

(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
2015年10月1日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/146915 A1

- (51) 国際特許分類:

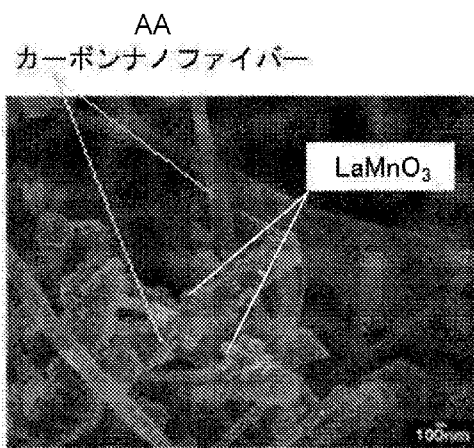
<i>B01J 23/34</i> (2006.01)	<i>B01J 37/08</i> (2006.01)
<i>B01J 23/889</i> (2006.01)	<i>H01M 4/86</i> (2006.01)
<i>B01J 37/02</i> (2006.01)	<i>H01M 4/88</i> (2006.01)
<i>B01J 37/04</i> (2006.01)	<i>H01M 4/90</i> (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058748
- (22) 国際出願日: 2015年3月23日(23.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2014-070585 2014年3月28日(28.03.2014) JP
 特願 2015-053955 2015年3月17日(17.03.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人大分大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION OITA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8701192 大分県大分市大字旦野原700番地 Oita (JP).
- (72) 発明者: 衣本 太郎(KINUMOTO, Taro); 〒8701192 大分県大分市大字旦野原700番地 国立大学法人大分大学工学部内 Oita (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: OXYGEN ELECTRODE CATALYST AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 酸素電極触媒およびその製造方法

[図1]



AA... CARBON NANOFIBER

(57) Abstract: Provided is an oxygen electrode catalyst that achieves a high gravimetric energy density in batteries and reduces the cost of electrodes. This oxygen electrode catalyst includes a fibrous carbon - lanthanum manganese oxide composite material. The fibrous carbon is a carbon nanofiber, a carbon nanotube, or a carbon fiber and the lanthanum manganese oxide is LaMnO₃, an oxide (LaMnO_x) having an oxygen defect (x being at least 2.5 and less than 3), an A-site replaceable La_{1-x}A_xMnO₃ (A being Y, Sr, K, or Ca and x being less than 0.5), or a B-site replaceable LaMn_{1-y}B_yO₃ (B being V, Cr, Fe, or Al and y being less than 0.5). This fibrous carbon - lanthanum manganese oxide composite material is obtained by mixing the fibrous carbon in a solution of a lanthanum-source compound and a manganese-source compound and then heat treating same.

(57) 要約: 電池の高い重量エネルギー密度を達成し、電極の低価格化をもたらす酸素電極触媒を提供する。本発明による酸素電極触媒は、繊維状炭素-ランタンマンガン酸化物複合材料を含む酸素電極触媒であり、ここで前記繊維状炭素はカーボンナノファイバー、カーボンナノチューブまたは炭素繊維であり、かつ前記ランタンマンガン酸化物はLaMnO₃、酸素欠陥を有する酸化物LaMnO_x (xは2.5以上、3未満)、Aサイト部分置換型La_{1-x}A_xMnO₃ (AはY、Sr、KもしくはCa、xは0.5未満)、またはBサイト部分置換型LaMn_{1-y}B_yO₃ (BはV、C

r、FeもしくはAl、yは0.5未満)である。本発明の繊維状炭素-ランタンマンガン酸化物複合材料は、ランタン源化合物とマンガン源化合物の溶液に、繊維状炭素を混合し、その後、熱処理して得られる。

