(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 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/155594 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 55/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059178

(22) 国際出願日: 2013 年 3 月 28 日(28.03.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 富士電機株式会社(FUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田１番１号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 鈴木　卓弥(SUZUKI Takuya); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田１番１号　富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 村田　尚義(MURATA Naoyoshi); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田１番１号　富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 森田　雄一(MORITA YUICHI); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町３－１９－７　ダイナミック・アート九段下ビル６階 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, KM, 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, 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.

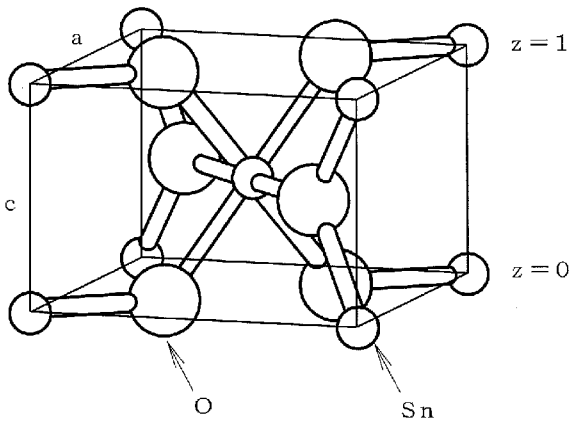
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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**: TIN/PLATINUM COMPLEX OXIDE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称 : 錫・白金複酸化物及びその製造方法



(57) **Abstract**: Reactive sputtering, etc., is performed to combine SnO_2 and Pt simultaneously by sputtering under predetermined film-forming conditions to form a Pt-doped SnO_2 film, and a rutile-structure tin/platinum complex oxide represented by the general formula $Sn_XPt_{(1-X)}O_{(2-\delta)}$ is produced ($0.7<X<0.9$; $0\leq\delta<2$). The present invention makes it possible to obtain a novel tin/platinum complex oxide having stable catalytic performance due to Pt microparticles (Pt atoms) being densely dispersed in large quantities in $SnO_{(2-\delta)}$ so that the Pt oxidation state is fixed. Said oxide can be used in a variety of catalysts, sensor materials, catalytic electrodes, etc.

(57) 要約: 反応性スパッタリング方法等を用い、所定の成膜条件のもとでＳｎＯ２とＰｔとを同時にスパッタリングして合成することにより、ＰｔをドープしたＳｎＯ２膜を成膜し、一般式：$Sn_XPt_{(1-X)}O_{(2-\delta)}$（０．７＜Ｘ＜０．９，０≦δ＜２）によって示されるルチル構造の錫・白金複酸化物を製造する。この発明によれば、Ｐｔ微粒子（Ｐｔ原子）を$SnO_{(2-\delta)}$中に高分散で多量に存在させ、Ｐｔの酸化状態を一定にして安定した触媒性能を有する新規な錫・白金複酸化物を得ることができ、各種触媒やセンサ材料、触媒電極等に利用することができる。

WO 2014/155594 A1

明　細　書

発明の名称 ： 錫・白金複酸化物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、錫・白金複酸化物及びその製造方法に関し、詳しくは、微細なＰｔ微粒子（Ｐｔ原子）をSnO_2中に高分散で多量に存在させることが可能な、ルチル（正方晶系）構造を有する錫・白金複酸化物及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、Ｐｔ微粒子をSnO_2担体に担持させたＰｔ／SnO_2触媒は、高活性なＣＯ酸化用触媒や燃料電池の電極用触媒として知られている。

非特許文献１の「Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ １３０」，３１４ページ（１９９１年）にあるように、CO_2ガスをｃｌｏｓｅｄ－ｃｙｃｌｅにしたCO_2レーザーにおいては、レーザー駆動時に微量生成される分解生成物のＣＯと酸素とを接触酸化してCO_2に戻すための高活性なＣＯ酸化用触媒として、Ｐｔ／SnO_2触媒が紹介されている。高活性な理由は、Ｐｔ触媒微粒子とSnO_2担体のシナジー効果によるものである、と同ページに記載されている。

その他にも数多くの同様の報告がなされているが、報告されているものは、Ｐｔ触媒微粒子とSnO_2粒子との混合物であり、Ｘ線回折によって調べてみると、ＰｔとSnO_2とがそれぞれ独立した相として識別できるものである。

