

(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
2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/046281 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 37/14 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075688
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 24 日(24.09.2013)
- (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 2012-209853 2012 年 9 月 24 日(24.09.2012) JP
特願 2013-016374 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013) JP
- (71) 出願人: 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 菊地 敦(KIKUCHI Tsutomu); 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SODIUM CHROMITE

(54) 発明の名称: 亜クロム酸ナトリウムの製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a method for producing sodium chromite (NaCrO_2) that does not substantially contain hexavalent chromium and has a single phase as observed by X-ray diffraction by an industrially advantageous method using sodium dichromate ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). The present invention is a method for producing sodium chromite (NaCrO_2), which is characterized by comprising burning a mixture, which is a mixture comprising sodium dichromate ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) and a carbon precursor capable of releasing carbon upon being subjected to the thermal decomposition by burning in a vacuum or inert gas atmosphere, in a vacuum or inert gas atmosphere. In the method, the temperature for the burning is preferably 700 to 1200°C.

(57) 要約: 本発明は、重クロム酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)を使用して、工業的に有利な方法で、実質的に 6 価クロムを含有しない、X 線回折的に単相の亜クロム酸ナトリウム(NaCrO_2)を得る方法を提供する。本発明は、重クロム酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)と、真空又は不活性ガス雰囲気中での焼成による加熱分解で炭素を単離する炭素前駆体とを含む混合物を、真空又は不活性ガス雰囲気中で焼成することを特徴とする、亜クロム酸ナトリウム(NaCrO_2)の製造方法であり、前記焼成温度は 700~1200°Cであることが好ましい。



WO 2014/046281 A1

明 細 書

発明の名称： 亜クロム酸ナトリウムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固体潤滑剤及び熔融塩電池の正極活物質等として有用な亜クロム酸ナトリウムの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 亜クロム酸ナトリウム (NaCrO_2) の用途としては、例えば、高温の液体ナトリウム中や高真空中で使用可能な固体潤滑剤として使用すること（例えば、特許文献1参照）や、或いは電解質に熔融塩を用いた蓄電池タイプの熔融塩電池の正極活物質として用いること（例えば、特許文献2参照）等が提案されている。

[0003] 亜クロム酸ナトリウムを正極活物質とする前記熔融塩電池（ナトリウム二次電池とも言う）は、ナトリウムイオンを伝導イオンとし、充電時にナトリウムイオンが正極側から負極側へ移動し、ナトリウムイオンは負極に吸収されるというものである。

[0004] この亜クロム酸ナトリウムを正極活物質とする熔融塩電池は、ナトリウム-硫黄電池が280～360℃の高温で作動させる必要があるのに対して、より低温で作動可能であるという特徴を有している。

[0005] 従来の亜クロム酸ナトリウムの製造方法としては、例えば、酸化クロムと炭酸ナトリウムを混合して得られた均一混合物を真空中又は不活性ガス中で焼成する方法（特許文献1参照）、或いは水酸化クロムと水酸化ナトリウムを反応させて合成する方法（特許文献2参照）等が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平8-295894号公報

特許文献2：特開2012-041237号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 従来の酸化クロムと炭酸ナトリウムを混合して得られた均一混合物を真空中又は不活性ガス中で焼成して亜クロム酸ナトリウムを得る方法は、合成した亜クロム酸ナトリウムが6価クロムを含有しやすく、一方、ナトリウムの仕込み比率を小さくすれば6価クロムを減らすことが出来るが、その場合は過剰の酸化クロムが未反応物として残り、X線回折的に酸化クロムの異相が見られ、単相の亜クロム酸ナトリウムが得られ難い。

[0008] また、重クロム酸ナトリウムを還元焼成する方法も考えられるが、単に重クロム酸ナトリウムを還元焼成した場合は、亜クロム酸ナトリウムとはならず、クロム酸ナトリウムと酸化クロムに分解され、また、多量の6価クロムも検出される。

