

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2017/099197

発行日 平成30年9月27日 (2018.9.27)

(43) 国際公開日 平成29年6月15日 (2017.6.15)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
 CO1F 17/00 (2006.01) CO1F 17/00 E 4G076  
 CO9K 5/16 (2006.01) CO9K 5/16

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

<p>出願番号 特願2017-555145 (P2017-555145)                  (21) 国際出願番号 PCT/JP2016/086634                  (22) 国際出願日 平成28年12月8日 (2016.12.8)                  (31) 優先権主張番号 特願2015-241182 (P2015-241182)                  (32) 優先日 平成27年12月10日 (2015.12.10)                  (33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p>	<p>(71) 出願人 504132272                  国立大学法人京都大学                  京都府京都市左京区吉田本町36番地1                  (74) 代理人 110000796                  特許業務法人三枝国際特許事務所                  (72) 発明者 畑田 直行                  京都府京都市左京区吉田本町36番地1                  国立大学法人京都大学内                  (72) 発明者 宇田 哲也                  京都府京都市左京区吉田本町36番地1                  国立大学法人京都大学内                  Fターム(参考) 4G076 AA14 AA21 CA02 CA29 CA33                  DA30</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類金属硫酸塩の水和物、及びその製造方法、並びに化学蓄熱材料

(57) 【要約】

本発明の課題は、安価であり、安全性が高く、繰り返し反応を行っても再現性が高く（繰り返し耐久性が高く）、さらに比較的低温領域においても蓄熱と放熱とを可逆的に進行させることができる、化学蓄熱材料として有用な化合物を提供することである。本発明は、モノクロメーターを通した  $\lambda = 1.5418$  の銅放射線を用いて測定されたX線回折パターンにおいて、特定の回折角（ $2\theta$ ）に特徴的なピークを有する希土類金属硫酸塩の水和物である。

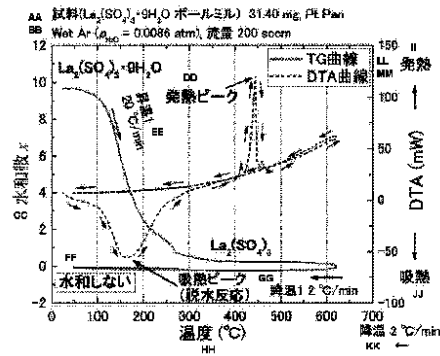


FIG. 1:  
 AA Sample (La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O ball mill) 31.40 mg, Pt Pan  
 BB Wet Ar (pH<sub>2</sub>O=0.5086 atm), flow rate 200 sccm  
 CC Hydration number x  
 DD Exothermic peak  
 EE Heating  
 FF Not hydrated  
 GG Endothermic peak (dehydration reaction)  
 HH Temperature  
 II Exothermic  
 JJ Endothermic  
 KK Cooling  
 LL TG curve  
 MM DTA curve

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

モノクロメーターを通した  $\lambda = 1.5418$  の銅放射線を用いて測定された X 線回折パターンにおいて、下記に示す回折角 ( $2\theta$ ) に特徴的なピークを有する希土類金属硫酸塩の水和物。

回折角 ( $2\theta$ )

- 13.0 ~ 14.0 °
- 16.5 ~ 17.5 °
- 19.5 ~ 20.5 °
- 24.5 ~ 25.5 °
- 29.0 ~ 30.0 °

10

## 【請求項 2】

前記希土類金属が、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジム、及びイットリウムよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の希土類金属硫酸塩の水和物。

## 【請求項 3】

一般式 (1) :



(式 (1) 中、M は、La、Ce、Pr、Nd 及び Y よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の希土類金属であり、n は 0 より大きく、9 以下の数である)

20

で表される、請求項 1 又は 2 に記載の希土類金属硫酸塩の水和物。

## 【請求項 4】

希土類金属硫酸塩 1 水和物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の希土類金属硫酸塩の水和物。

## 【請求項 5】

一般式 (2) :



(式 (2) 中、M は、La、Ce、Pr、Nd 及び Y よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の希土類金属である)

30

によって表される希土類金属硫酸塩の水和物。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の希土類金属硫酸塩の水和物を含み、さらに、モノクロメーターを通した  $\lambda = 1.5418$  の銅放射線を用いて測定された X 線回折パターンにおいて、下記に示す回折角 ( $2\theta$ ) に特徴的なピークを有する希土類金属硫酸塩を含む化学蓄熱材料。

回折角 ( $2\theta$ )

- 13.0 ~ 14.0 °
- 16.5 ~ 17.5 °
- 19.5 ~ 20.5 °
- 24.5 ~ 25.5 °
- 29.0 ~ 30.0 °

40

## 【請求項 7】

モノクロメーターを通した  $\lambda = 1.5418$  の銅放射線を用いて測定された X 線回折パターンにおいて、下記に示す回折角 ( $2\theta$ ) に特徴的なピークを有する希土類金属硫酸塩の水和物の製造方法であって、

(1) 希土類金属硫酸塩、又は前記ピークを有しない希土類金属硫酸塩の水和物を 200 以上に加熱する工程、及び

(2) 工程 (1) で得られた希土類金属硫酸塩を水蒸気の存在下で、降温させる工程を含む製造方法。

回折角 ( $2\theta$ )

50

13.0 ~ 14.0°  
 16.5 ~ 17.5°  
 19.5 ~ 20.5°  
 24.5 ~ 25.5°  
 29.0 ~ 30.0°

【請求項 8】

(1) 希土類金属硫酸塩、又は希土類金属硫酸塩の水和物であって、モノクロメーターを通した  $\lambda = 1.5418$  の銅放射線を用いて測定された X 線回折パターンにおいて、請求項 7 に示す回折角 (2) に特徴的なピークを有しないものを 200 以上に加熱する工程、及び

10

(2) 工程 (1) で得られた希土類金属硫酸塩を水蒸気の存在下で、降温させる工程を含む、希土類金属硫酸塩 1 水和物の製造方法。

【請求項 9】

前記希土類金属が、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、及びイットリウムよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 7 又は 8 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類金属硫酸塩の水和物、及びその製造方法、並びに化学蓄熱材料に関する。

20

【背景技術】

【0002】

現在、日本の工場などでは 100 ~ 250 程度の排熱が多量に捨てられている。このような排熱を蓄熱し、有効に利用することでエネルギーの有効化が可能となり、その結果、化石燃料の使用量を低減することができると考えられる。

【0003】

上記の観点より、従来から、蓄熱技術の開発が進められている。例えば、有機系蓄熱材の融解潜熱を用いた潜熱蓄熱技術が開発されているが、蓄熱密度が小さいため高コストとなっている (例えば、非特許文献 1)。

【0004】

これに対し、蓄熱密度の点で利点のある、化学反応を利用した化学蓄熱技術の開発も進められている。例えば、100 程度以上の温度域で蓄熱及び熱供給が可能な反応系として、以下の表 1 に示すような固体 / 気体反応系が検討されている。なお、表 1 には、安全性及び汎用性の点で利点のある、気体成分として水蒸気を使用する系を列挙している。

