

(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3月11日(11.03.2021)



(10) 国際公開番号
WO 2021/045230 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) *C22C 5/04* (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) *C22C 18/00* (2006.01)
B22F 9/02 (2006.01) *C01B 3/00* (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01) *C22C 19/03* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/033824
- (22) 国際出願日: 2020年9月7日(07.09.2020)
- (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 2019-163326 2019年9月6日(06.09.2019) JP
 特願 2019-172247 2019年9月20日(20.09.2019) JP
- (71) 出願人: 株式会社テクノバ (TECHNOVA INC.) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町1-1-1 帝国ホテルタワー13階 Tokyo (JP). 国立大学法人神戸大

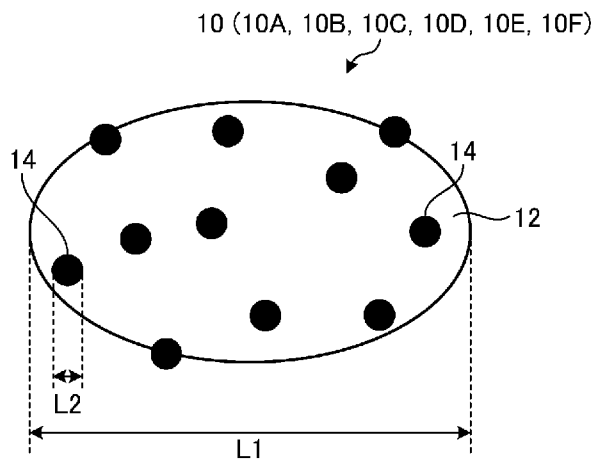
学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 高橋 亮人 (TAKAHASHI, Akito); 〒1000011 東京都千代田区内幸町1-1-1 帝国ホテルタワー13階 株式会社テクノバ内 Tokyo (JP). 蜂須賀 譲二 (HACHISUKA, Joji); 〒1000011 東京都千代田区内幸町1-1-1 帝国ホテルタワー13階 株式会社テクノバ内 Tokyo (JP). 古山 雄一 (FURUYAMA, Yuichi); 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が

(54) Title: METAL NANOCOMPOSITE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING METAL NANOCOMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: ナノ複合金属材料、および、ナノ複合金属材料の製造方法



(57) Abstract: A metal nanocomposite material 10 according to the present invention is composed of: a carrier 12 that is formed of Zr; and two-element metal particles 14 that are supported by the carrier 12. The two-element metal particles 14 are formed of Cu and Ni; and the degree of oxidation of the carrier 12 is more than 31% but not more than 100%. Alternatively, the two-element metal particles 14 are formed of Pd and Ni; and the degree of oxidation of the carrier 12 is from 3% to 100%.

(57) 要約: ナノ複合金属材料10は、Zrからなる担体12と、担体12に担持される二元素金属粒子14と、からなる。二元素金属14は、CuおよびNiからなり、担体12の酸化度が31%より大きく且つ100%以下である。または、二元素金属粒子14は、PdおよびNiからなり、担体12の酸化度が3%以上であり且つ100%以下である。



WO 2021/045230 A1

関 3 丁目 8 番 1 号 虎 の 門 三 井 ビ ル
ディング 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, 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.
- (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).

規則4. 17に規定する申立て :

- 一 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4. 17(v))

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 一 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第19条(1))

明 細 書

発明の名称：

ナノ複合金属材料、および、ナノ複合金属材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、ナノ複合金属材料、および、ナノ複合金属材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 金属ナノ粒子を水素との発熱反応に用いる技術が開示されている。例えば、水素吸蔵金属からなる複数の金属ナノ凸部が表面に形成された反応体に水素ガスを供給することで、発熱反応を生じさせる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2015/008859号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、従来技術では、水素との発熱反応による発熱量増大を図る事は困難であった。

[0005] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、水素との発熱反応による発熱量増大を図る事ができる、ナノ複合金属材料、および、ナノ複合金属材料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

[0006] 実施形態のナノ複合金属材料は、Zrからなる担体と、前記担体に担持され、CuおよびNiからなる二元素金属粒子と、からなり、前記担体の酸化度が31%より大きく且つ100%以下である。

[0007] 実施形態のナノ複合金属材料は、Zrからなる担体と、前記担体に担持され、PdおよびNiからなる二元素金属粒子と、からなり、前記担体の酸化

度が3%以上であり且つ100%以下である。

図面の簡単な説明

- [0008] [図1]図1は、実施形態に係るナノ複合金属材料の一例を示す模式図である。
- [図2]図2は、実施形態に係るナノ複合金属材料およびナノ複合金属材料の焼成工程の一例の説明図である。
- [図3]図3は、実施形態に係る熱反応装置の一例を示す模式図である。
- [図4]図4は、実施形態に係るナノ複合金属材料の製造方法の手順の一例を示すフロー図である。
- [図5]図5は、実施形態に係るナノ複合金属材料の製造方法の手順の一例を示すフロー図である。
- [図6]図6は、実施例に係るCNZ7rの電子顕微鏡写真である。
- [図7]図7は、実施例に係る微細金属粒子およびナノ複合金属材料の発熱量と酸化度の関係を示す測定結果を示す図である。
- [図8]図8は、実施例に係る微細金属粒子およびナノ複合金属材料の発熱量を示す測定結果を示す図である。
- [図9]図9は、実施例に係るCNZ7r#1-2の発熱量の変化を示す図である。
- [図10]図10は、実施例に係るCNZ7r#2-2の発熱量の変化を示す図である。
- [図11]図11は、実施例に係るCNZ7r#2-4の発熱量の変化を示す図である。
- [図12]図12は、実施例に係るPNZ10r#1-4の発熱量の変化を示す図である。
- [図13]図13は、実施例に係るPNZ10r#2-2の発熱量の変化を示す図である。
- [図14]図14は、実施例に係るCNZ7, CNZ7R, CNZ7RR, CNZ7RRRの発熱量と焼成回数との関係を示す測定結果を示す図である。
- [図15]図15は、実施例に係るPNZ10, PNZ10R, PNZ10RR

、PNZ1ORRRの発熱量と焼成回数との関係を示す測定結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施形態について説明する。

[0010] 本実施形態のナノ複合金属材料は、セラミックスからなる担体と、担体に担持され、Cuまたはパラジウム(Pd)とニッケル(Ni)とからなる二元素金属粒子と、からなる金属複合材料である。

[0011] 図1は、本実施形態のナノ複合金属材料10の一例を示す模式図である。

[0012] 例えば、ナノ複合金属材料10は、二元素金属粒子14が担体12の内部と表面に担持された構成である。なお、担体12に担持された、とは、焼成などの化学的な処理により、担体12の内部と表面に二元素金属粒子14が凝着または融着した状態を意味する。また、担体12の内部に担持された、とは、担体12の細孔の表面に担持されていることを意味する。

[0013] 担体12は、セラミックスから構成される。詳細には、担体12は、内部と表面にナノサイズの細孔(nanopore)を有するセラミックスである。本実施形態において、ナノサイズとは、2nm以上50nm以下の範囲を意味する。

[0014] 担体12を構成するセラミックスは、例えば、ジルコニウム(Zr)、ジルコニア(ZrO₂)、メソポーラスシリカ、ゼオライト、カーボンナノチューブ、等である。

[0015] 担体12の外形の形状は限定されない。担体12の外形の形状は、例えば、球状、楕円状、多角形状、等の何れの形状であってもよい。

[0016] 二元素金属粒子14は、担体12の内部と表面に担持されてなる。具体的には、二元素金属粒子14は、担体12の内部と表面の細孔に担持された状態とされている。

[0017] 二元素金属粒子14は、CuおよびNi、または、PdおよびNi、の二元素から構成される金属ナノ粒子である。詳細には、二元素金属粒子14は、Niをコアとし、CuまたはPdをシェルとするコア-シェル構造の粒子

である。

- [0018] 二元素金属粒子14の外形の形状は限定されない。二元素金属粒子14の外形の形状は、例えば、球状、楕円状、多角形状、直線状、少なくとも一部が捻じれた状態の紐形状、等の何れであってもよい。
- [0019] ナノ複合金属材料10の体積平均粒径は、0.01mm以上1mm以下の範囲を少なくとも含む。ナノ複合金属材料10の体積平均粒径は、0.05mm以上0.3mm以下の範囲を少なくとも含むことが更に好ましい。なお、ナノ複合金属材料10の体積平均粒径は、0.05mm以上0.5mm以下の範囲を更に含んでもよい。
- [0020] 詳細には、CuおよびNiの2元素から構成される二元素金属粒子14を担持した、Zrからなる担体12からなるナノ複合金属材料10の体積平均粒径は、0.1mm以上1.0mm以下の範囲を少なくとも含むことが好ましい。また、PdおよびNiの2元素から構成される二元素金属粒子14を担持した、Zrからなる担体12からなるナノ複合金属材料10の体積平均粒径は、0.05mm以上1.0mm以下の範囲を少なくとも含むことが好ましい。
- [0021] ナノ複合金属材料10の体積平均粒径は、ナノ複合金属材料10の構成が図1に示す構成の場合、担体12の体積平均粒径（粒径L1参照）を示す。
- [0022] 二元素金属粒子14の体積平均粒径は、例えば、2nm以上50nm以下の範囲であることが好ましく、2nm以上20nm以下の範囲であることが更に好ましく、2nm以上10nm以下の範囲であることが特に好ましい。
- [0023] ナノ複合金属材料10および二元素金属粒子14の体積平均粒径は、例えば、以下方法で測定される。
- [0024] 具体的には、測定装置としてNEC社製、製品名：STEM/EDSを用い、200keV電子ビームスキャンの条件で元素分布マップを測定することにより、ナノ複合金属材料10および二元素金属粒子14の各々の体積平均粒径と形を1nm以下の分解能で画像解析することで、体積平均粒径を測定した。

[0025] 本実施形態のナノ複合金属材料10は、後述する製造方法によって、ナノ複合金属材料10A、ナノ複合金属材料10B、ナノ複合金属材料10C、ナノ複合金属材料10D、ナノ複合金属材料10E、ナノ複合金属材料10F、ナノ複合金属材料10G、およびナノ複合金属材料10H、の8種類に分類される。これらのナノ複合金属材料10A、ナノ複合金属材料10B、ナノ複合金属材料10C、ナノ複合金属材料10D、ナノ複合金属材料10E、ナノ複合金属材料10F、ナノ複合金属材料10G、およびナノ複合金属材料10Hは、互いに製造方法が異なる。なお、本実施形態では、ナノ複合金属材料10A、ナノ複合金属材料10B、ナノ複合金属材料10C、ナノ複合金属材料10D、ナノ複合金属材料10E、ナノ複合金属材料10F、ナノ複合金属材料10G、およびナノ複合金属材料10Hを総称して説明する場合には、単に、ナノ複合金属材料10と称して説明する。

[0026] 本実施形態のナノ複合金属材料10は、水素との発熱反応に用いることで、発熱量増大を図ることができる。以下、ナノ複合金属材料10A、ナノ複合金属材料10B、ナノ複合金属材料10C、ナノ複合金属材料10D、ナノ複合金属材料10E、ナノ複合金属材料10F、ナノ複合金属材料10G、およびナノ複合金属材料10Hの各々について詳細に説明する。

[0027] <ナノ複合金属材料10A>

まず、ナノ複合金属材料10Aおよびナノ複合金属材料10Aの製造方法について説明する。

[0028] ナノ複合金属材料10Aは、Zrからなる担体12と、担体12に担持され、CuおよびNiからなる二元素金属粒子14と、からなり、Zrからなる担体12の酸化度が31%より大きく且つ100%以下のナノ複合金属材料10である。なお、以下では、Zrからなる担体12を、単に、担体12と称して説明する場合がある。

[0029] ナノ複合金属材料10Aの担体12の酸化度は、31%より大きく且つ100%以下であることが必須であるが、50%以上100%以下が好ましく、80%以上100%以下が更に好ましく、90%以上100%以下が特に

好ましい。

[0030] ナノ複合金属材料 10A の酸化度の測定方法は後述する。

[0031] ナノ複合金属材料 10A は、Cu、Ni、および Zr からなるアモルファス金属を粉砕処理した微細金属粒子を、300℃以上600℃以下で焼成し、ナノ複合金属材料 10A を得る焼成工程を有する。

[0032] 図 2 は、ナノ複合金属材料 10A および後述するナノ複合金属材料 10B の焼成工程の一例の説明図である。

[0033] 担体 12 として Zr を用いた場合を一例として説明する。なお、Zr 以外のセラミックスを担体 12 として用いる場合も同様の焼成工程を行えばよい。

[0034] まず、Cu-Ni-Zr 合金をメルトスピニング法（溶融急冷法）により溶融および急冷することによって、アモルファス金属 18 を作製する。メルトスピニング法は、高温で溶融された合金を高速回転するロール状部材表面に吹き付けることで、結晶化時間より短時間で急冷し、アモルファス（非晶質）金属を得る方法である。

[0035] 詳細には、Cu-Ni-Zr 合金を加熱炉 22A で加熱することで溶融し、溶融した液体を、回転される冷却ロール 22B に供給する。溶融された液体は、回転する冷却ロール 22B と接触することにより凝固し、リボン状のアモルファス金属 18 が作製される。リボン状のアモルファス金属 18 の厚みは、冷却ロール 22B への供給量および冷却ロール 22 の回転速度などを調整することで、例えば、5 μm 以上 50 μm 以下の厚さの範囲に調整される。

[0036] そして、アモルファス金属 18 を大気中で酸化処理する。例えば、アモルファス金属 18 をるつぼ 24 内に投入し、400℃以上600℃以下の温度で100時間以上200時間以下加熱することで、アモルファス金属 18 を酸化処理する。この酸化処理により、Zr が酸化した ZrO_2 が得られる。

[0037] そして、酸化処理後のアモルファス金属 18 を粉砕する粉砕処理を行うことによって、微細金属粒子 20A を得る。粉砕処理は、自動乳鉢処理するこ

とによって行う。微細金属粒子20Aの体積平均粒径は、0.05mm以上0.3mm以下の範囲を少なくとも含むことが好ましい。

[0038] 次に、微細金属粒子20Aを、300℃以上600℃以下で焼成し、ナノ複合金属材料10Aを得る。なお、この焼成工程における焼成温度は、300℃以上600℃以下の範囲が必須であるが、400℃以上500℃以下の範囲が好ましく、450℃以上500℃以下の範囲が更に好ましく、450℃が特に好ましい。この焼成時間は、120時間以上180時間以下の範囲が好ましい。

[0039] 上述したように、上記製造方法により製造されたナノ複合金属材料10Aの担体12の酸化度は、31%より大きく且つ100%以下である。

[0040] ナノ複合金属材料10Aの酸化度は、焼成工程における焼成温度および焼成時間を調整することで、調整すればよい。

[0041] 本実施形態では、焼成前の微細金属粒子20Aの重量に対する、焼成後の微細金属粒子20Aであるナノ複合金属材料10Aの重量の比を、ナノ複合金属材料10Aにおける担体12の酸化度として用いる。具体的には、450℃で120時間以上180時間以下焼成する焼成条件で焼成を行い、焼成前に対する焼成後のナノ複合金属材料10Aの重量増加率を測定した。この重量増加率を、焼成による酸素付加量の増加率である酸化度として、算出した。

[0042] 上記製造方法により製造されたナノ複合金属材料10Aの組成は、担体12がセラミックスであるZrから構成される場合、CuとNiとの原子数比(Cu: Ni)が1:7以上1:15以下の範囲であり、且つ、NiとZrとの原子数比が1:2以上1:4以下の範囲である。

[0043] なお、ナノ複合金属材料10Aの組成は上記範囲であることが好ましいが、CuとNiとの原子数比(Cu: Ni)は、1:7以上1:12以下の範囲が好ましい。また、NiとZrとの原子数比は、1:2以上1:4以下の範囲、または、1:2以上1:3以下の範囲であってもよい。

[0044] ナノ複合金属材料10Aの組成は、微細金属粒子20Aの作製時の仕込み

量である、Cu-Ni-Zr合金の原子比（質量比）を調整することで調整される。

[0045] <ナノ複合金属材料10B>

ナノ複合金属材料10Bおよびナノ複合金属材料10Bの製造方法について説明する。

[0046] ナノ複合金属材料10Bは、Zrからなる担体12と、担体12に担持され、PdおよびNiからなる二元素金属粒子14と、からなり、Zrからなる担体12の酸化度が3%以上であり且つ100%以下のナノ複合金属材料10である。

[0047] ナノ複合金属材料10BのZrからなる担体12の酸化度は、3%以上であり且つ100%以下であることが必須であるが、20%以上100%以下が好ましく、25%以上100%以下が更に好ましい。

[0048] ナノ複合金属材料10Bは、Pd、Ni、およびZrからなるアモルファス金属を粉碎処理した微細金属粒子を、300℃以上600℃以下で焼成し、ナノ複合金属材料10Bを得る焼成工程を有する。

[0049] 図2を用いて説明する。なお、担体12としてZrを用いた場合を一例として説明する。なお、Zr以外のセラミックスを担体12として用いる場合も同様の焼成工程を行えばよい。

[0050] ナノ複合金属材料10Bは、Cu-Ni-Zr合金に代えて、Pd-Ni-Zr合金を用いる点以外は、ナノ複合金属材料10Aと同様の焼成工程によって製造する。

[0051] まず、Pd-Ni-Zr合金をメルトスピニング法により熔融および急冷することによって、アモルファス金属18を作製する。

[0052] 詳細には、Pd-Ni-Zr合金を加熱炉22Aで加熱することで熔融し、熔融した液体を、回転される冷却ロール22Bに供給する。熔融された液体は、回転する冷却ロール22Bと接触することにより凝固し、リボン状のアモルファス金属18が作製される。リボン状のアモルファス金属18の厚みは、冷却ロール22Bへの供給量および冷却ロール22の回転速度などを