WO 2015/146915 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：酸素電極触媒およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、空気電池等における酸素電極触媒およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 例えば空気電池において、酸素電極反応（酸素発生反応と酸素還元反応）へ高い触媒活性を有する電極材料は、空気を活物質とする将来の二次電池に対して必要不可欠である。酸素電極反応には、これまでにペロブカイト（ペロブスカイト（灰チタン石）と同一の結晶構造を有する）型金属酸化物、パイロクロア（結晶系は斜方晶系の八面体結晶である）型金属酸化物、白金等の様々な材料が検討されてきている（たとえば、特許文献1）。しかしながら、電池の高い重量エネルギー密度を達成し、電極の低価格化を図るためには、さらに金属の使用量を減らし、電極自体の軽量化を図ることが望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2002-102694号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、上記の課題を解決し、電池の高い重量エネルギー密度を達成するとともに、小型軽量化を可能にし、しかも電極の低価格化を可能にする酸素電極触媒とそ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

[0005] 本発明は上記の課題を解決するために、以下の発明を提供するものである。

(1) 繊維状炭素-ランタンマンガン酸化物複合材料を含む酸素電極触媒で

あり、ここで前記繊維状炭素はカーボンナノファイバー、カーボンナノチューブまたは炭素繊維であり、かつ前記ランタンマンガン酸化物は LaMnO_3 、酸素欠陥を有する酸化物 LaMnO_x (x は2.5以上、3未満)、Aサイト部分置換型 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (AはY、Sr、KもしくはCa、 x は0.5未満)、またはBサイト部分置換型 $\text{LaMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ (BはV、Cr、FeもしくはAl、 y は0.5未満)である酸素電極触媒。

(2) 前記繊維状炭素100質量部に対し前記ランタンマンガン酸化物が1～50質量部の質量比である上記(1)に記載の酸素電極触媒。

(3) ランタン源化合物およびマンガン源化合物を溶液とし、繊維状炭素を混合した後に、熱処理して繊維状炭素-ランタンマンガン酸化物複合材料を得ることを特徴とする酸素電極触媒の製造方法。

(4) 前記溶液にさらに第四級塩を添加する上記(3)に記載の酸素電極触媒の製造方法。

(5) 前記第四級塩がアンモニウム塩またはホスホニウム塩である上記(4)に記載の酸素電極触媒の製造方法。

発明の効果

[0006] 例えば空気電池において、本発明の酸素電極触媒を適用することにより、技術的には金属の使用量を減らすとともに電極自体の軽量化を実現して、電池の高い重量エネルギー密度を達成する優れた効果を呈する。またこれにより経済的には電極の低価格化も有利に可能にするものである。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の酸素電極触媒における複合材料の走査型電子顕微鏡(SEM)写真の一例を示す。

[図2]本発明の酸素電極触媒における複合材料の酸素電極触媒能の一例を示す。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の酸素電極触媒における複合材料は、繊維状炭素-ランタンマンガン酸化物複合材料である。本発明の酸素電極触媒において繊維状炭素-ラン

タンマンガン酸化物複合材料とする技術的意義は次の通りである。

[0009] 従来、酸素電極触媒に球状のカーボン材料（例カーボンブラック）に酸素電極反応電極触媒を担持された例はあるが、本発明のように繊維状形態のナノカーボン材料に直接、酸素電極反応電極触媒を担持する方法は提供されてこなかった。上記の製造方法でランタンマンガン酸化物（ LaMnO_3 ）に対して繊維状炭素を後述の好ましい重量割合で担持することが可能で、その酸素電極反応への触媒活性を評価したところ、後述するように、たとえば酸素還元反応開始電位は0.1M水酸化カリウム水溶液中で0.94V、酸素発生反応開始電位は6.0M水酸化カリウム水溶液中で1.46Vと理論値の1.22Vから±0.3V以内で収まるほど高い活性を示した。また、本発明の触媒はカーボンナノファイバー等の繊維状炭素にランタンマンガン酸化物が担持されている形態であり、耐久性の向上にも有効である。

[0010] 繊維状炭素の原材料としては、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、炭素繊維、等であるのが好適である。カーボンナノファイバーとしては、気相法炭素繊維またはフィブリルが挙げられ、径が50～200nm、長さが5～10μm程度が通常である。炭素繊維としては、PAN系またはピッチ系が代表的であり、径5～20μm程度、長さ0.1～3mm程度の短繊維が挙げられる。

