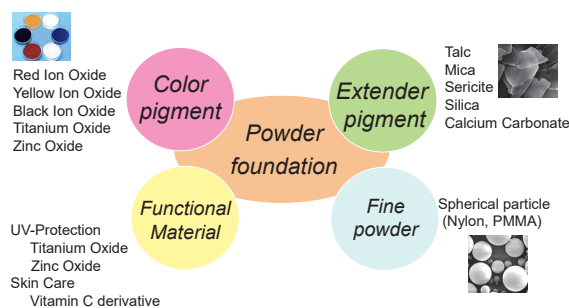


図4 ファンデーションの処方
Fig. 4 Formulation of powdery foundation.

がら、現状の紫外線吸収剤はUVAの高波長域をカバーできないため、紫外線吸収剤の微細化（ナノ粒子化）によりバンドギャップを変化させ、吸収波長帯を広域化する試みが検討されている。

図5は有機系紫外線遮蔽剤の微粒化を行った結果の一例である。平均径で195 μmの比較的大きな紫外線遮蔽剤の微粒化を種々の粉碎システムで試みたが、ナノ粒子化には至らなかった。最終的に、我々の研究室で開発した超臨界二酸化炭素を用いた微粒化装置で検討を行った結果（Fern J.C.W. et al., 2016）、中位径が0.11 μm（110 nm）にまで微細化に成功し、紫外線吸収率を約2.5倍にまで増加させることができた。

3.2 全固体リチウムイオンの設計

地球温暖化抑制に向けた取り組みの一つとして、化石燃料から太陽光や風力などの再生可能エネルギーへの転換が進められている。再生可能エネルギーへの出力安定化・平準化のためには、蓄電池の導入が必要不可欠であり、軽量・高容量なリチウムイ

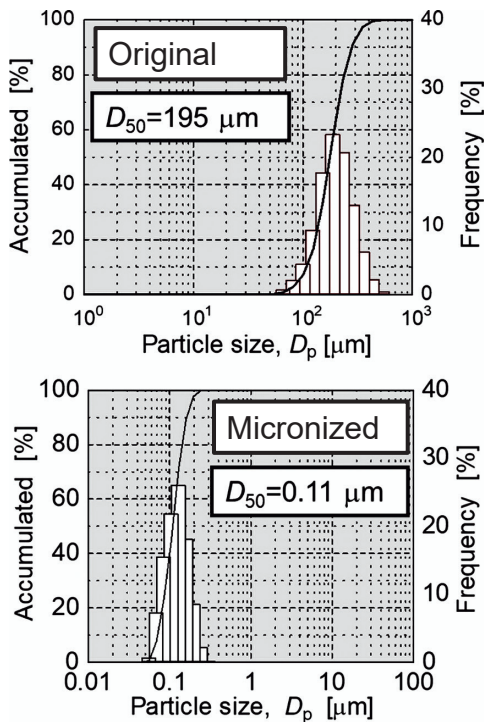
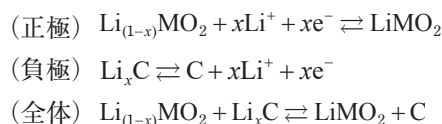


図5 有機系紫外線遮蔽剤の粉碎結果
Fig. 5 Grinding of organic UV protection agent by using supercritical carbon dioxide milling system.

オン電池が注目されている。近年、リチウムイオン電池の更なる大型化、高エネルギー化および高安全性を目的として、従来の可燃性有機電解質を使用せず、不燃性の無機固体電解質に置き換えた全固体リチウムイオン電池の開発が進められている。

従来のリチウムイオン電池は、リチウム遷移金属酸化物を用いた正極材料と炭素材料を用いた負極材料の間に、導電性に優れた有機電解質が存在する。充電時には、外部電源から電子が供給され、正極活性物質の結晶構造からリチウムイオンが電解液中に移動し、負極を構成する炭素結晶の層間に挿入される。



また、放電時には、負極の炭素結晶からリチウムイオンが電解質液に移動する際に電子が取り出せるので、外部のデバイスに電気を供給することができる。

一方、全固体電池では、有機電解質液の代わりに、固体状の電解質が用いられる (図6)。全固体電池

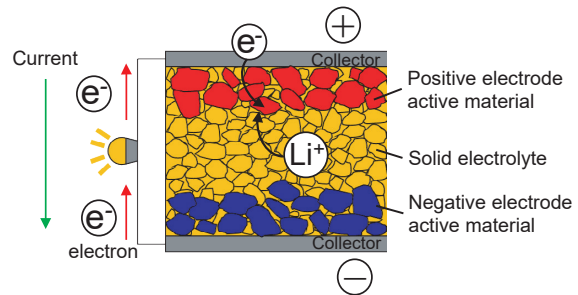


図6 全固体リチウムイオン電池の構造
Fig. 6 Structure of all-solid type lithium ion battery.

