

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2021年6月17日(17.06.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/117623 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 49/00 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)  
B01J 20/06 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/045202

(22) 国際出願日: 2020年12月4日(04.12.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-223136 2019年12月10日(10.12.2019) JP  
特願 2020-020916 2020年2月10日(10.02.2020) JP

(71) 出願人: 戸田工業株式会社 (TODA KOGYO CORP.) [JP/JP]; 〒7320828 広島県広島市南区京橋町1番23号 Hiroshima (JP).

(72) 発明者: 坂本 宗由 (SAKAMOTO Muneyoshi); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 志茂 伸哉 (SHIMO Nobuya); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式

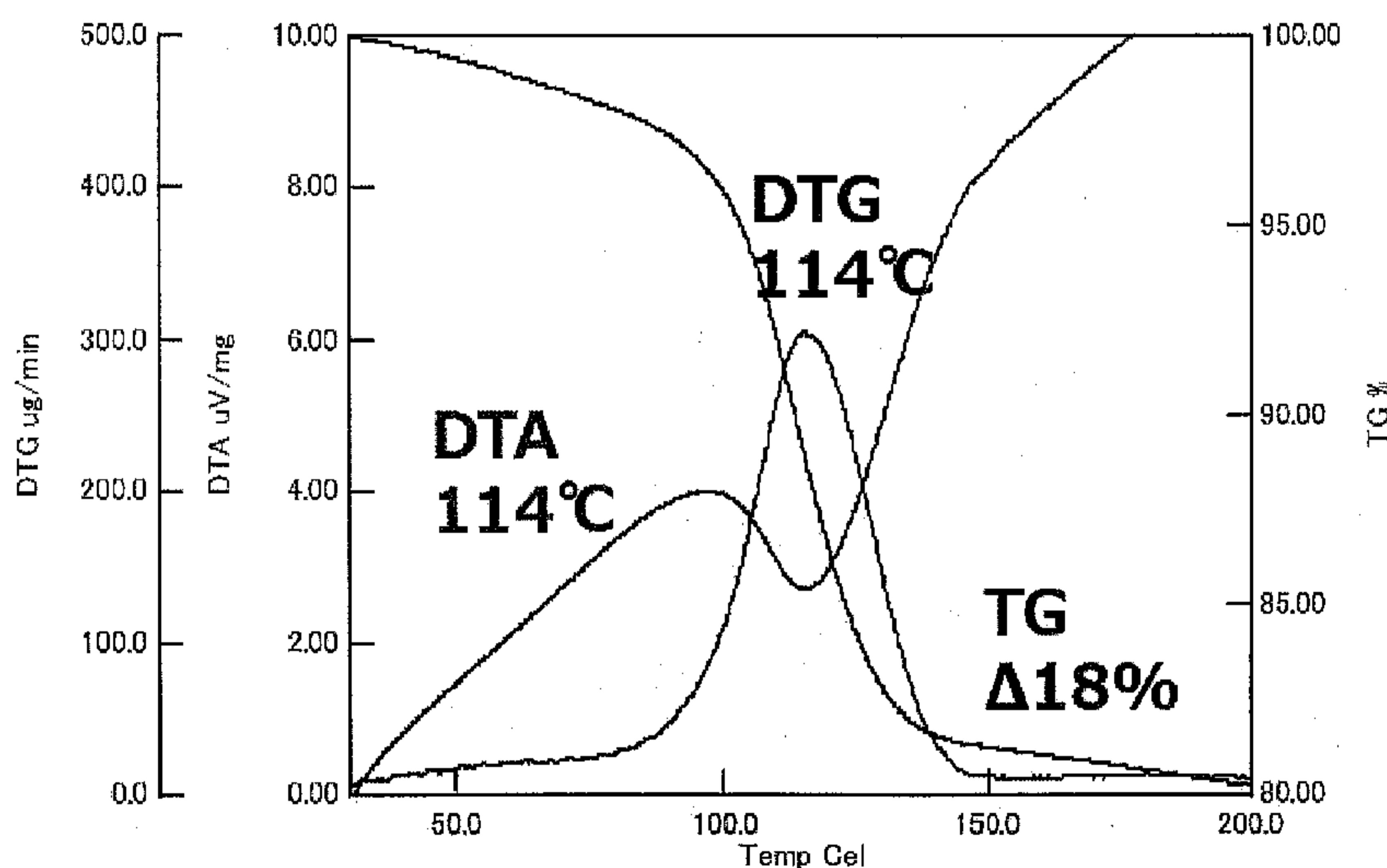
会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 栗田 栄一 (KURITA Eiichi); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 井関 勝守, 外 (ISEKI Katsumori et al.); 〒5310072 大阪府大阪市北区豊崎3-19-3 ピアスタワー14階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: SODIUM FERRITE PARTICLE POWDER AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: ナトリウムフェライト粒子粉末及びその製造方法



(57) Abstract: A sodium ferrite particle powder according to the present invention is characterized by containing 0.05-20 wt% of at least one kind of metal selected from the metal group consisting of silicon, aluminum, titanium, manganese, cobalt, nickel, magnesium, copper, and zinc in terms of oxides, and having a molar ratio of Na/Fe of 0.75-1.25.

(57) 要約: 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属を、酸化物換算として0.05~20重量%含有し、Na/Feのモル比が0.75~1.25であることを特徴とする。

WO 2021/117623 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称： ナトリウムフェライト粒子粉末及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、二酸化炭素を固定化するナトリウムフェライト粒子粉末及びその製造方法を提供するものである。

### 背景技術

[0002] 気候変動枠組条約（パリ条約）は、世界全体の平均気温の上昇を2℃より十分下方に抑えるべく、その原因とされる温室効果ガス排出の実質ゼロを目標にして、2015年に策定された。その中で、政府方針としては、2030年までに2013年度対比26%の温室効果ガスの削減を中期目標として掲げている。温室効果ガスの主体は化石燃料の燃焼によって発生する二酸化炭素である。1950年代の大気中の二酸化炭素濃度は約300ppmであるのに対し、近年400ppmを超えたことが報告されている。大気中への二酸化炭素の放出量の削減の切り札として、二酸化炭素の回収、貯蔵、およびその回収利用の研究が進められている。

[0003] 二酸化炭素の大規模発生源としては、石炭、重油、天然ガスなどを燃料とする火力発電所、製造所のボイラー、およびセメント工場のキルンなどが挙げられる。また、その他に、コークスで酸化鉄を還元する製鉄所の高炉、またはガソリン、重油、軽油を燃料とする自動車、船舶、および航空機などの輸送機などが挙げられる。

[0004] 現在、火力発電所などの大規模施設では、排ガスをアルカノールアミンなどのアミン水溶液と接触させて、排ガス中に含まれる二酸化炭素を吸収させている。また、その後、120℃程度に加熱して、吸収した二酸化炭素を回収する。これらの試みは大々的に開始され、大きな効果を上げている（特許文献1～2）。この方法は、液体による吸収材を用いるため、吸収材をポンプで移送できるという利点を有する。そのため、大型化がしやすい。アミン系二酸化炭素回収材は火力発電所、製鉄所などで実用化されつつある。

- [0005] しかしながら、この方法は、危険物の液体を用いるため、日本の1800箇所以上存在するゴミ焼却場などの中小施設では、危険物液体の運用がしづらい。その結果、二酸化炭素の固定化および回収はほとんどされていないのが現状である。現在、日本全体の二酸化炭素の総排出量は微減傾向である。そこで、前記中小施設でも二酸化炭素を固定化および回収することができるように扱いが容易で、アミンなどの危険物を伴わない安価な固体による二酸化炭素の固定化および回収が期待される場所である。
- [0006] これまでに、固体による二酸化炭素の固定回収材としては前述のアルカノールアミンを担持した固体（特許文献3）、オルソチタン酸バリウム（特許文献4）またはリチウムフェライト（特許文献5）が知られている。
- [0007] ナトリウムフェライト（特許文献6、非特許文献1、2）もまた二酸化炭素の固定回収材として知られている。中でも層状岩塩構造（三方晶系）の $\alpha$ -ナトリウムフェライトは二酸化炭素とナトリウムがトポケミカル的に反応する。即ち、二酸化炭素との反応中 $\alpha$ -ナトリウムフェライトは、 $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$ と炭酸ナトリウムの混合相となる。そのため、前記反応速度は高く、且つ該反応による二酸化炭素の吸放出繰り返し性能は優れているとの報告がある。一方、斜方晶系の $\beta$ -ナトリウムフェライトはナトリウムと二酸化炭素が反応するため、 $\beta$ -ナトリウムフェライトの結晶相は $\alpha$ -ナトリウムフェライトの結晶相に比べ、二酸化炭素の吸収量が多いことが報告されている。
- [0008] 一般に、ナトリウムフェライトが二酸化炭素と反応する式としては、気体に水蒸気を含まない場合は、 $\text{NaFeO}_2 + 1/2\text{CO}_2 \rightarrow 1/2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、水蒸気を含む場合は、 $\text{NaFeO}_2 + \text{CO}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ と記載することができる。そのため、ナトリウムフェライトに対して、理論上、最大18～30重量%の二酸化炭素を吸着、脱離できる能力を持つ。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平5-301023号公報