[0011] ランタンマンガン酸化物は、典型的には LaMnO_3 で示されるが、酸素欠陥を有する酸化物 LaMnO_x 、Aサイト部分置換型（ $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ）またはBサイト部分置換型（ $\text{LaMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ）であってもよい。酸素欠陥を有する酸化物において、xは通常2.5以上、3未満である。酸素欠陥の技術的効果としては、酸素あるいは水酸化物イオンの吸着が容易に起こり得ることによる電極触媒活性の向上が期待される。Aサイト部分置換型において、AとしてはY（イットリウム）、Sr（ストロンチウム）、K（カリウム）、Ca（カルシウム）などが挙げられ、xは0.5未満、好適には0.3未満である。Bサイト部分置換型において、BとしてはV、Cr、Fe、Alが挙げられ、yは0.5未満、好適には0.3未満である。このような異種

元素を一部マンガンと置換させるにより、酸素欠陥を出現させると同時に、酸化物自体の導電性の向上などの効果が見込まれ、さらなる電極触媒活性の向上、電池としての性能向上が期待される。

- [0012] ランタンマンガン酸化物と繊維状炭素の質量比は、繊維状炭素 100 質量部に対しランタンマンガン酸化物が 1～50 質量部であるのが好適であり、さらに好適には繊維状炭素 100 質量部に対しランタンマンガン酸化物が 10～30 質量部である。
- [0013] 本発明の酸素電極触媒における繊維状炭素－ランタンマンガン酸化物複合材料の製造方法においては、好適には、ランタン源化合物およびマンガン源化合物を溶液とし、繊維状炭素を混合した後に、熱処理して繊維状炭素－ランタンマンガン酸化物複合材料を得ることができる。
- [0014] ランタン源化合物およびマンガン源化合物としては、硝酸塩、塩化物塩、硫酸塩、水酸化物塩等の水溶性化合物が好適に使用される。難溶性のそれらの酸化物も用いることができるが、混合物となり複合化し難くなる。
- [0015] さらに好適には、ランタン源化合物およびマンガン源化合物とともに、溶液に第四級塩を添加することで、ランタンおよびマンガンの複合酸化物の形成を促進し得る。第四級塩としては、アンモニウム塩またはホスホニウム塩が好適であり、テトラメチルアンモニウム等が挙げられる。
- [0016] これらの原料の量比は、ランタン源化合物およびマンガン源化合物に対し、第四級塩が等量から300倍程度の大過剰までとできるが、過剰量である方がより複合化が促進される。
- [0017] 得られる混合物は、好ましくはアルゴン等の不活性雰囲気下または真空下で乾燥後に、熱処理される。熱処理条件は、500℃～1000℃、1～20時間程度が好適である。酸化性雰囲気であると、500℃程度以上から繊維状炭素の燃焼が始まり、複合材料中の繊維状炭素の質量比が著しく低くなる。また、1000℃を超えると、繊維状炭素の燃焼にともなう LaMnO_3 の還元が生じ、 LaMnO_3 が形成しなくなる恐れがある。
- [0018] 得られる繊維状炭素－ランタンマンガン酸化物複合材料においては、繊維

状炭素にランタンマンガン酸化物が担持されており、繊維状炭素とランタンマンガン酸化物の質量比が、繊維状炭素100質量部に対しランタンマンガン酸化物が1～50質量部であるのが好適であり、さらに好適には繊維状炭素100質量部に対しランタンマンガン酸化物が10～30質量部である。

[0019] 得られる繊維状炭素－ランタンマンガン酸化物複合材料は、空気電池等において、特にアルカリ溶液中で酸素電極反応へ触媒活性を有し、かつ繊維形態を有するカーボンナノファイバー等を主たる基材として用いることにより空気電池等の小型軽量化を可能にする。

