

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7643541号
(P7643541)

(45)発行日 令和7年3月11日(2025.3.11)

(24)登録日 令和7年3月3日(2025.3.3)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 9 K	5/18 (2006.01)	C 0 9 K	5/18 K
A 2 3 B	2/717(2025.01)	A 2 3 B	2/717
B 0 1 J	20/06 (2006.01)	B 0 1 J	20/06 C
B 0 1 D	53/14 (2006.01)	B 0 1 D	53/14 3 1 1
A 6 1 F	7/03 (2006.01)	A 6 1 F	7/08 3 3 4 R

請求項の数 6 (全8頁)

(21)出願番号	特願2023-523649(P2023-523649)	(73)特許権者	000001258 J F E スチール株式会社 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号
(86)(22)出願日	令和5年2月16日(2023.2.16)	(74)代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/005559	(74)代理人	230118913 弁理士 杉村 光嗣
(87)国際公開番号	WO2024/014022	(74)代理人	100165696 弁理士 川原 敬祐
(87)国際公開日	令和6年1月18日(2024.1.18)	(74)代理人	100213436 弁理士 木下 直俊
審査請求日	令和5年4月18日(2023.4.18)	(72)発明者	山本 尚貴 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2022-111433(P2022-111433)	(72)発明者	芦塚 康佑
(32)優先日	令和4年7月11日(2022.7.11)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸素反応剤用鉄基粉末および酸素反応剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素と鉄の原子数比 O / F e が 0 . 3 0 以下である鉄粉と、
添加粉と、を含み、
前記添加粉として、銅粉、ニッケル粉、モリブデン粉、酸化銅粉、酸化ニッケル粉及び酸化モリブデン粉からなる群から選んだ少なくとも 1 つを含有し、
前記添加粉の含有量が 1 . 0 質量% 以上 4 0 . 0 質量% 以下である酸素反応剤用鉄基粉末であって、
前記添加粉として、前記モリブデン粉又は前記酸化モリブデン粉の少なくとも一方を含有する酸素反応剤用鉄基粉末。

【請求項 2】

前記添加粉として、前記モリブデン粉及び前記酸化モリブデン粉を含有する請求項 1 に記載の酸素反応剤用鉄基粉末。

【請求項 3】

前記添加粉として、前記モリブデン粉を 0 . 3 質量% 以上 2 5 . 8 質量% 以下含有する請求項 1 に記載の酸素反応剤用鉄基粉末。

【請求項 4】

前記添加粉として、前記酸化モリブデン粉を 0 . 3 質量% 以上 5 . 8 質量% 以下含有する請求項 1 に記載の酸素反応剤用鉄基粉末。

【請求項 5】

前記添加粉として、

前記銅粉及び前記ニッケル粉と、

前記モリブデン粉又は前記酸化モリブデン粉とを含有する請求項 1 に記載の酸素反応剤用鉄基粉末。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 の何れか一項に記載の酸素反応剤用鉄基粉末を用いた酸素反応剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、酸素反応剤用の鉄基粉末および酸素反応剤に関する。

10

【背景技術】

【0002】

鉄基粉末と酸素の反応を利用した酸素反応剤として、例えば脱酸素剤や発熱剤の用途が知られている。脱酸素剤としては、食品および医薬品などの保存物とともに容器内に密封することで低酸素状態とし、保存物の酸化およびカビ等の繁殖などによる品質劣化の抑制に利用されている。発熱剤としては、人体などを温める使い捨てカイロとして広く利用されている。一般的に、これらの酸素反応剤では、酸素反応をより促進するため、鉄基粉末に対し、活性炭、塩化ナトリウム、シリカ粉末、木粉、水分および硫黄粉末などが添加されている。

【0003】

20

また、いずれの用途においても鉄と酸素との反応速度が重視されているところ、反応速度を制御するための手段として、従来から、鉄粉への酸化鉄粉の混合が検討されている。

【0004】

例えば、特開平05 - 237373号公報（特許文献1）には、低温下での反応性の優れた脱酸素剤が開示されている。

【0005】

また、特開昭53 - 60885号公報（特許文献2）には、鉄粉と塩化物と水とを含ませた活性炭に、二酸化マンガン、酸化第二銅、四三酸化鉄のうち一種または二種以上混合して酸化を促進する金属発熱組成物が開示されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0006】

【文献】特開平05 - 237373号公報

【文献】特開昭53 - 60885号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1に開示された脱酸素剤は、金属ハロゲン化物を用いる必要があるため、大気中の水分を吸湿しやすく鉄粉の酸素反応が急速に進行してしまう。したがって、この脱酸素剤には、鉄粉に金属ハロゲン化物を添加後すぐに脱酸素剤用の袋に装入し、かつ無酸素状態で保管しなければならないといった取扱いや保管上の問題がある。