特許文献2：特開2009-6275号公報

特許文献3：特開2012-139622号公報

特許文献4：特開2006-298707号公報

特許文献5：特開2005-270842号公報

特許文献6：特開2016-3156号公報

### 非特許文献

[0010] 非特許文献1：I. Yanase, S. Onozawa, K. Ogasawara, H. Kobayashi, J. CO<sub>2</sub> Utilization, Vol. 24, 2018年, 200-209頁

非特許文献2：柳瀬郁夫, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol. 25, 2018年, 437-442頁

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0011] これまで述べてきたように、固体、特に非危険物の無機材料による二酸化炭素の固定回収材が期待されているところである。ただ、現行のアミン水溶液による二酸化炭素の固定回収が120℃程度で行われるのに対し、オルソチタン酸バリウム（特許文献4）やリチウムフェライト（特許文献5）等の無機材料による二酸化炭素の固定回収材は、200℃以上の温度領域で二酸化炭素の吸脱着が行われており、エネルギーコストとしてアミン水溶液を用いるものに劣るものであった。

[0012] 即ち、前記特許文献1、2に記載のものは、アミン水溶液を二酸化炭素の固定回収材として用いており、火力発電所などの大型施設では有利ではあるが、中小の二酸化炭素を排出する施設には適していないものであった。

[0013] 前記特許文献3に記載のものもまた、アルカノールアミンを含有する二酸化炭素の固定回収材であり、危険物のアルカノールアミンを用いる。そのため、アミン成分の溶出などが懸念されるため、中小の施設には適していないものであった。

- [0014] 前記特許文献4に記載のものは、二酸化炭素の固定回収材として、 $Ba_2TiO_4$ 系複合酸化物を用いている。しかしながら、二酸化炭素の放出工程における加熱温度が $800\sim 1000^{\circ}C$ であるため、熱コストとして不利なものであった。
- [0015] 前記特許文献5に記載のものは、二酸化炭素の固定回収材として、リチウムおよび鉄を含有する複合酸化物を用いている。しかしながら、二酸化炭素の固定回収温度が $500^{\circ}C$ で、放出温度が $700^{\circ}C$ のため、熱コストとして不利なものであった。
- [0016] 前記特許文献6、および非特許文献1、2に記載のものは、室温における二酸化炭素の固定回収が報告されており、また、多孔質体に関する報告もされている。しかしながら、材料そのものの成形性や加工性に関する記述は存在しなかった。
- [0017] そこで、本発明は、二酸化炭素を室温から $100^{\circ}C$ までの温度範囲で固定化し、 $200^{\circ}C$ 以下の加熱で固定化した二酸化炭素を回収でき、且つ成形性や加工性に富んだナトリウムフェライト粒子粉末を提供すること、および該粒子粉末の製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0018] 前記の目的を達成するために、本発明者らは、鋭意研究の結果、所定の物性および組成比を有するナトリウムフェライト粒子粉末を用いることにより、二酸化炭素を室温から $100^{\circ}C$ までの温度範囲で固定化し、 $200^{\circ}C$ 以下で固定化した二酸化炭素を回収できることを見出して本発明を完成した。
- [0019] 具体的に、本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属が、酸化物換算として $0.05\sim 20$ 重量%含有し、 $Na/Fe$ のモル比が $0.75\sim 1.25$ であることを特徴とする。
- [0020] 前記金属が、生成するナトリウムフェライト粒子に固溶または粒子表面に存在しつつ、ナトリウムフェライト粒子の結晶成長を阻害することができる

。従って、前記金属を含む本発明に係るナトリウムフェライト粒子は、気体中の二酸化炭素を吸着し、固体内に閉じ込め、加熱により、二酸化炭素を放出する優れた性質を持つことができる。さらに、前記金属が触媒的な作用を持つことにより、二酸化炭素の固定回収能力を向上させることもできる。また、本発明に係る粒子粉末では、Na/Feのモル比が0.75~1.25であるため、ナトリウムフェライト結晶相を多く含むことができ、二酸化炭素の固定回収性能が良好となり、Naの割合が過剰に多くないため、粒子粉末を塗料化した際に塗料のゲル化の原因となる副生成物のNaOHやNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等のアルカリ成分も残存しにくくなるため、高分散性の塗料となり得る。これらの特性が相まって、本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末によると、二酸化炭素を室温から100℃までの温度範囲で固定化し、200℃以下で固定化した二酸化炭素を回収できる。

[0021] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、銅および亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属が、酸化物換算として0.05~1重量%含有することが好ましい。

[0022] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末によると、前記金属は生成するナトリウムフェライト粒子に固溶または粒子表面に存在しつつ、ナトリウムフェライト粒子の結晶成長を阻害することができる。これにより、室温から100℃までの温度範囲で二酸化炭素を固定し、200℃以下で回収できる優れた性能を持つことができる。さらに、前記金属が触媒的な作用を持つことにより、ナトリウムフェライトが本来持っている二酸化炭素の固定回収能力を格段に向上させることもできる。

[0023] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素、チタンおよび亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属が、酸化物換算として1重量%超過20重量%以下含有することが好ましい。

[0024] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末によると、前記金属は生成す

るナトリウムフェライト粒子に固溶または粒子表面に存在しつつ、ナトリウムフェライト粒子の結晶成長を阻害することができる。これにより、室温から100℃までの温度範囲で二酸化炭素を固定し、200℃以下で回収できる優れた性能を持つことができる。さらに、前記金属が触媒的な作用を持つことにより、ナトリウムフェライトが本来持っている二酸化炭素の固定回収能力を格段に向上させることもできる。

[0025] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、一次粒子の平均短軸径に対する平均長軸径の軸比が1～2であることが好ましい。

[0026] 前記粒子粉末は、一次粒子の平均短軸径に対する平均長軸径の軸比が1～2と小さく球形に近い形状であるため、分散性が高く、一次粒子が凝集しにくくなり、成形性や加工性に優れた粒子粉末とすることができる。

[0027] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、粉体pH値が8～14であることが好ましい。

[0028] 粉体pH値が8～14であれば、本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末は塩基性であるため、弱酸性である二酸化炭素を捉えやすくなる。さらに、上述の通り、塗料のゲル化の原因となる副生成物のNaOHやNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等のアルカリ成分が残存しにくくなるため、高い分散性を有する塗料として利用することもできる。

[0029] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末の製造方法は、酸化鉄微粒子粉末と、ナトリウム原料の粒子粉末と、ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属化合物とを混合して、150～500℃の温度で固相反応するステップを含むことを特徴とする。

[0030] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末の製造方法では、固体と固体を混合し、溶媒を介さず元素を移動させて反応させることで、反応母液としての溶媒を用いないため、液相反応に用いた場合の溶媒などの廃棄物を抑えることができる。特に、低温での固相反応の場合、極めて高濃度な反応となり得るため、エネルギーコストを低く抑えることができる。従って、本発明

に係るナトリウムフェライト粒子粉末の製造方法によると、二酸化炭素を室温で吸収し、200℃以下で吸収した二酸化炭素を排出でき、且つ成形性や加工性に富んだナトリウムフェライト粒子粉末を製造することができる。

[0031] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末の製造方法は、ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属を酸化物として含む酸化鉄粒子粉末に対し、ナトリウム原料の粒子粉末を混合して、150～500℃の温度で固相反応するステップを含むことを特徴とする。

[0032] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末の製造方法では、固体と固体を混合し、溶媒を介さず元素を移動させて反応させており、反応母液としての溶媒を用いないため、液相反応に用いた場合の溶媒などの廃棄物を抑えることができる。特に、低温での固相反応の場合、極めて高濃度反応となり得るため、エネルギーコストを低く抑えることができる。従って、発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末の製造方法によると、二酸化炭素を室温から100℃までの温度範囲で固定化し、200℃以下の加熱で二酸化炭素を回収でき、且つ成形性や加工性に富んだナトリウムフェライト粒子粉末を製造することができる。

### 発明の効果

[0033] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、非危険物の無機材料にて、二酸化炭素を室温から100℃までの温度範囲で固定化し、200℃以下の加熱で固定化した二酸化炭素を回収できる。また、前記粒子粉末は塗料化後、分散性に優れるため、成形性および加工性に優れた材料として好適である。