実施例

[0020] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

マンガン源として硝酸マンガン6水和物 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を、ランタン源として硝酸ランタン6水和物 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を用いて、それぞれ $0.0005 \text{ mol} / \text{dm}^3$ の水溶液を200 mL 調製した。それに $0.14 \text{ mol} / \text{dm}^3$ テトラメチルアンモニウム水溶液を添加し、すぐに市販の気相成長カーボンナノファイバー (径150 nm) を0.1 g 投入し、1時間攪拌した。ついで、吸引濾過と水による洗浄を行い、真空乾燥器で乾燥させた後、熱処理を行った。このようにして得られた生成物の電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 写真を図1に示す。

[0021] これまでに球状のカーボン材料 (例えばカーボンブラック) に酸素電極反応電極触媒を担持された例はあるが、本発明のように繊維状形態の炭素、たとえばナノカーボン材料に直接、酸素電極反応電極触媒を担持する方法は提供されてこなかった。上記の方法でカーボンナノファイバーに対してランタンマンガン酸化物は LaMnO_3 を質量割合約20%程度担持した。生成物を非晶質炭素円板に積載し固定化して、それを作用電極として、その酸素電極反応への触媒活性を電気化学測定にて評価したところ、酸素還元反応開始電位は0.1 M水酸化カリウム水溶液中で0.94 V、酸素発生反応開始電位は6.0 M水酸化カリウム水溶液中で1.46 Vと理論値の1.22 Vから

±0.3 V以内で収まるほど高い活性を示した（図2参照）。また、同触媒はカーボンナノファイバーの端部にランタンマンガン酸化物が担持されている形態であり、耐久性の向上にも有効であることが期待される。図2に非担持（繊維状炭素のみ、破線）の場合の結果も示しているが、1.0 V～1.2 V程度範囲までに現れる酸化電流プラトーが認められなかった。この酸化電流プラトーは炭素の表面化学変化由来と考えられ、この結果から耐久性の向上が期待されることが認められた。

[0022] 実施例2～9

実施例1にならって、様々な繊維状炭素－ランタンマンガン酸化合物複合材料を製造した。実施例4～9では、Aサイト又はBサイト置換のために、表2に示したx又はyの値が得られる量の硝酸塩化合物を使用した。製造方法の概要を表1に示し、得られた複合材料の構成と効果の概要を表2に示す。

[0023]

[表1]

表 1
製造方法 (工程順に記載)

実施例	A:マンガン源 化合物溶液	B:ランタン源 化合物溶液	C:第四級塩	D:繊維状炭素	E:配合割合 A:B:C:D	F:添加攪拌後の処理
2	硝酸マンガ 6水和物溶液	硝酸ランタン 6水和物溶液	アンモニウム 塩水溶液	カーボンナノチューブ	0.1:0.1:100:1	吸引濾過と水洗浄 真空乾燥 650°C × 10hr
3	硝酸マンガ 6水和物溶液	硝酸ランタン 6水和物溶液	アンモニウム 塩水溶液	カーボンナノファイバー 相法炭素繊維またはファイブ リル50~200nm、長さが5~ 10μm程度	0.1:0.1:500:1	吸引濾過と水洗浄 真空乾燥 600°C × 20hr
4	硝酸マンガ 6水和物溶液	硝酸ランタン 6水和物溶液	アンモニウム 塩水溶液	PAN系炭素繊維: 5~20μ m程度、長さ0.1~3mm	1:1:100:0.1	吸引濾過と水洗浄 Arガス雰囲気 乾燥 700°C × 10hr
5	硝酸マンガ 6水和物溶液	硝酸ランタン 6水和物溶液	ホスホニウム 塩水溶液	ピッチ系炭素繊維: 径5~20 μm程度、長さ0.1~3mm	1:1:300:0.01	吸引濾過と水洗浄 Arガス雰囲気 乾燥 800°C × 1hr
6	硝酸マンガ 6水和物溶液	硝酸ランタン 6水和物溶液	アンモニウム 塩水溶液	カーボンナノファイバー 相法炭素繊維またはファイブ リル50~200nm、長さが5~ 10μm程度	0.1:0.1:100:1	吸引濾過と水洗浄 Arガス雰囲気 乾燥 650°C × 10hr
7	硝酸マンガ 6水和物溶液	硝酸ランタン 6水和物溶液	アンモニウム 塩水溶液	カーボンナノファイバー 相法炭素繊維またはファイブ リル50~200nm、長さが5~ 10μm程度	1:1:100:0.1	吸引濾過と水洗浄 真空乾燥 650°C × 10hr
8	硝酸マンガ 6水和物溶液	硝酸ランタン 6水和物溶液	アンモニウム 塩水溶液	カーボンナノファイバー 相法炭素繊維またはファイブ リル50~200nm、長さが5~ 10μm程度	0.2:0.21:100:1	吸引濾過と水洗浄 真空乾燥 650°C × 10hr
9	硝酸マンガ 6水和物溶液	硝酸ランタン 6水和物溶液	アンモニウム 塩水溶液	カーボンナノファイバー 相法炭素繊維またはファイブ リル50~200nm、長さが5~ 10μm程度	1:1:100:0.1	吸引濾過と水洗浄 真空乾燥 650°C × 10hr

