

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-11735
(P2022-11735A)

(43)公開日 令和4年1月17日(2022.1.17)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 8/02 (2016.01)	H 0 1 M 8/02	5 H 0 1 8
H 0 1 M 8/10 (2016.01)	H 0 1 M 8/10 1 0 1	5 H 1 2 6
H 0 1 M 8/0258(2016.01)	H 0 1 M 8/0258	
H 0 1 M 4/86 (2006.01)	H 0 1 M 4/86 M	
	H 0 1 M 4/86 B	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全20頁)		

(21)出願番号 特願2020-113059(P2020-113059)	(71)出願人 314012076
(22)出願日 令和2年6月30日(2020.6.30)	パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
	(74)代理人 100106518 弁理士 松谷 道子
	(74)代理人 100132241 弁理士 岡部 博史
	(72)発明者 川島 勉 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニック株式会社内
	(72)発明者 井村 真一郎 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニック株式会社内
	Fターム (参考) 5H018 AA06 BB03 BB08 BB12 最終頁に続く

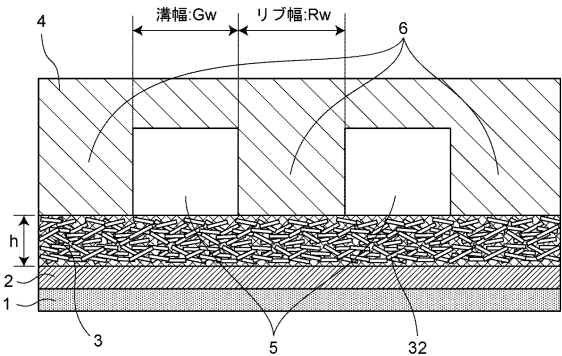
(54)【発明の名称】 燃料電池

(57)【要約】

【課題】セパレータのリブ幅に対してガス拡散層の厚みを薄くすることで、高電流密度域でのガス拡散性を向上させ、発電性能を高めた燃料電池を提供することを目的とする。

【解決手段】高分子電解質膜の両面に、それぞれ触媒層及びガス拡散層を積層してなる膜・電極接合体（MEA）を、セパレータによって挟持した燃料電池において、セパレータは、ガス拡散層と当接する側の表面に、発電に供する反応ガスが流れるガス流路を構成するためのリブ及び溝を備えており、ガス拡散層の厚みをh、リブにおける前記ガス拡散層と当接する部分の幅をRwとしたとき、 $0.29Rw \leq h \leq 0.55Rw$ 、且つガス拡散層が、導電性粒子と導電性繊維と高分子樹脂とを含み、導電性繊維の平均繊維長F_lと平均繊維径FdがF_l<Rw/2であり、且つFd<h/100である。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子電解質膜の両面に、それぞれ触媒層及びガス拡散層を積層してなる、膜・電極接合体を、セパレータによって挟持した燃料電池であって、
前記セパレータは、前記ガス拡散層と接触する側の表面に、発電に供する反応ガスが流れるガス流路を構成するためのリブ及び溝を備えており、