40

【0008】

特許文献2に開示された金属発熱組成物は、四三酸化鉄、四三酸化鉛、四三酸化マンガン、酸化第二銅、二酸化マンガンが組成物の主な割合を占め、いずれも既にある程度酸化されている状態である。したがって、この金属発熱組成物は、反応初期における酸素との反応性が悪いという問題がある。

【0009】

本開示は、かかる実状に鑑みて為されたものであって、金属ハロゲン化物を用いる必要がなく、かつ優れた酸素反応性を有する酸素反応剤用鉄基粉末および酸素反応剤を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】**【0010】**

銅、ニッケル、モリブデンは、鉄よりイオン化傾向が小さいので、鉄よりも酸素と反応しにくい。また、酸化銅、酸化ニッケル、酸化モリブデンは既に酸化が進行しているため、より酸素と反応しにくい。よって、上記した物質はいずれも酸素反応剤としては鉄粉より劣る。

【0011】

これに対し、銅、ニッケル、モリブデンは、鉄よりも標準電極電位が高く、また金属が酸化するとさらに電位が上昇することが各金属の電位 - pH 図（プールベダイアグラム）からわかる。

10

【0012】

ここで、鉄粉と鉄粉より高電位の金属粉等とが電解液のような腐食環境下で接触すると、高電位の金属粉等から低電位の鉄粉へ腐食電流が流れ、さらに腐食電流は電解液を經由して鉄粉より高電位の金属粉等に戻った後に低電位の鉄粉に再び流れるという局部電池機構が発生する。かかる機構が発生すると、低電位の鉄粉と酸素との反応が促進されるとも考えられる。

【0013】

そこで、発明者らは、鉄基粉末と酸素との反応を促進するため、従来使用されてこなかった、鉄よりも酸素と反応しにくい、銅粉、ニッケル粉、モリブデン粉、およびこれらの酸化物粉を鉄粉に添加し混合することを想起し鋭意検討をした。その結果、優れた酸素反応性を呈する鉄基粉末の適正な混合割合があることを見出した。

20

【0014】

本開示は上記知見に基づくものであり、その要旨構成は次の通りである。

1. 酸素と鉄の原子数比 O/Fe が 0.30 以下である鉄粉と、

銅粉、ニッケル粉、モリブデン粉、酸化銅粉、酸化ニッケル粉及び酸化モリブデン粉からなる群から選んだ少なくとも1つの添加粉と、を含み、

前記添加粉の含有量が 1.0 質量% 以上 40.0 質量% 以下である酸素反応剤用鉄基粉末。

【0015】**2. 前記 1 に記載の酸素反応剤用鉄基粉末を用いた酸素反応剤。**

30

【発明の効果】**【0016】**

本開示によれば、金属ハロゲン化物を用いる必要がなく、かつ優れた酸素反応性を有する酸素反応剤用鉄基粉末および酸素反応剤が得られる。

【発明を実施するための形態】**【0017】**

以下、本開示の実施形態について説明する。なお、以下の実施の形態については、本開示を説明するための例示であり、本開示はその実施の形態のみに限定されない。

【0018】

本開示の酸素反応剤用鉄基粉末が、優れた酸素反応性を呈する理由としては、以下が推測される。すなわち、銅粉、ニッケル粉、モリブデン粉、およびこれらの酸化物粉（本開示では「添加粉」とも称する）は、鉄粉と比較して高電位である。そのため、電解液中において添加粉と鉄粉とが接触すると腐食電流が発生して鉄粉の酸化反応が促進される。そして、本開示の酸素反応剤用鉄基粉末は、酸素との反応性に優れるため、本開示の酸素反応剤に好適に用いられる。したがって、本開示の酸素反応剤は、本開示の酸素反応剤用鉄基粉末と同様の特徴および効果を奏することができる。

40

【0019】

ここで、鉄は酸化すると電位が上昇する。したがって、酸素反応剤としての使用前の鉄粉は、なるべく酸化していない方が添加粉との電位差を大きくしやすい。その結果、腐食電流が大きくなる。具体的には、酸素と鉄の原子数比（以下、「 O/Fe 」ともいう）を

50

0.30以下とする必要がある。かかるO/F eの範囲であれば、添加粉との電位差が十分大きくなり、電解液中において、効果的な（鉄粉の酸化反応を促進するのに十分な）腐食電流量を生じるからである。そのため、本開示では、酸素反応剤用鉄基粉末の鉄粉におけるO/F eを0.30以下とする。なお、O/F eの下限は特に定めず、0であってもよいが、工業的には0.15程度が好ましい。また、O/F eの値は、後述する手法に従って測定可能である。