[0003] また、SnO_2は可燃性ガスなどのセンサ材料として利用されており、その分野においても、センサの感度の向上、ガス種に対する選択性の向上のために、Ｐｔ触媒を担持させたSnO_2が用いられている。例えば、非特許文献２の「触媒」，ｖｏｌ．３５，Ｎｏ．３，２０６ページ（１９９３年）に記載されているものも、Ｐｔ触媒微粒子とSnO_2粒子との混合物（Ｐｔ／SnO_2）である。その他、同様の報告が数多くなされている。

[0004] なお、SnO_2の作製方法は、非特許文献３の「日本化学学会誌」，Ｎｏ．１０，１５９７ページ（１９８０年）に詳しく記載されているが、一般的には、塩化錫を出発原料としてβ－スズ酸を乾燥／焼成し、SnO_2粉末を作製する例が多い。その後、塩化白金酸などの塩を含浸／焼成することで、Ｐｔ微粒子（触媒）をSnO_2の表面に析出（担持）させてＰｔ／SnO_2を得ることができる。

[0005] 近年、センサの特性向上を目的として、ナノサイズのSnO_2粒子を作製することが試みられている。作製方法としては、スパッタリング、ＰＬＤ（パルスレーザーアブレーション）などの気相法により作製する方法、Ｓｎのアルコキシド化合物を原料として用いた液相法（ゾルゲル法）、あるいは、熱分解法によりナノサイズのSnO_2粒子を作製する方法が知られている。

[0006] Ｐｔを担持させた例は少ないものの、例えば、非特許文献４の「Ｍａｔｅｒｉａｌ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ」，Ｂ５７，７６ページ（１９９８年）に記載されているように、ｄｉｂｕｔｙｌｔｉｎ ｄｉａｃｅｔａｔｅとＰｔ－ａｃｅｔｙｌａｃｅｔｏｎａｔｅのａｃｅｔｙｌａｃｅｔｏｎｅ混合溶液を熱分解して得られるＰｔ微粒子とSnO_2粒子との混合物（Ｐｔ／SnO_2：Ｐｔ濃度０～１２［ｍｏｌ％］）が報告されている。

[0007] 一方、非特許文献５の「Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ」，Ｖｏｌ．１３，Ｎｏ．１１，４３５５ページ（２００１年）には、特異な例として、ｔｅｔｒａ（ｔｅｒｔ－ｂｕｔｏｘｙ）ｔｉｎとｂｉｓ－ａｃｅｔｙｌａｃｅｔｏｎａｔｅＰｔの熱分解生成物（２．５［ｍｏｌ％］Ｐｔ）のＸ線回折などの解析から、一部のＰｔがＳｎ位置に置換したＰｔドープSnO_2構造の可能性について言及されている。

[0008] 上述したごとく、Ｐｔ微粒子とSnO_2粒子との混合物（Ｐｔ／SnO_2）は、ＰｔとSnO_2とのシナジー効果の結果として高活性な触媒作用を示し、それを利用したＣＯ酸化用触媒、センサ用材料の利用が広く進んでいる。

ＰｔとSnO_2とのシナジー効果は、SnO_2中に微細なＰｔ微粒子を高分散で多量に存在させることにより、更に向上が期待される。

[0009] 上記の点に鑑み、本発明者等は、微細なＰｔ微粒子（Ｐｔ原子）をSnO_2中に高分散で多量に存在させることができる新規な錫・白金複酸化物について研究を続けた結果、特許文献１に示すルチル構造の錫・白金複酸化物を見出した。

すなわち、特許文献１に係る発明によれば、ルチル構造であるSnO_2のＳｎサイトに多量のＰｔを置換固溶した錫・白金複酸化物として、一般式：$Sn_XPt_{(1-X)}O_2$（０．５６５≦Ｘ≦０．９７）で示される錫・白金複酸化物を提供することが可能である。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開２０１１－６３５０７号公報（［請求項１］、段落［００３４］等）

非特許文献

[0011] 非特許文献1：「Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ １３０」，３１４ページ（１９９１年）

非特許文献2：「触媒」，ｖｏｌ．３５，Ｎｏ．３，２０６ページ（１９９３年）

非特許文献3：「日本化学学会誌」，Ｎｏ．１０，１５９７ページ（１９８０年）

非特許文献4：「Ｍａｔｅｒｉａｌ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ」，Ｂ５７，７６ページ（１９９８年）