30

【0005】

【表 1】

表 1

	反応系	平衡温度 (°C)
反応系 1	$\text{CoO} / \text{H}_2\text{O}$	97
反応系 2	$\text{FeO} / \text{H}_2\text{O}$	100
反応系 3	$\text{CuO} / \text{H}_2\text{O}$	158
反応系 4	$\text{MgO} / \text{H}_2\text{O}$	269
反応系 5	$\text{LaOOH} / \text{H}_2\text{O}$	290
反応系 6	$\text{CaO} / \text{H}_2\text{O}$	521

40

【0006】

表 1 の反応系 1 ~ 3 は、平衡温度が比較的低い点では有望ではあるが、逆反応である水和反応がほとんど進行せず、熱供給を行うことができない。そのため、工業的に有効な反応系とはいえない。それに加え、反応系 3 で使用される  $\text{CuO}$  は高価であり、高コストの

50

観点からも問題である。

【0007】

また、反応系4～6は、可逆的に反応が進行する。さらに、反応系4～6は、安価、安全性、及び非腐食性の観点から比較的有望ではある。しかしながら、表1から明らかな通り、反応系4～6は蓄熱操作（脱水反応）温度が250よりも高く、また反応系4は、繰り返し使用した場合の耐久性においても問題がある。

【0008】

このように、化学蓄熱に用いられる材料は未だ実用に至っていないことが実情である（反応系4のMgO/H<sub>2</sub>Oについては非特許文献2、反応系5のLaOOH/H<sub>2</sub>Oについては非特許文献3を参照）。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】四方，岩井，エネルギー・資源，29（2008）88.

【非特許文献2】劉，J. Soc. Inorg. Mater. Jpn. 20（2013）55.

【非特許文献3】H. Ishitobi et al., Chem. Lett., 41（2012）583.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、安価であり、安全性が高く、繰り返し反応を行っても再現性が高く（繰り返し耐久性が高く）、さらに比較的低温領域においても蓄熱と放熱とを可逆的に進行させることができる、化学蓄熱材料として有用な化合物を提供することを主な目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、特定の希土類金属硫酸塩の水和物が、100～250程度の低い温度領域で脱水-水和反応が可逆的に進行することを見出し、さらに研究を重ね、本発明を完成するに至った。

【0012】

本発明は、このような知見に基づき完成されたものである。すなわち、本発明は、下記項1～項10に示す希土類金属硫酸塩の水和物、及びその製造方法、並びに化学蓄熱材料に係る。

30

【0013】

項1．モノクロメーターを通した  $\lambda = 1.5418$  の銅放射線を用いて測定されたX線回折パターンにおいて、下記に示す回折角（ $2\theta$ ）に特徴的なピークを有する希土類金属硫酸塩の水和物。

回折角（ $2\theta$ ）

13.0～14.0°

16.5～17.5°

19.5～20.5°

24.5～25.5°

29.0～30.0°

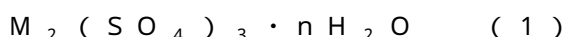
40

【0014】

項2．前記希土類金属が、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、及びイットリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種である、項1に記載の希土類金属硫酸塩の水和物。

【0015】

項3．一般式（1）：



（式（1）中、Mは、La、Ce、Pr、Nd及びYよりなる群から選ばれる少なくとも1種の希土類金属であり、nは0より大きく、9以下の数である）

50

で表される、項 1 又は 2 に記載の希土類金属硫酸塩の水和物。

【 0 0 1 6 】

項 4 . 希土類金属硫酸塩 1 水和物である、項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の希土類金属硫酸塩の水和物。

【 0 0 1 7 】

項 5 . 一般式 ( 2 ) :



(式 ( 2 ) 中、M は、L a、C e、P r、N d 及び Y よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の希土類金属である)

によって表される希土類金属硫酸塩の水和物。

10

【 0 0 1 8 】

項 6 . 項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の希土類金属硫酸塩の水和物を含み、さらに、モノクロメーターを通した  $\theta = 1 . 5 4 1 8$  の銅放射線を用いて測定された X 線回折パターンにおいて、下記に示す回折角 (  $2 \theta$  ) に特徴的なピークを有する希土類金属硫酸塩を含む化学蓄熱材料。

回折角 (  $2 \theta$  )

1 3 . 0 ~ 1 4 . 0 °

1 6 . 5 ~ 1 7 . 5 °

1 9 . 5 ~ 2 0 . 5 °

2 4 . 5 ~ 2 5 . 5 °

2 9 . 0 ~ 3 0 . 0 °

20

【 0 0 1 9 】

項 7 . モノクロメーターを通した  $\theta = 1 . 5 4 1 8$  の銅放射線を用いて測定された X 線回折パターンにおいて、下記に示す回折角 (  $2 \theta$  ) に特徴的なピークを有する希土類金属硫酸塩の水和物の製造方法であって、

( 1 ) 希土類金属硫酸塩、又は前記ピークを有しない希土類金属硫酸塩の水和物を 2 0 0 以上に加熱する工程、及び

( 2 ) 工程 ( 1 ) で得られた希土類金属硫酸塩を水蒸気の存在下で、降温させる工程を含む製造方法。

回折角 (  $2 \theta$  )

1 3 . 0 ~ 1 4 . 0 °

1 6 . 5 ~ 1 7 . 5 °

1 9 . 5 ~ 2 0 . 5 °

2 4 . 5 ~ 2 5 . 5 °

2 9 . 0 ~ 3 0 . 0 °

30

【 0 0 2 0 】

項 8 . ( 1 ) 希土類金属硫酸塩、又は希土類金属硫酸塩の水和物であって、モノクロメーターを通した  $\theta = 1 . 5 4 1 8$  の銅放射線を用いて測定された X 線回折パターンにおいて、項 7 に示す回折角 (  $2 \theta$  ) に特徴的なピークを有しないものを 2 0 0 以上に加熱する工程、及び

40

( 2 ) 工程 ( 1 ) で得られた希土類金属硫酸塩を水蒸気の存在下で、降温させる工程を含む、希土類金属硫酸塩 1 水和物の製造方法。

【 0 0 2 1 】

項 9 . 前記希土類金属が、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、及びイットリウムよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、項 7 又は 8 に記載の製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 2 】

本発明の希土類金属硫酸塩の水和物は、脱水 - 水和反応が、1 0 0 ~ 2 5 0 程度の低い温度領域において可逆的に進行する。また使用する希土類金属が比較的安価であることから、本発明の希土類金属硫酸塩の水和物は低コストである。さらに、本発明の希土類金

50

属硫酸塩の水和物は、可逆反応の再現性が極めて高い、すなわち繰り返し耐久性が高い。よって、本発明の希土類金属硫酸塩の水和物は、工業的に実用可能な化学蓄熱材料として極めて有用であり、例えば、工場排熱の一部を蓄熱して有効利用することが可能であり、化石燃料の使用量低減への貢献が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】参考例1で測定した硫酸ランタンの熱重量(TG)測定における測定結果(TG/DTA曲線)である。