【0020】

本開示に用いる鉄粉は、水アトマイズ、ガスアトマイズ、粉砕法、酸化物還元法によって製造可能である。

【0021】

また、本開示は、かかる鉄粉に対し、銅粉、ニッケル粉、モリブデン粉、酸化銅粉、酸化ニッケル粉及び酸化モリブデン粉からなる群（添加粉の群）から選んだいずれか1つ以上の粉末を添加する。

【0022】

なお、銅粉、ニッケル粉、モリブデン粉は、水アトマイズ、ガスアトマイズ、粉砕法、酸化物還元法、電解法によっても製造可能であり、市販品でも良い。また、酸化銅粉、酸化ニッケル粉、酸化モリブデン粉は、上記方法で製造した銅粉、ニッケル粉、モリブデン粉を水や塩水などを散布して酸化したものや市販品でも良い。

【0023】

ここで「鉄基粉末」とは、50.0質量%以上の金属鉄を含む金属粉末を指すものとする。また、鉄基粉末は、上記金属鉄（Fe）の他に、例えば、C、S、O、N、Si、Na、Mg、Ca等の任意の元素を更に含むことができる。なお、鉄基粉末の金属鉄含有量は、JIS A 5011-2「金属鉄定量方法」に準じて測定可能である。

【0024】

酸素反応剤用鉄基粉末は、鉄粉と添加粉との混合粉であって、かかる混合粉中の添加粉の含有量を1.0質量%以上40.0質量%以下とする。酸素反応剤用鉄基粉末における添加粉の含有量が1.0質量%未満の場合、腐食電流量が少なく、鉄粉の酸素との反応促進の効果が乏しい。一方、添加粉自身は酸化しにくく鉄粉より酸素と反応する量が少ないため、酸素反応剤用鉄基粉末における添加粉の含有量が40.0質量%よりも多いと、鉄粉と添加粉との混合物の酸素反応量が鉄粉単体の酸素反応量よりも低くなり過ぎてしまう。なお、酸素反応性の観点から、酸素反応剤用鉄基粉末における添加粉の含有量は2.0質量%以上であることが好ましく、25.0質量%以下であることが好ましい。

【0025】

以上から、本開示は、上記の要件を満たす酸素反応剤用鉄基粉末とすることで、優れた酸素反応性を達成することができる。

【0026】

なお、鉄粉および添加粉の粒径は、取扱いに問題がなければ、特に限定されないが、いずれもメジアン径（累積の体積頻度からの粒径の中央値） D_{50} で1mm以下、好ましくは400 μm 以下、より好ましくは200 μm 以下の粒径のものが良い。一方、鉄粉および添加粉の粒径の下限は、取扱いの点で5 μm 程度とすることが好ましい。

【0027】

本開示における鉄粉および添加粉の、メジアン径 D_{50} の測定方法は、次の通りである。測定対象とする鉄粉および添加粉を、溶媒としてのエタノール中に投入し、30秒以上の超音波振動により分散させて、レーザー回折・散乱法を用いたレーザー回折式粒度分布測定機により、粒径の測定、すなわち、鉄粉および添加粉の粒子の体積基準の粒度分布をそれぞれ測定する。得られた粒度分布から累積粒度分布を算出し、全粒子の体積の総和の50%に相当する粒子の粒径がメジアン径 D_{50} として求める。本開示では、このメジアン径 D_{50} を上記鉄粉および添加粉の粒径の代表値としてそれぞれ用いる。

【0028】

[粉末中のO/F eの算出方法]

10

20

30

40

50

本開示における粉末中のO/F eの算出方法は、次の通りとすることが好ましい。対象となる粉末をX線回折測定し、得られた回折データをリートベルト解析することで粉末中のF e単体やF eとOの化合物、その他化合物の含有率がわかる。かかる含有率の数値からF eやOの原子数が求められるので、O/F eの値が算出できる。

【0029】

[鉄粉の製造]

本開示に用いる鉄粉の製造に当たっては、金属溶湯に水やガスを吹き付け、粉化して冷却凝固させる水アトマイズ法やガスアトマイズ法、また、鋼材の熱間圧延時に鋼板表面から発生する酸化鉄(ミルスケール)、また鉄鉱石粉を還元して作製するのが好ましい。さらに、作製した粉末を様々な方法で分級または混合して本開示に従う鉄粉に調整しても良い。なお、前記したO/F eの範囲とするために酸素を除去するには、コークスや黒鉛などの炭素または水素ガスを用いて750以上の条件で脱酸すればよい。