非特許文献5：「Ｃｈｅｍ． Ｍａｔｅｒ」，Ｖｏｌ．１３，Ｎｏ．１１，４３５５ページ（２００１年）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 特許文献１に記載された錫・白金複酸化物では、$Sn_XPt_{(1-X)}O_2$におけるＰｔの組成Ｘの範囲を０．５６５≦Ｘ≦０．９７とすることにより、Ｐ

ｔ微粒子（Ｐｔ原子）をSnO_2中に高分散で多量に存在させることを可能にしている。

しかしながら、上記の錫・白金複酸化物では、Ｐｔの組成、言い換えればＸの値によって触媒性能が大きく変化することが判明したため、触媒として一層安定した特性を有する錫・白金複酸化物の提供が求められていた。

[0013] そこで、本発明の目的は、Ｐｔの組成を最適な範囲に設定してＰｔの固溶量を制御することにより、Ｐｔの酸化状態を一定にして触媒性能を安定化させるようにした錫・白金複酸化物及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 上記課題を解決するため、本発明に係る錫・白金複酸化物は、一般式：$Sn_XPt_{(1-X)}O_{(2-\delta)}$（０．７＜Ｘ＜０．９，０≦δ＜２）により示され、ルチル構造を有することを特徴とする。

また、本発明に係る錫・白金複酸化物の製造方法は、請求項１に記載した錫・白金複酸化物の製造方法において、酸素を含有する不活性スパッタガス中でSnO_2とＰｔとを同時スパッタリングにより成膜して合成することを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、Ｐｔ微粒子（Ｐｔ原子）を$Sn_XO_{(2-\delta)}$（０．７＜Ｘ＜０．９，０≦δ＜２）中に高分散で多量に存在させることが可能であり、安定した触媒性能を有する新規な錫・白金複酸化物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]錫・白金複酸化物を構成するルチル構造のユニットセルを示した図である。

[図2]本発明の実施形態における、サンプルのＰｔの組成Ｘとメタンガス転化率との関係を示す図である。

[図3]本発明の実施形態における、サンプルのＸＡＮＥＳの結果を示す特性図である。

[図4]本発明の実施形態における、サンプルのＰｔの組成ＸとＷｈｉｔｅ　Ｌ

ｉｎｅ　Ｐｅａｋ　Ｈｅｉｇｈｔとの関係を示す図である。

[図5]本発明の実施形態における、サンプルのＸＡＮＥＳスペクトル（温度依存性）を示す特性図である。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、図に沿って本発明の実施形態を説明する。

図１は、実施形態に係る錫・白金複酸化物を構成するルチル構造のユニットセルを示した図である。図１に示すように、Ｓｎ（小球）はＯ（大球）で６配位され、Ｏの作る８面体の中心に位置する。また、Ｏ（大球）はＳｎ（小球）に３配位されている。Ｏの作る８面体は、稜共有と頂点共有により結晶全体に広がっている。SnO_2において、Ｓｎは＋４価であり、Ｏは－２価である。Ｓｎ＋４価のイオン半径（Ｓｈａｎｎｏｎ半径）は０．６９［Å］、Ｏ－２価のイオン半径（Ｓｈａｎｎｏｎ半径）は１．２６［Å］である。

[0018] SnO_2のＳｎサイトに多量なＰｔを固溶させる場合に問題となるのは、SnO_2結晶中でＰｔが＋４価で安定して存在するか否かという点と、ルチル結晶としてＳｎ＋４価のイオン半径とＰｔ＋４価のイオン半径との差異を許容できるか否かという点にある。Ｐｔ＋４価のイオン半径（Ｓｈａｎｎｏｎ半径）は０．６３［Å］であり、Ｓｎ＋４価のイオン半径とは大きな差異がないとも言える。

[0019] また、ルチル構造におけるカチオンのイオン半径に対する許容度が比較的大きいことを考え合わせると、本発明者等は多量なＰｔを固溶したSnO_2（$Sn_XPt_{(1-X)}O_{(2-\delta)}$）を合成することは不可能ではないと考えた。更に、本発明者等は、$Sn_XPt_{(1-X)}O_{(2-\delta)}$が合成された例がないのは、通常の合成法は熱平衡での合成が多いためにＰｔと$SnO_{(2-\delta)}$とが分離し、Ｐｔ微粒子と$SnO_{(2-\delta)}$粒子との混合物（Ｐｔ／$SnO_{(2-\delta)}$）になってしまうためであると考えた。