[0009] したがって、本発明の目的は、重クロム酸ナトリウムを使用して、工業的に有利な方法で実質的に6価クロムを含有しないX線回折的に単相の亜クロム酸ナトリウムを得る方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記課題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、重クロム酸ナトリウムと、焼成により炭素を単離する炭素前駆体とを含む混合物を、真空中又は不活性ガス雰囲気中で焼成することにより、実質的に6価クロムを含有しない、X線回折的に単相の亜クロム酸ナトリウムが生成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明が提供しようとする亜クロム酸ナトリウムの製造方法は、重クロム酸ナトリウムと、真空又は不活性ガス雰囲気中での焼成による加熱分解で炭素を単離する炭素前駆体とを含む混合物を、焼成することを特徴とするものである。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、6価クロムを実質的に含有しないX線回折的に単相の亜クロム酸ナトリウムを工業的に有利な方法で提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 4 で得られた焼成物の X 線回折図。

[図2]実施例 2 で得られた亜クロム酸ナトリウムの SEM 写真。

[図3]実施例 4 で得られた亜クロム酸ナトリウムの X 線回折図。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明の亜クロム酸ナトリウムの製造方法は、重クロム酸ナトリウムと、真空又は不活性ガス雰囲気中での焼成による加熱分解で炭素を単離する炭素前駆体（以下、単に「炭素前駆体」と言うこともある）とを含む混合物を、真空又は不活性ガス雰囲気で焼成することを特徴とするものであり、基本的には、本発明の亜クロム酸ナトリウムの製造方法は、下記の第 1 工程及び第 2 工程を含むものである。

第 1 工程；重クロム酸ナトリウムと炭素前駆体を混合する工程。

第 2 工程；得られた混合物を真空又は不活性ガス雰囲気中で焼成する工程。

[0015] （第 1 工程）

本発明に係る第 1 工程は、重クロム酸ナトリウムと、真空又は不活性ガス雰囲気中での焼成による加熱分解で炭素を単離する炭素前駆体を混合して原料混合物を得る工程である。

該炭素前駆体は、後述する第 2 工程の焼成で炭素を単離し、この単離した炭素は重クロム酸ナトリウムから酸素を奪い分解を促進するものである。

[0016] 第 1 工程に係る重クロム酸ナトリウムは、工業的に入手可能なものであれば、特にその物性等については制限はないが、反応性の観点から微細なものが好ましく、走査型電子顕微鏡写真（SEM）により求められる平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ のものが特に好ましく用いられる。

なお、本発明において、走査型電子顕微鏡写真（SEM）から求められる重クロム酸ナトリウムの平均粒子径は、走査型電子顕微鏡写真（SEM）中

から、任意に抽出した200個の粒子の粒子径の平均値である。

また、重クロム酸ナトリウムは、含水物であっても無水物であっても何れでもよい。

[0017] 第1工程に係る炭素前駆体は、少なくとも後述する第2工程の焼成で加熱分解し炭素が単離するものが用いられる。用いることができる炭素前駆体としては、例えば、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ；乾留液化油等の石炭系重質油、常圧残油、減圧残油の直流重質油、原油、ナフサ等の熱分解時に副生するエチレンタール等の分解系重質油の石油系重質油；アセナフチレン、デカシクレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素；フェナジン、ビフェニル、テルフェニル等のポリフェニレン；ポリ塩化ビニル；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール等の水溶性ポリマー、及びこれらの不溶化処理品；含窒素性のポリアクリロニトリル；ポリピロール等の有機高分子；含硫黄性のポリチオフェン、ポリスチレン等の有機高分子；グルコース、フルクトース、ラクトース、マルトース、スクロース、でんぷん、セルロース等の糖類；ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられ、これらのうち、糖類の加熱分解から析出する炭素は重クロム酸ナトリウムに対する還元能に優れ、また、汎用性、安全性の観点から糖類が炭素前駆体として好ましく用いられ、特に本製造方法においてスクロース、セルロースが炭素前駆体として好ましく用いられる。

[0018] 炭素前駆体の添加量は、重クロム酸ナトリウム（無水物換算）に対する炭素前駆体中のC原子のモル比で1.5以上である。この理由は、炭素前駆体の添加量が上記範囲未満だと、重クロム酸ナトリウムの分解が完結せずに、亜クロム酸ナトリウム以外の化合物も存在し、X線回折的に単相の亜クロム酸ナトリウムを得ることが難しく、更に6価クロムの含有量も多くなる傾向があるからである。