であっても、充放電時のリチウムイオンと電子の移動は、有機電解質液の場合と同様であるが、実用化において2つの大きな課題が存在する。

有機電解質溶液は、 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ S/cm 程度の良好な導電性を示すのに対し、無機固体電解質では、 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ S/cm オーダーの低い導電率を示すものが大部分である。最近の研究によって、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶や $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶のように、有機電解質に匹敵する 10^{-2} S/cm オーダーの無機固体電解質が開発されるようになり (Ito S. et al., 2014; Hakari T. et al., 2015)、電解質の材料特性は著しく改善された。

しかしながら、全固体電池では、リチウムイオンと電子が、正極・固体電解質、および負極・固体電解質のように、それぞれが固体と固体の界面を介して移動するため、界面での接触抵抗や不均一な界面構造、空隙などにより、スムーズに移動することは困難である。さらに、全固体電池の成型時には、電極材料と固体電解質を乾式混合機により分散・混合操作を行っているが、平均径が数 μm の微細な電極材料と固体電解質は、それぞれが付着・凝集するため、凝集体の内部ではイオンと電子の移動が起こりにくく、凝集体同士では有効な界面積を取ることは困難である。

我々はこの課題を解決するため、乾式コーティング法に着目した (図7)。すなわち、微細な電極材料の表面をさらに微細な固体電解質で被覆し、良好な分散状態と固固界面の形成を試みた (Kawaguchi T. et al., 2017; Nakamura H. et al., 2020)。なお、現在、我々が使用している固体電解質は硫黄系の材料であるため、大気暴露および水分により劣化することが明白であるため、湿式処理は困難である。さらに、乾式コーティング法は処理時間が数分程度と極めて短時

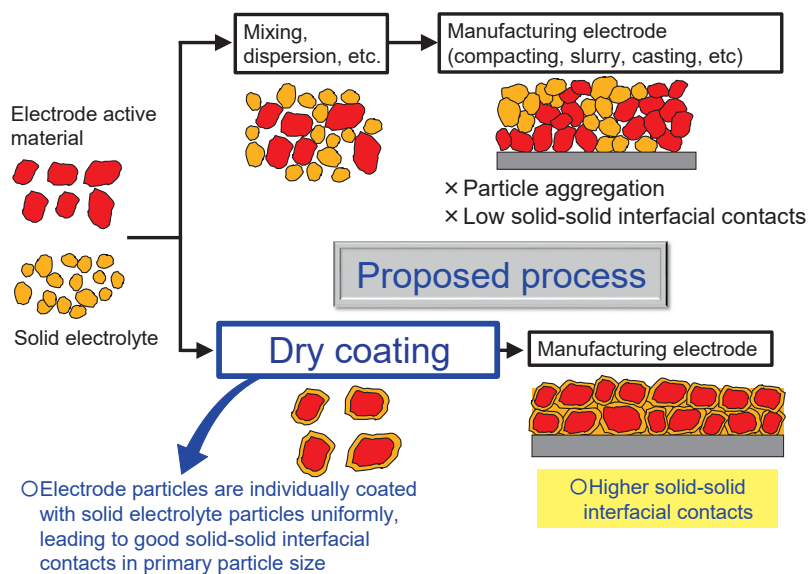


図7 乾式コーティングプロセスの概念図

Fig. 7 Concept of dry particle coating. Reprinted with permission from Ref. (Nakamura H., et al., 2020). Copyright: (2020) Elsevier B.V.

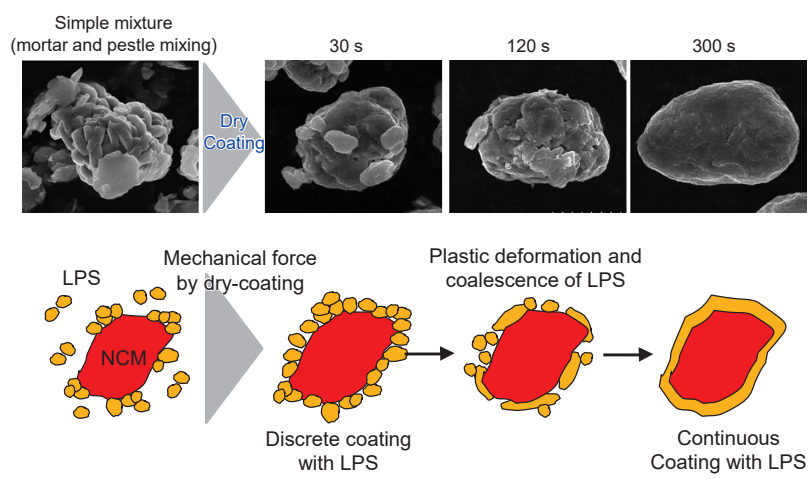


図8 乾式コーティング法における粒子形成プロセス (Nakamura H. et al., 2020)

Fig. 8 Particle generation process in dry particle coating. Reprinted with permission from Ref. (Nakamura H. et al., 2020). Copyright: (2020) Elsevier B.V.