【図2】参考例2で調製した硫酸ランタンの各温度で測定したX線回折パターンである。

【図3】実施例1で測定した硫酸ランタン/硫酸ランタン水和物の熱重量(TG)測定における測定結果(TG/DTA曲線)である。

【図4】実施例1で測定した硫酸ランタン/硫酸ランタン水和物の熱重量(TG)測定において、昇温・降温過程を35回繰り返した際の測定結果(TG曲線)である。

【図5】実施例2で測定した硫酸ランタン/硫酸ランタン水和物の各温度で測定したX線回折パターンである。

【図6】実施例3で測定した硫酸ランタン/硫酸ランタン水和物の熱重量(TG)測定における測定結果(TG/DTA曲線)である。

【図7】実施例4で測定した硫酸ランタン/硫酸ランタン水和物の熱重量(TG)測定における測定結果(TG曲線)である。

【図8】図7のTG測定の結果から、水和数x毎に水蒸気分圧-脱水温度関係をプロットしたグラフである。

【図9】実施例5で測定した硫酸セリウム/硫酸セリウム水和物の熱重量(TG)測定における測定結果(TG/DTA曲線)である。

【図10】比較例1で測定したMgO/H<sub>2</sub>O系の熱重量(TG)測定における測定結果(TG/DTA曲線)である。

【図11】実施例6で使用する装置を説明する模式図である。

【図12】加湿空気(水蒸気)を供給してからの試料温度の経時変化を示すグラフである。

【図13】実施例7で使用する装置を説明する模式図である。

【図14】水(液状の形態)を供給してからの試料温度の経時変化を示すグラフである。

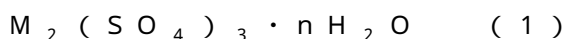
【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明の希土類金属硫酸塩の水和物を構成する希土類金属としては、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、及びイットリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0025】

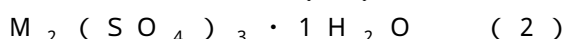
希土類金属硫酸塩の水和物は、一般式(1)：



(式(1)中、Mは、La、Ce、Pr、Nd及びYよりなる群から選ばれる少なくとも1種の希土類金属であり、nは0より大きく、9以下の数である)で表される。

【0026】

より好ましくは、一般式(2)：



(式(2)中、Mは、La、Ce、Pr、Nd及びYよりなる群から選ばれる少なくとも1種の希土類金属である)

によって表される希土類金属硫酸塩の1水和物である。

【0027】

本発明の希土類金属硫酸塩の水和物は、モノクロメーターを通したλ = 1.5418Åの銅放射線を用いて測定されたX線回折(XRD)パターンによって同定される。前記X

10

20

30

40

50

線回折パターンにより、本発明の希土類金属硫酸塩の水和物は、図5で示されるピークを有し、下記に示す回折角(2θ)において特徴的なピークを有する(以下、下記のピークを有する希土類金属硫酸塩の水和物を「相希土類金属硫酸塩の水和物」とも表記する)。これらのピークは、図2に示すような公知の希土類金属硫酸塩(以下、「相希土類金属硫酸塩」とも表記する)の前記X線回折パターンで示されるピークと異なる特徴的なピークである。

回折角(2θ)

13.0 ~ 14.0°

16.5 ~ 17.5°

19.5 ~ 20.5°

24.5 ~ 25.5°

29.0 ~ 30.0°

10

【0028】

より具体的には、下記に示す回折角(2θ)において特徴的なピークを有する。

13.6°

17.0°

20.0°

25.0°

29.3°

20

【0029】

また、本発明の希土類金属硫酸塩の水和物は、上記のピーク以外にも、図5に示すように、下記に示す回折角(2θ)においてピークを有する。

回折角(2θ)

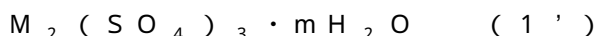
25.7°, 26.1°, 29.9°, 30.7°, 31.2°, 31.8°

【0030】

なお、前記の回折角(2θ)は、測定機器又は測定条件、希土類金属の種類等により、-0.5 ~ +0.5°の誤差が生じる可能性があるが、本発明においては、当該誤差は、許容範囲として含まれる。

【0031】

本発明の希土類金属硫酸塩の水和物の製造方法としては、原料となる希土類金属硫酸塩、又は前記ピークを有しない希土類金属硫酸塩の水和物を加熱する工程(1)、及び水蒸気の存在下での冷却工程(2)を含む方法が挙げられる。原料となる希土類金属硫酸塩、又は前記ピークを有しない希土類金属硫酸塩の水和物としては、特に限定されるものではなく、上記の相の希土類金属硫酸塩若しくはその水和物、希土類金属硫酸塩のアモルファス等、又は市販の希土類金属硫酸塩若しくはその水和物等を用いることができる。具体的には、一般式(1'):



(式(1')中、Mは、前記と同じであり、mは0~9の数である)

で表される希土類金属硫酸塩、又はその水和物が挙げられる。

30

【0032】

例えば、希土類金属がランタンである場合には、市販されており、入手が容易である硫酸ランタン9水和物(La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)を用いることができる。

40

【0033】

その他に、Y<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O、Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O、Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O、Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O、Pr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O、Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O、Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O、Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O等が挙げられる。

【0034】

工程(1)における加熱温度としては、200以上が好ましく、250以上がより好ましい。加熱温度を200以上に設定することにより、希土類金属硫酸塩を効率よく

50

相に転移させることができる。

【0035】

また、工程(1)における加熱温度は、金属塩が分解されない温度である観点、無駄なエネルギーの消費を抑えるという観点、及び相の副生を抑制するという観点から、1000以下が好ましく、800以下がより好ましく、600以下がさらに好ましい。

【0036】

また、工程(1)における加熱させる際の昇温速度としては、特に制限されるものではない。例えば、0.1~50/min程度の範囲で昇温させることができる。

【0037】

工程(1)において、水蒸気の存在下においても脱水反応が進行するため、特に、反応系内を脱水処理等する必要はない。

10

【0038】

希土類金属硫酸塩(無水物)は、工程(1)の加熱を行った後、水蒸気が実質的に含まれない条件下で冷却することにより得ることができる。

【0039】

また、本発明の希土類金属硫酸塩の水和物を得る場合には、工程(1)の加熱工程の後、希土類金属硫酸塩と水蒸気とを水和反応させる工程(2)を行う。

【0040】

希土類金属硫酸塩と水蒸気とを水和反応させる際の反応としては、工程(1)の加熱工程後、得られた希土類金属硫酸塩を水蒸気の存在下で、好ましくは20~300程度、より好ましくは20~200程度、さらに好ましくは20~100程度にまで降温させることが、水和反応が速やかに行われる点、水和数を増大させる点から好ましい。また降温速度としては、特に制限されるものではないが、例えば、0.1~50/min程度の範囲で降温させることができる。