### 図面の簡単な説明

[0034] [図1]実施例1で得られたナトリウムフェライト粒子粉末で二酸化炭素を固定した後、熱重量分析した結果である。

[図2]実施例10で得られたナトリウムフェライト粒子粉末で二酸化炭素を固定した後、熱重量分析した結果である。

## 発明を実施するための形態

- [0035] 本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。
- [0036] まず、本発明の一実施形態に係る二酸化炭素の固定回収材について述べる。
- [0037] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子は、ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属が、酸化物換算として0.05～20重量%である。前記重量%の範囲の場合、二酸化炭素の固定回収性能を高める場合がある。好ましくは、前記重量%の範囲が0.1～18重量%である。
- [0038] 本発明の一実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、Na/Feのモル比が0.75～1.25である。Na/Feのモル比が0.75未満であれば、生成するナトリウムフェライト粒子の含有量が少ない粉末となり、二酸化炭素の固定回収性能に劣るものとなる。また、Na/Feのモル比が1.25を超えると、副生成物のNaOHやNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等のアルカリ成分が多く残存する。前記アルカリ成分は塗料のゲル化の原因でもあり、高分散性の塗料ができるとは言い難く、成形性および加工性に優れた粒子粉末とは言い難くなる。より好ましくは、Na/Feのモル比が0.80～1.20であり、さらに好ましくは0.90～1.10である。
- [0039] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、銅および亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属が、酸化物換算として0.05～1重量%であることが好ましい。前記重量%の範囲の場合、二酸化炭素の固定回収性能を高める場合がある。より好ましくは、前記重量%の範囲が0.1～0.8重量%である。
- [0040] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、前記金属を0.05～1重量%含有する場合、 $\alpha$ -ナトリウムフェライトの結晶相が70重量%以上含まれることが好ましい。 $\alpha$ -ナトリウムフェライト結晶を有する化合

物は、鉄、酸素、ナトリウムが層状に配置される層状化合物であり、該層に平行な酸素六方格子が・・・ABCABC・・・のパターンで並んでいる。前記酸素六方格子間のナトリウムイオンが $\alpha$ -ナトリウムフェライト粒子表面に移動して二酸化炭素と反応する。そのため、この反応は、 $\alpha$ -ナトリウムフェライト粒子形状を維持したままのトポケミカル的な反応と言われている。 $\alpha$ -ナトリウムフェライトの結晶相を多く含んでいると、二酸化炭素の固定回収の繰り返し性能に優れるため、好ましい。より好ましくは、 $\alpha$ -ナトリウムフェライトの結晶相の含有量が75重量%以上であり、さらにより好ましくは80重量%以上である。

[0041] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、前記金属を0.05～1重量%含有する場合、 $\beta$ -ナトリウムフェライトの結晶相が2～25重量%含まれることが好ましい。 $\beta$ -ナトリウムフェライトの結晶相は酸素六方格子が・・・ABABAB・・・のパターンで並んでいる。また、 $\beta$ -ナトリウムフェライトの1モル当りの体積は $\alpha$ -ナトリウムフェライトに比べ1.3倍と高いことが予期される。そのため、 $\alpha$ -ナトリウムフェライトと $\beta$ -ナトリウムフェライトの比は目的に併せて、適正に調整されることが好ましい。より好ましくは、 $\beta$ -ナトリウムフェライトの結晶相が3～22重量%であり、さらに好ましくは5～20重量%である。

[0042] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素、チタンおよび亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属が、酸化物換算として1重量%超過20重量%以下であることが好ましい。前記重量%の範囲の場合、二酸化炭素の吸収性能を高める場合がある。より好ましくは、前記重量%の範囲が1.2重量%以上18重量%以下である。

[0043] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、前記金属を1重量%超過20重量%以下含有する場合、 $\beta$ -ナトリウムフェライトの結晶相が50重量%以上含まれることが好ましい。上述の通り、 $\beta$ -ナトリウムフェライトの1モル当りの体積は $\alpha$ -ナトリウムフェライトに比べ1.3倍と高く

好ましい。より好ましくは、 $\beta$ -ナトリウムフェライトの結晶相が55重量%以上であり、さらに好ましくは60重量%以上である。上限は98重量%程度である。

[0044] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、前記金属を1重量%超過20重量%以下含有する場合、 $\alpha$ -ナトリウムフェライトの結晶相が2~50重量%含まれることが好ましい。上述の通り、 $\alpha$ -ナトリウムフェライトの結晶相を多く含んでいると、二酸化炭素吸収の繰り返し性能に優れるため、好ましい。より好ましくは、 $\alpha$ -ナトリウムフェライトの結晶相が5~48重量%であり、さらに好ましくは10~45重量%である。

[0045] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、粉体pHが8~14であることが好ましい。粉体pHが8以上の塩基性であることにより、弱酸性である二酸化炭素を捉えやすい。一方、粉体pHが14を越えると塗料のゲル化が生じ、高分散性とは成り難い。好ましくは、粉体pHが8.2~13.5であり、より好ましくは8.4~13であり、さらに好ましくは9~13である。

[0046] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、BET比表面積が2~7 m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。BET比表面積が2 m<sup>2</sup>/g未満であると、気体中に含まれる二酸化炭素と接触しにくくなり、二酸化炭素の吸収性能が低くなる。また、BET比表面積が7 m<sup>2</sup>/gを超えると工業的な生産が困難となる。より好ましくは、BET比表面積が2.1~6.5 m<sup>2</sup>/gであり、より好ましくは2.6~6.0 m<sup>2</sup>/gであり、さらに好ましくは3.0~6.0 m<sup>2</sup>/gである。

[0047] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、平均一次粒子径が50~1000 nmであることが好ましい。50 nm未満であれば工業的な生産が困難となる。また、1000 nmを超えると二酸化炭素の吸収性能が低くなる。好ましくは、平均一次粒子径が100~700 nmであり、さらに好ましくは100~500 nmである。

[0048] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、一次粒子の軸比（平

均長軸径／平均短軸径)が1.0～2.0である。一次粒子の軸比が1を超える場合には、一次粒子同士が凝集しやすく、塗料化後、分散性が高い状態を維持することが困難となる。結果、成形性や加工性に優れた粒子粉末とは言い難いものとなる。また、軸比が1より小さいことはありえない。より好ましくは、一次粒子の軸比が1.05～1.9であり、さらに好ましくは1.1～1.8である。

[0049] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、二酸化炭素の固定回収材として適応した場合、二酸化炭素を含む気体中から二酸化炭素を選択的に吸着でき、固定できる。前記吸着温度は、室温～排ガス出口温度の0℃～100℃程度である。さらに好ましくは、0℃～50℃程度である。外部からの追加加熱が必要ないことにより、吸着にかかるエネルギーコストが低く抑えられる（以上、二酸化炭素固定工程）。

[0050] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、前述の二酸化炭素の固定工程で取り込んだ二酸化炭素を、二酸化炭素を含まないガス雰囲気下で、200℃以下の温度で脱離し、二酸化炭素を回収することが好ましい。脱離温度が200℃以下と低いことにより、脱離にかかるエネルギーコストが低く抑えられる（以上、二酸化炭素回収工程）。

[0051] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、そのまま使用できるが、多くの二酸化炭素と接触させる場合、吸着塔の空塔速度を制御可能にすることができる。即ち、ナトリウムフェライト粒子粉末を造粒または担体担持させ、直径100 $\mu$ m～10mm程度の球状成形体にしてもよい。より好ましくは、直径が200 $\mu$ m～7mmの球状成形体である。このとき、前記成形体の直径が大きくなっても、二酸化炭素との接触を阻害しないように、ナトリウムフェライト粒子粉末を含む成形体は1～1000m<sup>2</sup>/gの比表面積を有することが好ましい。また、成形体の形状は、特に限定はないが、球状以外にも、紡錘状、直方体状、サイコロ状、円柱状などが好ましい。また、ナトリウムフェライト粒子粉末を塗料化し、メッシュ、不織布、ハニカムなどに塗布して二酸化炭素を固定回収できるようにしたもの、またはナトリ

ウムフェライト粒子粉末をカラムに充填し、二酸化炭素を固定回収できるようにフィルター化することもできる。

[0052] 次に、本発明の一実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末の製造方法について述べる。

[0053] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、酸化鉄粒子粉末と、ナトリウム原料の粒子粉末と、ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属化合物とを混合して、150～500℃の温度で固相反応することで得ることができる。

[0054] 前述の酸化鉄粒子粉末とナトリウム原料の粒子粉末を混合し、さらに金属群を混合して固相反応させた場合、金属群成分がナトリウムフェライトの一次粒子の成長を抑える傾向にあった。そのため、BET比表面積の大きい粒子粉末となり、二酸化炭素吸収材として好ましい。また、固相反応の特徴として、ナトリウムフェライトの結晶成長が等方向になりやすいため、一次粒子の軸比が抑えられる傾向であった。

[0055] 添加焼成されるケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛などの金属は酸化物換算として、酸化鉄に対して、1重量%超過20重量%以下であることが好ましい。前述したように、二酸化炭素の吸収性能を高める場合があるからである。前記金属の含有量は、より好ましくは、1.1重量%～19重量%であり、さらにより好ましくは、1.2重量%～18重量%である。なお、前記金属は、各種金属の酸化物、水酸化物、塩化物、炭酸塩を原料として用いればよい。また、前記金属の複合体を用いても良い。