10

【0030】

[添加粉(銅粉、ニッケル粉およびモリブデン粉、並びにそれらの酸化金属粉)の製造]

本開示に用いる銅粉、ニッケル粉およびモリブデン粉の製造に当たっては、金属溶湯に水やガスを吹き付け、粉化して冷却凝固させる水アトマイズ法やガスアトマイズ法、また、粉砕法や酸化物還元法があり、特に電気分解で陰極に析出させる電解粉が好ましい。各金属粉とその酸化粉は乾燥時の雰囲気中の酸素量等で調整して製造できる。さらに、作製した粉末を様々な方法で分級または混合して本開示に従う添加粉に調整しても良い。

【0031】

[鉄基粉末の製造]

酸素反応剤用鉄基粉末の製造に当たっては、前述した鉄粉と添加粉とを均一になるまで混合する必要がある。そのため、V型混合機、ダブルコーンミキサー、コニカルブレンダーなどで混合する装置を用いるのが好ましい。なお、上記の装置およびその混合条件は常法を用いればよい。

20

【0032】

[酸素反応剤]

本開示では、上述した酸素反応剤用鉄基粉末を用いて酸素反応剤とすることができる。例えば、以下に記載する袋に、酸素反応剤用鉄基粉末を封入すれば、本開示の酸素反応剤とすることができる。なお、酸素反応剤における、酸素反応剤用鉄基粉末以外の構成物は、従来公知の酸素反応剤に用いられるものであれば、とくに制限なく使用することができる。この構成物として、例えば、不織布と開孔ポリエチレンを重ね合わせた通気包装材の袋や、紙と開孔ポリエチレンを重ね合わせた通気包装材の袋等が挙げられる。

30

【実施例】

【0033】

本実施例に供する酸素反応剤用鉄基粉末は、以下の手順で作製した。鉄鉱石粉を水素還元してO/F eの異なる鉄粉を36種類作製した。別途、水アトマイズ法を用い様々な乾燥条件で作製した添加粉を作製した。次いで、V型混合機に、かかる鉄粉および添加粉を各々投入して混合し、各酸素反応剤用鉄基粉末を作製した。なお、鉄粉のO/F eは、F eとOをそれぞれX線回折装置(株式会社リガク製SmartLab)でF e単体やF eとOの化合物、その化合物の含有率を測定して算出した。

40

【0034】

本実施例において、酸素反応剤用鉄基粉末の酸素反応率評価は、以下の通りとした。塩化ナトリウムの濃度が12質量%の水溶液0.6gを1.5gのゼオライト(新東北化学工業製 粒径1.0~2.0mmのゼオフィル1424)と0.1gの活性炭粉末(富士フィルム和光純薬製 粒径3.0~300μm)の混合粉末に添加後、1.5gの上記酸素反応剤用鉄基粉末と混合した物を通気包装材の袋(縦50mm×横60mm)に充填して各酸素反応剤を得た。通気包装材には、不織布と開孔ポリエチレンから構成される積層材料を用いた。各酸素反応剤1個を、3Lの空気と共に、ナイロン/アルミ箔/ポリエチレンから構成される積層材料であるガスバリア性の袋に密封した。この袋を25で8

50

時間静置後、袋内の酸素濃度をガスクロマトグラフ（ジーエルサイエンス株式会社製 G D 3 2 1 0 D）で測定した。かかる測定された酸素濃度と空気中の酸素濃度との差異から酸素反応量を算出し、酸素反応剤用鉄基粉末 1 g あたりの酸素反応量を算出した。