[0020] そこで、本発明者等は、非平衡度の高い合成法による$Sn_XPt_{(1-X)}O_{(2-\delta)}$の合成を試みた。

具体的には、ＲＦマグネトロンスパッタリング装置等を用いた反応性スパ

ッタリング方法を用いることとし、その場合の成膜条件は、不活性スパッタガスのＡｒ＋O_2（４０［ｃｃ／ｍｉｎ］）雰囲気において、スパッタガス圧力２［Ｐａ］、基板温度１５０［℃］、ＲＦパワー５０［Ｗ］として、ＳｎO_2とＰｔとを同時にスパッタリングすることにより、膜厚５００［ｎｍ］の、ＰｔをドープしたＳｎO_2膜を成膜した。基板としては、表面に熱酸化膜が形成されたφ４インチ（１０．１６［ｃｍ］）Ｓｉを用いた。

ターゲットには、４Ｎ純度のＳｎO_2の上のエロージョン形成部に長さ２０［ｍｍ］のＰｔワイヤを所定本数、均等に配置したものを用いて成膜した。

[0021] 参考までに、純粋なＳｎO_2膜をスパッタリング法により形成した例は、センサ特性、量産性の点で優れた成膜方法として特公平６－４３９７８号公報に記載されている。

ここで、スパッタリング法以外でも、プラズマＣＶＤ、ＣＶＤ、ＰＬＤなどの非平衡度の高い合成法により、一般式：$Sn_XPt_{(1-X)}O_{(2-\delta)}$（０．７＜Ｘ＜０．９，０≦δ＜２）で表されるルチル構造の錫・白金複酸化物を合成することができる。

なお、上記一般式において、δは、作製条件により変化する酸素欠損量を示しており、触媒性能に大きく影響するものではない。

[0022] 表１に、Ｐｔワイヤの径や本数を調整し、添加量を変えて作成した各サンプルの組成（実施例１～３及び比較例１～４におけるＸ，δの値）とこれらに対応するメタンガス転化率を示す。

なお、図２は、各サンプルの組成（実施例１～３及び比較例１～４におけるＸの値）とメタンガス転化率との関係を示している。

[表1]

	X	δ	メタンガス転化率［%］
比較例１	0.64	0.27	12.8
比較例２	0.70	0.34	13.2
実施例１	0.75	0.36	49.8
実施例２	0.81	0.35	50.7
実施例３	0.86	0.32	49.0
比較例３	0.90	0.28	20.5
比較例４	0.96	0.23	12.4

[0023] サンプルの組成は、ＲＢＳ（Ｒｕｔｈｅｒｆｏｒｄ Ｂａｃｋｓｃａｔｔｅｒｉｎｇ Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）による定量分析を行った標準サンプルに対し、ＥＳＣＡ（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ ｆｏｒ Ｃｋｅｍｉｃａｌ Ａｎａｌｙｓｉｓ）の定量補正係数を求めたうえでＥＳＣＡにより分析した。

メタンガス転化率は、CH_4が５０００［ｐｐｍ］（残りはａｉｒ）の標準ガスを、空間速度：ＳＶ＝４２００［ｌ／ｈ］の条件で温度が４５０［℃］に保たれた触媒に流通させて測定した。なお、メタンガス転化率が１００［%］の場合には、メタンガスが完全に燃焼したことを示す。

[0024] 表１及び図２から、Ｐｔの組成Ｘが０．７＜Ｘ＜０．９の範囲では、メタンガス転化率が５０［%］程度でほぼ一定であることが分かる。これに対し、Ｘ≦０．７またはＸ≧０．９の範囲では、メタンガス転化率が急激に低下している。前述したように、酸素欠損量を示すδは、メタンガス転化率、言い換えれば触媒性能に大きく影響することはない。

[0025] 一方、Ｐｔの酸化状態を調べるために、ＸＡＦＳ（Ｘ－ｒａｙ Ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ Ｆｉｎｅ Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ）による分析を行い、ＸＡＮＥＳ（Ｘ－ｒａｙ Ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ Ｎｅａｒ Ｅｄｇｅ Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ）の情報を詳細に比較した。