また、炭素前駆体の添加量が重クロム酸ナトリウムに対する炭素前駆体中

のC原子のモル比で3.0を超えると単離したカーボンが多量に残留するため、亜クロム酸ナトリウムの純度が低下することから、高純度な重クロム酸ナトリウムが必要な場合には、炭素前駆体の添加量は重クロム酸ナトリウムに対する炭素前駆体中のC原子のモル比で1.5～3.0とすることが好ましい。

一方、亜クロム酸ナトリウムの粒子自体には、導電性がないことから、亜クロム酸ナトリウムを熔融塩電池の正極活物質として用いる場合には、熔融塩電池の放電容量の低下を抑制するという観点から、必要により亜クロム酸ナトリウムの粒子表面を導電性炭素材料で被覆することが出来る。この被覆は、例えば、後工程で得られる亜クロム酸ナトリウムに対して、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛等の天然黒鉛や、人工黒鉛のような黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類；炭素繊維等の導電性炭素材料を添加し、ビーズミル、ボールミル、ペイントシェーカー、アトライタ、サンドミル等で混合処理することにより行うこともできるが、本製造方法では、前記炭素前駆体の添加量を、重クロム酸ナトリウム（無水物換算）に対する炭素前駆体中のC原子のモル比で3.0より大きく6.0以下とすることにより、工業的に特に有利に亜クロム酸ナトリウムの粒子表面を導電性炭素で被覆した重クロム酸ナトリウムを得ることが出来る。

[0019] 第1工程に係る重クロム酸ナトリウム及び炭素前駆体の製造履歴は問わないが、高純度の亜クロム酸ナトリウムを製造するために、可及的に不純物含有量が少ないものであることが好ましい。

[0020] 第1工程に係る重クロム酸ナトリウムと炭素前駆体の混合手段は、特に制限されるものではなく、上記各原料が均一に分散した混合物となるように、湿式法或いは乾式法にて行われる。

湿式法は、ボールミル、ディスパーミル、ホモジナイザー、振動ミル、サンドグラインドミル、アトライター及び強力攪拌機等の装置にて行うことが

できる。

一方、乾式法では、ハイスピードミキサー、スーパーミキサー、ターボスフェアミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー及びリボンブレンダー、V型混合機等の装置を用いることができる。なお、これら均一混合操作は、例示した機械的手段に限定されるものではない。また、所望によりジェットミル等で粉碎処理して粒度調整を行っても差し支えない。また、実験室レベルでは、家庭用ミキサー或いは手作業での混合でも十分である。

[0021] 本製造方法において第1工程に係る重クロム酸ナトリウムと炭素前駆体との混合物は、そのまま後述する第2工程に付してもよいが、予め、該混合物を、更に水溶媒中で加熱処理する第1A工程を設け、次いで得られた加熱処理物を後述する第2工程に付してもよい。この第1A工程を行うことにより、第2工程の焼成を、急激な反応を抑制しながら、いっそう温和な環境下に焼成反応を行うことができる。

[0022] 第1A工程に係る水溶媒は、水単独、或いは水と親水性溶媒との混合溶媒であってもよい。

水溶媒の配合量は、重クロム酸ナトリウムと炭素前駆体との混合物100質量に対して、10～1000質量部、好ましくは50～200質量部である。この理由は、水溶媒の配合量が重クロム酸ナトリウムと炭素前駆体との混合物100質量に対して10質量部未満では、重クロム酸ナトリウムと炭素前駆体とが完全に溶解しない傾向があり、一方、水溶媒の配合量が重クロム酸ナトリウムと炭素前駆体との混合物100質量に対して1000質量部を超えると反応に時間がかかる傾向があるからである。

[0023] 第1A工程に係る加熱処理の条件は、加熱処理温度が70～150℃、好ましくは90～120℃である。この理由は、加熱処理温度が70℃未満では、後述する黒色の固化物が得られるまでの反応時間が極端に長くなり、一方、加熱処理温度が150℃を超えると密閉容器等の特殊な装置を使用する必要があり工業的に有利でないからである。