【 0 0 3 5 】

表 1 に、比較例と本開示に従う実施例の各酸素反応剤用鉄基粉末の酸素反応量の結果をそれぞれ示す。

【 0 0 3 6 】

【 表 1 】

表 1

試験No.	鉄基粉末								評価結果 酸素 反応量 (mL/g)
	鉄粉 酸素と鉄の 原子数比 O/Fe (-)	添加粉							
		銅粉 (質量%)	ニッケル粉 (質量%)	モリブデン粉 (質量%)	酸化銅粉 (質量%)	酸化 ニッケル粉 (質量%)	酸化 モリブデン粉 (質量%)	添加粉の 合計 (質量%)	
比較例1	0.02	-	-	-	-	-	-	<u>0.0</u>	58
比較例2	<u>0.31</u>	2.3	-	-	-	-	-	2.3	52
比較例3	<u>0.32</u>	38.2	-	-	-	-	-	38.2	53
比較例4	0.02	0.8	-	-	-	-	-	<u>0.8</u>	50
比較例5	0.05	40.4	-	-	-	-	-	<u>40.4</u>	51
比較例6	<u>0.34</u>	-	1.8	-	-	-	-	1.8	55
比較例7	<u>0.50</u>	-	36.2	-	-	-	-	36.2	57
比較例8	0.15	-	0.7	-	-	-	-	<u>0.7</u>	55
比較例9	0.28	-	40.8	-	-	-	-	<u>40.8</u>	50
比較例10	<u>0.45</u>	-	-	1.5	-	-	-	1.5	50
比較例11	<u>0.50</u>	-	-	39.3	-	-	-	39.3	52
比較例12	0.04	-	-	0.8	-	-	-	<u>0.8</u>	54
比較例13	0.01	-	-	41.0	-	-	-	<u>41.0</u>	56
比較例14	<u>0.44</u>	-	-	-	1.5	-	-	1.5	55
比較例15	<u>0.46</u>	-	-	-	38.8	-	-	38.8	58
比較例16	0.29	-	-	-	0.5	-	-	<u>0.5</u>	56
比較例17	0.02	-	-	-	41.4	-	-	<u>41.4</u>	55
比較例18	<u>0.32</u>	0.5	0.5	0.7	-	-	-	1.7	51
比較例19	<u>0.34</u>	15.6	20.2	3.1	-	-	-	38.9	53
比較例20	0.10	0.4	0.3	0.2	-	-	-	<u>0.9</u>	58
比較例21	0.03	21.7	18.1	1.5	-	-	-	<u>41.3</u>	57
比較例22	<u>0.32</u>	0.7	2.1	-	0.2	-	0.6	3.6	56
比較例23	<u>0.34</u>	10.3	8.8	-	12.3	-	6.3	37.7	56
比較例24	0.09	0.2	0.2	-	0.2	-	0.2	<u>0.8</u>	57
比較例25	0.30	8.2	4.2	-	10.8	-	18.3	<u>41.5</u>	55
比較例26	<u>0.35</u>	0.3	0.2	0.1	0.5	0.1	0.2	1.4	58
比較例27	<u>0.40</u>	8.6	2.3	6.1	5.8	10.2	6.3	39.3	58
比較例28	0.02	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	<u>0.9</u>	56
比較例29	0.29	5.2	2.0	5.1	2.3	7.2	18.3	<u>40.1</u>	57
実施例1	0.02	1.2	-	-	-	-	-	1.2	64
実施例2	0.06	-	39.7	-	-	-	-	39.7	65
実施例3	0.04	-	-	25.8	-	-	-	25.8	68
実施例4	0.26	-	-	-	2.5	-	-	2.5	71
実施例5	0.03	4.5	11.6	8.6	-	-	-	24.7	74
実施例6	0.18	5.5	2.3	-	11.2	-	5.8	24.8	78
実施例7	0.30	0.3	1.2	0.3	0.1	0.2	0.3	2.4	79

※下線は本開示の範囲外であることを示す。

【 0 0 3 7 】

表 1 に記載の通り、鉄粉における酸素と鉄の原子数比 O / F e が 0 . 3 0 以上、かつ鉄

粉と添加粉との混合粉中の添加粉の含有量が1.0質量%以上40.0質量%以下である実施例1～7の酸素反応剤用鉄基粉末の方が、比較例1～29の酸素反応剤用鉄基粉末よりも酸素反応量が高く、さらに、酸素反応剤用鉄基粉末1gあたりの酸素反応量が60 mL/g以上となって、酸素反応量に優れており、優れた酸素反応性を有していることが分かる。

【0038】

中でも、添加粉の含有量が2.0質量%以上の実施例4および7、また、25.0質量%以下である実施例5および6は、いずれも酸素反応剤用鉄基粉末1gあたりの酸素反応量が70 mL/g以上であり、より優れていることが分かる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

(72)発明者 宇波 繁

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

審査官 河村 明希乃

(56)参考文献 特開2005-139328(JP,A)

特開平02-111437(JP,A)

特開平11-047585(JP,A)

特開平03-068320(JP,A)

特開昭56-028272(JP,A)

特開昭56-001150(JP,A)

国際公開第2017/082183(WO,A1)

中国特許出願公開第109965178(CN,A)

特開昭54-163795(JP,A)

中国特許出願公開第109401733(CN,A)

中国特許出願公開第112877504(CN,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C09K 5/18

A23B 2/717

B01J 20/00-20/34

B01D 53/14

A61F 7/00-7/12