調整することで、例えば、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下の厚さ範囲に調整される。

- [0053] そして、アモルファス金属18を大気中で酸化処理する。例えば、アモルファス金属18をるつぼ24内に投入し、 400°C 以上 600°C 以下の温度で100時間以上200時間以下加熱することで、アモルファス金属18を酸化処理する。この酸化処理により、Zrが酸化した ZrO_2 が得られる。
- [0054] そして、酸化処理後のアモルファス金属18を粉砕する粉砕処理を行うことによって、微細金属粒子20Bを得る。粉砕処理は、自動乳鉢処理することによって行う。微細金属粒子20Bの体積平均粒径は、 $0.05\ \text{mm}$ 以上 $0.5\ \text{mm}$ 以下の範囲を少なくとも含むことが好ましい。
- [0055] 次に、微細金属粒子20Bを、 300°C 以上 600°C 以下で焼成し、ナノ複合金属材料10Bを得る。なお、この焼成工程における焼成温度は、 300°C 以上 600°C 以下の範囲が必須であるが、 450°C 以上 600°C 以下の範囲が好ましく、 450°C 以上 500°C 以下の範囲が更に好ましく、 450°C が特に好ましい。この焼成時間は、120時間以上180時間以下の範囲が好ましい。
- [0056] 上述したように、上記製造方法により製造されたナノ複合金属材料10Bの酸化度は、3%以上であり且つ100%以下である。
- [0057] ナノ複合金属材料10Bの酸化度は、焼成工程における焼成温度および焼成時間を調整することで、調整すればよい。
- [0058] 本実施形態では、ナノ複合金属材料10Aの酸化度と同様に、焼成前の微細金属粒子20Bの重量に対する、焼成後の微細金属粒子20Bであるナノ複合金属材料10Bの重量の比を、ナノ複合金属材料10BにおけるZrからなる担体12の酸化度として用いる。ナノ複合金属材料10BにおけるZrからなる担体12の酸化度の測定は、ナノ複合金属材料10Aの酸化度の測定と同様にして行えばよい。
- [0059] ナノ複合金属材料10Bの組成は、担体12がセラミックスであるZrから構成される場合、PdとNiとの原子数比(Pd: Ni)が1:7以上1

: 15以下の範囲であり、且つ、NiとZrとの原子数比が1:2以上1:4以下の範囲である。

[0060] なお、ナノ複合金属材料10Bの組成は上記範囲であることが好ましいが、PdとNiとの原子数比(Pd:Ni)は、1:7以上1:12以下の範囲が更に好ましい。また、NiとZrとの原子数比は、1:2以上1:3以下の範囲であってもよい。

[0061] ナノ複合金属材料10Bの組成は、微細金属粒子20Bの作製時の仕込み量である、Pd-Ni-Zr合金の原子比(質量比)を調整することで調整される。

[0062] <ナノ複合金属材料10C>

次に、ナノ複合金属材料10Cおよびナノ複合金属材料10Cの製造方法について説明する。

[0063] ナノ複合金属材料10Cは、Zrからなる担体12と、担体12に担持されたCuおよびNiからなる二元素金属粒子14と、からなり、Cuを含むナノ複合金属材料10であるナノ複合金属材料10Aとは異なる製造方法により製造されるナノ複合金属材料10である。

[0064] ナノ複合金属材料10Cの製造方法は、水素吸蔵工程と、加熱工程と、を有する。

[0065] ナノ複合金属材料10Cの製造方法における水素吸蔵工程は、微細金属粒子20Aに水素ガスを供給し、微細金属粒子20Aに水素を吸蔵させる工程である。微細金属粒子20Aは、上記と同様である。微細金属粒子20Aへの水素の吸蔵は、真空状態とした反応炉の中に配置した微細金属粒子20Aに水素ガスを供給することで実現される。供給する水素ガスは、重水素ガス、軽水素ガス、の何れであってもよい。

[0066] ナノ複合金属材料10Cの製造方法における加熱工程は、水素を吸蔵された微細金属粒子20Aを、真空状態下で200℃以上300℃以下に加熱することで、ナノ複合金属材料10Cを得る工程である。この加熱工程は、ベイクング、と称される場合がある。

- [0067] この加熱工程の温度範囲は、 200°C 以上 450°C 以下の範囲が好ましいが、 200°C 以上 500°C 以下の範囲、または、 250°C 以上 400°C 以下の範囲であってもよい。温度範囲の選択は、材料組成及び酸化度に応じて適宜選択すればよい。この加熱工程（ベイキング）の温度範囲は、具体的には、加熱時の材料温度分布が最低 200°C 以上 250°C 以下、最低 350°C 以上 450°C 以下、の範囲に収まればよい。なお、開始時から終了時までの期間は、最低温度である 200°C 以上 250°C 以下の温度から、最高温度である 350°C 以上 450°C 以下の温度、までの温度範囲に維持されるものとする。
- [0068] また、この加熱工程における加熱時間は、加熱温度、放出ガス圧力等に応じて調整すればよい。例えば、加熱時間は、 10 時間以上 72 時間以下の範囲が好ましく、 24 時間以上 72 時間以下の範囲が更に好ましい。
- [0069] なお、この加熱工程（ベイキング）は、複数回実行することが好ましい。なお、複数回の加熱工程とは、真空状態で 200°C 以上 300°C 以下への加熱を開始してから真空度が 1 Pa 以下に達するまでの一連の工程を 1 回としてカウントし、この一連の工程の数の繰返し数を示す。加熱工程における温度は、開始時のガス圧、ベイキング中のガス放出量に応じて上記範囲で変化してもよい。
- [0070] 1 回目の加熱工程では、水素を吸蔵された微細金属粒子 20 A 中の水分の蒸発、および、微細金属粒子 20 A からの不純物ガス（窒素など）の発生、等の現象が生じると考えられる。このため、加熱工程を 2 回以上実行することで製造されたナノ複合金属材料 10 を、ナノ複合金属材料 10 C として用いる事が好ましい。
- [0071] 加熱工程（ベイキング）は、真空状態とした反応炉内を、 200°C 以上 450°C 以下の範囲内で加熱する。次に、水素吸蔵工程として、室温で水素ガスを $0.5\text{ MPa} - 1\text{ MPa}$ にして水素吸蔵を行う。 2 回目の加熱工程（ベイキング）は、反応炉内に存在する水素ガスを排気しながら 200°C 以上 450°C 以下に昇温しておこなう。なお、 3 回以上ベイキングを行う場合も同

様に繰り返せばよい。

[0072] これらの水素吸蔵工程および加熱工程によって、以下の現象が生じると考えられる。

[0073] 詳細には、水素吸蔵工程で用いる微細金属粒子20Aは、微細金属粒子20Aの作製時のアモルファス金属18の酸化処理によって、Cuの少なくとも一部が酸化した状態となっていると考えられる。なお、Niについては、ほとんど酸化していないと考えられる。この微細金属粒子20Aに水素を吸蔵させることで、酸化銅の酸素原子と水素ガスとが反応し、酸素が水または重水として排出されると考えられる。このため、担体12の表面には、酸素原子の離脱によるホールが形成された状態となると考えられる。

[0074] そして、加熱工程によって該微細金属粒子20Aが加熱されることによって、吸蔵されていた水素の少なくとも一部が脱蔵すると考えられる。この水素の脱蔵時に、NiをコアとしCuを不完全カバーのシェルとするコアシェル構造の二元素金属粒子14が、微粉化された状態で担体12上に担持された状態となり、ナノ複合金属材料10Cが得られると考えられる。完全シェルとNiコアの表面上に水素クラスターによる発熱サイトが形成されると理論的に推測される。発熱サイト数の増加がナノ複合金属材料のベイキングと再焼成によりもたらされ、過剰発熱パワーを増加させると推定される。再焼成とは、上述した、微細金属粒子20Aまたは微細金属粒子20Bを300℃以上600℃以下で焼成してナノ複合金属材料10Aを得る焼成工程に相当する。

[0075] ナノ複合金属材料10Cは、例えば、熱反応装置を用いて、上記水素吸蔵工程および上記加熱工程を経ることで製造される。

[0076] 図3は、熱反応装置30の一例を示す模式図である。

[0077] 熱反応装置30は、微細金属粒子20Aなどの試料を内部に保持するための反応炉32を備える。反応炉32は、筐体33内に配置されている。反応炉32および筐体33は、例えば、ステンレス(SUS306やSUS316)などで構成される。

- [0078] 反応炉32は、中空状で封鎖された形状であり、例えば、長手方向の両端面が封止された円筒状の部材である。
- [0079] 反応炉32には、管34Bを介してガス供給部34および真空機構36が連通されている。
- [0080] ガス供給部34は、ガスシリンダ34A、管34B、弁34C、弁34D、タンク34E、および圧力計測部34Fを備える。ガスシリンダ34Aは、重水素ガスまたは軽水素ガスなどの水素ガスを貯留する。ガスシリンダ34Aに貯留された水素ガスは、管34Bを介して反応炉32内に供給される。弁34Cおよび弁34Dは、管34Bに設けられており、水素ガスの供給や圧力調整に用いられる。タンク34Eは、管34Bを介して反応炉32に連通されている。タンク34Eは、反応炉32内の圧力を調整するための機構である。圧力計測部34Fは、反応炉32の圧力を計測する。
- [0081] 真空機構36は、反応炉32内を真空にするための機構である。真空機構36は、真空ポンプ36A、弁36B、管36C、および圧力計測部36Dを備える。管36Cは、一端が管34Bを介して反応炉32に連通され、他端が弁36Bを介して真空ポンプ36Aに連通されている。真空ポンプ36Aが動作することで、反応炉32内が真空状態に調整される。圧力計測部36Dは、反応炉32内の圧力を計測する。
- [0082] 反応炉32には、加熱機構38が設けられている。本実施形態では、熱反応装置30は、加熱部38Aおよび加熱部38Bを加熱機構38として備える。加熱部38Aは、反応炉32を外部から加熱する。加熱部38Bは、反応炉32内に設けられ、反応炉32内を直接加熱する。
- [0083] また、反応炉32には、温度センサ40が設けられている。温度センサ40は、反応炉32内の温度を測定するセンサである。本実施形態では、反応炉32内には、温度センサ40A、温度センサ40B、温度センサ40C、および温度センサ40Dの4つの温度センサ40が設けられている。なお、温度センサ40の数は、4つに限定されない。これらの複数の温度センサ40（温度センサ40A～温度センサ40D）は、反応炉32の底部における

互いに異なる位置に配置されている。また、これらの複数の温度センサ40（温度センサ40A～温度センサ40D）は、反応炉32内における、反応炉32の長手方向の互いに異なる位置の温度を測定可能な位置に配置されている。

[0084] また、熱反応装置30は、循環機構42を備える。循環機構42は、反応炉32内で発生した熱を流体との間で熱交換することで該流体に伝え、給湯、熱供給や発電などに利用させるための機構である。

[0085] 本実施形態では、循環機構42は、水循環温調器42A、油循環温調器42B、流体42C、管42D、調整部42E、ウォーターバス42F、管42H、ポンプ42I、管42J、管42K、弁42L、貯留部42M、ポンプ42P、管42Q、および弁42Rを備える。

[0086] 熱輸送パイプ42Xは、管状の部材であり、反応炉32の外壁に沿って螺旋状に巻き付けられている。熱輸送パイプ42X内には、流体42Cが流れている。熱輸送パイプ42Xの長手方向一端部は、管42Kを介して、水循環温調器42Aおよび油循環温調器42Bに連通されている。水循環温調器42Aおよび油循環温調器42Bは、循環流体の油（以降、流体42Cと呼ぶ）を循環させる装置である。流体42Cは、流量計測器42Oに供給された後に、管42Dおよび調整部42Eを介してウォーターバス42Fへ流される。流量計測器42Oは、流体42Cの流量を液滴数に基づき計測する公知の機器である。

[0087] ウォーターバス42Fへ供給された流体42Cは、ウォーターバス42Fに貯留された液体42Gによって冷却された後に、管42H、ポンプ42I、および管42Jを介して、再び、反応炉32に巻き付けられた管42Xへ供給され、熱量を回収した後、管42Kへ供給される。

[0088] 貯留部42Mは、流体42Cを貯留する機構であり、弁42Lを介して流量計測器42Oに連通されている。ポンプ42Pは、管42Qおよび弁42Rを介して熱反応装置30の本体に接続されている。

[0089] 熱反応装置30には、熱反応装置30の電子機器を制御する制御部50が

設けられており、制御部50の制御によって、熱反応装置30が制御される。

[0090] 熱反応装置30を用いてナノ複合金属材料10Cを製造する場合、例えば、以下の方法が用いられる。

[0091] 例えば、まず、水素吸蔵工程を実行する。水素吸蔵工程では、まず、微細金属粒子20Aを反応炉32内に供給した後に、制御部50の制御によって真空機構36を駆動することで反応炉32内を真空状態とする。そして、真空状態を維持した状態で、反応炉32内に水素ガスを供給する。水素ガスの供給は、制御部50の制御によって行われる。

[0092] この反応炉32内への水素ガスの供給によって、微細金属粒子20Aに水素が吸蔵された状態となる。

[0093] 次に、加熱工程を実行する。加熱工程では、反応炉32内への水素ガスの供給を停止する。そして、反応炉32内の水素ガス状態を維持したままで、加熱機構38を制御することで、反応炉32内を例えば、加熱時の材料温度分布が最低200℃以上250℃以下、最高350℃以上450度℃以下になるよう加熱する。加熱機構38の制御は、制御部50によって行えばよい。この加熱工程によって、ナノ複合金属材料10Cが製造される。

[0094] ナノ複合金属材料10Cの組成は、CuとNiとの原子数比(Cu: Ni)が1:7以上1:15以下の範囲であり、且つ、NiとZrとの原子数比が1:2以上1:4以下の範囲である。

[0095] なお、ナノ複合金属材料10Cの組成は上記範囲であることが好ましいが、CuとNiとの原子数比(Cu: Ni)は、1:7以上1:12以下の範囲が好ましい。また、NiとZrとの原子数比は、1:2以上1:35以下の範囲または、1:2以上1:2.5以下の範囲であってもよい。

[0096] ナノ複合金属材料10Cの組成は、微細金属粒子20Aの作製時の仕込み量である、Cu-Ni-Zr合金の原子比(質量比)を調整することで調整される。

[0097] <ナノ複合金属材料10D>

次に、ナノ複合金属材料10Dおよびナノ複合金属材料10Dの製造方法について説明する。

- [0098] ナノ複合金属材料10Dは、セラミックスからなる担体12と、担体12に担持されたPdおよびNiからなる二元素金属粒子14と、からなり、Pdを含むナノ複合金属材料10であるナノ複合金属材料10Bとは異なる製造方法により製造されるナノ複合金属材料10である。
- [0099] ナノ複合金属材料10Dの製造方法は、水素吸蔵工程と、加熱工程と、を有する。
- [0100] ナノ複合金属材料10Dの製造方法における水素吸蔵工程は、微細金属粒子20Bに室温で水素ガスを供給する工程である。微細金属粒子20Bに水素を吸蔵させ250℃以上350℃以下の昇温条件で発熱処理を3日以上7日以下間行ったあと真空下加熱をする。微細金属粒子20Bは、上記と同様である。微細金属粒子20Bへの水素の吸蔵は、真空状態とした反応炉の中に配置した微細金属粒子20Bに室温で水素ガスを供給することで実現される。供給する水素ガスは、重水素ガス、軽水素ガス、の何れであってもよい。
- [0101] ナノ複合金属材料10Dの製造方法における加熱工程は、水素を吸蔵された微細金属粒子20Bを、真空状態下で200℃以上450℃以下に加熱することで、ナノ複合金属材料10Dを得る工程である。
- [0102] この加熱工程の温度範囲は、200℃以上450℃以下の範囲が好ましいが、300℃以上450℃以下の範囲、または、350℃以上450℃以下の範囲であってもよい。この加熱工程（ベイキング）の温度範囲は、具体的には、加熱時の材料温度分布が最低200℃以上250℃以下、最高350℃以上450℃以下、の範囲に収まればよい。
- [0103] また、この加熱工程における加熱時間は、加熱温度（250℃から450℃）等に応じて調整すればよい。例えば、300℃の条件の場合、加熱時間は24時間以上64時間以下の範囲が好ましく、48時間以上64時間以下の範囲が最も好ましい。

- [0104] これらの水素吸蔵工程および加熱工程によって、以下の現象が生じると考えられる。
- [0105] 加熱工程によって該微細金属粒子20Bが加熱されることによって、吸蔵されていた水素の少なくとも一部が脱蔵する過程と外から吸収する過程がNiコアの表面で競合していると考えられる。加熱工程によって該微細金属粒子20Bが加熱されることによって、吸蔵されていた水素の少なくとも一部が脱蔵すると考えられる。Pd完全シェルとNiコアの表面上に水素クラスターによる発熱サイトが形成されると理論的に推測される。発熱サイト数の増加がナノ複合金属材料のベイキングと再焼成によりもたらされ、水素クラスター誘起の過剰発熱パワーを増加させると推定される。
- [0106] なお、ナノ複合金属材料10Cと同様に、ナノ複合金属材料10Dの製造における加熱工程は、複数回実行することが好ましい。なお、複数回の加熱工程の定義は、上記と同様である。
- [0107] 1回目の加熱工程では、水素を吸蔵された微細金属粒子20B中の水分の蒸発、および、微細金属粒子20Bからの不純物ガス（窒素など）の発生、等の現象が生じると考えられる。このため、加熱工程を2回以上実行することで製造されたナノ複合金属材料10を、ナノ複合金属材料10Dとして用いる事が好ましい。
- [0108] 例えば、ナノ複合金属材料10Dは、熱反応装置を用いて、上記水素吸蔵工程および上記加熱工程を経ることで製造される。例えば、ナノ複合金属材料10Dの製造には、熱反応装置30が用いられる（図3参照）。
- [0109] 熱反応装置30を用いてナノ複合金属材料10Dを製造する場合、例えば、以下の方法が用いられる。
- [0110] 例えば、まず、水素吸蔵工程を実行する。水素吸蔵工程では、まず、微細金属粒子20Bを反応炉32内に供給した後に、制御部50の制御によって真空機構36を駆動することで反応炉32内を真空状態とする。そして、真空状態を維持した状態で、反応炉32内に水素ガスを供給する。水素ガスの供給は、制御部50の制御によって行われる。