[0024] 第1A工程に係る加熱処理は、原料仕込み当時は、オレンジ色の溶液であ

るが、加熱処理による反応が進むに従って、ペースト状の黒色物、更には黒色の固化物へと変化する。

本発明の第1 A工程では、好ましくはこの黒色のスポンジ状の固化物（以下、「加熱処理物」という。）が得られるまで、加熱処理を行う。

加熱処理の時間は、臨界的ではない。一般的には0.5時間以上、好ましくは1～5時間加熱処理すれば、満足の行く加熱処理物を得ることができる。

また、第1 A工程に係る加熱処理は、積極的に水溶媒を除去しながら反応を行うことにより反応時間を短縮することができる。

加熱処理後、冷却し、必要により得られる加熱処理物を粉砕処理することができる。

[0025] （第2工程）

本発明に係る第2工程は、前記第1工程で得られた原料の均一混合物或いは第1 A工程で得られた加熱処理物を真空又は不活性ガス雰囲気中で焼成して、実質的に6価クロムを含有しない、X線回折的に単相の亜クロム酸ナトリウムを得る工程である。

[0026] 第2工程に係る焼成温度は700～1200℃、好ましくは800～1000℃である。この理由は、焼成温度が700℃より小さくなると、X線回折的に単相の亜クロム酸ナトリウムが得られるまでの焼成時間が長くなるだけでなく、X線回折的に単相の亜クロム酸ナトリウムを得ることが難しくなる傾向があり、一方、焼成温度が1200℃より大きくなっても亜クロム酸ナトリウムが得られるがコスト的な観点で工業的に不利となるため好ましくない。

[0027] 焼成雰囲気は、クロムの酸化を防ぎ、かつ炭素前駆体から炭素を効率よく単離させるという理由から真空又は不活性ガス雰囲気中で行う。

使用できる不活性ガスは、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス等が挙げられる。なお、これら不活性ガスの純度等の諸物性は特に制限はない。

[0028] 焼成時間は本製造方法において臨界的ではない。一般に1時間以上、特に3～10時間焼成すれば、X線回折的に単相の亜クロム酸ナトリウムを得ることができる。

[0029] このようにして得られる亜クロム酸ナトリウムは、必要に応じて複数回の焼成に付してもよい。

焼成後は得られた亜クロム酸ナトリウムに対して、必要に応じて解砕処理、又は粉碎処理し、更に分級を行ってもよい。

[0030] かくして得られる亜クロム酸ナトリウムは、化学式として NaCrO_2 で表わされ、X線回折的に単相の亜クロム酸ナトリウムであり、6価クロムの含有量が30ppm以下、好ましくは10ppm以下で実質的に6価クロムを含有しないものであることが好ましい。

本製造方法で得られる亜クロム酸ナトリウムは、上記物性であることに加えて、その他の好ましい諸物性は、レーザー散乱・回折法で求められる平均粒子径が0.01～100 μm 、好ましくは1～40 μm で、BET比表面積が0.1～50 m^2/g 、好ましくは1～10 m^2/g であることが好ましい。

[0031] 本製造方法で得られる亜クロム酸ナトリウムは、例えば、高温の液体ナトリウム中や高真空中で使用可能な固体潤滑剤、或いは電解質に溶融塩を用いた蓄電池タイプの溶融塩電池の正極活物質として好適に用いることが出来る。

実施例

[0032] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、以下の実施例において、重クロム酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)二水和物の平均粒子径は、SEM写真から任意に抽出した200個の粒子の粒子径の平均値である。

また、酸化クロムの平均粒子径は、重クロム酸ナトリウムと同様にSEM写真から求めた値であり、炭酸ナトリウムの平均粒子径は、レーザー散乱・回折法により求めた値である。

[0033] {実施例1}

重クロム酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 二水和物 (平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$) $100\ \text{g}$ とスクロース (ショ糖) $15.8\ \text{g}$ を乾式で十分混合して混合粉を得た。得られた混合粉をアルミナ製匣鉢に入れ、窒素雰囲気下 900°C で5時間焼成した。