間であること、操作自体が簡便であることも将来の量産化を見据えた全固体電池の設計においては優位性が高い。

図8は、固体電解質にLPS（ガラス・セラミックス系電解質）を、正極材料（活物質）にNCM（ニッケル-コバルト-マンガンの三元系正極活物質）をそれぞれ用い、高速気流中衝撃法を用いた乾式コーティングにより調製した複合粒子のSEM画像と粒子生成の模式図である。単純混合操作では、微細なLPSが凝集した状態でNCM表面に点在しているの

に対し、乾式コーティング法を用いた場合には、開始後30秒でNCMの表面をLPSが覆うオーダード・ミクスチャーを形成し、それが、運転時間の経過とともに変形し、最終的にはNCMの表面をLPSの薄膜が覆う複合粒子構造を形成した。また、調製した複合粒子の断面構造をEDX（エネルギー分散型X線分析）で観察したところ、NCMの表面に、LPS由来のS（硫黄）成分が均一に被覆されていることが確認できた（図9）。さらに、電池性能を評価したところ、試作した複合粒子により成形した全固体

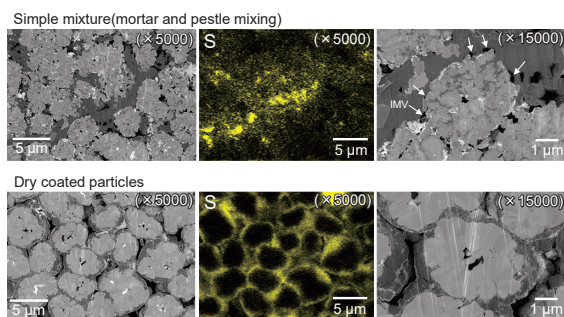


図9 複合粒子の断面構造 (Nakamura H. et al., 2020)
Fig. 9 SEM images of cross sectional composite particles. Reprinted with permission from Ref. (Nakamura H. et al., 2020). Copyright: (2020) Elsevier B.V.

電池は、同じ材料を単純混合して成形したものとは比べ、2倍以上の電池容量を示した。

なお、乾式コーティング法の採用により、固体電解質の混合質量比を5 wt%以下にまで減量することにも成功した。電池容量の観点からは、固体電解質が微量であるほど、正極活物質割合が増加するため、電池単体でのエネルギー密度が増加する。この点か

らも、乾式コーティング法は有効な複合化手法であると言える。

現在、我々は、乾式コーティング法による複合粒子の調製だけでなく、活物質の合成、粉碎による活物質・固体電解質の微細化、圧縮成形など、多岐にわたって全固体電池の性能向上に向けた取り組みを行っている。蓄電池の中でも特に全固体電池は、その設計・製造において、粉体工学の知見が重要であり、今後も粉体工学が寄与できる点は大きいと考えられる。

4 おわりに

我々の日常生活だけでなく最先端の科学を支える機能性材料の創製においても、粉体工学の果たす役割が極めて大きい。粉体工学の大学生への啓発を目的としたシンポジウムに端を発した話題提供であったが、粉体工学に携わる我々にとって、粉体工学の重要性を社会にアピールすることの必要性を改めて認識した次第である。

Reference

- Fern J.C.W., Nakamura H., Watano S., Development of a novel milling system using supercritical carbon dioxide for improvement of dissolution characteristics of water-poorly soluble drugs, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 64 (2016) 1720–1725.
<https://doi.org/10.1248/cpb.c16-00569>
- Hakari T., Nagao M., Hayashi A., Tatsumisago M., All-solid-state lithium batteries with Li_3PS_4 glass as active material, *Journal of Power Sources*, 293 (2015) 721–725. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.073>
- Ito S., Nakakita M., Aihara Y., Uehara T., Machida N., A synthesis of crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ solid electrolyte from 1,2-dimethoxyethane solvent, *Journal of Power Sources*, 271 (2014) 342–345.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.024>
- Kawaguchi T., Nakamura H., Watano S., Parametric study of dry coating process of electrode particle with model material of sulfide solid electrolytes for all-solid-state battery, *Powder Technology*, 305 (2017) 241–249.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.09.085>
- Nakamura H., Kawaguchi T., Masuyama T., Sakuda A., Saito T., Kuratani K., Ohsaki S., Watano S., Dry coating of active material particles with sulfide solid electrolytes for an all-solid-state lithium battery, *Journal of Power Sources*, 448 (2020) 227579.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227579>

〈著者紹介〉



綿野 哲 Satoru WATANANO

〔経歴〕 1991年、大阪府立大学で修士を取得。1991年、大阪府立大学工学部助手。1995年、同工学博士。1997年、米国ニュージャージ工科大学客員教授。1999年、大阪府立大学助教授を経て、2005年から同教授。2019年から同工学域長、現在に至る。

〔専門〕 化学工学、粉体工学、プロセスシステム工学

〔連絡先〕 watano@chemeng.osakafu-u.ac.jp