- [0111] この反応炉32内への水素ガスの供給によって、微細金属粒子20Bに水素が吸蔵された状態となる。
- [0112] 次に、加熱工程を実行する。加熱工程では、反応炉32内への水素ガスの供給を停止する。そして、反応炉32内の水素ガス状態を維持したままで、加熱機構38を制御することで、反応炉32内を200℃以上300℃以下に加熱する。加熱機構38の制御は、制御部50によって行えばよい。この加熱工程によって、ナノ複合金属材料10Dが製造される。
- [0113] ナノ複合金属材料10Dの組成は、PdとNiとの原子数比(Pd: Ni)が1:7以上1:15以下の範囲であり、且つ、NiとZrとの原子数比が1:2以上1:4以下の範囲である。
- [0114] なお、ナノ複合金属材料10Dの組成は上記範囲であることが好ましいが、PdとNiとの原子数比(Pd: Ni)は、1:7以上1:12以下の範囲が更に好ましい。また、NiとZrとの原子数比は、1:2以上1:3以下の範囲または、1:2以上1:2.5以下の範囲であってもよい。
- [0115] ナノ複合金属材料10Dの組成は、微細金属粒子20Bの作製時の仕込み量である、Pd-Ni-Zr合金の原子比(質量比)を調整することで調整される。
- [0116] <ナノ複合金属材料10E>
次に、ナノ複合金属材料10Eおよびナノ複合金属材料10Eの製造方法について説明する。
- [0117] ナノ複合金属材料10Eは、セラミックスからなる担体12と、担体12に担持されたCuおよびNiからなる二元素金属粒子14と、からなり、Cuを含むナノ複合金属材料10であるナノ複合金属材料10Aおよびナノ複合金属材料10Cとは異なる製造方法で製造されるナノ複合金属材料10である。
- [0118] ナノ複合金属材料10Eの製造方法は、Cu、Ni、およびセラミックスからなるアモルファス金属18を粉碎処理した微細金属粒子20Aを、300℃以上600℃以下で焼成する焼成工程と、焼成された微細金属粒子20

Aに水素ガスを供給し、水素を吸蔵させる水素吸蔵工程と、水素を吸蔵された微細金属粒子20Aを真空状態で200℃以上300℃以下に加熱し、ナノ複合金属材料10Eを得る加熱工程と、を有する。

[0119] すなわち、ナノ複合金属材料10Eの製造方法は、ナノ複合金属材料10Aの製造方法によって得られたナノ複合金属材料10Aを微細金属粒子20Aとして用いた、ナノ複合金属材料10Cの製造方法に相当する。

[0120] このため、ナノ複合金属材料10Eの製造方法における焼成工程は、ナノ複合金属材料10Aの製造方法における焼成工程と同様である。

[0121] また、ナノ複合金属材料10Eの製造方法における水素吸蔵工程および加熱工程は、水素吸蔵工程において、微細金属粒子20Aに代えて該焼成工程によって得られたナノ複合金属材料10Aを用いる点以外は、ナノ複合金属材料10Cの製造方法の水素吸蔵工程および加熱工程と同様である。

[0122] ナノ複合金属材料10Eの組成は、担体12がセラミックスであるZrから構成される場合、CuとNiとの原子数比(Cu: Ni)が1:7以上1:15以下の範囲であり、且つ、NiとZrとの原子数比が1:2以上1:4以下の範囲である。

[0123] なお、ナノ複合金属材料10Eの組成は上記範囲であることが好ましいが、CuとNiとの原子数比(Cu: Ni)は、1:7以上1:12以下の範囲が更に好ましい。また、NiとZrとの原子数比は、1:2以上1:3以下の範囲または、1:2以上1:2.5以下の範囲であってもよい。

[0124] ナノ複合金属材料10Eの組成は、微細金属粒子20Aの作製時の仕込み量である、Cu-Ni-Zr合金の原子比(質量比)を調整することで調整される。

[0125] <ナノ複合金属材料10F>

次に、ナノ複合金属材料10Fおよびナノ複合金属材料10Fの製造方法について説明する。

[0126] ナノ複合金属材料10Fは、セラミックスからなる担体12と、担体12に担持されたPdおよびNiからなる二元素金属粒子14と、からなり、P

dを含むナノ複合金属材料10であるナノ複合金属材料10Bおよびナノ複合金属材料10Dとは異なる製造方法で製造されるナノ複合金属材料10である。

[0127] ナノ複合金属材料10Fの製造方法は、Pd、Ni、およびセラミックスからなるアモルファス金属18を粉碎処理した微細金属粒子20Bを、300℃以上600℃以下で焼成する焼成工程と、焼成された微細金属粒子20Bに水素ガスを供給し、水素を吸蔵させる水素吸蔵工程と、水素を吸蔵された微細金属粒子20Bを真空状態下で200℃以上300℃以下に加熱し、ナノ複合金属材料10Fを得る加熱工程と、を有する。

[0128] すなわち、ナノ複合金属材料10Fの製造方法は、ナノ複合金属材料10Bの製造方法によって得られたナノ複合金属材料10Bを微細金属粒子20Bとして用いた、ナノ複合金属材料10Dの製造方法に相当する。

[0129] このため、ナノ複合金属材料10Fの製造方法における焼成工程は、ナノ複合金属材料10Bの製造方法における焼成工程と同様である。

[0130] また、ナノ複合金属材料10Fの製造方法における水素吸蔵工程および加熱工程は、水素吸蔵工程において、微細金属粒子20Bに代えて該焼成工程によって得られたナノ複合金属材料10Bを用いる点以外は、ナノ複合金属材料10Dの製造方法の水素吸蔵工程および加熱工程と同様である。

[0131] ナノ複合金属材料10Fの組成は、担体12がセラミックスであるZrから構成される場合、PdとNiとの原子数比(Pd: Ni)が1:7以上1:15以下の範囲であり、且つ、NiとZrとの原子数比が1:2以上1:4以下の範囲である。

[0132] なお、ナノ複合金属材料10Fの組成は上記範囲であることが好ましいが、PdとNiとの原子数比(Pd: Ni)は、1:7以上1:12以下の範囲が更に好ましい。また、NiとZrとの原子数比は、1:2以上1:3以下の範囲または、1:2以上1:2.5以下の範囲であってもよい。

[0133] ナノ複合金属材料10Fの組成は、微細金属粒子20Aの作製時の仕込み量である、Pd-Ni-Zr合金の原子比(質量比)を調整することで調整

される。

[0134] <反応工程>

次に、上記に調整したナノ複合金属材料10（ナノ複合金属材料10A～ナノ複合金属材料10F）と水素との発熱反応について説明する。

[0135] ナノ複合金属材料10を反応炉の中に配置し、該反応炉内を真空状態とした上で、該反応炉内に水素ガスを供給する。供給する水素ガスは、重水素ガス、軽水素ガス、の何れであってもよい。そして、反応炉内を250℃以上450℃以下の範囲内、具体的には、加熱時の材料温度分布が最低200～250℃、最高350～450℃になるよう加熱する。すると、ナノ複合金属材料10と水素との熱反応により、該熱反応による発熱現象が生じる。この発熱現象は、異常発熱現象と称される場合がある。

[0136] 本実施形態のナノ複合金属材料10は、上述した製造方法以外の製造方法で製造された従来の複合金属材料に比べて、上記発熱現象の発熱量増大を実現することができる事が明らかとなった。

[0137] 上記効果が奏される理由は明らかとなっていないが、以下のように推測される。しかしながら下記推測によって本発明は限定されない。Cu-Ni、Pd-Niの不完全シェル-NiコアのNiコア表面にできるナノ触媒へこみ構造（サブナノホールと理論モデルで呼ばれている）サイト数が、本発明の再焼成とベイキングを組み合わせた処理により、大きく増大して、サイトで形成される水素クラスター誘起の発熱反応が、水素の脱蔵と吸蔵の昇温下の動的なバランスのもとで、大きく増大すると推定される。そのようなメカニズムで発熱量増大を図る事が出来ると考えられる。

[0138] <ナノ複合金属材料10G>

次に、ナノ複合金属材料10Gおよびナノ複合金属材料10Gの製造方法について説明する。

[0139] ナノ複合金属材料10Gは、セラミックスからなる担体12と、担体12に担持されたCuおよびNiからなる二元素金属粒子14と、からなり、Cuを含むナノ複合金属材料10であるナノ複合金属材料10A、ナノ複合金

属材料 10C、およびナノ複合金属材料 10Eとは異なる製造方法で製造されるナノ複合金属材料 10である。

[0140] ナノ複合金属材料 10Gの製造方法は、微細金属粒子 20Aを出発物質とし、加熱工程と、水素吸蔵工程と、反応工程と、再焼成工程と、を有する。

[0141] ナノ複合金属材料 10Gの製造方法が有する加熱工程は、上述のナノ複合金属材料 10Cおよびナノ複合金属材料 10Eの製造方法に用いられる加熱工程と同様の工程であって、上記に挙げた加熱工程の条件の中から任意の条件を選択することができる。

[0142] ナノ複合金属材料 10Gの製造方法が有する水素吸蔵工程は、上述のナノ複合金属材料 10Cおよびナノ複合金属材料 10Eの製造方法に用いられる水素吸蔵工程と同様の工程であって、上記に挙げた水素吸蔵工程条件の中から任意の条件を選択することができる。

[0143] ナノ複合金属材料 10Gの製造方法が有する反応工程は、上述のナノ複合金属材料 10A～ナノ複合金属材料 10Fと水素との発熱反応である反応工程と同様の工程であって、上記に挙げた反応工程の条件の中から任意の条件を選択することができる。

[0144] ナノ複合金属材料 10Gの製造方法が有する再焼成工程は、上述のナノ複合金属材料 10Aの製造方法に用いられる焼成工程と同様の工程であって、上記に挙げた焼成工程の条件の中から任意の条件を選択することができる。ただし、ナノ複合金属材料 10Gにおける再焼成工程は、上記の水素吸蔵工程、加熱工程、および反応工程の後に行われる焼成工程であって、上述の微細金属粒子 20Aからナノ複合金属材料 10Aを製造するための焼成工程とは区別される。

[0145] ナノ複合金属材料 10Gの製造方法について、図4を用いて説明する。図4は、実施形態に係るナノ複合金属材料 10Gの製造方法の手順の一例を示すフロー図である。

[0146] 図4に示すように、上述の方法を用いてCu-Ni-Zr合金から微細金属粒子 20Aを作製する（ステップS110）。

[0147] 次に、微細金属粒子20Aに対し、加熱工程（ベイキング）（ステップS121₁）、水素吸蔵工程（ステップS122₁）、および反応工程（ステップS123₁）を、所定回数に達するまでこの順に繰り返す（ステップS120₁）。これらの工程の実施回数は1回または複数回とすることができる。

[0148] 次に、微細金属粒子20Aに対して再焼成工程を実施する（ステップS130₁）。このとき、上記工程に用いた反応炉から微細金属粒子20Aを取り出して、別の系にて再焼成を行うこととする。これにより、ナノ複合金属材料10Gから得られる発熱量が飛躍的に高まる。

[0149] 以上、ステップS130₁までの処理にてナノ複合金属材料10G₁が製造される。なお、ステップS120（ステップS121～S123）およびステップS130の処理を1サイクルとして、これらの処理を複数回繰り返すことができる。

[0150] ステップS120およびステップS130の処理を1回行って得られるナノ複合金属材料10を、上記のように、ナノ複合金属材料10G₁と称する。ステップS120およびステップS130の処理を2回行って得られるナノ複合金属材料10をナノ複合金属材料10G₂と称する。図4に示すように、n回目のステップS120_n（ステップS121_n～S123_n）およびステップS130_nの処理まで経たものをナノ複合金属材料10G_nと称する。ナノ複合金属材料10G_nのn数が増すほど、つまり、水素吸蔵工程、加熱工程、および反応工程後の再焼成工程の回数が増えるほど、ナノ複合金属材料10G_nから得られる発熱量が増大する傾向にある。

[0151] <ナノ複合金属材料10H>

次に、ナノ複合金属材料10Hおよびナノ複合金属材料10Hの製造方法について説明する。

[0152] ナノ複合金属材料10Hは、セラミックスからなる担体12と、担体12に担持されたPdおよびNiからなる二元素金属粒子14と、からなり、Pdを含むナノ複合金属材料10であるナノ複合金属材料10B、ナノ複合金属材料10D、およびナノ複合金属材料10Fとは異なる製造方法で製造さ

れるナノ複合金属材料 10 である。

- [0153] ナノ複合金属材料 10H の製造方法は、微細金属粒子 20B を出発物質とし、加熱工程と、水素吸蔵工程と、反応工程と、再焼成工程と、を有する。
- [0154] ナノ複合金属材料 10H の製造方法が有する加熱工程は、上述のナノ複合金属材料 10D およびナノ複合金属材料 10F の製造方法に用いられる加熱工程と同様の工程であって、上記に挙げた加熱工程の条件の中から任意の条件を選択することができる。
- [0155] ナノ複合金属材料 10H の製造方法が有する水素吸蔵工程は、上述のナノ複合金属材料 10D およびナノ複合金属材料 10F の製造方法に用いられる水素吸蔵工程と同様の工程であって、上記に挙げた水素吸蔵工程条件の中から任意の条件を選択することができる。
- [0156] ナノ複合金属材料 10H の製造方法が有する反応工程は、上述のナノ複合金属材料 10A ~ ナノ複合金属材料 10F と水素との発熱反応である反応工程と同様の工程であって、上記に挙げた反応工程の条件の中から任意の条件を選択することができる。
- [0157] ナノ複合金属材料 10H の製造方法が有する再焼成工程は、上述のナノ複合金属材料 10B の製造方法に用いられる焼成工程と同様の工程であって、上記に挙げた焼成工程の条件の中から任意の条件を選択することができる。ただし、ナノ複合金属材料 10H における再焼成工程は、上記の水素吸蔵工程、加熱工程、および反応工程の後に行われる焼成工程であって、上述の微細金属粒子 20B からナノ複合金属材料 10B を製造するための焼成工程とは区別される。
- [0158] ナノ複合金属材料 10H の製造方法について、図 5 を用いて説明する。図 5 は、実施形態に係るナノ複合金属材料 10H の製造方法の手順の一例を示すフロー図である。
- [0159] 図 5 に示すように、上述の方法を用いて Pd-Ni-Zr 合金から微細金属粒子 20B を作製する（ステップ S210）。
- [0160] 次に、微細金属粒子 20B に対し、加熱工程（ベイキング）（ステップ S

2 2 1₁)、水素吸蔵工程(ステップS 2 2 2₁)、および反応工程(ステップS 2 2 3₁)を、所定回数に達するまでこの順に繰り返す(ステップS 2 2 0₁)。これらの工程の実施回数は1回または複数回とすることができる。

[0161] 次に、微細金属粒子2 0 Bに対して再焼成工程を実施する(ステップS 2 3 0₁)。このとき、上記工程に用いた反応炉から微細金属粒子2 0 Bを取り出して、別の系にて再焼成を行うこととする。これにより、ナノ複合金属材料1 0 Hから得られる発熱量が飛躍的に高まる。

[0162] 以上、ステップS 2 3 0₁までの処理にてナノ複合金属材料1 0 H₁が製造される。なお、ステップS 2 2 0(ステップS 2 2 1~S 2 2 3)およびステップS 2 3 0の処理を1サイクルとして、これらの処理を複数回繰り返すことができる。

[0163] ステップS 2 2 0およびステップS 2 3 0の処理を1回行って得られるナノ複合金属材料1 0を、上記のように、ナノ複合金属材料1 0 H₁と称する。ステップS 2 2 0およびステップS 2 3 0の処理を2回行って得られるナノ複合金属材料1 0をナノ複合金属材料1 0 H₂と称する。図5に示すように、n回目のステップS 2 2 0_n(ステップS 2 2 1_n~S 2 2 3_n)およびステップS 2 3 0_nの処理まで経たものをナノ複合金属材料1 0 H_nと称する。ナノ複合金属材料1 0 H_nのn数が増すほど、つまり、水素吸蔵工程、加熱工程、および反応工程後の再焼成工程の回数が増えるほど、ナノ複合金属材料1 0 H_nから得られる発熱量が増大する傾向にある。

実施例

[0164] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

[0165] <微細金属粒子2 0の調整>

以下の微細金属粒子2 0(微細金属粒子2 0 A、微細金属粒子2 0 B)を調整した。

- ・微細金属粒子2 0 A : CNZ7
- ・微細金属粒子2 0 B : PNZ10

[0166] [微細金属粒子20A : CNZ7]

CNZ7は、上記の、Cu-Ni-Zr合金を用いて作製される微細金属粒子20Aの一例である。CNZ7の原子数比は、Cu : Ni : Zr = 1 : 7 : 14であった。

[0167] CNZ7は、以下により作製した。

[0168] 原子数比Cu : Ni : Zr = 1 : 7 : 14のCu-Ni-Zr合金を加熱炉22A (図2参照)で加熱することで溶融し、溶融した液体を、回転される冷却ロール22Bに供給した。溶融された液体は、回転する冷却ロール22Bと接触することにより凝固し、リボン状のアモルファス金属18が作製された。リボン状のアモルファス金属18の厚みは、10 μm以上20 μm以下であった。

[0169] そして、このアモルファス金属18をるつぼ24内に1000g投入し、大気中で、450℃の温度で120時間加熱した。そして、加熱後のアモルファス金属18を、自動乳鉢を用いて粉砕することによって、微細金属粒子20Aの一例であるCNZ7を作製した。このCNZ7の体積平均粒径を光学顕微鏡により0.01mmの分解能で測定したところ、体積平均粒径0.1mm~0.2mm以下であった。また、CNZ7の酸化度を、焼成後の重量増加率を測定したところ、31%であった。

[0170] [微細金属粒子20B : PNZ10]

PNZ10は、上記の、Pd-Ni-Zr合金を用いて作製される微細金属粒子20Bの一例である。PNZ10の原子数比は、Pd : Ni : Zr = 1 : 10 : 20であった。