[0056] 酸化鉄粒子粉末としては、ヘマタイト、マグネタイト、マグヘマイト、ゲーサイトなどを用いることができる。酸化鉄粒子粉末とナトリウム原料の粒子粉末を混合して、焼成すると通常600℃で $\alpha$ -ナトリウムフェライト、800℃で $\beta$ -ナトリウムフェライトが生成される（非特許文献1）。この系に金属群を混合して、固相反応させた場合、150～500℃といった低

い温度でナトリウムフェライトとなり、さらに、 $\alpha$ -ナトリウムフェライトの結晶相よりも、 $\beta$ -ナトリウムフェライトの結晶相が多い組成が形成される。この金属群が添加されていることにより、微細なナトリウムフェライトが形成される。また、 $\beta$ -ナトリウムフェライトが多く形成されることにより、二酸化炭素の吸収性能も向上していることがより好ましい。さらに、通常よりも低い温度で焼成されるため、シンタリングが起こりにくく、BET比表面積の大きい粒子粉末となり、二酸化炭素吸収材として好ましい。

- [0057] 酸化鉄粒子粉末の形状としては、針状、紡錘状、球形、4面体、6面体、8面体などから選ぶことができる。
- [0058] 酸化鉄粒子粉末の粒子径としては、10nm~1 $\mu$ mまでの任意のサイズのものを選ぶことができる。
- [0059] ナトリウム原料の粒子粉末としては、亜硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウムなどを用いることができる。ただし、工業的な利用を考えた場合、製造時に有毒な亜硝酸ガス、亜硫酸ガスなどを発生させる恐れのある亜硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウムなどは避けるべきである。
- [0060] 一般に固相反応は、固体と固体を混合し、溶媒を介さず元素を移動させて反応させる合成方法である。反応母液としての溶媒を用いないため、液相反応に用いた場合の溶媒などの廃棄物が抑えられる。また、本発明の特徴でもある低温での固相反応の場合、極めて高濃度な反応となり得るため、エネルギーコストも低く抑えられる。また、前記高反応濃度や洗浄の必要性がないため、生成物の高収率が期待できる。

[0061] <作用>

本実施形態において、ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛から選ばれた1種類以上の金属を酸化物換算として1重量%超過20重量%以下含んでなるナトリウムフェライト粒子粉末には、気体中の二酸化炭素を吸着し、固体内に閉じ込め、除去する優れた性能を持っていた。これは、ナトリウムフェライト粒子粉末に

含まれるケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛などが、生成するナトリウムフェライト粒子に固溶或いは該粒子表面に存在しつつ、ナトリウムフェライト粒子の結晶成長を阻害し、ナトリウムフェライト粒子の均一化、および、微細化に役立ったためと推察される。さらには、前記金属が触媒的な作用を持ち、そのために、ナトリウムフェライトが本来持っている二酸化炭素の吸収能力を格段に向上し、室温で二酸化炭素を吸収し、200℃以下で系外に排出できる優れた性能を持つに至ったと推察される。また、高BET比表面積で、より球形に近いナトリウムフェライト粒子粉末とすることで、本来の二酸化炭素の吸収性能を維持しつつ、且つ成形性や加工性に富んだ材料になったと推察される。

[0062] 次に、本発明の他の実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末の製造方法について述べる。

[0063] 本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属を酸化物として含む酸化鉄粒子粉末に対し、ナトリウム原料の粒子粉末を混合して、150～500℃の温度で固相反応することで得ることもできる。

[0064] 前述の金属酸化物で金属処理された酸化鉄粒子粉末とナトリウム原料の粒子粉末を固相反応させた場合、含まれる金属成分がナトリウムフェライトの一次粒子の成長を抑える傾向にあった。そのため、BET比表面積の大きい粒子粉末となり、二酸化炭素の固定回収材として好ましい。また、固相反応の特徴として、ナトリウムフェライトの結晶成長が等方向になりやすいため、一次粒子の軸比が抑えられる傾向であった。

[0065] 酸化鉄に金属処理されるケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛などの金属は酸化物換算として、酸化鉄に対して、0.05～5重量%であることが好ましい。前述したように、二酸化炭素の固定回収性能を高める場合もあるからである。前記金

属の含有量は、好ましくは0.1～4重量%であり、さらに好ましくは0.15～3重量%である。

[0066] 酸化鉄粒子粉末としては、ヘマタイト、マグネタイト、マグヘマイト、ゲーサイトなどを用いることができる。 $\alpha$ -ナトリウムフェライトの結晶相を多く含ませるために、酸素六方格子が $\alpha$ -ナトリウムフェライトの結晶相と同じ・・・ABCABC・・・のパターンであるスピネル構造のマグネタイトおよびマグヘマイトが好ましい。(参考文献 岡本祥一、「ナトリウムオルソフェライトの結晶生成と相転移」、長岡技術科学大学 研究報告第8号(1986)37-42頁)

[0067] 酸化鉄粒子粉末の形状としては、針状、紡錘状、球形、4面体、6面体、8面体などから選ぶことができる。

[0068] 酸化鉄粒子粉末の粒子径としては、10nm～1 $\mu$ mまでの任意のサイズのものを選ぶことができる。

[0069] ナトリウム原料の粒子粉末としては、亜硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウムなどを用いることができる。ただし、工業的な利用を考えた場合、製造時に有毒な亜硝酸ガス、亜硫酸ガスなどを発生させる恐れのある亜硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウムなどは避けるべきである。

[0070] 一般に固相反応は、固体と固体を混合し、溶媒を介さず元素を移動させて反応させる合成方法である。反応母液としての溶媒を用いないため、液相反応に用いた場合の溶媒などの廃棄物が抑えられる。また、本発明の特徴でもある低温での固相反応の場合、極めて高濃度な反応となり得るため、エネルギーコストも低く抑えられる。また、前記高反応濃度や洗浄の必要性がないため、生成物の高収率が期待できる。

[0071] <作用>

本実施形態において、ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛から選ばれた1種類以上の金属を酸化物換算として0.05～1重量%含んでなるナトリウムフェライト粒

子粉末には、更に気体中の二酸化炭素を吸着し、固体内に閉じ込め、加熱により、二酸化炭素を放出する優れた性質を持っていた。これは、原料となる酸化鉄粒子粉末に含まれるケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛などが、生成するナトリウムフェライト粒子に固溶或いは該粒子表面に存在しつつ、ナトリウムフェライト粒子の結晶成長を阻害し、ナトリウムフェライト粒子の均一化及び微細化に役立ったためと推察される。さらには、前記金属が触媒的な作用を持ち、そのために、ナトリウムフェライトが本来持っている二酸化炭素の固定回収能力を格段に向上し、室温から100℃までの温度範囲で二酸化炭素を固定し、200℃以下で回収できる優れた性能を持つに至ったと推察される。また、上記特徴に加えて、高BET比表面積で、より球形に近いナトリウムフェライト粒子粉末とすることで、本来の二酸化炭素固定回収性能を維持しつつ、且つ成形性や加工性に富んだ材料にできると推察される。

## 実施例

- [0072] 本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。
- [0073] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末、およびそれらの原料中の元素分析（但し、酸素は除く）は、リガク製走査型蛍光X線分析装置ZSX Primus IIで行った。
- [0074] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末の結晶相の重量％は、BRUKER製全自動多目的X線回折装置D8 ADVANCEによって同定し、定量した。
- [0075] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末のBET比表面積は、QUANTA CHROME製マルチソーブー16を用い、窒素を用いたBET法により測定した。
- [0076] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末の一次粒子の平均長軸径および平均短軸径は、日立ハイテク製走査型電子顕微鏡S-4800による顕微鏡写真に示される一次粒子350個の粒子径の長軸径と短軸径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。

- [0077] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末の軸比は、平均長軸径の平均短軸径に対する比（平均長軸径／平均短軸径）として示した。
- [0078] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末の平均一次粒子径は、平均長軸径と平均短軸径の平均値として示した。
- [0079] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末の粉体pH値は、試料5gを300mlの三角フラスコに秤取り、煮沸した純水100mlを加え、加熱して煮沸状態を約5分間保持した後、栓をして常温まで放冷し、減量に相当する水を加えて再び栓をして1分間振り混ぜ、5分間静置した後、得られた上澄み液のpHをJIS Z8802-7に従って測定し、得られた値を粉体pH値とした。
- [0080] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末の二酸化炭素の固定回収能力は、試料100mgを燃焼ボートに乗せて、入口出口配管を付けたアクリルパイプに入れ、入口から、湿度20～100%の範囲内、二酸化炭素濃度1～100vol%の範囲内に調整した（二酸化炭素+窒素）混合気体を500mL/minを導入して、2時間後の二酸化炭素の吸着量を日立ハイテク製示差熱重量同時測定装置STA7000にて、室温から200℃まで昇温し、その熱減量から、二酸化炭素の吸収排出量を求めた。
- [0081] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末の分散性評価として、ナトリウムフェライト粉末を10重量部秤量し、アルキルアミン1重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート89重量部、1.5mmガラスビーズ100重量部を加えた。その後、前記混合物をペイントコンディショナーで2時間振とうし、スラリーからガラスビーズをろ別して取り除いた。得られたスラリーを大塚電子製濃厚系粒径アナライザーFPAR1000により、分散粒子径を測定した。散乱強度分布の累積50%値（D50）が平均一次粒子径の2倍以下の場合、分散性良好の試料と判断し「○」とし、2倍を超える場合、「×」とした。
- [0082] <ナトリウムフェライト粒子粉末の原料として用いる酸化鉄粒子粉末の製造方法>