20

【0041】

水蒸気分圧は、特に制限されるものではなく、大気中に含まれる水蒸気圧程度で反応が進行する。具体的には、通常0.001~1atm程度、好ましくは0.005~1atm程度である。

【0042】

水和反応、及び脱水反応を行う際の系内の全体の圧力としては、常圧が挙げられる。圧力は、適宜調整することが可能である。

30

【0043】

前記の方法により得られた希土類金属硫酸塩水和物を、さらに脱水することにより、希土類金属硫酸塩の無水物を得ることができる。脱水反応は、希土類金属硫酸塩水和物を加熱することにより行われる。加熱温度は、好ましくは80~300程度、より好ましくは150~300程度、さらに好ましくは200~300程度にまで昇温させることが、脱水反応が速やかに進行し、効率よく希土類金属硫酸無水物を得ることができるという点で好ましい。また昇温速度としては、特に制限されるものではないが、例えば、0.1~50/min程度の範囲で昇温させることができる。

【0044】

40

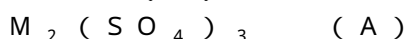
本発明の希土類金属硫酸塩の水和物、及び希土類金属硫酸塩は、水蒸気の存在下で、工業的な用途で求められている温度領域(例えば、100~250程度)において、水和反応と脱水反応とを可逆的に進行させることができる。

【0045】

そのため、本発明の希土類金属硫酸塩の水和物は、化学蓄熱材料として有用に用いることができる。

【0046】

また、一般式(A)：



(式(A)中、Mは、La、Ce、Pr、Nd及びYよりなる群から選ばれる少なくとも

50



1種の希土類金属である)

で表され、上記の相を有する希土類金属硫酸塩(無水物)についても、化学蓄熱材料として有用に用いることができる。

【0047】

相を有する希土類金属硫酸塩(無水物)を化学蓄熱材料として使用する場合には、水蒸気だけでなく液状の水と反応させることによっても放熱させることが可能である(実施例6及び7参照)。

【実施例】

【0048】

以下に実施例及び比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

【0049】

[参考例1](相硫酸ランタンの熱重量(TG)測定)

硫酸ランタン9水和物(和光純薬工業株式会社製)を、ボールミルを用いて平均粒子径が2 $\mu$ m以下となるように粉碎した。平均粒子径2 $\mu$ m以下に粉碎した硫酸ランタン9水和物を、熱重量(TG)測定装置(株式会社リガク製のTG8120)を用いて、昇温速度20/minで、600まで加熱し、その後、降温速度2/minで50まで降温させた(ファーストスキャン)。なお、本明細書において、平均粒子径は、公知の測定方法(例えば、走査型電子顕微鏡写真による計測)によって測定された値である。

【0050】

次いで、昇温速度2/minで300まで昇温させ、降温速度2/minで30まで降温させた(セカンドスキャン)。

【0051】

なお、TG装置内は、温度一定の水中にArガスをバブリングさせ、加湿したアルゴン(Ar)ガスを装置内に流通させることで制御した(Ar( $P_{H_2O} = 0.0086$  atm)、流量:200sccm)。

【0052】

TG測定の結果を図1に示す。図1中の実線はTG曲線を示し、破線はDTA曲線を示す。またグラフの横軸は温度を示し、縦軸の左はTG曲線における重量変化から導き出される水和数、縦軸の右はDTA曲線における発熱又は吸熱量を示す。

【0053】

図1より、参考例1で得られた平均粒子径2 $\mu$ m以下の硫酸ランタン9水和物は、80付近から脱水が始まり、300付近でほぼ無水物になることがわかった。また、加湿Arガス雰囲気下であっても、一度脱水した硫酸ランタン(参考例2より相である)は、温度を降温させても水和しないことが図1より明らかとなった。

【0054】

[参考例2](相硫酸ランタンの高温X線回折(XRD)測定)

参考例1と同様に、硫酸ランタン9水和物(和光純薬工業株式会社製)を、ボールミルを用いて平均粒子径が2 $\mu$ m以下となるように粉碎した。平均粒子径2 $\mu$ m以下に粉碎した硫酸ランタン9水和物を、昇温速度20/minで、500まで加熱し、その後、降温速度20/minで30まで降温させた。なお、装置内は、温度一定の水中にArガスをバブリングさせ、加湿したArガスを装置内に流通させることで制御した(Ar( $P_{H_2O} = 0.028$  atm)、流量:200sccm)。

【0055】

昇温過程及び降温過程において表2に示す各温度での硫酸ランタン硫酸塩、及びその水和物のX線回折パターンを高温X線回折(XRD)装置(PANalytical製のX'pertPRO)を用いて測定した。なお、高温XRDは、モノクロメーターを通した $\lambda = 1.5418$ の銅放射線を用いて測定した。

【0056】

表2に各温度におけるX線回折パターンで得られた特徴的なピークについての回折角を

10

20

30

40

50

示し、図2にX線回折パターンを示す。図2中、横軸は回折角(2θ)、縦軸の左は回折強度、縦軸の右は各測定グラフの測定温度を示す。表2及び図2より、昇温過程380℃付近から、公知の結晶構造の硫酸ランタン(本明細書において「α相硫酸ランタン」と呼ぶ)が生成し、降温過程でもα相の結晶構造が保たれることがわかった。

【0057】

【表2】

表 2

	温度 (°C)	回折角 (2θ) (°)
昇温過程	30 (La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O)	9.3, 14.3, 16.1, 19.5, 21.6, 23.9, 27.0, 28.0, 28.9, 32.5, 33.2, 33.8, 34.5, 35.7, 37.7, 39.4
	380	17.7, 18.0, 20.8, 21.4, 21.9, 22.9, 23.7, 25.7, 26.1, 26.9, 28.1, 29.6, 31.0, 32.9, 33.4, 33.9, 34.6, 36.4, 37.6, 39.3
	390	17.6, 17.9, 20.7, 21.4, 21.9, 22.8, 23.8, 25.6, 26.1, 26.9, 28.0, 29.6, 31.0, 32.0, 32.9, 33.4, 33.9, 34.6, 36.5, 37.6, 39.3
	430	14.2, 17.6, 18.0, 19.8, 20.8, 21.4, 21.9, 22.8, 23.7, 25.6, 26.1, 26.9, 28.1, 29.6, 31.0, 32.0, 32.9, 33.4, 34.6, 36.4, 37.6, 39.3
	500	17.6, 17.9, 20.7, 21.4, 21.8, 22.8, 23.7, 25.6, 26.1, 26.9, 28.0, 29.6, 31.0, 32.0, 32.9, 33.4, 33.9, 34.6, 36.4, 37.6, 39.2
降温過程	300	17.6, 18.0, 20.8, 21.5, 21.9, 22.9, 23.7, 25.7, 26.1, 26.9, 28.1, 29.7, 31.0, 32.9, 33.4, 34.7, 36.5, 37.6, 39.3
	200	17.7, 20.8, 21.5, 21.9, 22.9, 23.8, 25.7, 26.1, 26.9, 28.2, 29.7, 31.1, 33.0, 33.5, 34.6, 36.5, 37.6, 39.4
	30	17.7, 20.8, 21.5, 22.0, 23.8, 25.7, 27.0, 28.2, 29.7, 31.1, 33.6, 34.7, 36.6