[0171] PNZ10は、以下により作製した。

[0172] 原子数比Pd : Ni : Zr = 1 : 10 : 20のPd-Ni-Zr合金を加熱炉22A (図2参照)で加熱することで溶融し、溶融した液体を、回転される冷却ロール22Bに供給した。溶融された液体は、回転する冷却ロール22Bと接触することにより凝固し、リボン状のアモルファス金属18が作製された。リボン状のアモルファス金属18の厚みは、10 μm以上50 μ

m以下であった。

[0173] そして、このアモルファス金属18をるつぼ24内に1000g投入し、大気中で、450℃の温度で80時間加熱した。そして、加熱後のアモルファス金属18を、自動乳鉢を用いて粉碎することによって、微細金属粒子20Bの一例であるPNZ10を作製した。このPNZ10の体積平均粒径を光学顕微鏡により0.01mm分解能の条件で測定したところ、0.05mm以上0.1mm以下であった。また、PNZ10の酸化度を、焼成後の重量増加率で測定したところ、2.44%であった。

[0174] <ナノ複合金属材料10の調整>

ナノ複合金属材料10A～ナノ複合金属材料10Hとして、以下のナノ複合金属材料10を調整した。

- ・ナノ複合金属材料10A：CNZ7r
- ・ナノ複合金属材料10B：PNZ10r
- ・ナノ複合金属材料10C：CNZ7#1-1, CNZ7#2-1
- ・ナノ複合金属材料10D：PNZ10#1-1, PNZ10#2-1
- ・ナノ複合金属材料10E：CNZ7r#1-1, CNZ7r#1-2, CNZ7r#2-1, CNZ7r#2-2, CNZ7r#2-4
- ・ナノ複合金属材料10F：PNZ10r#1-1, PNZ10r#1-4, PNZ10r#2-1, PNZ10r#2-2
- ・ナノ複合金属材料10G：CNZ7R, CNZ7RR, CNZ7RRR
- ・ナノ複合金属材料10H：PNZ10R, PNZ10RR, PNZ10RRR

[0175] [ナノ複合金属材料10A：CNZ7r]

CNZ7rは、上記に調整したCNZ7（微細金属粒子20A）を用いて作製したナノ複合金属材料10Aの一例である。小文字の“r”は、ナノ複合金属材料10Aの焼成工程を1回実行したことを意味する。

[0176] CNZ7rは、以下により作製した。

[0177] 上記に作製したCNZ7（微細金属粒子20A）を、1000g、電気炉

(反応炉32)に投入し、大気中において、450℃で120時間焼成した。この焼成工程により、CNZ7r(ナノ複合金属材料10A)を作製した。

[0178] 図6は、CNZ7rの電子顕微鏡写真である。CNZ7rの原子数比は、メルトスパン後の初期アモルファスリボンと変わらず、Cu:Ni:Zr=1:7:14であった。また、CNZ7r(ナノ複合金属材料10A)の体積平均粒径を上記に記載した方法で測定したところ、0.1mm以上1mm以下であった。また、CNZ7rのZrである担体12の酸化度を上記に記載した方法で測定したところ、重量比で35.6%であった。

[0179] [ナノ複合金属材料10B:PNZ10r]

PNZ10rは、上記に調整したPNZ10(微細金属粒子20B)を用いて作製したナノ複合金属材料10Bの一例である。小文字の“r”は、ナノ複合金属材料10Bの焼成工程を1回実行したことを意味する。

[0180] PNZ10rは、以下により作製した。

[0181] 上記に作製したPNZ10r(微細金属粒子20B)を、600g、電気炉(反応炉32)に投入し、大気中において、450℃で120時間焼成した。この焼成工程により、PNZ10r(ナノ複合金属材料10B)を作製した。

[0182] PNZ10rの原子数比は初期のメルトスパンリボンと変わらず、Pd:Ni:Zr=1:10:20であった。また、PNZ10r(ナノ複合金属材料10B)の体積平均粒径を上記に記載した方法で測定したところ、0.05mm以上1mm以下であった。また、PNZ10rの酸化度を上記に記載した方法で測定したところ、重量比で14.9%であった。

[0183] [ナノ複合金属材料10C:CNZ7#1-1, CNZ7#2-1]

ナノ複合金属材料10Cとして、CNZ7#1-1およびCNZ7#2-1を作製した。CNZ7#1-1およびCNZ7#2-1は、上記に調整したCNZ7(微細金属粒子20A)を用いて作製したナノ複合金属材料10Cの一例である。

- [0184] “#”の直後の数字は、ナノ複合金属材料10Cにおける加熱工程（ベイキング）の回数を示す。すなわち、#1は、水素吸蔵工程の後に加熱工程（ベイキング）を1回実行したことを意味する。また、#2は、水素吸蔵工程の後に加熱工程（ベイキング）を2回実行したことを意味する。
- [0185] CNZ7#1-1およびCNZ7#2-1は、以下により作製した。
- [0186] 図3に示す熱反応装置30を用いて、CNZ7#1-1およびCNZ7#2-1を作製した。
- [0187] 詳細には、CNZ7を1000g、反応炉32内に供給した。そして、制御部50の制御によって真空機構36を駆動させ、反応炉32内を真空状態とした。そして、真空状態を維持した状態で、反応炉32内にガス供給部34から水素ガスを供給した（水素吸蔵工程）。そして、この状態を48時間維持した後、反応炉32内の水素ガス状態を維持したまま、水素ガスの供給を停止した。そして、反応炉32内の排気を行い、真空状態を維持したまま、加熱機構38によって反応炉32を加熱することで、反応炉32内の材料温度分布を最低200℃、最高450℃以下、の温度範囲で制御して64時間加熱した（加熱工程（ベイキング））。この加熱工程により、CNZ7#1-1を作製した。
- [0188] また、上記温度範囲で64時間加熱する加熱工程（ベイキング）を実行（1回目のベイキング）した後に、0.2MPa以上0.6MPa以下の圧力となるように軽水素ガスをチャージし、200℃から450℃に反応炉32を加熱して2週間加熱試験を行った。その後、再度、上記真空排気に変えて、24時間加熱する加熱工程（ベイキング）を実行（2回目のベイキング）することにより、CNZ7#2-1を作製した。
- [0189] [ナノ複合金属材料10D：PNZ10#1-1，PNZ10#2-1]
ナノ複合金属材料10Dとして、PNZ10#1-1およびPNZ10#2-1を作製した。PNZ10#1-1およびPNZ10#2-1は、上記に調整したPNZ10（微細金属粒子20B）を用いて作製したナノ複合金属材料10Dの一例である。

- [0190] “#”の直後の数字は、ナノ複合金属材料10Dにおける加熱工程（ベイキング）の回数を示す。すなわち、#1は、水素吸蔵工程の後に加熱工程（ベイキング）を1回実行したことを意味する。また、#2は、水素吸蔵工程の後に加熱工程（ベイキング）を2回実行したことを意味する。
- [0191] PNZ10#1-1およびPNZ10#2-1は、図3に示す熱反応装置30を用いて作製した。
- [0192] 詳細には、PNZ10を600g、反応炉32内に供給した。そして、制御部50の制御によって真空機構36を駆動させ、反応炉32内を真空状態とした。そして、真空状態を維持した状態で、反応炉32内にガス供給部34から水素ガスを供給した（水素吸蔵工程）。そして、この状態を48時間維持した後、反応炉32内の水素ガス状態を維持したまま、水素ガスの供給を停止した。そして、反応炉32内の排気を行い、真空状態を維持したまま、加熱機構38によって反応炉32を加熱することで、反応炉32内の材料温度分布を最低200℃、最高450℃以下の温度範囲で制御して48時間加熱した（加熱工程（ベイキング））。この加熱工程により、PNZ10#1-1を作製した。
- [0193] また、上記室温での水素ガス吸蔵のあと、200℃以上450℃以下の温度に昇温して発熱試験を行った。その後真空排気に切り替えて上記1回目のベイキングと同じ条件でベイキングを実行（2回目のベイキング）することにより、PNZ10#2-1を作製した。
- [0194] [ナノ複合金属材料10E：CNZ7r#1-1，CNZ7r#1-2，CNZ7r#2-1，CNZ7r#2-2，CNZ7r#2-4]
ナノ複合金属材料10Eとして、CNZ7r#1-1，CNZ7r#1-2，CNZ7r#2-1，CNZ7r#2-2，CNZ7r#2-4を作製した。
- [0195] CNZ7r#1-1，CNZ7r#1-2，CNZ7r#2-1，CNZ7r#2-2，CNZ7r#2-4は、上記に調整したCNZ7（微細金属粒子20Å）を用いて作製したナノ複合金属材料10Eの一例である。

- [0196] 上記と同様に、“#”の直後の数字は、ナノ複合金属材料10Eにおける加熱工程（ベイキング）の回数を示す。
- [0197] CNZ7r#1-1, CNZ7r#1-2, CNZ7r#2-1, CNZ7r#2-2, CNZ7r#2-4は、図3に示す熱反応装置30を用いて作製した。
- [0198] 詳細には、上記に生成したナノ複合金属材料10AであるCNZ7rを505g、反応炉32内に供給した。そして、制御部50の制御によって真空機構36を駆動させ、反応炉32内を真空状態とした。そして、真空状態を維持した状態で、反応炉32内にガス供給部34から水素ガスを供給した（水素吸蔵工程）。そして、この状態を24時間維持した後、反応炉32内の水素ガス状態を維持したまま、水素ガスの供給を停止した。そして、反応炉32内の水素ガス状態を維持したまま、加熱機構38によって反応炉32を加熱することで、反応炉32内の材料温度分布を最低200℃、最高450℃以下の温度範囲で制御して加熱し過剰発熱測定試験を数週間実施した。その後、真空排気に切り替えて24時間加熱した（加熱工程（ベイキング））。この加熱工程により、CNZ7r#1-1と同じ工程により、CNZ7r#1-2を作製した。
- [0199] また、上記CNZ7r#1-1の作製における加熱工程（ベイキング）である上記200℃以上350℃以下の温度範囲に24時間加熱する加熱工程を実行（1回目のベイキング）し、その後、その後真空排気に切り替えて上記1回目のベイキングと同じ条件で加熱工程（ベイキング）を実行（2回目のベイキング）することにより、CNZ7r#2-1を作製した。
- [0200] また、その後室温での水素ガス吸蔵を24時間行った後、200℃以上350℃以下に加熱して過剰発熱発生試験を数日間行った。さらに再度、上記、加熱時の材料温度分布を最低200℃、最高450℃以下、の範囲で制御して24時間加熱する加熱工程（ベイキング）を実行（2回目のベイキング）することにより、CNZ7r#2-2を作製した。
- [0201] [ナノ複合金属材料10F：PNZ10r#1-1, PNZ10r#1-4

、PNZ10r#2-1、PNZ10r#2-2]

ナノ複合金属材料10Fとして、PNZ10r#1-1、PNZ10r#1-4、PNZ10r#2-1、PNZ10r#2-2を作製した。

[0202] PNZ10r#1-1、PNZ10r#1-4、PNZ10r#2-1、PNZ10r#2-2は、上記に調整したPNZ10（微細金属粒子20B）を用いて作製したナノ複合金属材料10Fの一例である。上記と同様に、“#”の直後の数字は、ナノ複合金属材料10Eにおける加熱工程（ベイキング）の回数を示す。

[0203] PNZ10r#1-1、PNZ10r#1-4、PNZ10r#2-1、PNZ10r#2-2は、図3に示す熱反応装置30を用いて作製した。

[0204] 詳細には、上記に生成したナノ複合金属材料10BであるPNZ10rを450g、反応炉32内に供給した。そして、制御部50の制御によって真空機構36を駆動させ、反応炉32内を真空状態とした。そして、真空状態を維持した状態で、反応炉32内にガス供給部34から水素ガスを供給した（室温水素吸蔵工程）。そして、この状態を48時間維持した後、反応炉32内の状態を維持したまま、水素ガスの供給を停止した。そして、反応炉32内の水素ガス状態を維持したまま、加熱機構38によって反応炉32を250℃-350℃に加熱することで数日間の過剰発熱発し試験を行った。その後、真空排気に切り替えて反応炉32内の材料温度分布を最低200℃、最高450℃以下として24時間加熱した（加熱工程（ベイキング））。この加熱工程により、PNZ10r#1-1を作製した。その後室温での水素吸蔵（#1-2）と300℃への昇温へてPNZ10r#1-4を作製した。

[0205] また、上記PNZ10r#1-4昇温過剰熱試験の後、作製における加熱工程（ベイキング）である上記、材料温度分布を最低200℃、最高450℃以下として24時間加熱する加熱工程を実行（2回目のベイキング）した後、PNZ10r#2-1を作製し、室温での水素吸蔵（#2-1）に続いて、昇温試験（#2-2）を300℃以上350℃以下の温度で実行した

。

[0206] また、PNZ10r#2-2を作製したあと、同様な室温水素吸蔵、300℃への昇温過剰発熱試験、ベイキングの過程を繰り返して、PNZ10r#3-1を作製した。

[0207] [ナノ複合金属材料10G:CNZ7R, CNZ7RR, CNZ7RRR]
ナノ複合金属材料10Gとして、CNZ7R, CNZ7RR, CNZ7RRRを作製した。

[0208] CNZ7R, CNZ7RR, CNZ7RRRは、上記に調整したCNZ7（微細金属粒子20Å）を用いて作製したナノ複合金属材料10Gの一例である。CNZ7の後に付された大文字の“R”は、加熱工程、水素吸蔵工程、および反応工程後の再焼成工程を1回行ったナノ複合金属材料10Gを意味する。すなわち、CNZ7Rはナノ複合金属材料10G₁の一例であり、CNZ7RRはナノ複合金属材料10G₂の一例であり、CNZ7RRRはナノ複合金属材料10G₃の一例である。

[0209] [ナノ複合金属材料10H:PNZ10R, PNZ10RR, PNZ10RRR]

ナノ複合金属材料10Hとして、PNZ10R, PNZ10RR, PNZ10RRRを作製した。

[0210] PNZ10R, PNZ10RR, PNZ10RRRは、上記に調整したPNZ10（微細金属粒子20Å）を用いて作製したナノ複合金属材料10Hの一例である。PNZ10の後に付された大文字の“R”は、加熱工程、水素吸蔵工程、および反応工程後の再焼成工程を1回行ったナノ複合金属材料10Hを意味する。すなわち、PNZ10Rはナノ複合金属材料10H₁の一例であり、PNZ10RRはナノ複合金属材料10H₂の一例であり、PNZ10RRRはナノ複合金属材料10H₃の一例である。

[0211] <評価>

上記に作製したナノ複合金属材料10A~ナノ複合金属材料10Hに、水素ガスを供給し、水素との発熱反応の発熱量を評価した。

[0212] 詳細には、上記に作製したナノ複合金属材料10の各々を450g以上505g以下、図3に示す熱反応装置30の反応炉32内に配置し、反応炉32内を真空状態とした上で、該反応炉32内に重水素ガスの供給を開始した。そして、重水素ガスの供給を継続した状態で、加熱機構38を制御することで反応炉32内を、250℃以上350℃以下の温度範囲に加熱した。そして、重水素ガスの供給と反応炉32の加熱を150時間以上継続し、ナノ複合金属材料10と水素との熱反応による発熱量の変化を測定した。

[0213] なお、反応炉32内に設置された温度センサ40である温度センサ40A～温度センサ40Dの各々の温度測定結果の平均値を、ジルコニアビーズ1300gの不発熱ブランク試料を反応炉に装填した熱量校正試験データと比較することによって算出した結果を、過剰発熱パワー量として測定した。

[0214] [CNZ7、CNZ7r、PNZ10、およびPNZ10rの発熱量の評価]

図7は、微細金属粒子20およびナノ複合金属材料10の発熱量と酸化度の関係を示す測定結果である。

[0215] なお、図7には、上記の反応炉32の300℃への加熱および重水素ガスの供給を開始してから24時間後から数週間の温度センサ40による温度測定結果の平均値を用いて算出した、発熱量を示した。

[0216] 図7には、線図60および線図62を示した。

[0217] 線図60は、プロット60Aとプロット60Bとを通る線図である。プロット60Aは、微細金属粒子20BであるPNZ10の酸化度(2.44%)と発熱量(10.4W/Kg)との対応を示す。プロット60Bは、ナノ複合金属材料10BであるPNZ10rの酸化度(14.9%)と発熱量(62.5W/Kg)との関係を示す。線図60に示すように、微細金属粒子20BであるPNZ10に比べて、ナノ複合金属材料10BであるPNZ10rは、発熱量が大幅に増加した。

[0218] また、線図62は、プロット62Aとプロット62Bとを通る線図である。プロット62Aは、微細金属粒子20AであるCNZ7の酸化度(31%

)と発熱量(9.67W/Kg)との対応を示す。プロット62Bは、ナノ複合金属材料10AであるCNZ7rの酸化度(35.6%)と発熱量(104.9W/Kg)との関係を示す。線図62に示すように、微細金属粒子20AであるCNZ7に比べて、ナノ複合金属材料10AであるCNZ7は、発熱量が大幅に増加した。

[0219] [CNZ7、CNZ7#1-1、CNZ7#2-1、PNZ10#1-1、PNZ10#2-1、CNZ7r#1-1、CNZ7r#2-1、PNZ10r#1-1、PNZ10r#2-1の発熱量の評価]

図8は、微細金属粒子20およびナノ複合金属材料10の発熱量を示す測定結果である。

[0220] なお、図8には、上記の反応炉32の300℃への加熱および重水素ガスの供給を開始してから24時間後から数週間の時点の温度センサ40による温度測定結果の平均値を用いて算出した、発熱量を示した。

[0221] 図8には、線図64、線図66、線図68、および線図70を示した。

[0222] 線図70は、プロット70Aとプロット70Bとプロット70Cとを通る線図である。プロット70Aは、微細金属粒子20AであるCNZ7のベーキング回数と発熱量との対応を示す。プロット70Bは、ナノ複合金属材料10CであるCNZ7#1-1のベーキング回数と発熱量との対応を示す。プロット70Cは、ナノ複合金属材料10CであるCNZ7#2-1のベーキング回数と発熱量との対応を示す。