酸化鉄1（戸田工業製100ED、ヘマトイト、比表面積 $11\text{ m}^2/\text{g}$ ）1000重量部を10,000重量部の純水に添加混合し、得られた懸濁液に水酸化ナトリウムを添加してpHを11とした。その後、3号水ガラス（トクヤマ製、高濃度ケイ酸ナトリウム水溶液である水ガラス中のSi量は、 $\text{SiO}_2$ 換算で29重量%に該当）17.2重量部（酸化鉄1に対して、 $\text{SiO}_2$ 換算で0.5重量%に相当）を添加し、次いで攪拌、混合した。その後、前記懸濁液に硫酸を加えてpH9に調整し、懸濁液中の酸化鉄1の粒子表面に $\text{SiO}_2$ 被膜を析出させた。その後、得られた懸濁液をろ過し、不純物となり得る $\text{Na}^+$ イオンや $\text{SO}_4^{2-}$ イオンを水洗し、乾燥後、処理酸化鉄1を得た。得られた処理酸化鉄1の表面に存在している $\text{SiO}_2$ 量は、蛍光X線分析の結果、 $\text{SiO}_2$ 換算で0.25重量%であった。

[0083] 使用した酸化鉄粒子の種類、形状、BET比表面積、および金属処理剤の種類と添加量を変更した以外は前述の金属処理と同様に処理を行い、金属処理された処理酸化鉄2～9を得た。

[0084] 得られた処理酸化鉄1～9の諸特性を表1に示す。ここで、金属処理剤のケイ酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、塩化チタン、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸銅および硫酸亜鉛の添加量と被覆量は、各々、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ および $\text{ZnO}$ として表1に記載した。続いて、得られた処理酸化鉄1～9を原料としてナトリウムフェライト粒子粉末を製造した。

[0085]

[表1]

表面処理 酸化鉄 名称	酸化鉄粒子				酸化鉄粒子の金属処理			
	酸化鉄 名称	種類	形状	BET  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	金属処理剤		金属被覆物	
					種類	添加量 (酸化物換算) (重量%)	種類	被覆量 (重量%)
処理酸化鉄1	酸化鉄1	ヘマタイト	粒状	11	ケイ酸 ナトリウム	0.5	$\text{SiO}_2$	0.25
処理酸化鉄2	酸化鉄2	ヘマタイト	粒状	7	硫酸 アルミニウム	1.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.20
処理酸化鉄3	酸化鉄3	マグネタイト	球状	4	塩化チタン	1.0	$\text{TiO}_2$	0.82
処理酸化鉄4	酸化鉄4	マグネタイト	球状	10	硫酸 マンガン	0.5	$\text{MnO}$	0.28
処理酸化鉄5	酸化鉄4	マグネタイト	球状	10	硫酸 コバルト	0.2	$\text{CoO}$	0.12
処理酸化鉄6	酸化鉄4	マグネタイト	球状	10	硫酸 ニッケル	0.2	$\text{NiO}$	0.15
処理酸化鉄7	酸化鉄4	マグネタイト	球状	10	硫酸銅	0.1	$\text{CuO}$	0.07
処理酸化鉄8	酸化鉄4	マグネタイト	球状	10	硫酸亜鉛	0.1	$\text{ZnO}$	0.07
処理酸化鉄9	酸化鉄5	ゲータイト	針状	20	ケイ酸 ナトリウム +硫酸 アルミニウム	0.5 +0.5	$\text{SiO}_2$ + $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.25 +0.15

## [0086] &lt;ナトリウムフェライト粒子粉末の製造方法&gt;

## 実施例 1

前述で得られた処理酸化鉄1の粒子を10重量部とし、それに対しナトリウム原料の水酸化ナトリウム粒子粉末を $\text{Na}/\text{Fe} = 1.0$ （モル比）となるように秤量した。各原料を混合後、サンプルミルにて混合粉碎した。この混合粉碎物をるつぼに入れ、 $400^\circ\text{C}$ で16時間固相反応させた。その後、室温まで冷却し、サンプルミルにて粉碎することにより、ナトリウムフェライト粒子粉末を得た。得られた粒子粉末のBET比表面積は $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ であった。走査型電子顕微鏡による一次粒子の定量化により、平均長軸径は $0.7\ \mu\text{m}$ 、平均短軸径は $0.4\ \mu\text{m}$ 、平均粒子径は $0.5\ \mu\text{m}$ であり、軸比は1.6であった。粉体pHは13.8と比較的高かった。

[0087] 得られたナトリウムフェライト粒子粉末に含まれる元素分析を蛍光X線で行ったところ、 $\text{Na}/\text{Fe}$ のモル比は1.0で原料の仕込み比とほぼ同等であり、また、ケイ素分が異種酸化物の $\text{SiO}_2$ として0.18重量%含まれて

いた。更に、得られた粉末は、粉末X線回折パターンの定量化により、95重量%の $\alpha$ -ナトリウムフェライト結晶相、4重量%の $\beta$ -ナトリウムフェライト結晶相と1重量%の $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 結晶相であることが分かった。従って、異種酸化物の $\text{SiO}_2$ はアモルファス状か、 $\text{Si}$ として各結晶相に固溶していると推定される。

[0088] 得られたナトリウムフェライト粒子粉末の二酸化炭素の固定回収性能を調べるために、試料1.00重量部をNo. 2 燃焼ボート(12×60×9 mm)に乗せ、モデル燃焼排ガス500 mL/minに3時間通気した。一般に、大気中で燃料を燃やしたときの排ガスは最大、窒素80 vol%、二酸化炭素20 vol%、湿度80~100%で構成される。そのため、室温25℃にて、窒素400 mL/minと二酸化炭素100 mL/minを混合し、これを水中にバブリングして、二酸化炭素20 vol%、相対湿度RH 80%のモデル燃焼排ガスとした。

[0089] 通気後の試料を10 mg 秤量し、熱重量測定装置により、乾燥空気300 mL/minで通気しながら、200℃まで10℃/minで昇温して、試料に吸着された二酸化炭素の脱離温度と脱離量を測定した。横軸を試料温度とした測定チャートを図1に示す。TG曲線は初期を100重量%としたときの各温度における残存試料の重量%であり、試料の減少量を二酸化炭素の放出によるものとみなした。DTG曲線はTG曲線の微分曲線であり、DTG曲線の極大値を取る温度を二酸化炭素の脱離温度とみなした。DTA曲線は下に凸となる曲線を示し、吸熱反応が114℃付近で行われていることが分かった。これを $\text{NaHCO}_3$ の熱分解反応とみなして定量化したところ、二酸化炭素の脱離温度は114℃で、二酸化炭素の脱離量は試料固形分に対し18重量%であり、優れた二酸化炭素の固定回収性能があることが明らかとなった。

[0090] さらに、通気後の試料を再調製し、重量を測定したところ、1.30重量部であり、30重量%の質量の増量が確認された。この試料のX線回折を測定したところ、70重量%の $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$ と30重量%の $\text{NaHCO}_3$ が確

認められ、ナトリウムフェライト粒子粉末に二酸化炭素が固定化されていることが分かった。さらに、この試料を電気炉にて、 $120^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱し、重量を測定したところ、 $1.12$ 重量部であり、このサイクルで $0.18$ 重量部 ( $\text{NaFeO}_2$ 固形分に対して $18$ 重量%)の二酸化炭素を吸脱着できることが分かった。この試料のX線回折を測定したところ、 $90$ 重量%の $\text{NaFeO}_2$ と $10$ 重量%の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ が確認された。さらに、この試料に前述と同様に、二酸化炭素を接触させると、 $1.30$ 重量部に増量し、加熱すると $1.12$ 重量部に減量して $0.18$ 重量部の二酸化炭素を吸脱着できた。この操作を $10$ 回繰り返す、質量の増量と減量に変化がないことを確認した。このことより、得られたナトリウムフェライト粒子粉末は、優れた二酸化炭素の固定回収性能、特に繰り返し性に優れていることが明らかとなった。