[表2]

表 2

具体例 No	表 1 に示す条件で得た繊維状炭素-ランタンマンガン酸化物複合材料の構成		効果
	繊維状炭素	ランタンマンガン酸化物	
			酸素還元反応・発生反応開始電位
2	カーボンナノチューブ	LaMnO ₃	0.1 M 酸化カリウム水溶液中で酸素還元反応開始電位が0.92 V、6.0 M 酸化カリウム水溶液中での酸素発生反応開始電位が1.48 V と理論値から ±0.3 V 以内で収まる高い活性を示した。
3	カーボンナノファイバー： 気相法炭素繊維	LaMnO ₃	0.1 M 酸化カリウム水溶液中で酸素還元反応開始電位が0.92 V、酸素発生反応開始電位が1.46 V と理論値から ±0.3 V 以内で収まる高い活性を示した。
4	PAN系 炭素繊維	/	0.1 M 酸化カリウム水溶液中で酸素還元反応開始電位が0.92 V、6.0 M 酸化カリウム水溶液中での酸素発生反応開始電位が1.50 V と理論値から ±0.3 V 以内で収まる高い活性を示した。
5	ピッチ系 炭素繊維	/	6.0 M 酸化カリウム水溶液中で酸素還元反応開始電位が0.82 V、6.0 M 酸化カリウム水溶液中での酸素発生反応開始電位が1.62 V 程度であった。
6	カーボンナノファイバー： 気相法炭素繊維	/	0.1 M 酸化カリウム水溶液中で酸素還元反応開始電位が0.93 V、酸素発生反応開始電位が1.48 V と理論値から ±0.3 V 以内で収まる高い活性を示した。
7	カーボンナノファイバー： 気相法炭素繊維	/	0.1 M 酸化カリウム水溶液中で酸素還元反応開始電位が0.93 V、酸素発生反応開始電位が1.45 V と理論値から ±0.3 V 以内で収まる高い活性を示した。
8	カーボンナノファイバー： 気相法炭素繊維	/	0.1 M 酸化カリウム水溶液中で酸素還元反応開始電位が0.93 V、酸素発生反応開始電位が1.45 V と理論値から ±0.3 V 以内で収まる高い活性を示した。
9	カーボンナノファイバー： 気相法炭素繊維	/	6.0 M 酸化カリウム水溶液中で酸素還元反応開始電位が0.82 V、6.0 M 酸化カリウム水溶液中での酸素発生反応開始電位が1.62 V 程度であった。

産業上の利用可能性

[0025] 本発明の酸素電極触媒とその製造方法によれば、前述した効果のように、

酸素電極の高い重量エネルギー密度を達成する空気電池を低価格で自動車業界等に提供することができる。このため現在、科学技術振興機構／先端的低炭素化技術開発のプロジェクト（ALCA）が2020年の事業化を目指している軽量小型化空気電池の実用化等に多大に貢献し得る。