図３は、表１とは異なる複数のサンプルについて、Ｐｔワイヤの径や本数

を調整し、添加量を変えて作成した各サンプルの組成（Ｘ＝０．６５，Ｘ＝０．７１，Ｘ＝０．７３，Ｘ＝０．７７，Ｘ＝０．８２，Ｘ＝０．８７）について、ＸＡＮＥＳの結果を示す図であり、スペクトルは、吸光度が大きく増加する吸収端より十分高く、吸光度が安定するエネルギー領域で規格化した。Ｘの値により、吸収端近傍のピークの高さ（Ｗｈｉｔｅ　Ｌｉｎｅ　Ｐｅａｋ　Ｈｅｉｇｈｔ）が変化しているが、Ｘ＝０．６５のみピーク値が低く、それ以外のＸ＝０．７１，Ｘ＝０．７３，Ｘ＝０．７７，Ｘ＝０．８２，Ｘ＝０．８７はピーク値が高く、しかも差異が少ないことが判る。

ここで、Ｗｈｉｔｅ　Ｌｉｎｅ　Ｐｅａｋ　Ｈｅｉｇｈｔは、Ｐｔの酸化状態に対応し、触媒性能と密接に関連するものである。図２において、Ｘ≦０．７でメタンガス転化率が急激に低下している理由は、Ｐｔの酸化状態が急激に低下しているためである。

[0026] 図４及び表２は、図３に示したＰｔの組成Ｘ（実施例４～８及び比較例５におけるＸ，δの値）とＷｈｉｔｅ　Ｌｉｎｅ　Ｐｅａｋ　Ｈｅｉｇｈｔとの関係を示す図である。

図４及び表２によれば、Ｘ≦０．７においてＷｈｉｔｅ　Ｌｉｎｅ　Ｐｅａｋ　Ｈｅｉｇｈｔ、すなわちＰｔの酸化状態が急激に低下しているため、図２と同様に、Ｘ≦０．７ではメタンガス転化率も急激に低下することを示している。

また、図４において、Ｘ≧０．９ではＰｔの酸化状態にほとんど変化がないが、Ｐｔの量そのものが少ないために、図２に示すごとくメタンガス転化率も低い値にあったものと考えられる。

[表2]

	X	δ	White Line Peak Height
比較例５	0.65	0.38	1.75
実施例４	0.71	0.36	2.14
実施例５	0.73	0.36	2.21
実施例６	0.77	0.34	2.27
実施例７	0.82	0.33	2.26
実施例８	0.87	0.31	2.28

[0027] 図５は、表２の実施例６のサンプルについて、大気中で温度を４３０℃まで上げた場合のＸＡＮＥＳスペクトルを示したものである。図５によれば、３０～４３０℃の範囲でＷｈｉｔｅ Ｌｉｎｅ Ｐｅａｋ Ｈｅｉｇｈｔ、すなわちＰｔの酸化状態が維持されていることが判る。つまり、４３０℃までの高温状態であっても、Ｐｔの酸化状態の構造が安定して保たれていることが判る。

例えば、Ｐｔ触媒を担持させたSnO_2を可燃性ガスなどのセンサ材料として利用する場合には、４３０℃の高温状態で触媒性能を発揮する必要があるが、本発明の実施例によれば、そのような高温状態であっても、触媒性能を向上させたＰｔの酸化状態の構造を安定して保つことができる。