[0091] 得られたナトリウムフェライト粒子粉末の分散性を評価したところ、分散粒子径が平均一次粒子径の2倍以内であり、良好であった。

[0092] 実施例2～9

金属処理された酸化鉄微粒子の種類とナトリウム源の種類を種々変化させた以外は実施例1と同様にして、本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末を得た。

[0093] これらの実施例1～9における製造条件を表2に、得られたナトリウムフェライト粒子粉末の諸特性を表3に、その二酸化炭素の固定回収性能および分散性を表4に示す。分散性良好の試料は、分散粒子径が平均一次粒子径の2倍以内のものを○、2倍を超えるものを×と表記した。

[0094] 比較例1

酸化鉄1を $10$ 重量部とし、それに対して水酸化ナトリウム粒子粉末を $\text{Fe}:\text{Na}=1:1$  (モル比)となるように秤量し、純水 $100$ 重量部を加えて水酸化ナトリウム粒子粉末を溶解させ、自動乳鉢により、2時間混練した。これを $80^{\circ}\text{C}$ で2時間乾燥させ、サンプルミルにて混合粉碎した。この混合粉碎物をるつぼに入れ、 $400^{\circ}\text{C}$ で2時間熱処理した。生成物は、粉末X線回折により、 $25$ 重量%が $\alpha$ -ナトリウムフェライト結晶相で、残り $75$

重量%が $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶相であることが分かった。BET比表面積は $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ であった。軸比は3.8であった。また、実施例1と同様にして二酸化炭素の固定回収性能を調べたところ、 $200^\circ\text{C}$ まで昇温したが二酸化炭素の脱離は確認できなかった。

[0095] この比較例1の製造条件を表2に、得られたナトリウムフェライト粒子粉末の諸特性を表3に、その二酸化炭素の固定回収性能および分散性を表4に示す。

[0096] [表2]

	酸化鉄原料	ナトリウム原料	原料 仕込み Na/Fe (モル比)	焼成	
	種類			温度 ( $^\circ\text{C}$ )	時間 (時間)
実施例1	処理酸化鉄1	水酸化ナトリウム	1.0	400	16
実施例2	処理酸化鉄2	水酸化ナトリウム	1.1	400	16
実施例3	処理酸化鉄3	水酸化ナトリウム	1.2	300	16
実施例4	処理酸化鉄4	水酸化ナトリウム	0.9	300	16
実施例5	処理酸化鉄5	酸化ナトリウム	0.8	200	16
実施例6	処理酸化鉄6	炭酸ナトリウム	1.0	400	16
実施例7	処理酸化鉄7	炭酸ナトリウム	1.0	400	16
実施例8	処理酸化鉄8	酸化ナトリウム	1.0	400	16
実施例9	処理酸化鉄9	水酸化ナトリウム	1.0	400	16
比較例1	酸化鉄1	水酸化ナトリウム	1.0	400	16

[0097]

[表3]

	含有異種酸化物		粉体pH	BET (m <sup>2</sup> /g)	Na/Fe (モル比)	一次粒子				結晶相		
	種類	含有量 (重量%)				平均 長軸径 (μm)	平均 短軸径 (μm)	軸比 (平均長軸 径/平均短 軸径)	平均一次粒 子径 (μm)	α-NaFeO <sub>2</sub> (重量%)	β-NaFeO <sub>2</sub> (重量%)	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)
実施例1	SiO <sub>2</sub>	0.18	13.8	3.0	1.0	0.7	0.4	1.6	0.57	95	4	1
実施例2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.84	12.8	2.7	1.1	0.6	0.5	1.2	0.55	80	19	1
実施例3	TiO <sub>2</sub>	0.59	13.4	2.2	1.2	0.8	0.5	1.8	0.63	75	24	1
実施例4	MnO	0.20	11.8	5.3	0.9	0.4	0.2	1.8	0.28	92	6	2
実施例5	CoO	0.08	13.3	4.2	0.8	0.4	0.3	1.3	0.35	94	2	4
実施例6	NiO	0.10	12.8	5.2	1.0	0.4	0.3	1.3	0.36	90	3	7
実施例7	CuO	0.05	13.4	4.8	1.0	0.4	0.3	1.3	0.36	93	4	3
実施例8	ZnO	0.08	13.3	4.4	1.0	0.4	0.3	1.4	0.34	89	3	8
実施例9	SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20+0.12	12.9	2.5	1.0	0.7	0.5	1.4	0.60	92	5	3
比較例1	-	-	12.1	1.0	1.0	2.3	0.6	3.8	1.45	25	nd	75

[0098] [表4]

	CO <sub>2</sub> 回収温度 (°C)	CO <sub>2</sub> 回収量 (重量%)	分散粒子 径 (μm)	分散粒子 径/ 平均一次 粒子径	分散性
実施例1	114	18	0.6	1.2	○
実施例2	113	15	0.8	1.3	○
実施例3	110	10	0.9	1.5	○
実施例4	112	18	0.5	1.2	○
実施例5	110	18	0.4	1.1	○
実施例6	113	18	0.5	1.4	○
実施例7	114	18	0.4	1.1	○
実施例8	114	18	0.4	1.2	○
実施例9	118	12	0.9	1.5	○
比較例1	-	nd	沈降 測定不能	×	×

[0099] 実施例 10

酸化鉄微粒子10（戸田工業製100ED、ヘマタイト、比表面積11m<sup>2</sup>/g）を10重量部とし、それに対しナトリウム原料の水酸化ナトリウム粒子粉末をNa/Fe=1.0（モル比）となるように秤量し、ヒドロタル

サイト（戸田工業製、比表面積  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を1重量部秤量し、添加した。各原料混合後、サンプルミルにて混合粉碎した。この混合粉碎物をつぼに入れ、 $400^\circ\text{C}$ にて16時間固相反応させた。その後、室温まで冷却し、サンプルミルにて粉碎することにより、ナトリウムフェライト粒子粉末を得た。得られた粒子粉末のBET比表面積は  $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。走査型電子顕微鏡による一次粒子の定量化により、平均長軸径は  $0.7 \mu\text{m}$ 、平均短軸径は  $0.4 \mu\text{m}$ 、平均粒子径は  $0.55 \mu\text{m}$  であり、軸比は1.8であった。粉体pHは13.8と比較的高かった。

[0100] 得られたナトリウムフェライト粒子粉末に含まれる元素分析を蛍光X線で行ったところ、 $\text{Na}/\text{Fe}$ モル比は1.0で原料仕込み比とほぼ同等であり、また、 $\text{MgO}$ が6.0重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が3.5重量%であり、異種金属酸化物として9.5重量%であった。更に、得られた粉末X線回折パターンの定量化により、76重量%が $\beta$ -ナトリウムフェライト結晶相で、11重量%の $\alpha$ -ナトリウムフェライト結晶相と8重量%の $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 結晶相であることが分かった。従って、異種酸化物の $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ はアモルファス状か、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ として各結晶相に固溶していると推定される。

[0101] 得られたナトリウムフェライト粒子粉末の二酸化炭素の吸収評価は以下のように行った。まず、デシケータ（13L）に二酸化炭素を導入し、室温 $25^\circ\text{C}$ で二酸化炭素濃度 $4000 \text{ ppm}$ 、湿度80%のモデル不快室内環境を作り、密閉した。次に、ナトリウムフェライト粒子粉末10gを素早くデシケータ（13L）に入れ、30分後の二酸化炭素濃度を二酸化炭素濃度計により測定した。30分後の二酸化炭素濃度は二酸化炭素濃度の検出限界 $1 \text{ ppm}$ 以下であり、優れた二酸化炭素の吸収性能があることが示された。

[0102] 得られたナトリウムフェライト粒子粉末の二酸化炭素の脱離量を調べるために、試料100mgをNo. 2燃焼ボート（ $12 \times 60 \times 9 \text{ mm}$ ）に乗せ、モデル燃焼排ガス $500 \text{ mL}/\text{min}$ に3時間通気した。一般に、大気中で燃料を燃やしたときの排ガスは最大、窒素80vol%、二酸化炭素20vol%、湿度80~100%で構成される。そのため、室温 $25^\circ\text{C}$ にて、

窒素400 mL/minと二酸化炭素100 mL/minを混合し、これを水中にバブリングして、二酸化炭素20 vol%、相対湿度RH80%のモデル燃焼排ガスとした。

[0103] 通気後の試料を10 mg秤量し、熱重量測定装置により、乾燥空気300 mL/minで通気しながら、200℃まで10℃/minで昇温して、試料に吸着された二酸化炭素の脱離温度と脱離量を測定した。横軸を試料温度とした測定チャートを図2に示す。TG曲線は初期を100重量%としたときの各温度における残存試料の重量%であり、試料の減少量を二酸化炭素の放出によるものとみなした。DTG曲線はTG曲線の微分曲線であり、DTG曲線の極大値を取る温度を二酸化炭素の脱離温度とみなした。DTA曲線は下に凸となる曲線を示し、吸熱反応が114℃付近で行われていることが分かった。これをNaHCO<sub>3</sub>の熱分解反応とみなして定量化したところ、二酸化炭素の脱離温度は114℃で、二酸化炭素の脱離量は試料固形分に対し18重量%であり、優れた二酸化炭素の排出性能があることが明らかとなった。