[0223] 線図68は、プロット68Aとプロット68Bとプロット68Cを通る線図である。プロット68Aは、微細金属粒子20BであるPNZ10のベーキング回数と発熱量との対応を示す。プロット68Bは、ナノ複合金属材料10DであるPNZ10#1-1のベーキング回数と発熱量との対応を示す。プロット68Cは、ナノ複合金属材料10DであるPNZ10#2-1のベーキング回数と発熱量との対応を示す。

[0224] 線図66は、プロット66Aとプロット66Bとプロット66Cとを通る線図である。プロット66Aは、ナノ複合金属材料10AであるCNZ7r

のベイキング回数と発熱量との対応を示す。プロット66Bは、ナノ複合金属材料10EであるCNZ7r#1-1のベイキング回数と発熱量との対応を示す。プロット66Cは、ナノ複合金属材料10EであるCNZ7r#2-1のベイキング回数と発熱量との対応を示す。

[0225] 線図64は、プロット64Aとプロット64Bとプロット64Cを通る線図である。プロット64Aは、ナノ複合金属材料10BであるPNZ10rのベイキング回数と発熱量との対応を示す。プロット64Bは、ナノ複合金属材料10FであるPNZ10r#1-1のベイキング回数と発熱量との対応を示す。プロット64Cは、ナノ複合金属材料10FであるPNZ10r#2-1のベイキング回数と発熱量との対応を示す。

[0226] 図8の線図64、線図66、線図68、および線図70に示すように、ベイキングの実施により発熱量が増加した。また、ベイキング回数が多いほど、発熱量が増加した。また、何れのナノ複合金属材料10についても、微細金属粒子20に比べて発熱量の増加を確認出来た。

[0227] [CNZ7r#1-2、CNZ7r#2-2、CNZ7r#2-4、PNZ10r#1-4、PNZ10r#2-1、PNZ10r#2-2の発熱量の評価]

図9は、ナノ複合金属材料10EであるCNZ7r#1-2の発熱量の変化を示す図である。線図80Aは、CNZ7r#1-2の発熱量の変化を示す線図である。線図80Bは、熱反応装置30における4つの温度センサ40（温度センサ40A～温度センサ40D）の測定結果の平均値の推移を示す線図である。線図80Cは、熱反応により吸収された水素原子のモル数を示す線図である。

[0228] 図10は、ナノ複合金属材料10EであるCNZ7r#2-2の発熱量の変化を示す図である。線図82Aは、CNZ7r#2-2の発熱量の変化を示す線図である。線図82Bは、熱反応装置30における4つの温度センサ40（温度センサ40A～温度センサ40D）の測定結果の平均値の推移を示す線図である。線図82Cは、熱反応により吸収された水素原子のモル数

を示す線図である。

[0229] 図11は、ナノ複合金属材料10EであるCNZ7r#2-4の発熱量の変化を示す図である。線図84Aは、CNZ7r#2-4の発熱量の変化を示す線図である。線図84Bは、熱反応装置30における4つの温度センサ40（温度センサ40A～温度センサ40D）の測定結果の平均値の推移を示す線図である。線図84Cは、熱反応により脱離した水素原子のモル数を示す線図である。

[0230] 図12は、ナノ複合金属材料10FであるPNZ10r#1-4の発熱量の変化を示す図である。線図86Aは、PNZ10r#1-4の発熱量の変化を示す線図である。線図86Bは、熱反応装置30における4つの温度センサ40（温度センサ40A～温度センサ40D）の測定結果の平均値の推移を示す線図である。線図86Cは、熱反応により脱離した水素原子のモル数を示す線図である。

[0231] 図13は、ナノ複合金属材料10FであるPNZ10r#2-2の発熱量の変化を示す図である。線図88Aは、PNZ10r#2-2の発熱量の変化を示す線図である。線図88Bは、熱反応装置30における4つの温度センサ40（温度センサ40A～温度センサ40D）の測定結果の平均値の推移を示す線図である。線図88Cは、熱反応により脱離した水素原子のモル数を示す線図である。

[0232] 図9～図13に示すように、何れのナノ複合金属材料10についても、高い発熱量が測定された。

[0233] [CNZ7、PNZ10の再焼成回数による発熱量の評価]

図14は、微細金属粒子20Aの一例であるCNZ7、および微細金属粒子20Aから作製されたナノ複合金属材料10GであるCNZ7R、CNZ7RR、CNZ7RRRの発熱量と再焼成回数との関係を示す測定結果である。

[0234] 図14には、上記の反応炉32の加熱機構38への入力電力を200Wおよび235Wとした場合の、CNZ7、CNZ7R、CNZ7RR、CNZ

7 R R Rの発熱量（過剰熱ともいう）を示した。

[0235] 図14に示すように、加熱機構38への入力電力が200Wおよび235Wのいずれであっても、再焼成工程を2回行ったCNZ7RRまでは、略比例するように発熱量が増している。ただし、再焼成工程を3回行ったCNZ7RRRについては、発熱量はCNZ7RRと略同等か、むしろ低下しているようにみえる。

[0236] また、加熱機構38への入力電力が200Wの場合と235Wの場合とでは、235Wの方が、概ね発熱量が大きいという結果であった。

[0237] 以上のように、微細金属粒子20Aからナノ複合金属材料10Gを製造する場合、再焼成回数を増やすことによって、より大きな発熱量が得られるという傾向が見られることが判った。

[0238] ただし、上記図14の例では、再焼成回数が3回のCNZ7RRRにおいて発熱量の増加傾向が頭打ちになっているように見える。また、加熱機構38への入力電力が200Wおよび235Wの場合で、発熱量の大小関係が逆転している場合がある。したがって、再焼成工程の条件等に改善の余地があると思われる。

[0239] 図15は、微細金属粒子20Bの一例であるPNZ10、および微細金属粒子20Bから作製されたナノ複合金属材料10HであるPNZ10R, PNZ10RR, PNZ10RRRの発熱量と再焼成回数との関係を示す測定結果である。

[0240] 図15には、上記の反応炉32の加熱機構38への入力電力を200Wおよび235Wとした場合の、PNZ10, PNZ10R, PNZ10RR, PNZ10RRRの発熱量（過剰熱ともいう）を示した。

[0241] 図15に示すように、加熱機構38への入力電力が200Wおよび235Wのいずれであっても、再焼成回数が増すほど発熱量も増している。特に、再焼成工程を2回行ったPNZ10RRまでは比例的に発熱量が増大していく。一方で、再焼成工程を3回行ったPNZ10RRRでは発熱量の増加が若干鈍っているようにみられる。

- [0242] また、加熱機構 38 への入力電力が 200W の場合と 235W の場合とでは、235W の方が、概ね発熱量が大きいという結果であった。
- [0243] 以上のように、微細金属粒子 20B からナノ複合金属材料 10B を製造する場合、再焼成回数を増やすことによって、より大きな発熱量が得られるという傾向が見られることが判った。
- [0244] ただし、上記図 15 の例では、再焼成回数が 3 回の PNZ10RRR において発熱量の増加傾向が鈍っているように見える。したがって、再焼成工程の条件等に改善の余地があると思われる。
- [0245] 以上、本発明の実施形態を説明したが、上記実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。上記新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

符号の説明

- [0246] 10、10A、10B、10C、10D、10E、10F ナノ複合金属材料
- 12 担体
- 14 二元素金属粒子

請求の範囲

- [請求項1] Zrからなる担体と、前記担体に担持され、CuおよびNiからなる二元素金属粒子と、からなり、
前記担体の酸化度が31%より大きく且つ100%以下である、
ナノ複合金属材料。
- [請求項2] CuとNiとの原子数比が1:7以上1:15以下の範囲であり、
且つ、NiとZrとの原子数比が1:2以上1:4以下の範囲である、
、
請求項1に記載のナノ複合金属材料。
- [請求項3] Zrからなる担体と、前記担体に担持され、PdおよびNiからなる二元素金属粒子と、からなり、
前記担体の酸化度が3%以上であり且つ100%以下である、
ナノ複合金属材料。
- [請求項4] PdとNiとの原子数比が1:7以上1:15以下の範囲であり、
且つ、NiとZrとの原子数比が1:2以上1:4以下の範囲である、
、
請求項3に記載のナノ複合金属材料。
- [請求項5] 体積平均粒径が0.01mm以上1mm以下の範囲を少なくとも含む、
請求項3または請求項4に記載のナノ複合金属材料。
- [請求項6] 体積平均粒径が0.01mm以上1mm以下の範囲である、
請求項3または請求項4に記載のナノ複合金属材料。
- [請求項7] Cu、Ni、およびZrからなるアモルファス金属を粉碎処理した微細金属粒子を、300℃以上600℃以下で焼成し、ナノ複合金属材料を得る焼成工程、
を有するナノ複合金属材料の製造方法。
- [請求項8] Pd、Ni、およびZrからなるアモルファス金属を粉碎処理した微細金属粒子を、300℃以上600℃以下で焼成し、ナノ複合金属

材料を得る焼成工程、

を有するナノ複合金属材料の製造方法。

[請求項9]

Cu、Ni、およびZrからなるアモルファス金属を粉碎処理した微細金属粒子に水素ガスを供給し、水素を吸蔵させる水素吸蔵工程と、

水素を吸蔵された前記微細金属粒子を200℃以上450℃以下に加熱し、ナノ複合金属材料を得る反応工程と、

を有するナノ複合金属材料の製造方法。

[請求項10]

Pd、Ni、およびZrからなるアモルファス金属を粉碎処理した微細金属粒子に水素ガスを供給し、水素を吸蔵させる水素吸蔵工程と、

水素を吸蔵された前記微細金属粒子を200℃以上450℃以下に加熱し、ナノ複合金属材料を得る反応工程と、

を有するナノ複合金属材料の製造方法。

[請求項11]

Cu、Ni、およびZrからなるアモルファス金属を粉碎処理した微細金属粒子を、300℃以上600℃以下で焼成する焼成工程と、

焼成された前記微細金属粒子に水素ガスを供給し、水素を吸蔵させる水素吸蔵工程と、

水素を吸蔵された前記微細金属粒子を200℃以上450℃以下に加熱し、ナノ複合金属材料を得る反応工程と、

を有するナノ複合金属材料の製造方法。

[請求項12]

Pd、Ni、およびZrからなるアモルファス金属を粉碎処理した微細金属粒子を、300℃以上600℃以下で焼成する焼成工程と、

焼成された前記微細金属粒子に水素ガスを供給し、水素を吸蔵させる水素吸蔵工程と、

水素を吸蔵された前記微細金属粒子を200℃以上450℃以下に加熱し、ナノ複合金属材料を得る反応工程と、

を有するナノ複合金属材料の製造方法。

補正された請求の範囲
[2021年1月5日 (05.01.2021) 国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) Zrからなる担体と、前記担体に担持され、CuおよびNiからなる二元素金属粒子と、からなり、

前記担体の酸化度が31%より大きく且つ100%以下であるナノ複合金属材料であって、

前記ナノ複合金属材料を熱反応装置の反応炉内に配置し、前記反応炉内を真空状態とした上で、前記反応炉内に水素ガス及び重水素ガスの少なくともいずれかを供給しつつ前記熱反応装置が備える加熱機構にて前記反応炉内を250℃以上350℃以下の温度範囲に加熱した場合に、ジルコニアビーズの不発熱ブランク試料を前記反応炉に装填した熱量校正試験データと比較することによって算出される前記ナノ複合金属材料の過剰熱が100 W/kg以上となる、

ナノ複合金属材料。

[請求項2] CuとNiとの原子数比が1:7以上1:15以下の範囲であり、且つ、NiとZrとの原子数比が1:2以上1:4以下の範囲である、

請求項1に記載のナノ複合金属材料。

[請求項3] (補正後) Zrからなる担体と、前記担体に担持され、PdおよびNiからなる二元素金属粒子と、からなり、

前記担体の酸化度が3%以上であり且つ100%以下であるナノ複合金属材料であって、

前記ナノ複合金属材料を熱反応装置の反応炉内に配置し、前記反応炉内を真空状態とした上で、前記反応炉内に水素ガス及び重水素ガスの少なくともいずれかを供給しつつ前記熱反応装置が備える加熱機構にて前記反応炉内を250℃以上350℃以下の温度範囲に加熱した場合に、ジルコニアビーズの不発熱ブランク試料を前記反応炉に装填した熱量校正試験データと比較することによって算出される前記ナノ複合金属材料の過剰熱が40 W/kg以上となる、

ナノ複合金属材料。

[請求項4] PdとNiとの原子数比が1:7以上1:15以下の範囲であり、且つ、NiとZrとの原子数比が1:2以上1:4以下の範囲である、

請求項3に記載のナノ複合金属材料。

[請求項5] (補正後) 体積平均粒径が0.01mm以上1mm以下の範囲を少なくとも含む、

請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載のナノ複合金属材料。

[請求項6] (補正後) 体積平均粒径が0.01mm以上1mm以下の範囲である、

請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載のナノ複合金属材料。

[請求項7] (削除)

[請求項8] (削除)

[請求項9] (補正後) Cu、Ni、およびZrからなるアモルファス金属を粉砕処理した微細金属粒子に水素ガス及び重水素ガスの少なくともいずれかを供給し、水素及び重水素の少なくともいずれかを吸蔵させる水素吸蔵工程と、

水素及び重水素の少なくともいずれかを吸蔵された前記微細金属粒子を200℃以上450℃以下に加熱し、ナノ複合金属材料を得る反応工程と、

を有するナノ複合金属材料の製造方法。

[請求項10] (補正後) Pd、Ni、およびZrからなるアモルファス金属を粉砕処理した微細金属粒子に水素ガス及び重水素ガスの少なくともいずれかを供給し、水素及び重水素の少なくともいずれかを吸蔵させる水素吸蔵工程と、

水素及び重水素の少なくともいずれかを吸蔵された前記微細金属粒子を200℃以上450℃以下に加熱し、ナノ複合金属材料を得る反応工程と、

を有するナノ複合金属材料の製造方法。

[請求項11] (削除)

[請求項12] (削除)

[請求項13] (追加) 前記微細金属粒子を、200℃以上450℃以下で加熱する加熱工程、

を有する請求項9または請求項10に記載のナノ複合金属材料の製造方法。

[請求項14] (追加) 前記加熱工程、前記水素吸蔵工程、及び前記反応工程をこの順に所定回数繰り返す、

請求項13に記載のナノ複合金属材料の製造方法。

[請求項15] (追加) 前記加熱工程、前記水素吸蔵工程、及び前記反応工程を前記所定回

数繰り返した後に、前記微細金属粒子を、300℃以上600℃以下で再焼成する再焼成工程、

を有する請求項14に記載のナノ複合金属材料の製造方法

[請求項16] (追加) 前記加熱工程、前記水素吸蔵工程、及び前記反応工程を前記所定回数繰り返した後に前記再焼成工程を実施する工程を1サイクルとして、前記サイクルを所定回数繰り返す、

請求項15に記載のナノ複合金属材料の製造方法。

条約第19条(1)に基づく説明書

請求項1は、出願当初の請求項1に、所定の条件下で100W/kg以上の過剰熱を発生させるナノ複合金属材料であることの限定を加える補正を行ったものです。引用例にはこのような構成を有する記載はありません。

請求項3は、出願当初の請求項3に、所定の条件下で40W/kg以上の過剰熱を発生させるナノ複合金属材料であることの限定を加える補正を行ったものです。引用例にはこのような構成を有する記載はありません。

請求項5及び請求項6を、請求項1及び請求項2にも従属させるよう補正を行いました。

請求項7を削除する補正を行いました。

請求項8を削除する補正を行いました。

請求項9は、出願当初の請求項9の製造方法において、水素および重水素のいずれを用いてもよいことの構成を加える補正を行ったものです。

請求項10は、出願当初の請求項10の製造方法において、水素および重水素のいずれを用いてもよいことの構成を加える補正を行ったものです。

請求項11を削除する補正を行いました。

請求項12を削除する補正を行いました。

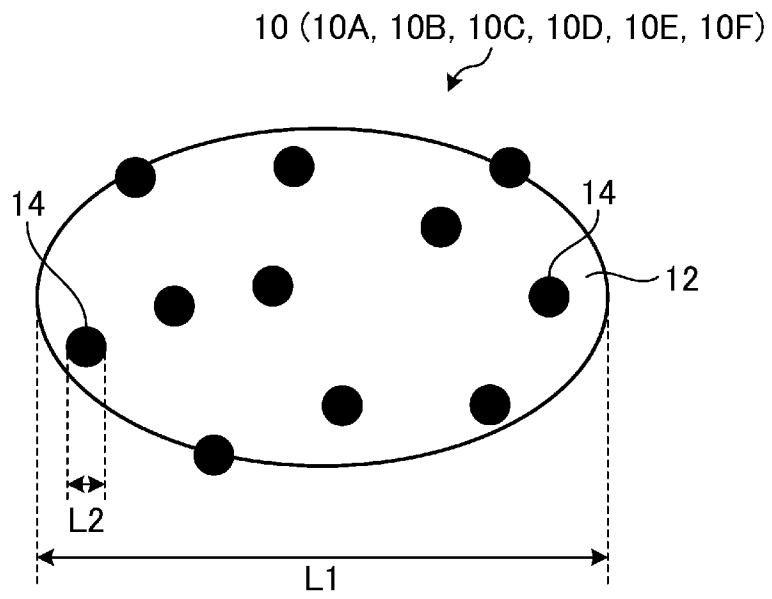
請求項13を追加する補正を行いました。請求項9または請求項10に記載のナノ複合金属材料の製造方法が、更に加熱工程を有することを限定しました。

請求項14を追加する補正を行いました。請求項13のナノ複合金属材料の製造方法において、加熱工程、水素吸蔵工程、及び反応工程をこの順に所定回数繰り返すことを限定しました。