[0034] {実施例2}

重クロム酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 二水和物 (平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$) $100\ \text{g}$ とスクロース (ショ糖) $18.7\ \text{g}$ を乾式で十分混合して混合粉を得た。得られた混合粉をアルミナ製匣鉢に入れ、窒素雰囲気下 900°C で5時間焼成した。

[0035] {実施例3}

重クロム酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 二水和物 (平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$) $100\ \text{g}$ とスクロース (ショ糖) $21.5\ \text{g}$ を乾式で十分混合して混合粉を得た。得られた混合粉をアルミナ製匣鉢に入れ、窒素雰囲気下 900°C で5時間焼成した。

[0036] {比較例1}

重クロム酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 二水和物 (平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$) $100\ \text{g}$ をアルミナ製匣鉢に入れ、窒素雰囲気下 900°C で5時間焼成した。

[0037] {比較例2}

酸化クロム (Cr_2O_3) (平均粒子径 $0.4\ \mu\text{m}$) $100\ \text{g}$ と炭酸ナトリウム (平均粒子径 $50\ \mu\text{m}$) $68\ \text{g}$ をコーヒーマイルで十分混合して混合粉を得た。得られた混合粉をアルミナ製匣鉢に入れ、窒素雰囲気下 900°C で5時間焼成した。

[0038] {比較例3}

酸化クロム (Cr_2O_3) (平均粒子径 $0.4\ \mu\text{m}$) $100\ \text{g}$ と炭酸ナトリウム (平均粒子径 $50\ \mu\text{m}$) $70\ \text{g}$ をコーヒーマイルで十分混合して混合粉を得た。得られた混合粉をアルミナ製匣鉢に入れ、窒素雰囲気下 900°C で5時間焼成した。

間焼成した。

[0039] {比較例4}

酸化クロム (Cr_2O_3) (平均粒子径 $0.4\ \mu\text{m}$) $100\ \text{g}$ と炭酸ナトリウム (平均粒子径 $50\ \mu\text{m}$) $72\ \text{g}$ をコーヒーミルで十分混合して混合粉を得た。得られた混合粉をアルミナ製匣鉢に入れ、窒素雰囲気下 900°C で5時間焼成した。

[0040]

[表1]

	原料仕込み				焼成条件		
	重クロム酸ナトリウム・2水和物 (g)	酸化クロム (g)	炭酸ナトリウム (g)	炭素前駆体		焼成温度 (°C)	焼成時間 (時間)
				種類	添加量 (g)		
実施例 1	100	—	—	スチレン	15.8	900	5
実施例 2	100	—	—	スチレン	18.7	900	5
実施例 3	100	—	—	スチレン	21.5	900	5
比較例 1	100	—	—	—	—	900	5
比較例 2	—	100	68	—	—	900	5
比較例 3	—	100	70	—	—	900	5
比較例 4	—	100	72	—	—	900	5

*) 炭素前駆体のC原子換算モル比は、重クロム酸ナトリウム（無水物換算）に対する炭素前駆体中のC原子のモル比を示す。

実施例 1 ～ 3、及び比較例 1 ～ 4 で得られた焼成物について、X 線回折分析を行った。

得られた結果を図 1 に示す。測定にはリガク製 X 線回折装置 (Ultima IV) を使用した。また、実施例 2 で得られた亜クロム酸ナトリウムの走査型電子顕微鏡写真を図 2 に示す。

また、実施例 1 ～ 3、及び比較例 1 ～ 4 で得られた焼成物の平均粒子径、BET 比表面積、炭素含有量及び 6 価クロム含有量を評価し、その結果を表 2 に示す。

(平均粒子径の評価方法)

分析はレーザー散乱・回折法で行った。装置は日機装のマイクロトラックを使用した。

(炭素含有量 (TC) の評価方法)

TOC 全有機炭素計 (島津製作所製 TOC-5000A) にて測定した。

(6 価クロム含有量の評価方法)

分析は比色法で行った。定量には島津製作所製紫外可視分光光度計 (UV-1800) を使用した。

[0042]

[表2]