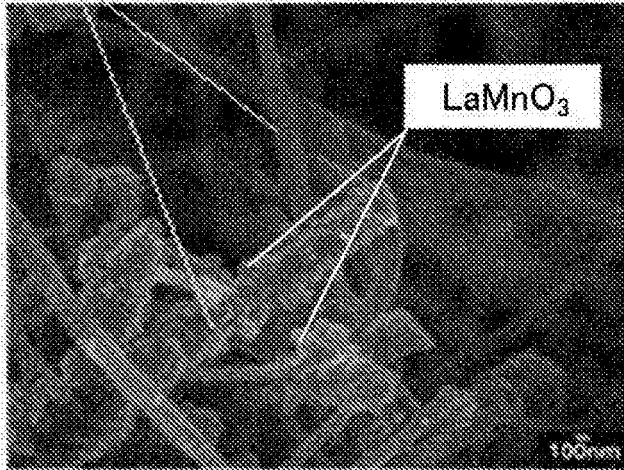
請求の範囲

- [請求項1] 繊維状炭素－ランタンマンガン酸化物複合材料を含む酸素電極触媒であり、ここで前記繊維状炭素はカーボンナノファイバー、カーボンナノチューブまたは炭素繊維であり、かつ前記ランタンマンガン酸化物は LaMnO_3 、酸素欠陥を有する酸化物 LaMnO_x (x は2.5以上、3未満)、Aサイト部分置換型 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (AはY、Sr、KもしくはCa、 x は0.5未満)、またはBサイト部分置換型 $\text{LaMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ (BはV、Cr、FeもしくはAl、 y は0.5未満)である酸素電極触媒。
- [請求項2] 前記繊維状炭素100質量部に対し前記ランタンマンガン酸化物が1～50質量部の質量比である請求項1に記載の酸素電極触媒。
- [請求項3] ランタン源化合物およびマンガン源化合物を溶液とし、繊維状炭素を混合した後に、熱処理して繊維状炭素－ランタンマンガン酸化物複合材料を得ることを特徴とする繊維状炭素－ランタンマンガン酸化物複合材料を含む酸素電極触媒の製造方法。
- [請求項4] 前記溶液にさらに第四級塩を添加する請求項3に記載の酸素電極触媒の製造方法。
- [請求項5] 前記第四級塩がアンモニウム塩またはホスホニウム塩である請求項4に記載の酸素電極触媒の製造方法。

[図1]

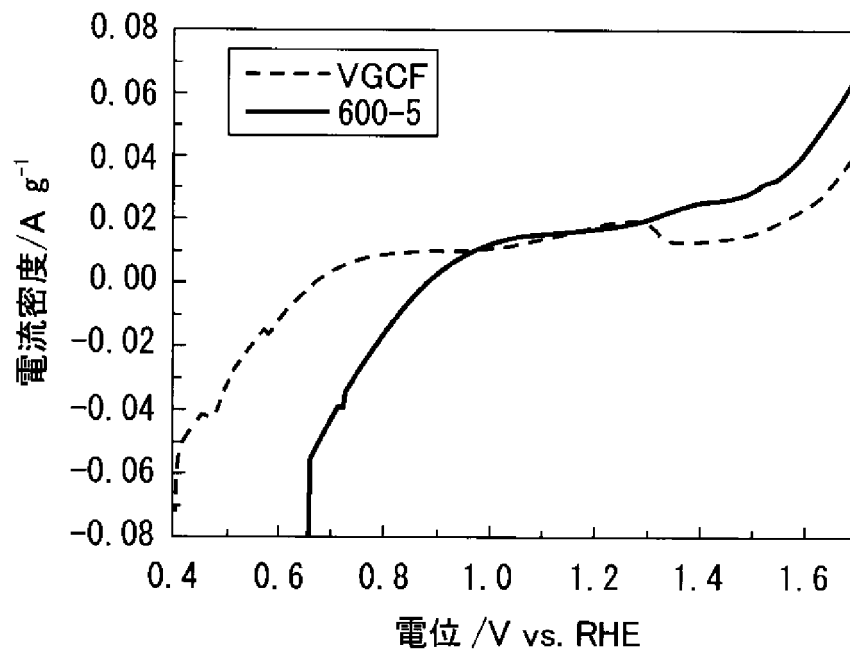
図1

カーボンナノファイバー



[図2]