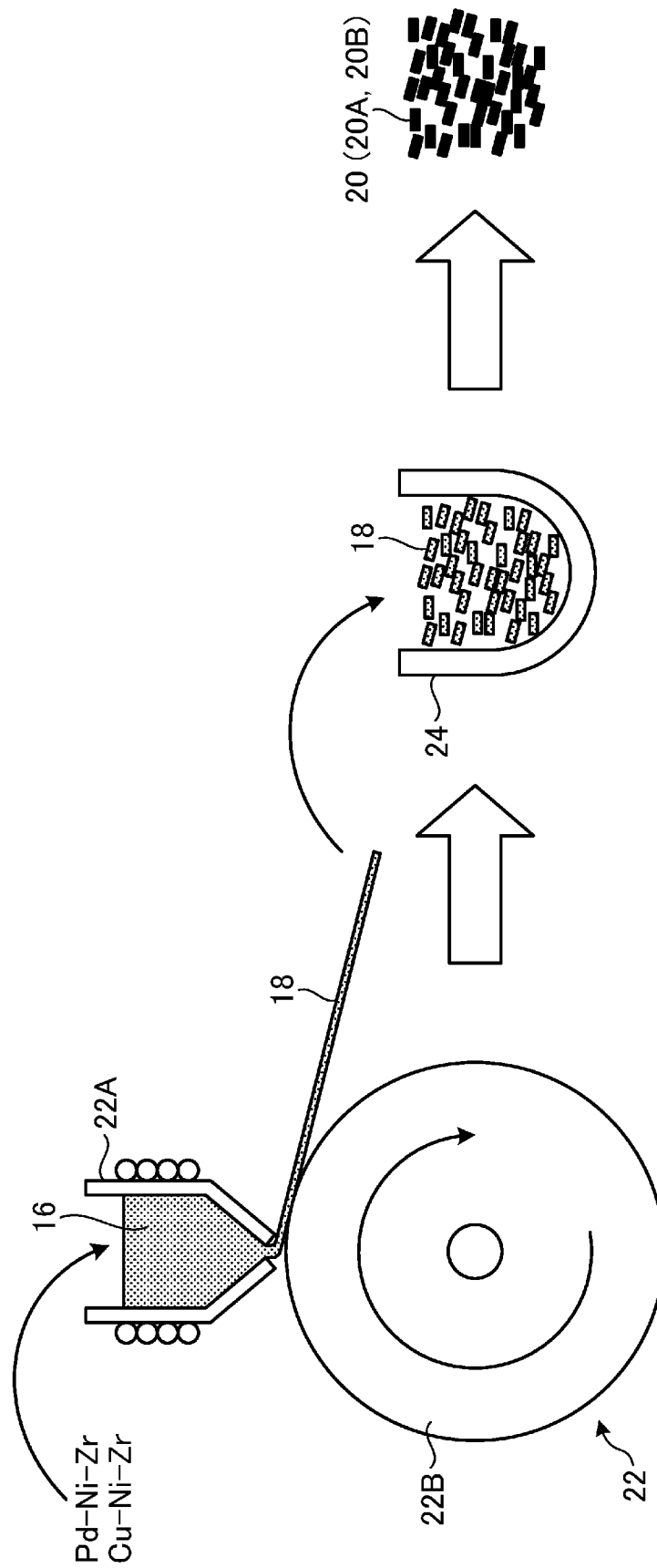
請求項15を追加する補正を行いました。請求項14のナノ複合金属材料の製造方法が、更に再焼成工程を有することを限定しました。

請求項16を追加する補正を行いました。請求項15のナノ複合金属材料の製造方法において、加熱工程、水素吸蔵工程、及び反応工程を所定回数繰り返した後に再焼成工程を実施する工程を1サイクルとして、このサイクルを所定回数繰り返すことを限定しました。

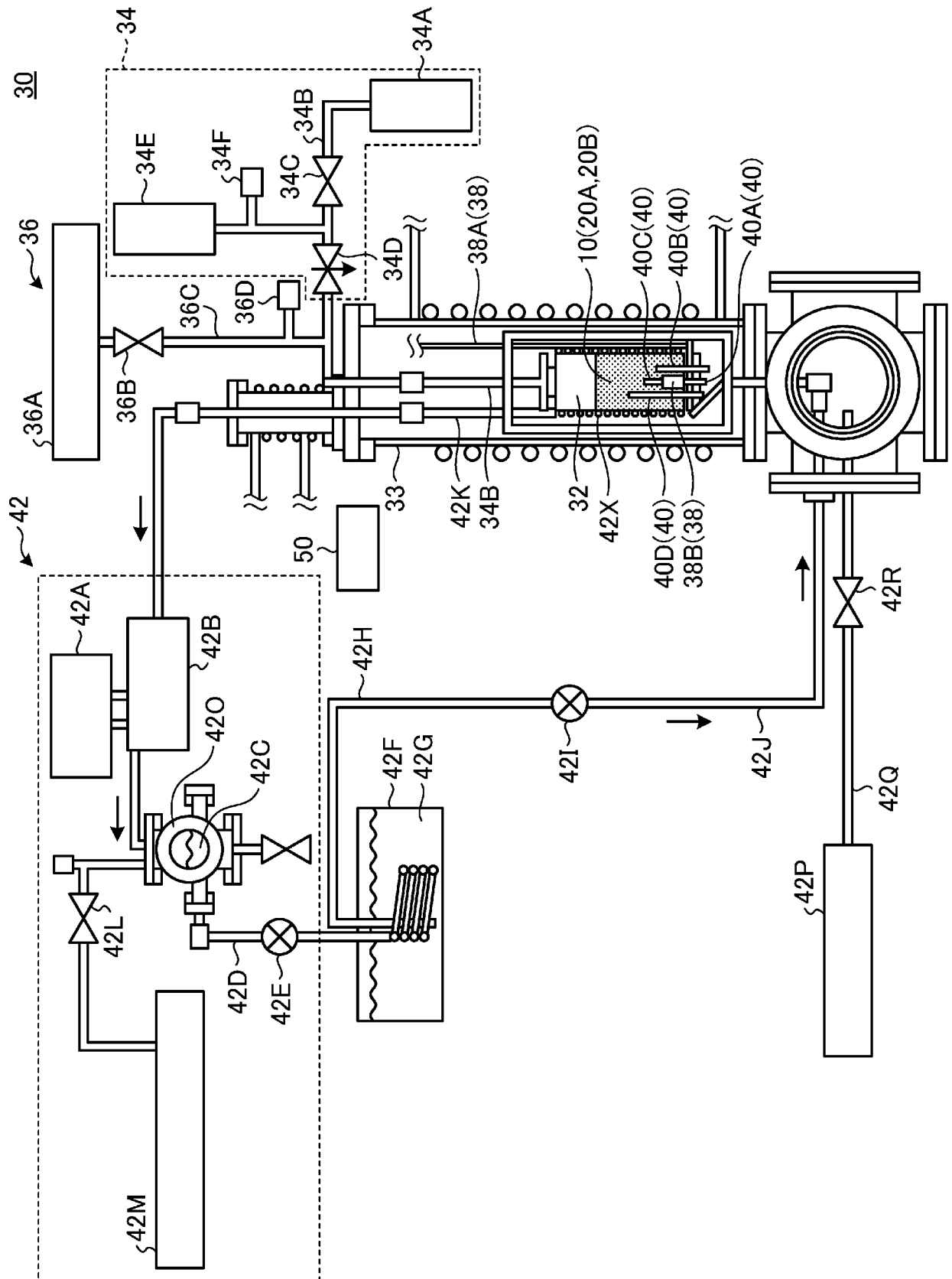
[図1]



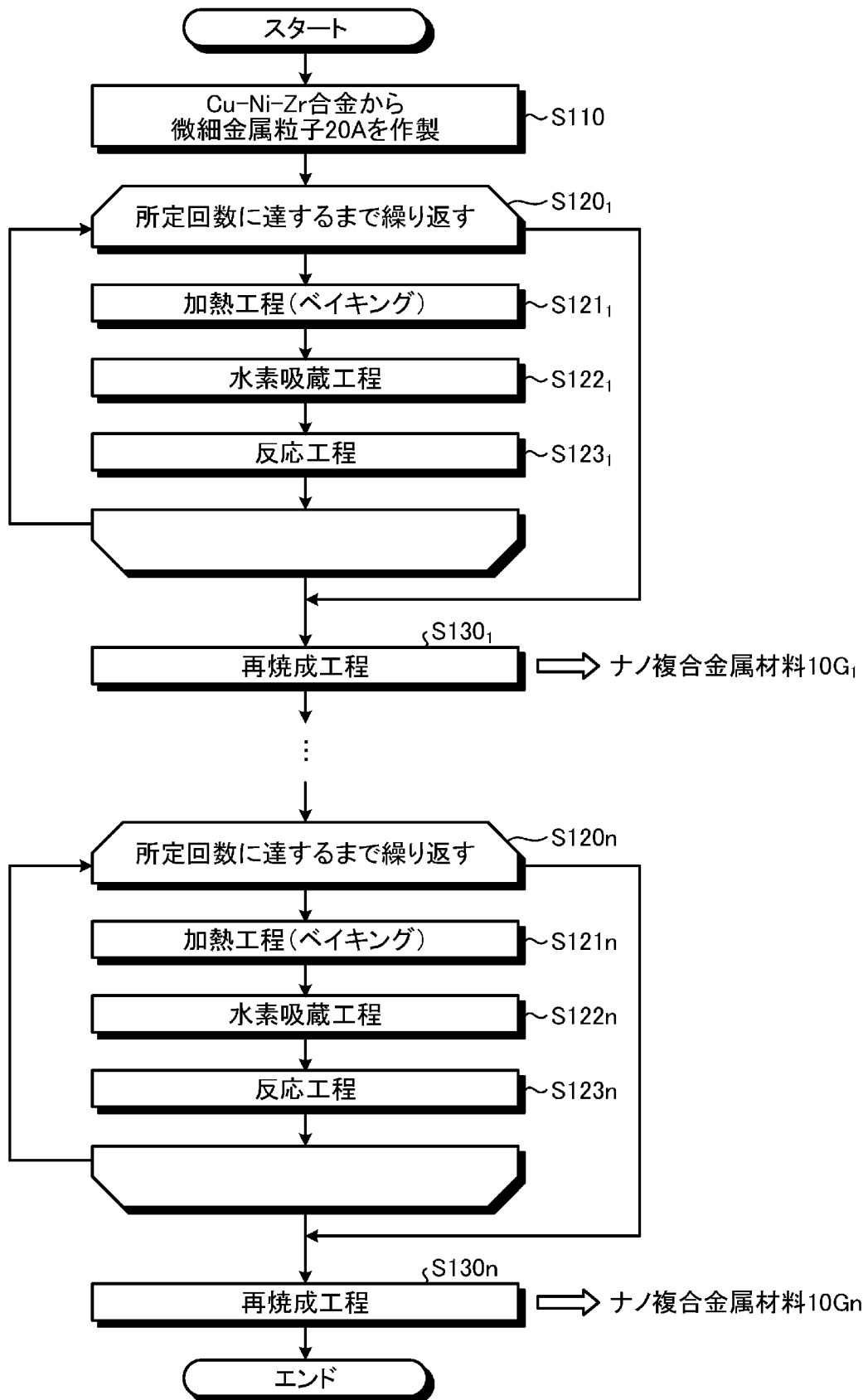
[図2]



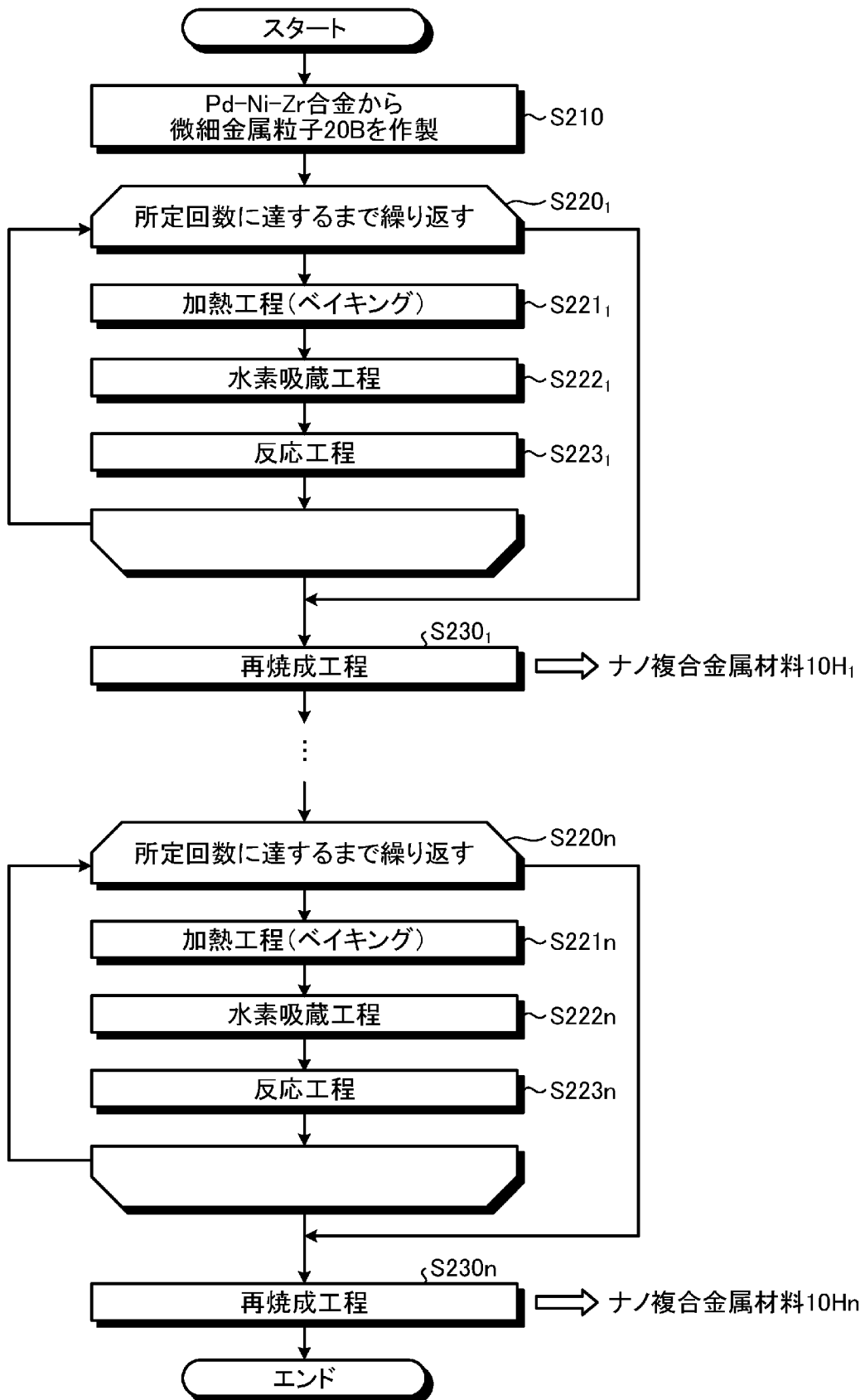
[図3]



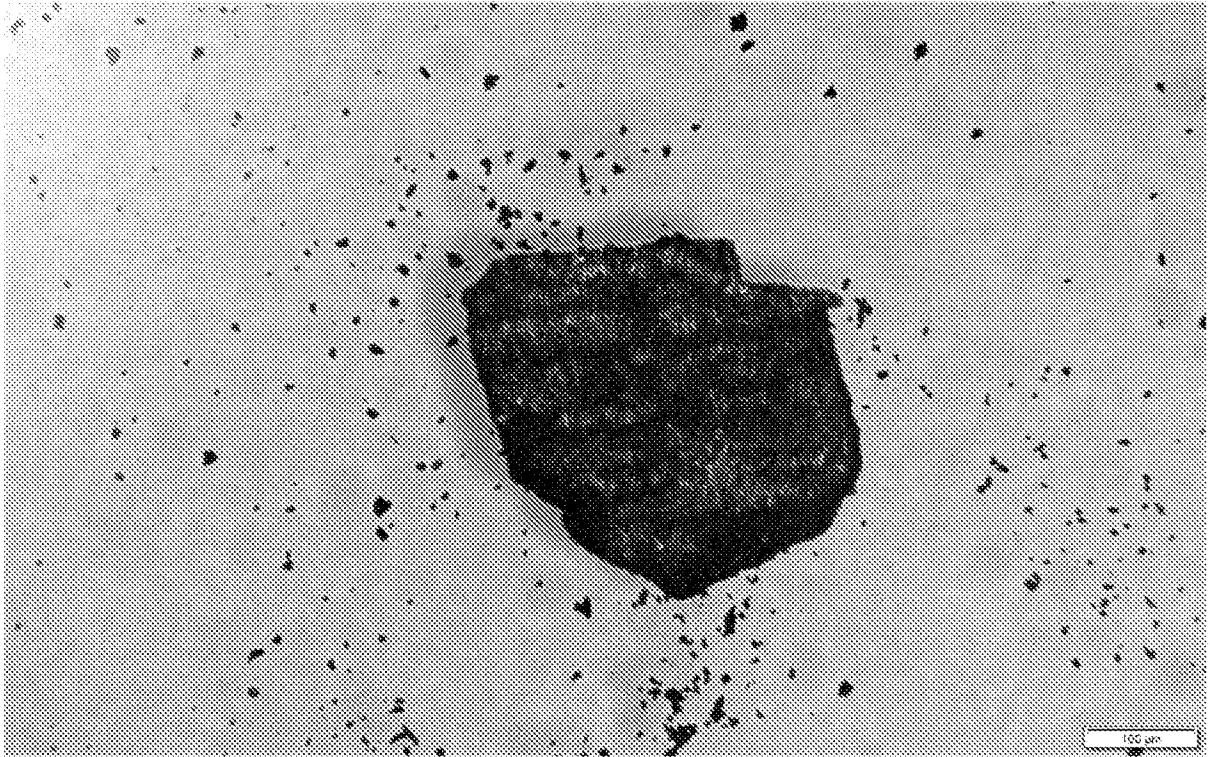
[図4]