産業上の利用可能性

[0028] 本発明に係る錫・白金複酸化物は、各種触媒やセンサ材料、触媒電極等に利用することができる。

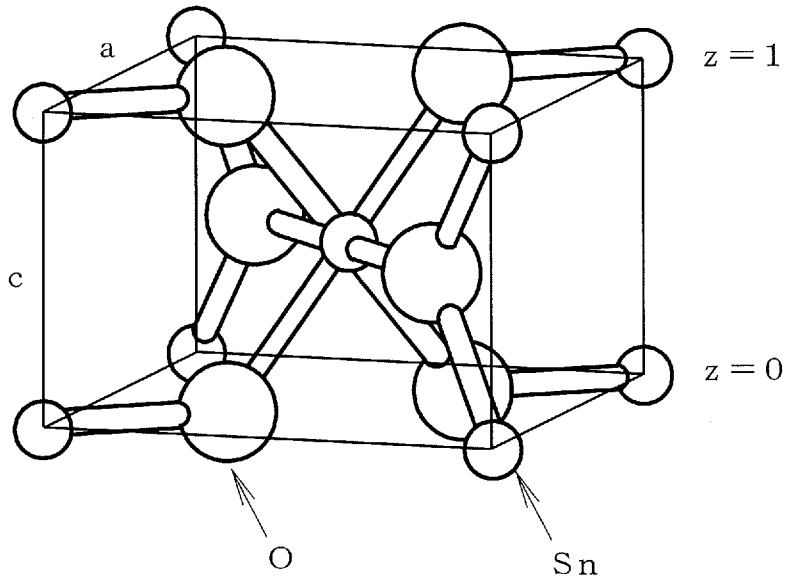
請求の範囲

［請求項1］ 一般式：$Sn_XPt_{(1-X)}O_{(2-\delta)}$（０．７＜Ｘ＜０．９，０≦δ＜２）により示され、ルチル構造を有することを特徴とする錫・白金複酸化物。

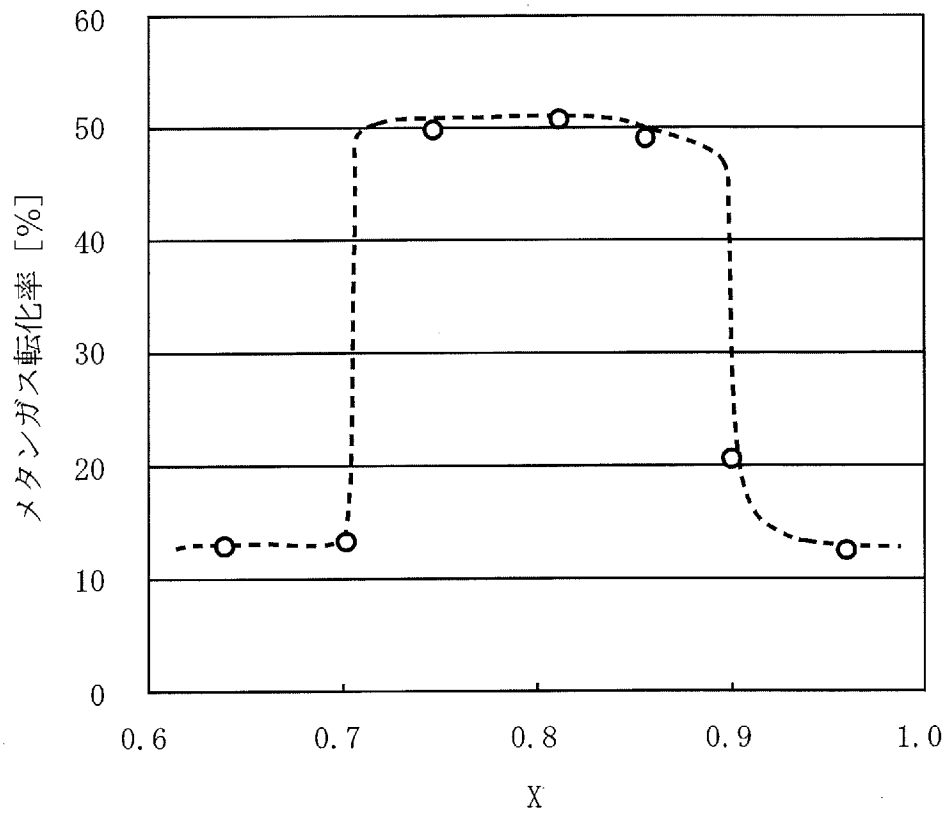
［請求項2］ 請求項１に記載した錫・白金複酸化物の製造方法において、

酸素を含有する不活性スパッタガス中で$SnO_{(2-\delta)}$とＰｔとを同時スパッタリングにより成膜して合成することを特徴とする錫・白金複酸化物の製造方法。