[0104] 得られたナトリウムフェライト粒子粉末の分散性を評価したところ、分散粒子径が平均一次粒子径の2倍以内であり、良好であった。

[0105] 実施例11～14

酸化鉄微粒子の種類、ナトリウム源の種類、金属化合物の種類および添加量を種々変化させた以外は実施例10と同様にして、本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末を得た。

[0106] これらの実施例10～14における製造条件を表5に、得られたナトリウムフェライト粒子粉末の諸特性を表6に、その二酸化炭素の吸収排出性能、および分散性を表7に示す。二酸化炭素の吸収評価は、二酸化炭素濃度4000 ppmのデシケータ(13 L)中に二酸化炭素吸収材を10 g入れ、30分後の二酸化炭素濃度が2500 ppm以下であるものを○、2500 ppmを超えるものを×とした。分散性良好の試料は、分散粒子径が平均一次粒子径の2倍以内のものを○、2倍を超えるものを×と表記した。

## [0107] 比較例 2

酸化鉄 10 を 10 重量部とし、それに対して水酸化ナトリウム粒子粉末を  $Fe/Na = 1.0$  (モル比) となるように秤量し、純水 100 重量部を加えて水酸化ナトリウム粒子粉末を溶解させ、自動乳鉢により、2 時間混練した。これを 80°C で 2 時間乾燥させ、サンプルミルにて混合粉碎した。この混合粉碎物をろつぼに入れ、400°C で 2 時間熱処理した。生成物は、粉末 X 線回折により、25 重量%が  $\alpha$ -ナトリウムフェライト結晶相で、残り 75 重量%が  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  結晶相であることが分かった。BET 比表面積は  $1.0 m^2/g$  であった。軸比は 3.8 であった。また、実施例 10 と同様にして二酸化炭素の吸収排出性能を調べたところ、200°C まで昇温したが二酸化炭素の脱離は確認できなかった。

[0108] この比較例 2 の製造条件を表 5 に、得られたナトリウムフェライト粒子粉末の諸特性を表 6 に、その二酸化炭素の吸収排出性能、および分散性を表 7 に示す。

## [0109] [表5]

	酸化鉄粒子				ナトリウム原料	原料仕込み Na/Fe (モル比)	異種金属酸化物		焼成	
	酸化鉄名称	種類	形状	BET			種類	添加量(重量%vs酸化鉄)	温度(°C)	時間(時間)
実施例 10	酸化鉄 10	ヘマタイト	粒状	11	水酸化ナトリウム	1.0	ハイドロタルサイト	10	400	16
実施例 11	酸化鉄 11	ヘマタイト	粒状	7	水酸化ナトリウム	1.1	アルミナ	20	400	16
実施例 12	酸化鉄 12	マグネタイト	球状	4	炭酸ナトリウム	1.2	シリカ	10	300	16
実施例 13	酸化鉄 13	マグネタイト	球状	10	炭酸ナトリウム	0.9	酸化チタン	5	300	16
実施例 14	酸化鉄 14	ゲーサイト	針状	20	酸化ナトリウム	0.8	酸化亜鉛	5	200	16
比較例 2	酸化鉄 10	ヘマタイト	粒状	11	水酸化ナトリウム	1.0	-	-	400	16

## [0110]

[表6]

	含有異種酸化物		Na/Fe (モル比)	粉体pH	BET (m <sup>2</sup> /g)	一次粒子				結晶相		
	種類	含有量 (重量%)				平均 長軸径 ( $\mu$ m)	平均 短軸径 ( $\mu$ m)	軸比 (平均長軸 径/平均 短軸径)	平均一次 粒子径 ( $\mu$ m)	$\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub> (重量%)	$\beta$ - NaFeO <sub>2</sub> (重量%)	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)
実施例10	MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0(MgO) +3.0(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.0	13.8	4.0	0.7	0.4	1.8	0.55	11	76	8
実施例11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.0	1.1	12.8	2.7	0.6	0.5	1.2	0.55	33	62	5
実施例12	SiO <sub>2</sub>	8.2	1.2	13.4	2.2	0.8	0.5	1.8	0.63	27	66	7
実施例13	TiO <sub>2</sub>	4.3	0.9	11.8	5.3	0.4	0.2	1.8	0.28	42	53	5
実施例14	ZnO	2.1	0.8	12.9	2.5	0.7	0.5	1.4	0.60	37	60	3
比較例2	-	-	1.0	12.1	1.0	2.3	0.6	3.8	1.45	25	nd	75

[0111] [表7]

	CO <sub>2</sub> 吸収性能	CO <sub>2</sub> 脱離温度 (°C)	CO <sub>2</sub> 飽和吸収 量 (重量%)	分散粒子 径 ( $\mu$ m)	分散粒子 径/ 平均一次 粒子径	分散性
実施例10	○	114	18	0.6	1.1	○
実施例11	○	113	15	0.8	1.5	○
実施例12	○	110	10	0.9	1.4	○
実施例13	○	112	18	0.5	1.8	○
実施例14	○	118	12	0.9	1.5	○
比較例2	×	-	nd	沈 降 測 定 不 能	×	×

[0112] 以上のように、本実施形態に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、二酸化炭素の吸着、脱離に優れた二酸化炭素の固定回収材であることが明らかである。また、前記粒子粉末は分散性に優れるため、成形性や加工性に富んだ粒子粉末であることも明らかである。

### 産業上の利用可能性

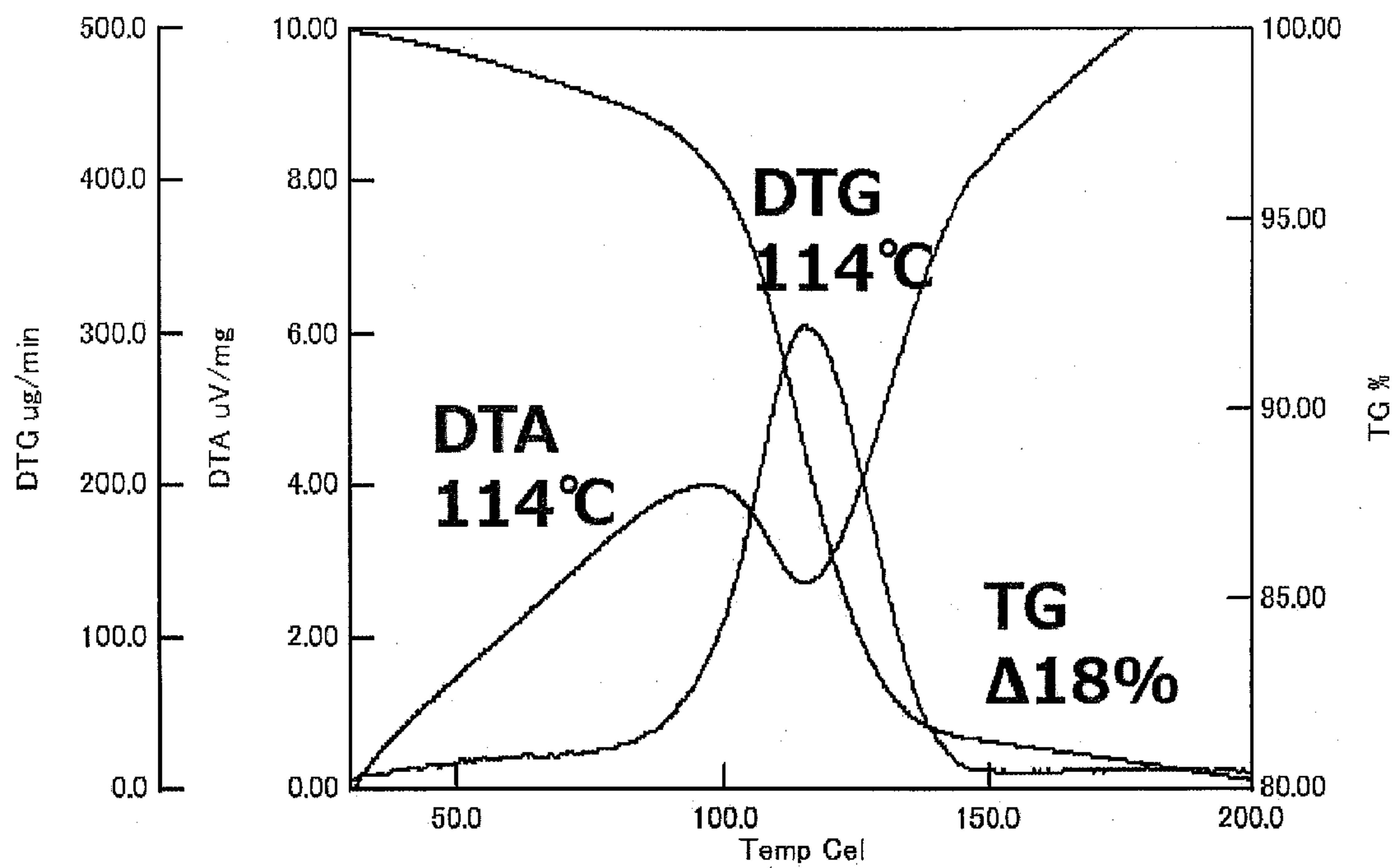
[0113] 本発明に係るナトリウムフェライト粒子粉末は、アミン水溶液などの危険物を用いることなく、非危険物の無機材料で二酸化炭素の吸脱着による固定回収を行える材料として好適である。