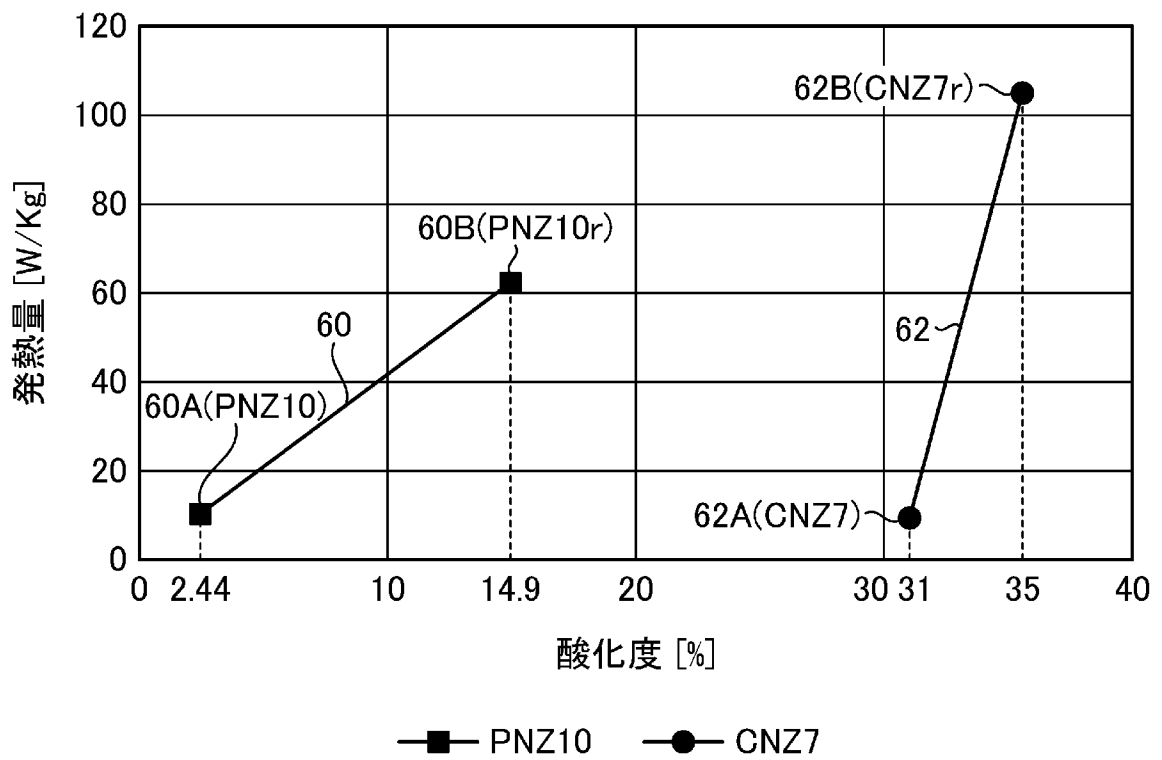
[図5]



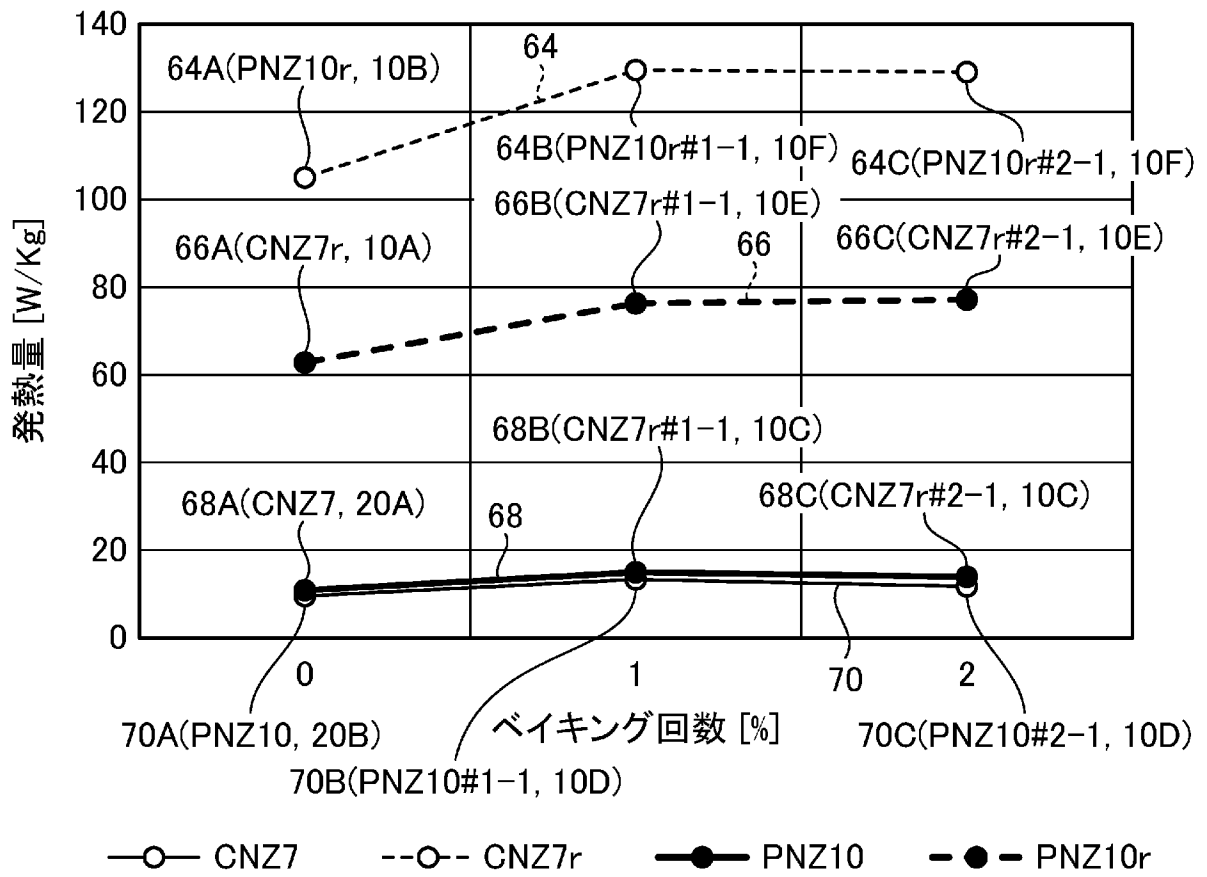
[図6]



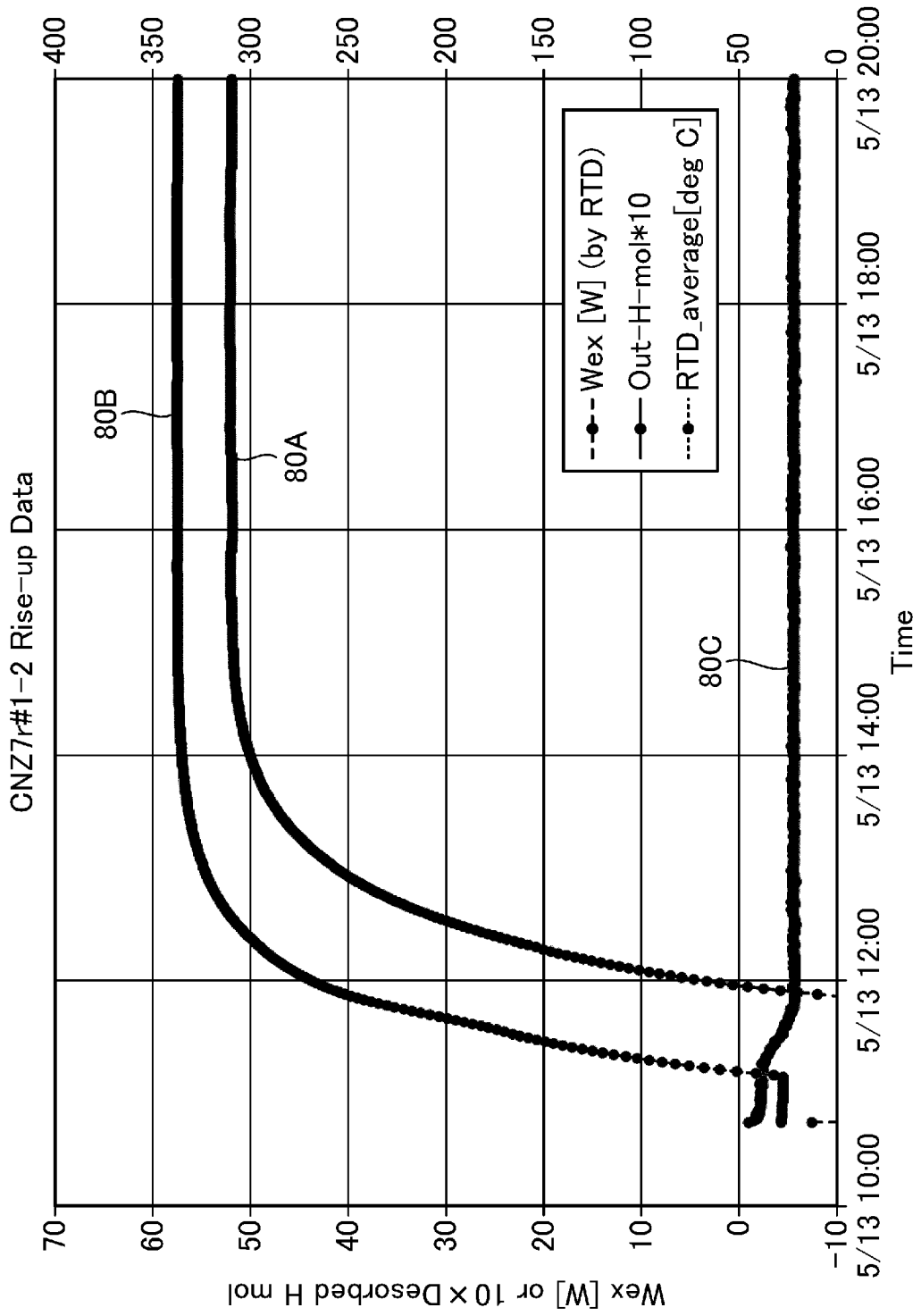
[図7]



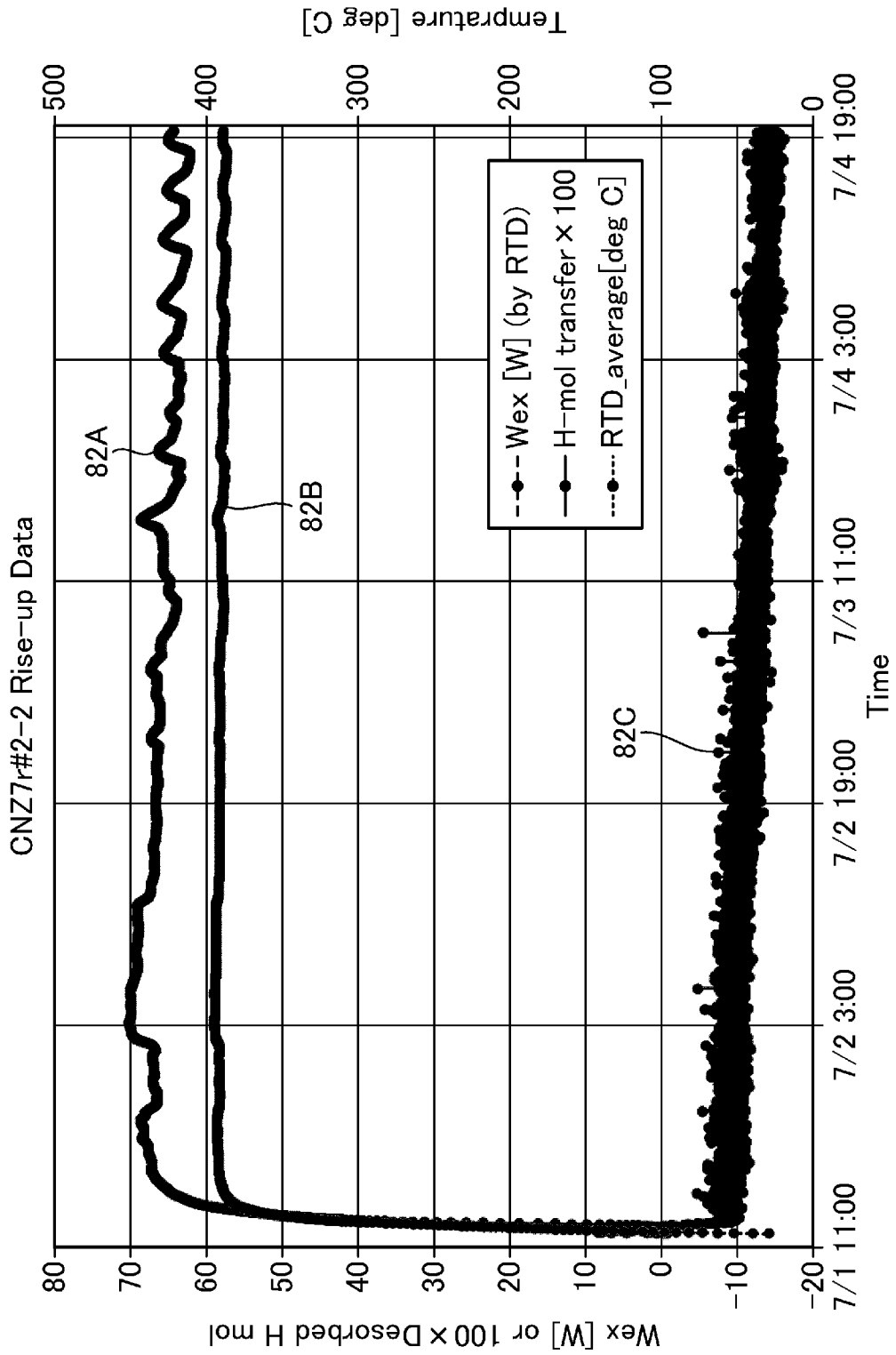
[図8]



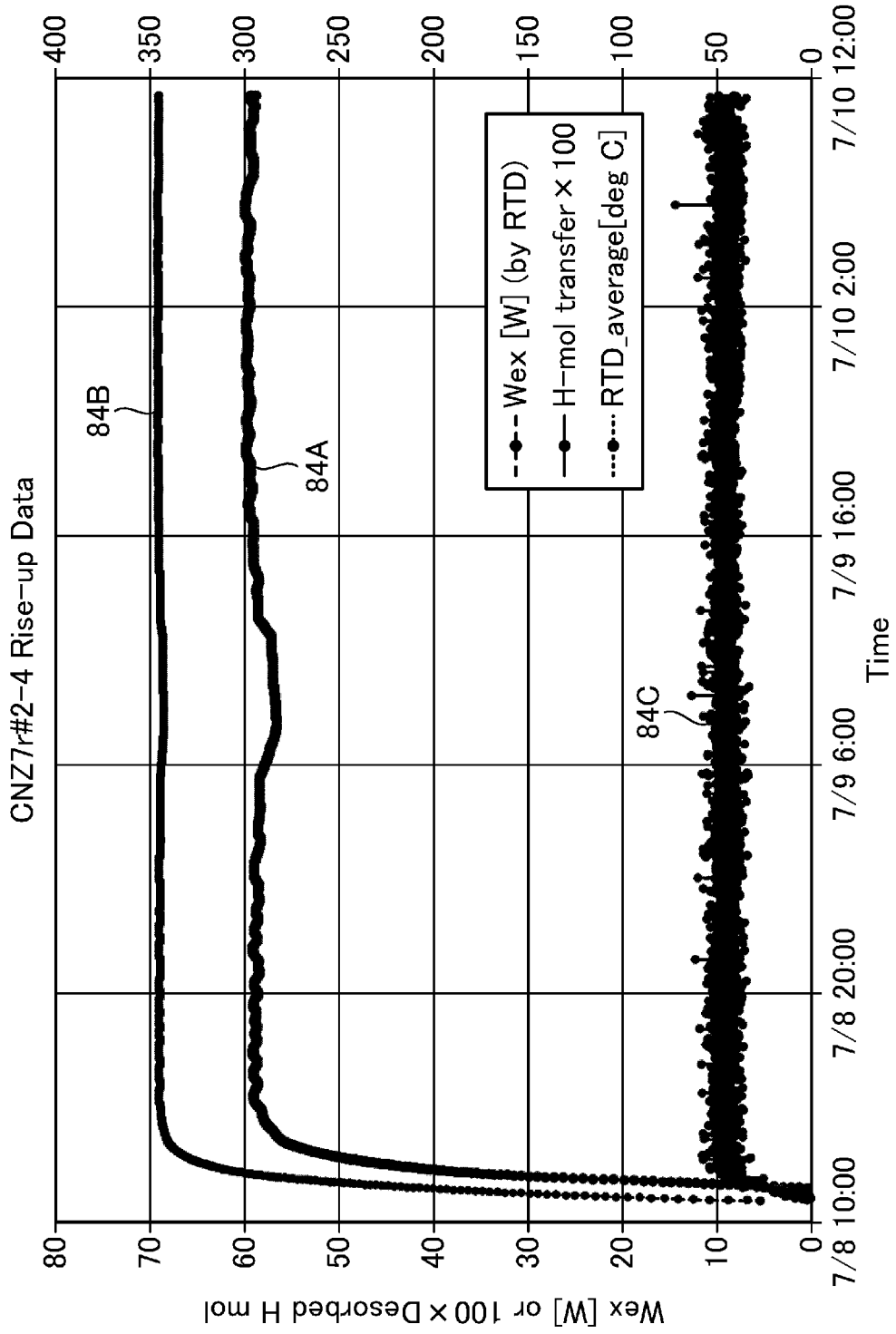
[9]