10

20

30

【0058】

[実施例1] (α相硫酸ランタン及びβ相硫酸ランタン水和物の熱重量(TG)測定) 硫酸ランタン9水和物(和光純薬工業株式会社製)を粉砕せずにそのまま使用した。硫酸ランタン9水和物を、熱重量(TG)測定装置(前出)を用いて、昇温速度20℃/minで、600℃まで加熱し、その後、降温速度2℃/minで50℃まで降温させた(ファーストスキャン)。

40

【0059】

次いで、昇温速度0.2℃/minで300℃まで昇温させ、降温速度0.2℃/minで30℃まで降温させた(セカンドスキャン)。

【0060】

なお、TG装置内は、温度一定の水中にArガスをバブリングさせ、加湿したアルゴン(Ar)ガスを装置内に流通させることで制御した(Ar(P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) = 0.023atm)、流量:200sccm)。

【0061】

TG測定の結果を図3に示す。図3中の実線はファーストスキャンにおけるTG曲線を示し、幅の狭い破線は、セカンドスキャンにおけるTG曲線を示し、幅の広い破線はDT

50

A 曲線を示す。またグラフの横軸は温度、縦軸の左は T G 曲線における重量変化から導き出される水和数、縦軸の右は D T A 曲線における発熱 - 吸熱量を示す。

【 0 0 6 2 】

図 3 のファーストスキャンの昇温過程の T G 測定の結果より、実施例 1 の硫酸ランタン 9 水和物は、80 ~ 250 で脱水が生じ、300 付近でほぼ無水物となった。その後、ファーストスキャンの降温過程においても、昇温過程の同じ温度領域において重量が増加しており、図 3 より硫酸ランタン 1 水和物が形成していることが明らかとなった。これらの無水物及び 1 水和物は X 線回折測定により 相であることが確認された (実施例 2)。

【 0 0 6 3 】

また、図 3 のセカンドスキャンの昇温 - 降温過程により、相の硫酸ランタン 1 水和物は、脱水 - 水和反応を行い、その挙動は、ファーストスキャンの降温過程とほぼ同じであることが確認できた。また、脱水反応と水和反応の温度ヒステリシスは 10 以内であった。

【 0 0 6 4 】

このことから、下記一般式：

【 0 0 6 5 】

【 化 1 】



【 0 0 6 6 】

の反応式は、求められる温度域 (100 ~ 250 付近) で脱水 - 水和反応が可逆的に進行することが明らかとなった。

【 0 0 6 7 】

図 3 のセカンドスキャンの T G 曲線によると、脱水開始温度 < 水和開始温度となっている。仮に脱水・水和反応が無水物と 1 水和物の 2 相間の反応であれば水和開始温度 = 平衡温度 = 脱水開始温度となるはずである。したがって  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  単相の状態では水和数  $x$  が連続的に変化しながら反応が進行することが示唆される。

【 0 0 6 8 】

そのため、 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{H}_2\text{O}$  系は化学蓄熱材として有望である。

【 0 0 6 9 】

図 4 は 相の硫酸ランタン 1 水和物を 50 ~ 300 の範囲で昇降温速度 20 / min の昇温 - 降温過程を 35 回繰り返した場合の T G 曲線である。図 4 ( a ) の横軸は時間、縦軸は水和数であり、図 4 ( b ) の横軸は温度、縦軸は水和数である。図 4 からわかるように、脱水 - 水和反応の挙動は、昇温 - 降温過程を 35 回繰り返しても、図 3 のセカンドスキャンにおける昇温 - 降温過程と同じ挙動をしていることを確認した。

【 0 0 7 0 】

[ 実施例 2 ] ( 相硫酸ランタン及び 相硫酸ランタン水和物の高温 X 線回折 ( X R D ) 測定 )

実施例 1 と同様に、硫酸ランタン 9 水和物 ( 和光純薬工業株式会社製 ) を用い、昇温速度 20 / min で、500 まで加熱した。その後、降温速度 20 / min で 30 まで降温させた。なお、装置内は、温度一定の水中に Ar ガスをバブリングさせ、加湿した Ar ガスを装置内に流通させることで制御した ( Ar ( P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ) = 0 . 0 2 8 a t m ) 、流量 : 2 0 0 s c c m ) 。

【 0 0 7 1 】

昇温過程及び降温過程において表 3 に示す各温度での硫酸ランタン硫酸塩、及びその水和物の X 線回折パターンを、高温 X 線回折 ( X R D ) 装置 ( 前出 ) を用いて測定した。なお、高温 X R D は、モノクロメーターを通した  $\lambda = 1 . 5 4 1 8$  の銅放射線を用いて測定した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 2 】

表 3 に各温度における X 線回折パターンで得られたピークの回折角を示し、図 5 に X 線回折パターンを示す。図 5 中、横軸は回折角 (  $2\theta$  )、縦軸の左は回折強度、縦軸の右は各測定グラフの測定温度を示す。

## 【 0 0 7 3 】

## 【 表 3 】

表 3

	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	回折角 ( $2\theta$ ) ( $^{\circ}$ )
昇温過程	30 ( $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )	9.3, 14.3, 16.1, 19.5, 27.0, 28.0, 28.9, 32.5, 33.2, 33.8, 35.7, 37.7
	300	8.5, 13.7, 17.1, 18.1, 19.9, 25.1, 25.7, 26.2, 26.6, 29.4, 30.3, 30.7, 31.7, 32.9, 34.5, 36.5
	600	8.5, 13.7, 17.0, 18.2, 19.9, 25.0, 25.7, 26.1, 26.5, 29.3, 30.2, 30.5, 31.6, 32.9, 34.5, 35.8, 36.4, 37.0
降温過程	300	8.5, 13.7, 17.0, 17.6, 18.1, 19.9, 24.8, 25.1, 25.7, 26.2, 26.6, 29.4, 30.3, 30.7, 31.4, 31.7, 32.9, 34.5, 36.0, 36.5
	180	13.7, 17.1, 18.2, 19.9, 24.8, 25.1, 25.7, 26. 2, 26.7, 29.5, 30.3, 30.7, 31.5, 31.7, 34.5, 36. 0, 36.5
	140	13.7, 17.1, 18.2, 20.0, 25.1, 25.7, 26.1, 26. 6, 29.4, 30.4, 31.6, 32.9, 34.5, 35.8, 36.4
	100	13.6, 17.0, 20.0, 25.0, 25.7, 26.0, 29.3, 30. 6, 31.3, 31.7, 32.8, 34.5, 36.4
	30	13.6, 17.0, 20.0, 24.9, 25.7, 26.0, 29.3, 29. 9, 30.7, 31.2, 31.8, 34.5, 36.0