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058748

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J23/34(2006.01)i, B01J23/889(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>B01J23/34, B01J23/889, B01J37/02, B01J37/04, B01J37/08, H01M4/86, H01M4/88, H01M4/90</i></p>														
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:33%;">Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="width:33%;">1922-1996</td> <td style="width:33%;">Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td style="width:33%;">1996-2015</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2015</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2015</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015											
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">X A</td> <td>K.MIYAZAKI et al., Single-step synthesis of nano-sized perovskite-type oxide/carbon nanotube composites and their electrocatalytic oxygen-reduction activities, <i>J. Mater. Chem.</i>, 2011.02.14, Vol.21 No.6, Pages 1913-1917</td> <td style="text-align:center;">1, 2 3-5</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">X</td> <td>JP 2013-176717 A (the Doshisha), 09 September 2013 (09.09.2013), claims; paragraphs [0012], [0021], [0030] (Family: none)</td> <td style="text-align:center;">1-5</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">X A</td> <td>D.THIELE, Combined platinum/perovskite catalyst for an efficient nanostructured air electrode, <i>Materials Chemistry and Physics</i>, 2010.11.01, Vol.124 No.1, Pages 529-534</td> <td style="text-align:center;">1 2-5</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X A	K.MIYAZAKI et al., Single-step synthesis of nano-sized perovskite-type oxide/carbon nanotube composites and their electrocatalytic oxygen-reduction activities, <i>J. Mater. Chem.</i> , 2011.02.14, Vol.21 No.6, Pages 1913-1917	1, 2 3-5	X	JP 2013-176717 A (the Doshisha), 09 September 2013 (09.09.2013), claims; paragraphs [0012], [0021], [0030] (Family: none)	1-5	X A	D.THIELE, Combined platinum/perovskite catalyst for an efficient nanostructured air electrode, <i>Materials Chemistry and Physics</i> , 2010.11.01, Vol.124 No.1, Pages 529-534	1 2-5
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X A	K.MIYAZAKI et al., Single-step synthesis of nano-sized perovskite-type oxide/carbon nanotube composites and their electrocatalytic oxygen-reduction activities, <i>J. Mater. Chem.</i> , 2011.02.14, Vol.21 No.6, Pages 1913-1917	1, 2 3-5												
X	JP 2013-176717 A (the Doshisha), 09 September 2013 (09.09.2013), claims; paragraphs [0012], [0021], [0030] (Family: none)	1-5												
X A	D.THIELE, Combined platinum/perovskite catalyst for an efficient nanostructured air electrode, <i>Materials Chemistry and Physics</i> , 2010.11.01, Vol.124 No.1, Pages 529-534	1 2-5												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search 12 June 2015 (12.06.15)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 23 June 2015 (23.06.15)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058748

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	US 2014/0023939 A1 (ZHONGWEI CHEN), 23 January 2014 (23.01.2014), paragraphs [0003], [0073], [0074]; examples; claims & WO 2012/100354 A1 & CA 2825436 A & CN 103477480 A & KR 10-2014-0039147 A	1 2-5
A	JP 2014-049304 A (Honda Motor Co., Ltd.), 17 March 2014 (17.03.2014), claims; examples (Family: none)	1-5
P,X	Shohei ONO et al., "LaMnO ₃ -CNF no Sakusei to Alkali Denkaieki-chu deno Sanso Denkyoku Hanno Kassei", 2014 Nen The Electrochemical Society of Japan Dai 81 Kai Taikai Koen Yoshishu, 29 March 2014 (29.03.2014), page 429(PS05)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058748

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 has been publicly known as disclosed in the documents 1-4.