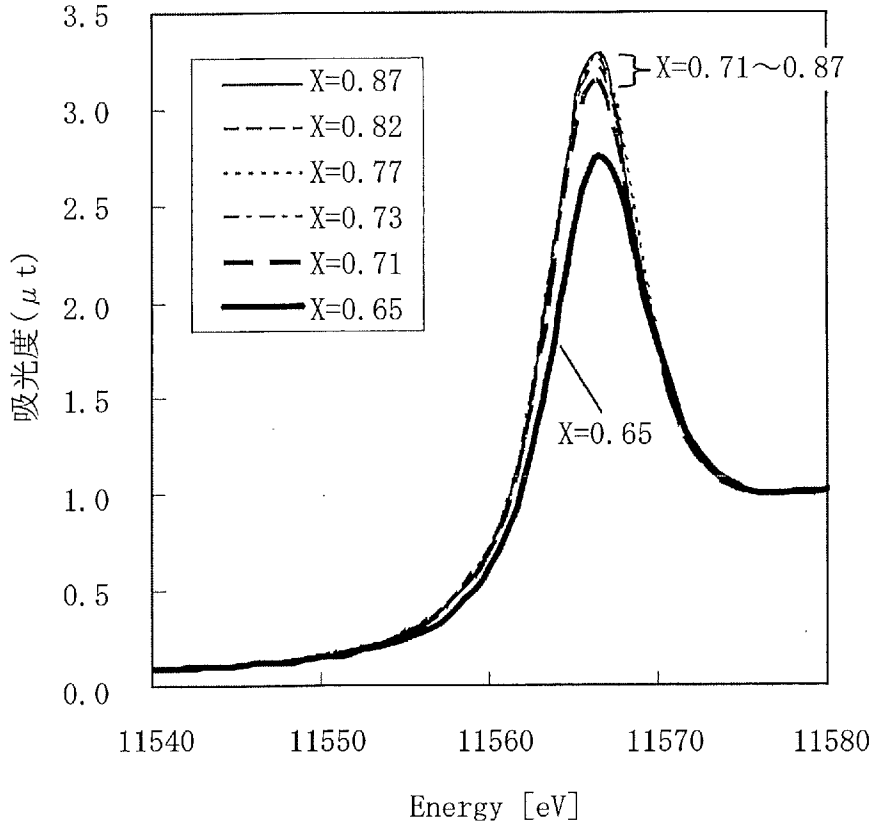
[図1]



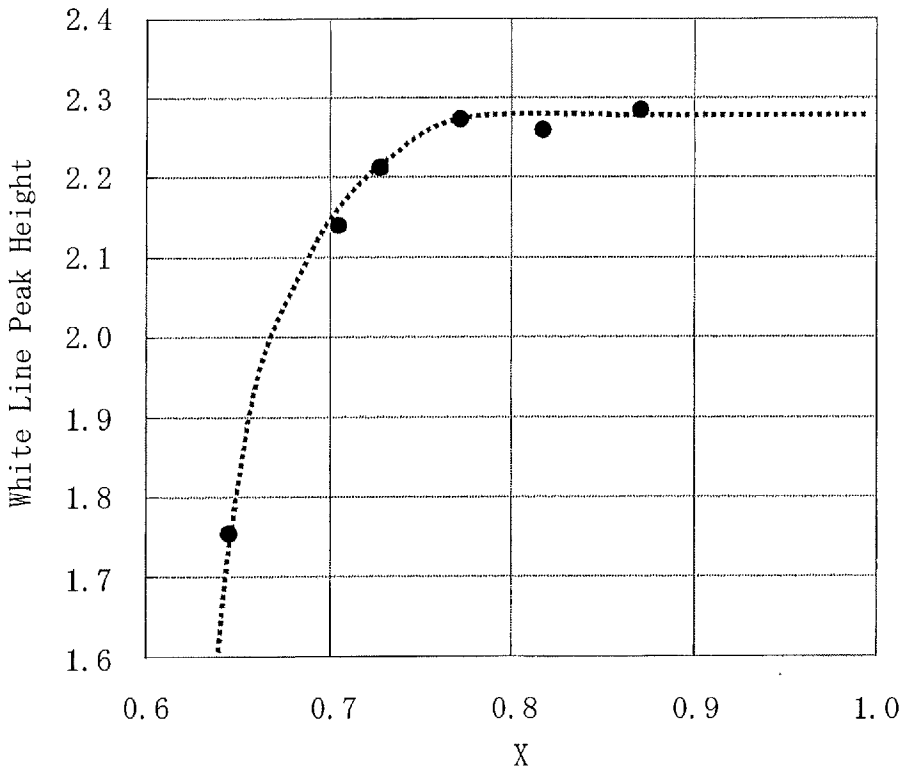
[図2]