10

20

30

## 【 0 0 7 4 】

表 3 の結果より、昇温過程 300 付近から、 $13.7^{\circ}$ 、 $17.1^{\circ}$ 、 $19.9^{\circ}$ 、 $25.1^{\circ}$ 、及び  $29.4^{\circ}$  に特徴的なピークが観察された。これらのピークは、その後の昇温過程、及び降温過程においても共通して観察することができた。この結果から、結晶構造を保ったまま水和が進行することを示唆している。また、このような特徴的なピークは、原料である硫酸ランタン 9 水和物、並びに参考例 2 ( 表 2 ) の 相の硫酸ランタン、及びその水和物では確認できない。

## 【 0 0 7 5 】

上記の結果から、実施例 2 で得られた硫酸ランタン及び硫酸ランタン水和物が 相とは異なる 相の結晶構造が得られていることが確認できた。

40

## 【 0 0 7 6 】

[ 実施例 3 ] ( 平均粒子径の異なる 相硫酸ランタン水和物の脱水 - 水和挙動 )

硫酸ランタン 9 水和物 ( 和光純薬工業株式会社製 ) を脱イオン水に溶解させ、飽和水溶液を調製した。得られた飽和水溶液を 40 に保持し、溶液から結晶を析出させた。得られた結晶は、平均粒子径約 8 mm 程度の結晶であった。

## 【 0 0 7 7 】

得られた硫酸ランタン 9 水和物結晶を、熱重量 ( T G ) 測定装置 ( 前出 ) を用いて、昇温速度  $20 / \text{min}$  で、600 まで加熱し、その後、降温速度  $20 / \text{min}$  で 50 まで降温させた ( ファーストスキャン ) 。

50

## 【0078】

次いで、昇温速度  $1 / \text{min}$  で  $300$  まで昇温させ、降温速度  $1 / \text{min}$  で  $50$  まで降温させた（セカンドスキャン）。

## 【0079】

なお、TG装置内は、温度一定の水中にArガスをバブリングさせ、加湿したアルゴン（Ar）ガスを装置内に流通させることで制御した。

## 【0080】

また、硫酸ランタン9水和物（和光純薬工業株式会社製）を上記の溶解及び結晶析出を経ずに粉末（平均粒子径  $20 \mu\text{m}$  程度）のまま上記と同様の昇温 - 降温過程を行った。

## 【0081】

TG測定の結果を図6に示す。図6中のグラフはセカンドスキャンにおけるTG曲線を示し、実線は、市販の粉末のままの硫酸ランタン9水和物を使用し得られた硫酸ランタン1水和物のTG曲線を示し、破線は、硫酸ランタン9水和物の結晶を使用して得られた硫酸ランタン1水和物のTG曲線を示す。またグラフの横軸は温度を示し、縦軸は重量変化から導き出される水和数を示す。

10

## 【0082】

図6の結果より、試料の平均粒子径が異なる、即ち、表面積に差があるにも関わらず、脱水 - 水和反応速度に大きな差が見られなかった。これは、硫酸ランタンに水和する水分子の表面反応速度及び拡散速度が速く、律速過程となっていないことに起因するものと考えられる。

20

## 【0083】

[実施例4]（相硫酸ランタン水和物の  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  依存性）

硫酸ランタン1水和物を、熱重量（TG）測定装置（前出）を用いて、昇温速度  $0.2 / \text{min}$  で、 $300$  まで加熱し、その後、降温速度  $0.2 / \text{min}$  で  $30$  まで降温させた。

## 【0084】

なお、TG装置内は、温度一定の水中にArガスをバブリングさせ、加湿したアルゴン（Ar）ガスを装置内に流通させることで制御した（流量： $200 \text{ sccm}$ ）。水蒸気分圧（ $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ）については、 $0.0024 \text{ atm}$ 、 $0.0086 \text{ atm}$ 、 $0.0168 \text{ atm}$ 、及び  $0.0231 \text{ atm}$  で測定した。

30

## 【0085】

TG測定の結果を図7に示す。グラフの横軸は温度、縦軸はTG曲線における重量変化から導き出される水和数を示す。

## 【0086】

図7のTG測定の昇温時の結果から、水和数  $x$  毎に水蒸気分圧 - 脱水温度の関係をプロットした。図8にプロットしたグラフを示す。図8で示した直線の傾きの値から、以下に示すファンホッフの式に代入し、水和数  $x$  毎の脱水反応の微分標準エンタルピー変化  $H^\circ(x)$ （単位脱水量あたり）を求めた。

## 【0087】

## 【数1】

$$\ln(p_{\text{H}_2\text{O}}(x)) = -\frac{\Delta H^\circ(x)}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ(x)}{R}$$

40

## 【0088】

さらに、以下のように  $H^\circ(x)$  を無水物から1水和物の間の組成で積算し、硫酸ランタンの1水和物から無水物への脱水反応の標準エンタルピー変化（ $H^\circ_{\text{total}}$ ）を算出した。

## 【0089】

## 【数 2】

$$\Delta H_{\text{total}}^{\circ} = \int_0^1 \Delta H^{\circ}(x) dx$$

## 【0090】

上記式から、 $H^{\circ}_{\text{total}} = 77 \text{ kJ/mol}$ と求められた。

## 【0091】

1水和物の緻密体を仮定して体積で規格化すると $0.46 \text{ GJ/m}^3$ となる。これは、 $\text{MgO/H}_2\text{O}$ 系の実質的な体積蓄熱密度と同程度の体積蓄熱密度を与えるものとなる (J. Ryu et al., Chem. Lett., 37 (2008) 1140.)。

10

## 【0092】

[実施例 5] (相硫酸セリウム及び相硫酸セリウム水和物の熱重量 (TG) 測定)  
 $\text{CeO}_2$  (和光純薬工業株式会社、純度: 99.9%) 0.5 g 及び  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ナカライテスク株式会社、純度: 97%) 36 g を混合し、ホットスターラーを 200 に設定して加熱しながら約 5 日間攪拌した。液量 25 ml でオレンジ色の沈殿物及び上澄み液ができたため、脱イオン水を加えて希釈したところ、全量 150 ml で沈殿は全て溶解した。再度ホットスターラーを 100 に設定して加熱し、水分を蒸発させると約 50 ml の液量となり、針状の透明な結晶が生成した。上澄み液を除去し、結晶をプロパノールで洗浄して 50 で乾燥させた。得られた結晶は、相とは別の結晶構造を持つ硫酸セリウム 5 水和物  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (少量の 4 水和物を含む) であった。

20

## 【0093】

硫酸セリウム 5 水和物を、熱重量 (TG) 測定装置 (前出) を用いて、昇温速度  $20 / \text{min}$  で、600 まで加熱し、その後、降温速度  $2 / \text{min}$  で 50 まで降温させた (ファーストスキャン)。

## 【0094】

次いで、昇温速度  $2 / \text{min}$  で 600 まで昇温させ、降温速度  $2 / \text{min}$  で 50 まで降温させた (セカンドスキャン)。

## 【0095】

なお、TG 装置内は、温度一定の水中に Ar ガスをバブリングさせ、加湿したアルゴン (Ar) ガスを装置内に流通させることで制御した ( $\text{Ar} (P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.020 \text{ atm}$