Consequently, claims 1-5 involve two or more invention groups, since said claims 1-5 are classified into a main invention group of claims 1 and 2 and invention groups of other claims.

Document 1: K.MIYAZAKI et al., J. Mater. Chem., 2011.02.14, Vol.21 No.6, Pages 1913-1917

Document 2: JP 2013-176717 A (the Doshisha)
(Continued to extra sheet)

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058748

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 3: D.THIELE, Materials Chemistry and Physics, 2010.11.01,
Vol.124 No.1, Pages 529-534

Document 4: US 2014/0023939 A1 (ZHONGWEI CHEN)

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01J23/34(2006.01)i, B01J23/889(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i</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>Int.Cl. B01J23/34, B01J23/889, B01J37/02, B01J37/04, B01J37/08, H01M4/86, H01M4/88, H01M4/90</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> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年</p>											
<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>JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)</p>											
<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>X A</td> <td>K.MIYAZAKI et al., Single-step synthesis of nano-sized perovskite-type oxide/carbon nanotube composites and their electrocatalytic oxygen-reduction activities, J. Mater. Chem., 2011.02.14, Vol.21 No.6, Pages 1913-1917</td> <td>1,2 3-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2013-176717 A (学校法人同志社) 2013.09.09, 【特許請求の範囲】, 【0012】, 【0021】, 【0030】 (ファミリーなし)</td> <td>1-5</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	X A	K.MIYAZAKI et al., Single-step synthesis of nano-sized perovskite-type oxide/carbon nanotube composites and their electrocatalytic oxygen-reduction activities, J. Mater. Chem., 2011.02.14, Vol.21 No.6, Pages 1913-1917	1,2 3-5	X	JP 2013-176717 A (学校法人同志社) 2013.09.09, 【特許請求の範囲】, 【0012】, 【0021】, 【0030】 (ファミリーなし)	1-5
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 A	K.MIYAZAKI et al., Single-step synthesis of nano-sized perovskite-type oxide/carbon nanotube composites and their electrocatalytic oxygen-reduction activities, J. Mater. Chem., 2011.02.14, Vol.21 No.6, Pages 1913-1917	1,2 3-5									
X	JP 2013-176717 A (学校法人同志社) 2013.09.09, 【特許請求の範囲】, 【0012】, 【0021】, 【0030】 (ファミリーなし)	1-5									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</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 「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</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>12.06.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>23.06.2015</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>佐藤 哲</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>	<p>4G 3947</p>									

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
X A	D. THIELE, Combined platinum/perovskite catalyst for an efficient nanostructured air electrode, Materials Chemistry and Physics, 2010. 11. 01, Vol.124 No.1, Pages 529-534	1 2-5
X A	US 2014/0023939 A1 (ZHONGWEI CHEN) 2014. 01. 23, [0003], [0073], [0074], EXAMPLES, Claims & WO 2012/100354 A1 & CA 2825436 A & CN 103477480 A & KR 10-2014-0039147 A	1 2-5
A	JP 2014-049304 A (本田技研工業株式会社) 2014. 03. 17, 【特許請求の範囲】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-5
P, X	小野晃平 他, LaMnO ₃ -CNF の作製とアルカリ電解液中での酸素電極反応活性, 2014年電気化学会第81回大会講演要旨集, 2014. 03. 29, Page429(PS05)	1-5

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 (PCT 17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き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1-4に記載されているように公知である。

そうすると、請求項1-5は、請求項1、2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1-5は二以上の発明を含むものである。

文献1 : K. MIYAZAKI et al., J. Mater. Chem., 2011.02.14, Vol. 21 No. 6, Pages 1913-1917

文献2 : JP 2013-176717 A (学校法人同志社)

文献3 : D. THIELE, Materials Chemistry and Physics, 2010.11.01, Vol. 124 No. 1, Pages 529-534

文献4 : US 2014/0023939 A1 (ZHONGWEI CHEN)

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ため、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ため、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。