	平均粒子径 (μm)	BET比表面積 (m^2/g)	6価クロム含有量 (ppm)	TC (%)	X線回折分析の評価
実施例 1	9.8	1.7	N.D.	0.03	亜クロム酸ナトリウム単相
実施例 2	6.8	4.1	2	0.05	亜クロム酸ナトリウム単相
実施例 3	6.4	3.1	5	0.04	亜クロム酸ナトリウム単相
比較例 1	50.6	0.3	—	0.00	6価のクロム塩の混合物
比較例 2	15.6	1.9	35	0.04	亜クロム酸ナトリウム単相
比較例 3	9.1	1.9	90	0.08	亜クロム酸ナトリウム単相
比較例 4	6.9	1.9	160	0.15	亜クロム酸ナトリウム単相

注) 6価クロム含有量の「N.D.」は1ppm以下を示す。比較例1については、主成分が6価のクロム塩であったので6価クロム含有量の評価は行わなかった。「TC」は炭素含有量を示す。

[0043] {実施例4}

重クロム酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 二水和物 (平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$) $100\ \text{g}$ とスクロース (ショ糖) $21.5\ \text{g}$ 及び水 $60\ \text{g}$ とをガラスビーカーに仕込み、室温下に攪拌して、オレンジ色の溶液を得た。次いで、 110°C まで、昇温し、そのまま黒色の固化物 (加熱処理物) が得られるまで1時間加熱処理を継続した。

加熱処理終了後、室温まで冷却し、次いで得られた黒色の固化物を乳鉢で解砕し、これを加熱処理物試料とした。

次いで、得られた加熱処理物試料をアルミナ製匣鉢に入れ、窒素雰囲気下 900°C で5時間焼成し、冷却後、コーヒーマルで解砕し、X線回折的に単相の亜クロム酸ナトリウムを得た。

得られた亜クロム酸ナトリウムの平均粒子径、BET比表面積、炭素含有量 (TC)、6価クロム含有量を実施例1～3と同じ手法で評価した結果、平均粒子径は $31.0\ \mu\text{m}$ 、BET比表面積は $6.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 、炭素含有量 (TC) は $0.19\ \text{質量}\%$ 、6価クロム含有量は $30\ \text{ppm}$ であった。

また、得られた亜クロム酸ナトリウムのX線回折図を図3に示す。

産業上の利用可能性

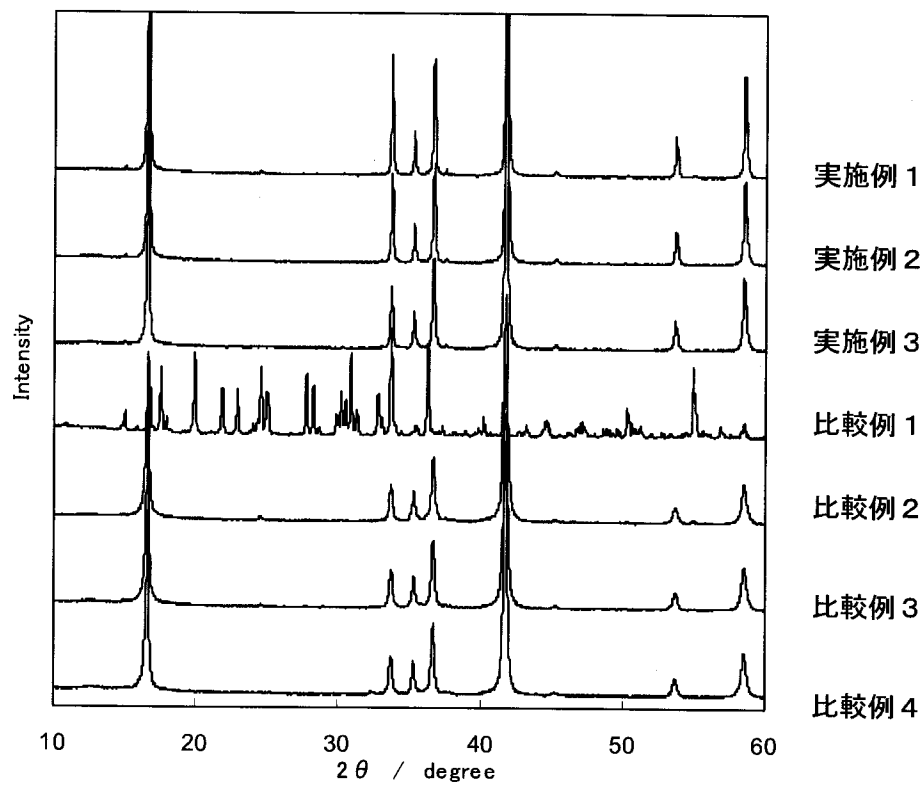
[0044] 本発明によれば、6価クロムを実質的に含有しないX線回折的に単相の亜クロム酸ナトリウムを工業的に有利な方法で提供することができる。