30

## 【0096】

TG 測定の結果を図 9 に示す。図 9 中の実線はファーストスキャン、セカンドスキャンにおける TG 曲線を示す。またグラフの横軸は温度、縦軸の左は TG 曲線における重量変化から導き出される水和数を示す。

## 【0097】

図 9 のファーストスキャンの昇温過程の TG 測定の結果より、硫酸セリウム 5 水和物は、30 ~ 250 で脱水が生じ、600 に到達したのち、降温過程の 300 付近でほぼ無水物となった。その後、300 ~ 50 において重量が増加しており、硫酸セリウム 1 水和物が形成していることが明らかとなった。

40

## 【0098】

また、図 9 のセカンドスキャンの昇温 - 降温過程により、硫酸セリウム 1 水和物は、50 ~ 300 付近で脱水 - 水和反応を行い、その挙動は、ファーストスキャンの降温過程とほぼ同じであることが確認できた。

## 【0099】

TG 測定後の硫酸セリウム 1 水和物は相であることが、室温 (25 ) における X 線回折測定により確認された。

## 【0100】

[比較例 1] (水酸化マグネシウムの熱重量 (TG) 測定)

水酸化マグネシウムを、熱重量 (TG) 測定装置 (前出) を用いて、昇温速度  $20 /$

50

minで、420 まで加熱し、その後、降温速度20 /minで50 まで降温させた。

【0101】

なお、TG装置内は、温度一定の水中にArガスをバブリングさせ、加湿したアルゴン(Ar)ガスを装置内に流通させることで制御した(Ar( $P_{H_2O} = 0.020 \text{ atm}$ ))、流量：200 sccm)。

【0102】

TG測定の結果を図10に示す。図10中の実線はTG曲線を示し、破線はDTA曲線を示す。またグラフの横軸は温度、縦軸の左はTG曲線における重量変化、縦軸の右はDTA曲線における発熱 - 吸熱量を示す。

10

【0103】

図10の昇温過程のTG測定の結果より、比較例1の水酸化マグネシウムは、330 付近から脱水が始まることが確認できた。このことから、脱水反応の開始温度が極めて高いことが分かる。また、降温過程の結果から、120 付近で水和反応が開始している挙動がみられるが、当該水和反応は完全には進行せず、水和率が極端に低いことが確認できた。

【0104】

[実施例6] ( 相硫酸ランタン無水物 + 水蒸気 相硫酸ランタン水和物 )

図11に示すように、相硫酸ランタン(無水物)粉末約25gをステンレス製メッシュかご(目開き150  $\mu\text{m}$  , 外径34mm , 長さ70mm)に入れ、それを円筒状のステンレス製反応器(内径35mm , 長さ130mm)に入れた。反応器を60 の定温炉に入れ、同温度の加湿空気(水蒸気分圧 $P_{H_2O} = 0.16 \text{ atm}$ )を1.5L/minで反応器内に供給した。加湿空気の供給してからの試料温度の経時変化を、試料部分に設置した熱電対で測定した。その結果を図12に示す。図12より、加湿空気を供給してからおよそ2分で、試料温度が90 近くまで上昇し、相硫酸ランタンと水蒸気との反応により発熱することが確認された。

20

【0105】

[実施例7] ( 相硫酸ランタン無水物 + 水(液状の形態) 硫酸ランタン9水和物 )

図13に示すように相硫酸ランタン(無水物)粉末約9gを円筒状のガラス製容器に入れ、室温の水を一定速度で滴下した。水の供給開始からの試料温度の経時変化を、試料部分に設置した熱電対で測定した。その結果を図14に示す。図14より、水(液体)を供給してからおよそ2分で、試料温度が70 近くまで上昇し、相硫酸ランタンと水の反応により発熱することが確認された。

30

【産業上の利用可能性】

【0106】

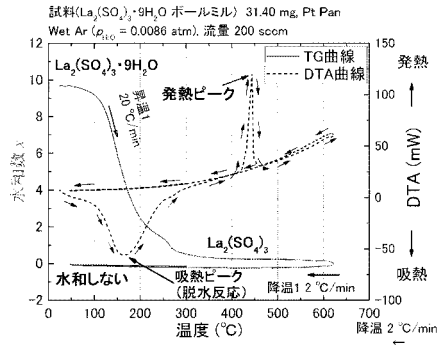
本発明の希土類金属硫酸塩の水和物、及び希土類金属硫酸塩は、水蒸気の存在下で、工業的な用途で求められている温度領域(例えば、100 ~ 250 程度)において、水和反応と脱水反応とを可逆的に進行させることができる。

【0107】

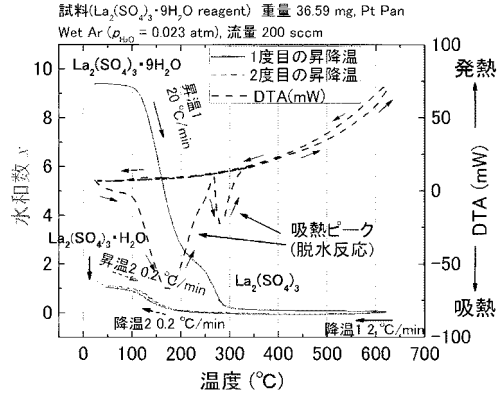
そのため、本発明の希土類金属硫酸塩の水和物は、化学蓄熱材料として有用に用いることができる。このような化学蓄熱材料は、定置型の蓄熱装置(例えばケミカルヒートポンプ)及び蓄熱搬送システムへの応用が期待できる。