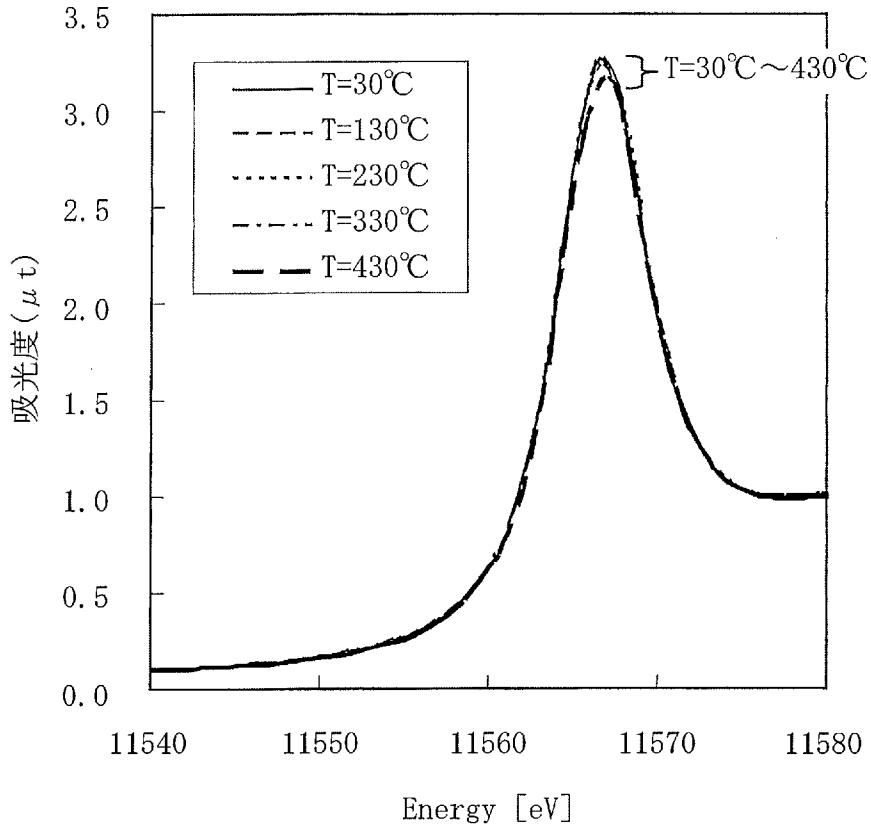
[図3]


3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
吸光度(μt)
X=0.87
X=0.82
X=0.77
X=0.73
X=0.71
X=0.65
X=0.71～0.87
X=0.65
11540
11550
11560
11570
11580
Energy [eV]

[図4]


2.4
2.3
2.2
2.1
2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
White Line Peak Height
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
X

[図5]


3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
吸光度(μt)
T=30℃
T=130℃
T=230℃
T=330℃
T=430℃
T=30℃～430℃
11540
11550
11560
11570
11580
Energy [eV]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/059178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G55/00(2006.01)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)
C01G55/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-063507 A (Fuji Electric Holdings Co., Ltd.), 31 March 2011 (31.03.2011), claims; paragraphs [0036] to [0055] & JP 2005-154252 A	1,2
A	JP 2005-134251 A (Fuji Electric FA Components & Systems Co., Ltd.), 26 May 2005 (26.05.2005), paragraphs [0023], [0024] (Family: none)	1,2

☐ 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	Date of mailing of the international search report
12 June, 2013 (12.06.13)	25 June, 2013 (25.06.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/059178

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature of the invention of claim 1 is publicly known as disclosed in the document 1.

Consequently, claims 1 and 2 are classified into the main invention of claim 1 and the inventions of other claims, and therefore, claims 1 and 2 involve two inventions.

Document 1: JP 2011-063507 A (Fuji Electric Holdings Co., Ltd.)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５９１７８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G55/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G55/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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）

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 2011-063507 A（富士電機ホールディングス株式会社） 2011.03.31,　【特許請求の範囲】,【００３６】－【００５５】 & JP 2005-154252 A	1,2
A	JP 2005-134251 A（富士電機機器制御株式会社） 2005.05.26,　【００２３】,【００２４】（ファミリーなし）	1,2

☐　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 １２．０６．２０１３	国際調査報告の発送日 ２５．０６．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３９４７ 佐藤　哲 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５９１７８

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項１に係る発明の技術的特徴は、文献１に記載されているように公知である。
そうすると、請求項１，２は、請求項１の主発明とそれ以外の請求項の発明とに区分されるから、請求項１、２は二の発明を含むものである。

文献１：JP 2011-063507 A (富士電機ホールディングス株式会社)

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。