また、該亜クロム酸ナトリウムは、例えば、高温の液体ナトリウム中や高真空中で使用可能な固体潤滑剤、或いは電解質に溶融塩を用いた蓄電池タイプの溶融塩電池の正極活物質として有用である。

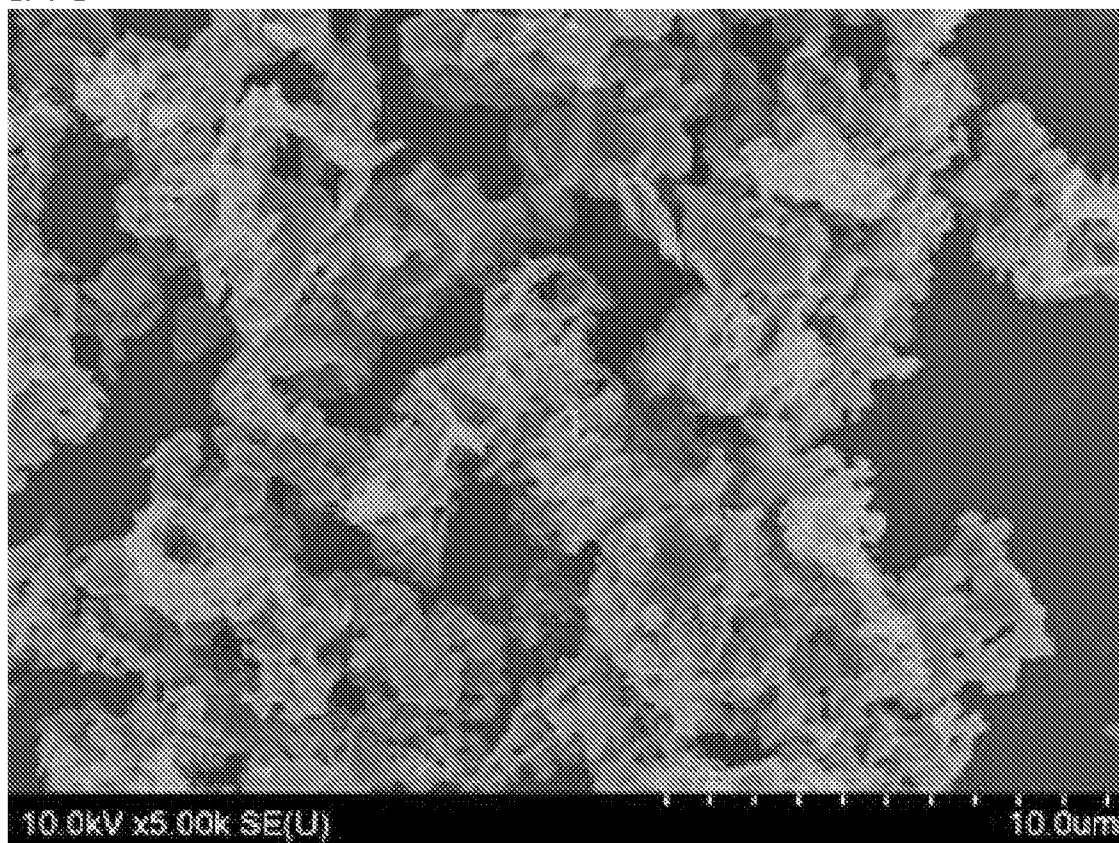
請求の範囲

- [請求項1] 重クロム酸ナトリウムと、
真空又は不活性ガス雰囲気中での焼成による加熱分解で炭素を単離する炭素前駆体とを含む混合物を、
真空又は不活性ガス雰囲気中で焼成することを特徴とする亜クロム酸ナトリウムの製造方法。
- [請求項2] 前記焼成温度が700～1200℃であることを特徴とする請求項1記載の亜クロム酸ナトリウムの製造方法。
- [請求項3] 前記炭素前駆体の添加量が、重クロム酸ナトリウムに対する炭素前駆体中の炭素原子のモル比で1.5以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の亜クロム酸ナトリウムの製造方法。
- [請求項4] 前記炭素前駆体が糖類であることを特徴とする請求項1乃至3記載の亜クロム酸ナトリウムの製造方法。
- [請求項5] 前記炭素前駆体が、スクロース及びセルロースから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至3記載の亜クロム酸ナトリウムの製造方法。
- [請求項6] 重クロム酸ナトリウムと、真空又は不活性ガス雰囲気中での焼成による加熱分解で炭素を単離する炭素前駆体とを含む混合物を、更に水溶媒中で加熱処理し、次いで得られた加熱処理物を、真空又は不活性ガス雰囲気中で焼成することを特徴とする亜クロム酸ナトリウムの製造方法。
- [請求項7] 前記加熱処理の温度が70～150℃であることを特徴とする請求項6記載の亜クロム酸ナトリウムの製造方法。

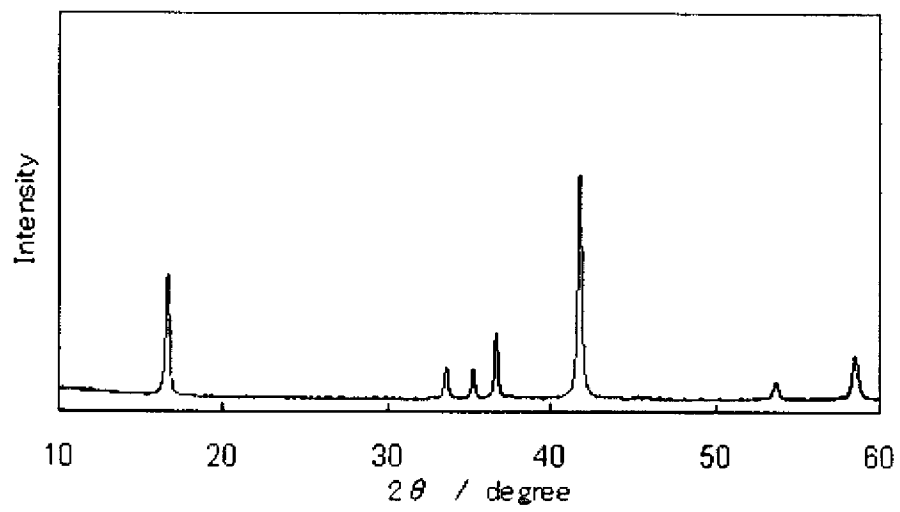
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G37/14(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i

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)

C01G37/00-37/14, H01M4/00-4/98

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-169142 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 06 September 2012 (06.09.2012), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2012-162416 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), entire text & WO 2012/105086 A1	1-7
A	JP 08-295894 A (Hitachi, Ltd.), 12 November 1996 (12.11.1996), entire text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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

"I" 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
08 November, 2013 (08.11.13)

Date of mailing of the international search report
19 November, 2013 (19.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075688

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 2012-041237 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 01 March 2012 (01.03.2012), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01G37/14(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)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（I P C））

Int.Cl. C01G37/00-37/14, H01M4/00-4/98

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

C. 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 2012-169142 A（住友電気工業株式会社）2012.09.06, 全文 （ファミリーなし）	1-7
A	JP 2012-162416 A（住友電気工業株式会社）2012.08.30, 全文 & WO 2012/105086 A1	1-7
A	JP 08-295894 A（株式会社日立製作所）1996.11.12, 全文 （ファミリーなし）	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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

「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

「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）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 9 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

田澤 俊樹

4 G

3 8 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 2012-041237 A (住友電気工業株式会社) 2012. 03. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-7