## 請求の範囲

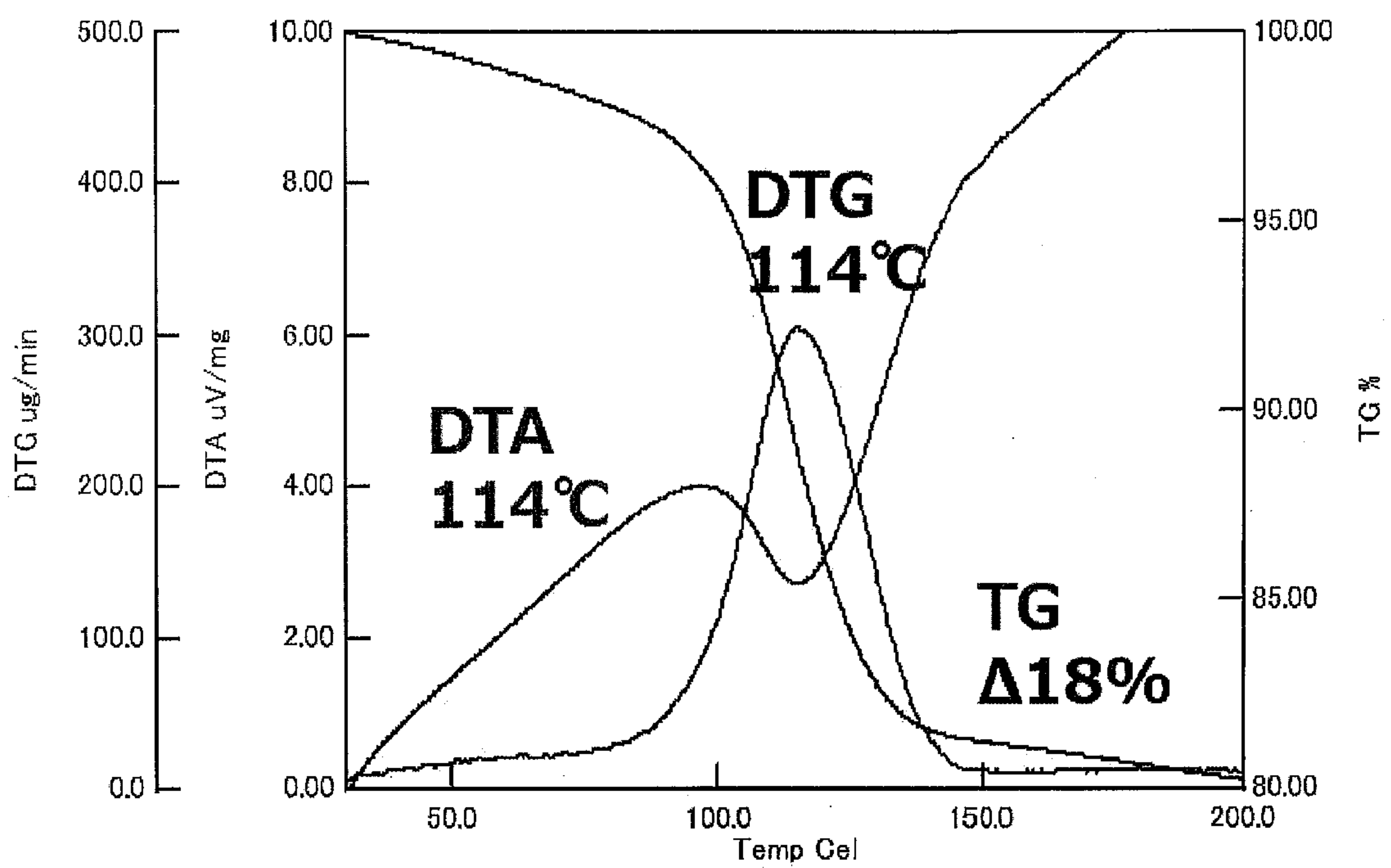
- [請求項1] ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属が、酸化物換算として0.05～20重量%含有し、Na/Feのモル比が0.75～1.25であることを特徴とする、ナトリウムフェライト粒子粉末。
- [請求項2] ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、銅および亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属が、酸化物換算として0.05～1重量%含有することを特徴とする、請求項1に記載のナトリウムフェライト粒子粉末。
- [請求項3] アルミニウム、マグネシウム、ケイ素、チタンおよび亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属が、酸化物換算として1重量%超過20重量%以下含有することを特徴とする、請求項1に記載のナトリウムフェライト粒子粉末。
- [請求項4] 一次粒子の平均短軸径に対する平均長軸径の軸比が1～2である、請求項1～3のいずれか1項に記載のナトリウムフェライト粒子粉末。
- [請求項5] 粉体pH値が8～14である、請求項1～4のいずれか1項に記載のナトリウムフェライト粒子粉末。
- [請求項6] 酸化鉄微粒子粉末と、ナトリウム原料の粒子粉末と、ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属化合物とを混合して、150～500℃の温度で固相反応するステップを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載のナトリウムフェライト粒子粉末の製造方法。
- [請求項7] ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、マグネシウム、銅および亜鉛からなる金属群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属を酸化物として含む酸化鉄粒子粉末に対し、ナトリ

ウム原料の粒子粉末を混合して、150～500℃の温度で固相反応するステップを含む請求項1～5のいずれか1項に記載のナトリウムフェライト粒子粉末の製造方法。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/045202

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. C01G49/00(2006.01)i, B01J20/06(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i,  
B01J20/30(2006.01)i

FI: C01G49/00AZAB, B01J20/06C, B01J20/28Z, B01J20/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C01G49/00, B01J20/06, B01J20/28, B01J20/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-198550 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 03 August 2006 (2006-08-03), claims 1-5, paragraphs [0026]-[0037]	1-7
A	JP 2017-109198 A (SHARP CORPORATION) 22 June 2017 (2017-06-22), claims 1-4, paragraphs [0011], [0021]-[0063]	1-7
A	JP 07-237923 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 12 September 1995 (1995-09-12), claim 1	1-7
A	WO 2018/181555 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 04 October 2018 (2018-10-04), claims 1-3, paragraphs [0111]-[0137]	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 23 December 2020	Date of mailing of the international search report 12 January 2021
---	---

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**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/045202

JP 2006-198550 A	03 August 2006	(Family: none)
JP 2017-109198 A	22 June 2017	(Family: none)
JP 07-237923 A	12 September 1995	(Family: none)
WO 2018/181555 A1	04 October 2018	US 2020/0112023 A1 claims 1-10, paragraphs [0190]-[0229] EP 3604228 A1 CN 110461769 A KR 10-2019-0127754 A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  C01G 49/00(2006.01)i; B01J 20/06(2006.01)i; B01J 20/28(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i                  FI: C01G49/00 A ZAB; B01J20/06 C; B01J20/28 Z; B01J20/30</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C01G49/00; B01J20/06; B01J20/28; B01J20/30</p>										
<p>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</p> <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 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020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 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 2006-198550 A（独立行政法人物質・材料研究機構）03.08.2006（2006 - 08 - 03） 請求項1-5, 段落[0026]-[0037]	1-7								
A	JP 2017-109198 A（シャープ株式会社）22.06.2017（2017 - 06 - 22） 請求項1-4, 段落[0011], [0021]-[0063]	1-7								
A	JP 07-237923 A（日本合成ゴム株式会社）12.09.1995（1995 - 09 - 12） 請求項1	1-7								
A	WO 2018/181555 A1（住友化学株式会社）04.10.2018（2018 - 10 - 04） 請求の範囲1-3, 段落[0111]-[0137]	1-7								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p>	<p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>									
<p>国際調査を完了した日</p> <p>23. 12. 2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>12. 01. 2021</p>									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>森坂 英昭 4G 4760</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>									

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/045202

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-198550 A	03.08.2006	(ファミリーなし)	
JP 2017-109198 A	22.06.2017	(ファミリーなし)	
JP 07-237923 A	12.09.1995	(ファミリーなし)	
WO 2018/181555 A1	04.10.2018	US 2020/0112023 A1 請求項1-10,段落[0190]- [0229] EP 3604228 A1 CN 110461769 A KR 10-2019-0127754 A	