40

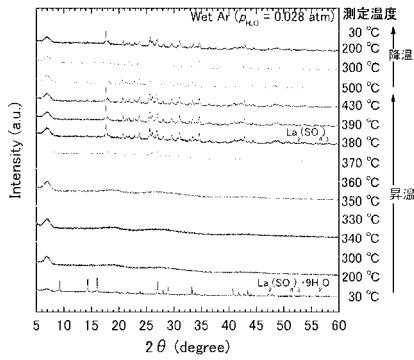
【 図 1 】



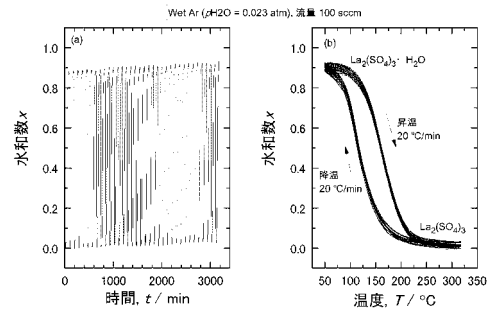
【 図 3 】



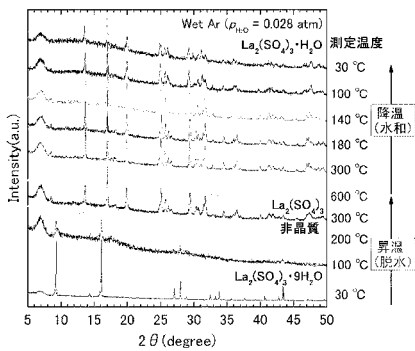
【 図 2 】



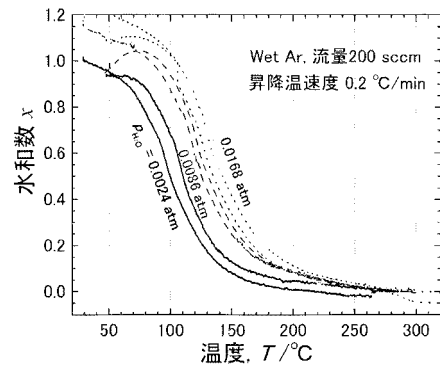
【 図 4 】



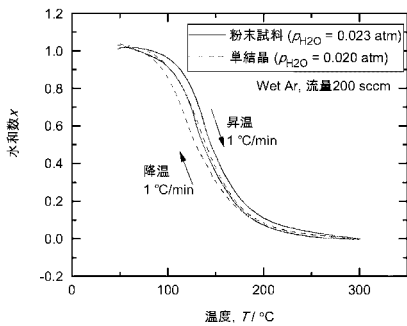
【 図 5 】



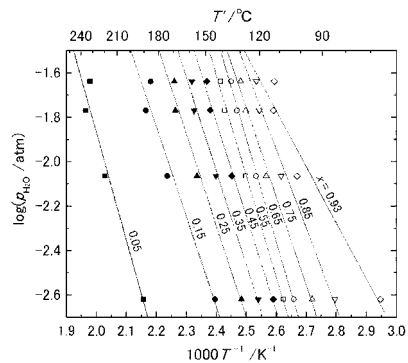
【 図 7 】



【 図 6 】

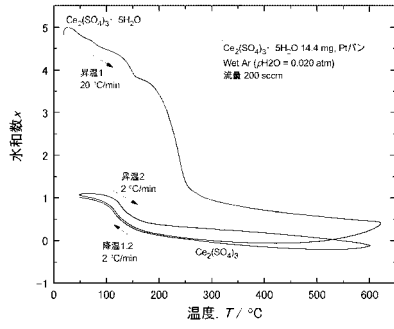


【 図 8 】

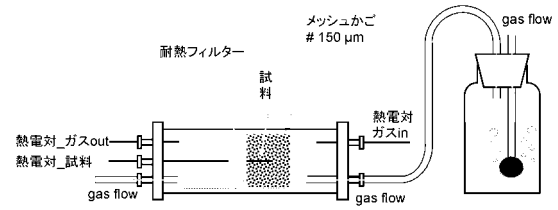




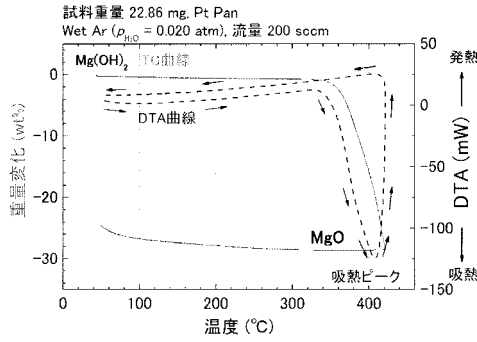
【 図 9 】



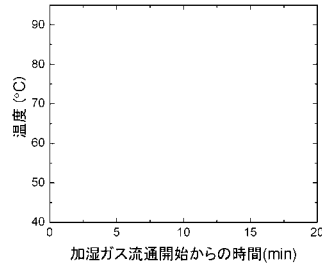
【 図 1 1 】



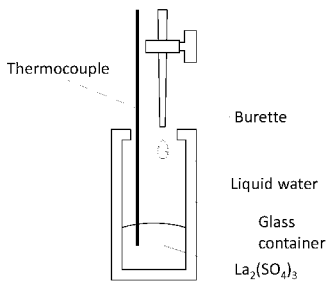
【 図 1 0 】



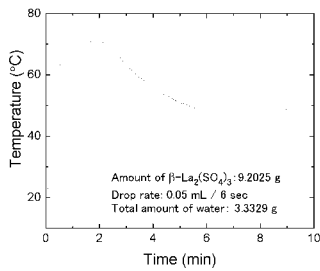
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2016/086634
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C01F17/00(2006.01)i, C09K5/16(2006.01)i, F28D20/00(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01F1/00-17/00, C09K5/00-5/20, F28D17/00-21/00  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII), CAPLUS/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-221130 A (Nitto Denko Corp.), 28 October 2013 (28.10.2013), entire text & WO 2013/157252 A1	1-9
A	JP 2008-25853 A (National University Corporation Chiba University), 07 February 2008 (07.02.2008), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2012-144400 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 02 August 2012 (02.08.2012), entire text (Family: none)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 February 2017 (07.02.17)		Date of mailing of the international search report 14 February 2017 (14.02.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/086634

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-60122 A (Japan Science and Technology Agency), 10 March 2005 (10.03.2005), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2015-174783 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 05 October 2015 (05.10.2015), entire text & EP 2918653 A1 entire text	1-9
A	WO 2015/045870 A1 (Hitachi Metals, Ltd.), 02 April 2015 (02.04.2015), entire text & US 2016/0230085 A1 entire text & EP 3050850 A1 & CN 105764855 A	1-9
A	JP 2009-57933 A (Calsonic Kansei Corp.), 19 March 2009 (19.03.2009), entire text (Family: none)	1-9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 8 6 6 3 4													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01F17/00(2006.01)i, C09K5/16(2006.01)i, F28D20/00(2006.01)i															
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01F1/00-17/00, C09K5/00-5/20, F28D17/00-21/00															
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2017年														
日本国実用新案登録公報	1996-2017年														
日本国登録実用新案公報	1994-2017年														
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus (JDreamIII)、JST7580 (JDreamIII)、JSTChina (JDreamIII)、CAplus/REGISTRY (STN)															
C. 関連すると認められる文献															
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
A	JP 2013-221130 A (日東電工株式会社) 2013.10.28, 全文 & W0 2013/157252 A1	1-9													
A	JP 2008-25853 A (国立大学法人 千葉大学) 2008.02.07, 全文 (ファミリーなし)	1-9													
A	JP 2012-144400 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2012.08.02, 全文 (ファミリーなし)	1-9													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリ</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリ	の日の後に公表された文献	「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリ	の日の後に公表された文献														
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの														
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの														
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの														
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献														
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 07.02.2017		国際調査報告の発送日 14.02.2017													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 廣野 知子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9266												

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2016/086634

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-60122 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005.03.10, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2015-174783 A (株式会社豊田中央研究所) 2015.10.05, 全文 & EP 2918653 A1, 全文	1-9
A	WO 2015/045870 A1 (日立金属株式会社) 2015.04.02, 全文 & US 2016/0230085 A1, 全文 & EP 3050850 A1 & CN 105764855 A	1-9
A	JP 2009-57933 A (カルソニックカンセイ株式会社) 2009.03.19, 全文 (ファミリーなし)	1-9

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。