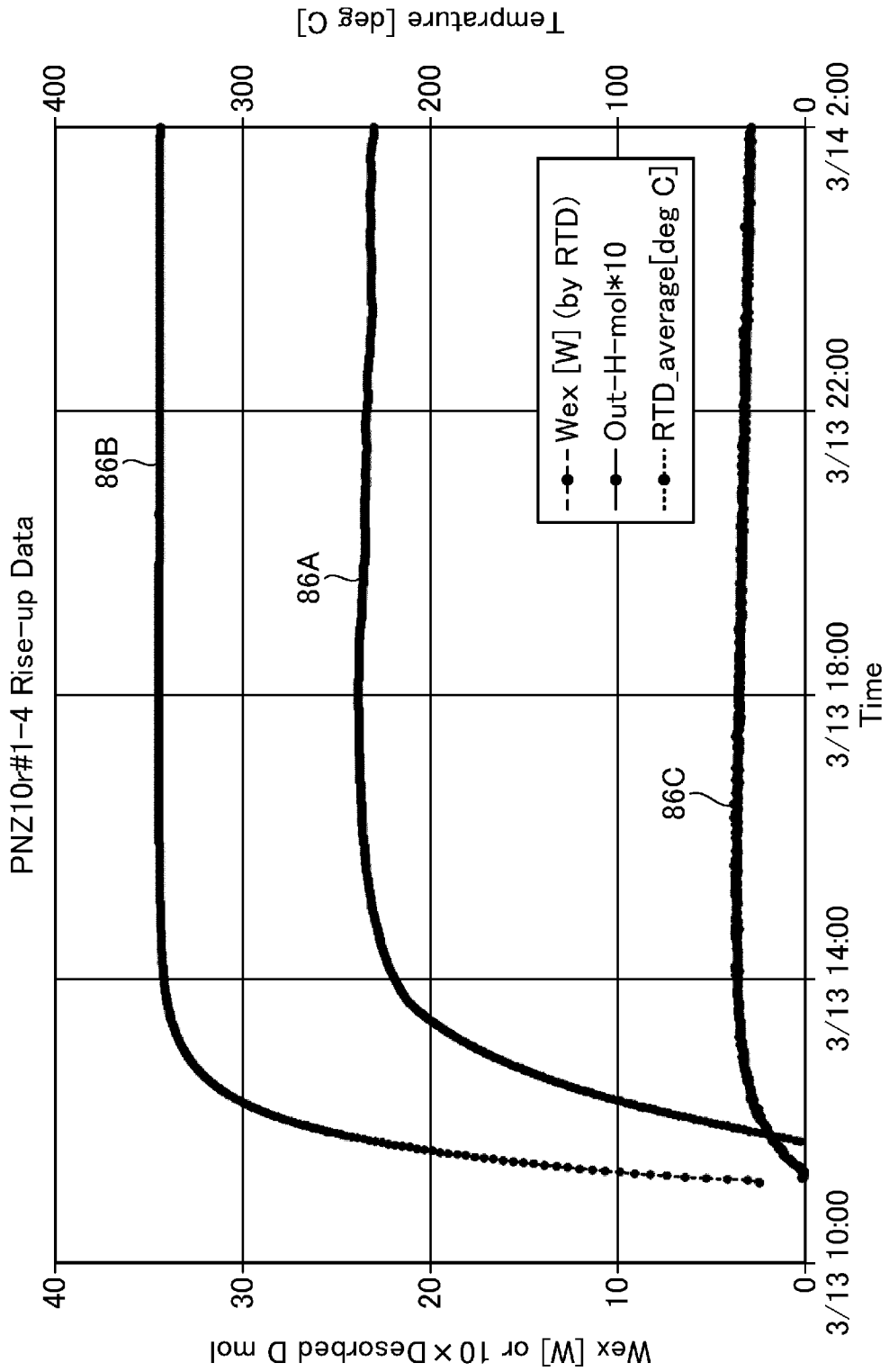
[10]



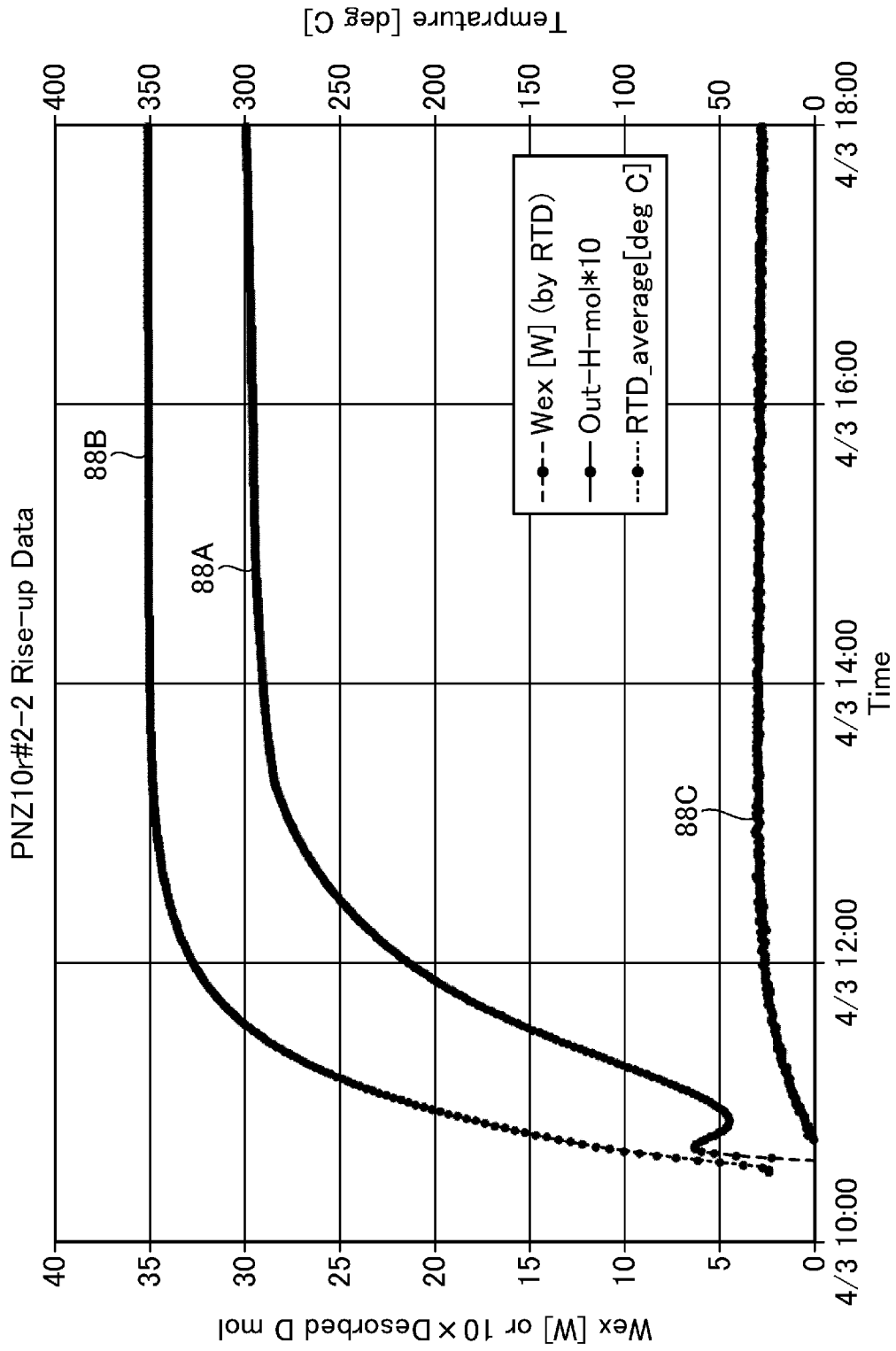
[11]



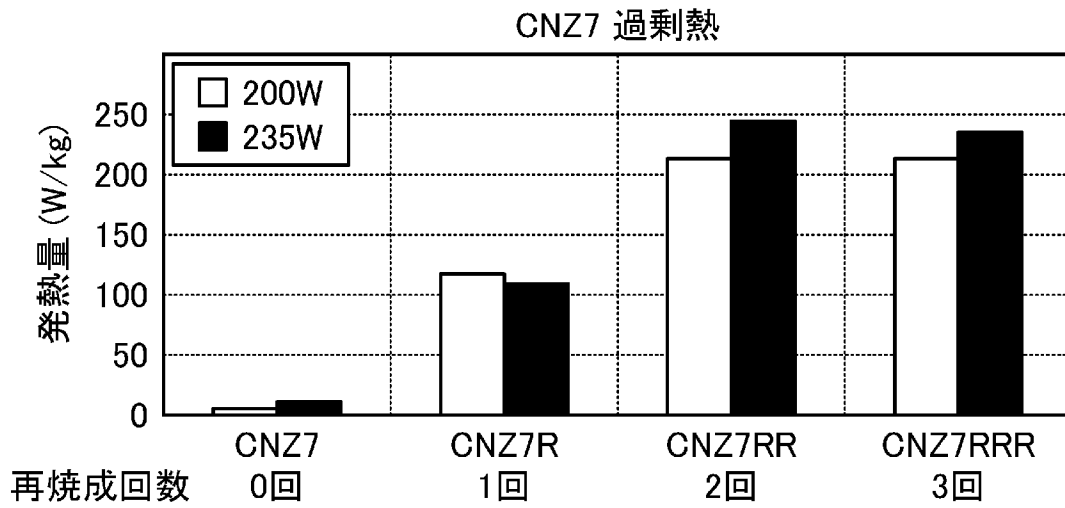
[圖12]



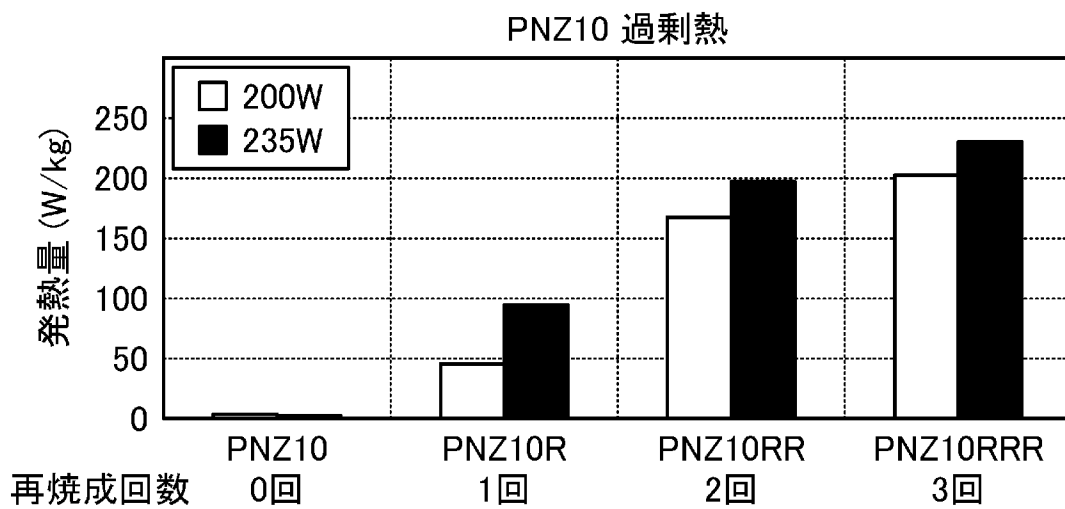
[13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/033824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 1/00(2006.01)i; B22F 1/02(2006.01)i; B22F 9/02(2006.01)i; B22F 9/04(2006.01)i; C22C 5/04(2006.01)i; C22C 18/00(2006.01)i; C01B 3/00(2006.01)i; C22C 19/03(2006.01)i

FI: B22F1/00 R; B22F1/00 C; B22F1/00 G; B22F9/04 C; C22C19/03 Z; C01B3/00 B; C22C5/04; B22F1/02 A; B22F9/02 B; C22C18/00

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)

B22F1/00; B22F1/02; B22F9/02; B22F9/04; C22C5/04; C22C18/00; C01B3/00; C22C19/03

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.
Y	JP 2004-253385 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 09 September 2004 (2004-09-09) claims	1-6
A	claims	7-12
Y	JP 2013-215701 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 24 October 2013 (2013-10-24) claims	1-6
A	claims	7-12
Y	JP 2018-521844 A (ARCHER DANIELS MIDLAND COMPANY) 09 August 2018 (2018-08-09) claims	1-6
A	claims	7-12
Y	JP 2006-517172 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 20 July 2006 (2006-07-20) claims, paragraphs [0001], [0022]	1-6
A	claims, paragraphs [0001], [0022]	7-12

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

"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
26 October 2020 (26.10.2020)

Date of mailing of the international search report
10 November 2020 (10.11.2020)

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/JP2020/033824

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-263796 A (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.) 12 November 2009 (2009-11-12) paragraph [0023] paragraph [0023]	7-8 9-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.
PCT/JP2020/033824

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2004-253385 A	09 Sep. 2004	US 2004/0161641 A1 claims KR 10-0506091 B1 CN 1523695 A (Family: none)	
JP 2013-215701 A	24 Oct. 2013	US 2018/0201559 A1 claims WO 2017/011615 A1 claims EP 3322526 A1 claims CN 108025292 A	
JP 2018-521844 A	09 Aug. 2018	BR 112018000756 A	
JP 2006-517172 A	20 Jul. 2006	US 2004/0179994 A1 claims, paragraphs [0001], [0026] US 2007/0036710 A1 claims, paragraphs [0001], [0025] US 2007/0037690 A1 claims, paragraphs [0001], [0025] WO 2004/065002 A1 EP 1587618 A1 CN 1829567 A RU 2005126440 A ZA 200505216 A AU 2004205517 A MX 5007499 A MY 139287 A	
JP 2009-263796 A	12 Nov. 2009	US 2006/0185771 A1 paragraphs [0052]-[0054] WO 2005/012591 A1 example 1 EP 1652960 A1 paragraphs [0040]-[0042] KR 10-2006-0037420 A CN 1829820 A KR 10-2007-0070264 A TW 200506077 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B22F 1/00(2006.01)i; B22F 1/02(2006.01)i; B22F 9/02(2006.01)i; B22F 9/04(2006.01)i; C22C 5/04(2006.01)i; C22C 18/00(2006.01)i; C01B 3/00(2006.01)i; C22C 19/03(2006.01)i FI: B22F1/00 R; B22F1/00 C; B22F1/00 G; B22F9/04 C; C22C19/03 Z; C01B3/00 B; C22C5/04; B22F1/02 A; B22F9/02 B; C22C18/00</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））</p> <p>B22F1/00; B22F1/02; B22F9/02; B22F9/04; C22C5/04; C22C18/00; C01B3/00; C22C19/03</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> <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>			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>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2004-253385 A（三星エスディアイ株式会社）09.09.2004（2004-09-09） 特許請求の範囲</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲</td> <td>7-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-215701 A（トヨタ自動車株式会社）24.10.2013（2013-10-24） 特許請求の範囲</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲</td> <td>7-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2018-521844 A（アーチャー・ダニエルズ・ミッドランド カンパニー） 09.08.2018（2018-08-09） 特許請求の範囲</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲</td> <td>7-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2006-517172 A（シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスハツペイ・ ペー・ヴェー）20.07.2006（2006-07-20） 特許請求の範囲、第0001段落、第0022段落</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲、第0001段落、第0022段落</td> <td>7-12</td> </tr> </tbody> </table>			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	Y	JP 2004-253385 A（三星エスディアイ株式会社）09.09.2004（2004-09-09） 特許請求の範囲	1-6	A	特許請求の範囲	7-12	Y	JP 2013-215701 A（トヨタ自動車株式会社）24.10.2013（2013-10-24） 特許請求の範囲	1-6	A	特許請求の範囲	7-12	Y	JP 2018-521844 A（アーチャー・ダニエルズ・ミッドランド カンパニー） 09.08.2018（2018-08-09） 特許請求の範囲	1-6	A	特許請求の範囲	7-12	Y	JP 2006-517172 A（シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスハツペイ・ ペー・ヴェー）20.07.2006（2006-07-20） 特許請求の範囲、第0001段落、第0022段落	1-6	A	特許請求の範囲、第0001段落、第0022段落	7-12
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																											
Y	JP 2004-253385 A（三星エスディアイ株式会社）09.09.2004（2004-09-09） 特許請求の範囲	1-6																											
A	特許請求の範囲	7-12																											
Y	JP 2013-215701 A（トヨタ自動車株式会社）24.10.2013（2013-10-24） 特許請求の範囲	1-6																											
A	特許請求の範囲	7-12																											
Y	JP 2018-521844 A（アーチャー・ダニエルズ・ミッドランド カンパニー） 09.08.2018（2018-08-09） 特許請求の範囲	1-6																											
A	特許請求の範囲	7-12																											
Y	JP 2006-517172 A（シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスハツペイ・ ペー・ヴェー）20.07.2006（2006-07-20） 特許請求の範囲、第0001段落、第0022段落	1-6																											
A	特許請求の範囲、第0001段落、第0022段落	7-12																											
<p><input checked="" 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、一般的な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>“&” 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>26.10.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>10.11.2020</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>米田 健志 4E 8924</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3425</p>																												

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
X	JP 2009-263796 A (日鉱金属株式会社) 12.11.2009 (2009 - 11 - 12)	7-8
A	第0023段落 第0023段落	9-12

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/JP2020/033824

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2004-253385 A	09.09.2004	US 2004/0161641 A1 Claims KR 10-0506091 B1 CN 1523695 A	
JP 2013-215701 A	24.10.2013	(ファミリーなし)	
JP 2018-521844 A	09.08.2018	US 2018/0201559 A1 Claims WO 2017/011615 A1 Claims EP 3322526 A1 Claims CN 108025292 A BR 112018000756 A	
JP 2006-517172 A	20.07.2006	US 2004/0179994 A1 Claims, paragraph0001, paragraph0026 US 2007/0036710 A1 Claims, paragraph0001, paragraph0025 US 2007/0037690 A1 Claims, paragraph0001, paragraph0025 WO 2004/065002 A1 EP 1587618 A1 CN 1829567 A RU 2005126440 A ZA 200505216 A AU 2004205517 A MX 5007499 A MY 139287 A	
JP 2009-263796 A	12.11.2009	US 2006/0185771 A1 paragraph0052-0054 WO 2005/012591 A1 実施例 1 EP 1652960 A1 paragraph0040-0042 KR 10-2006-0037420 A CN 1829820 A KR 10-2007-0070264 A TW 200506077 A	