前記ガス拡散層の厚みを h とし、

前記リブにおける前記ガス拡散層と接触する部分の幅を Rw としたとき、

$$0.29 Rw \leq h \leq 0.55 Rw$$

であり、且つ、

前記ガス拡散層が、導電性粒子と導電性繊維と高分子樹脂とを含み、

前記導電性繊維の平均繊維長 Fl と平均繊維径 Fd が

$$Fl < Rw / 2、及び Fd < h / 100$$

である、燃料電池。

【請求項 2】

高分子電解質膜の両面に、それぞれ触媒層及びガス拡散層を積層してなる、膜・電極接合体 (MEA) を、セパレータによって挟持した燃料電池であって、

前記セパレータは、前記ガス拡散層と接触する側の表面に、発電に供する反応ガスが流れるガス流路を構成するためのリブ及び溝を備えており、

前記ガス拡散層の厚みを h とし、

前記リブにおける前記ガス拡散層と接触する部分の幅を Rw としたとき、

$$0.29 Rw \leq h \leq 0.48 Rw$$

であり、且つ、

前記ガス拡散層が、導電性粒子と導電性繊維と高分子樹脂とを含み、

前記導電性繊維の平均繊維長 Fl と平均繊維径 Fd が

$$Fl < Rw / 2、及び Fd < h / 100$$

である、燃料電池。

【請求項 3】

前記導電性繊維の平均繊維長 Fl と平均繊維径 Fd が、

$$0.5 \mu m \leq Fl \leq 50 \mu m、及び$$

$$0.05 \mu m \leq Fd \leq 0.3 \mu m$$

である、請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池。

【請求項 4】

前記ガス拡散層における前記導電性繊維の量は、前記導電性粒子の量より多い、請求項 3 に記載の燃料電池。

【請求項 5】

前記ガス拡散層において、前記リブと前記溝との境界に段差を有し、前記リブの頂部平坦部に接触する面と、前記溝に対向する面とが非連続な凹凸面で構成された、請求項 4 に記載の燃料電池。

【請求項 6】

前記リブと前記溝との境界における前記ガス拡散層の段差の高さが $5 \sim 30 \mu m$ である、請求項 5 に記載の燃料電池。

【請求項 7】

前記ガス拡散層において、前記セパレータと接触する面側の面粗さ Sa が $3 \mu m$ より小さい、請求項 6 に記載の燃料電池。

【請求項 8】

前記セパレータのリブ幅 Rw と溝幅 Gw が、

$$0.7 Gw \leq Rw \leq 1.3 Gw$$

である、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の燃料電池。

【請求項 9】

前記ガス拡散層と前記セパレータがカソード側である、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、燃料電池、特に固体高分子形の燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池の一例である固体高分子形燃料電池は、プロトン伝導性高分子電解質膜の一方の面を水素等の燃料ガスに暴露し、他方の面を酸素に暴露して、電解質膜を介した化学反応によって水を合成することでその際に生じる反応エネルギーを電気的に取り出している。

10

【0003】

固体高分子形燃料電池の単電池は、膜・電極接合体（以下、MEAと記載する）と、MEAの両面に配置された一对の導電性のセパレータとを有している。MEAは、プロトン伝導性高分子電解質膜と、この電解質膜を挟む一对の電極層とを備えている。一对の電極層は、高分子電解質膜の両面に形成され、白金族触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒層と、当該触媒層上に形成され、集電作用とガス透過性と撥水性とを併せ持つガス拡散層とを有している。

【0004】

セパレータには、ガス拡散層と当接する側の表面に、発電に供する反応ガスが流れるガス流路を形成するためのリブ及び溝を備えている。

20

【0005】

MEAにおけるガス拡散層は、セパレータのガス流路から供給される反応ガスを触媒層に供給する。また、ガス拡散層は、触媒層とセパレータ間の電子の導電経路としても機能する。このため、MEAに用いられるガス拡散層には導電性多孔質部材が使用されている。

【0006】

例えば、特許文献1には、反応ガスが流れるガス流路を構成するためのリブ及び溝が形成されたセパレータを用いた燃料電池において、リブとガス拡散層との接触部分に対向するガス拡散層の領域への反応ガスの供給量を増大させることと、リブとガス拡散層との接触抵抗を低下させることを目的とした燃料電池が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2010-218817号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、特許文献1に記載の燃料電池では、セパレータのリブ幅 R_w （特許文献1では $2x$ ）に対してガス拡散層の厚み h が、 $h \geq 0.7R_w$ と厚いため、触媒に到達する反応ガスの供給量が低下し、特に、高電流密度域において拡散過電圧が上昇し、発電性能が低下する。

40

【0009】

本開示は、セパレータのリブ幅に対してガス拡散層の厚みを薄くすることで、特に、高電流密度域でのガス拡散性を向上させて、発電性能を高めた燃料電池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】

【0010】

上記の目的を達成するために、本発明者らは鋭意検討した結果、ガス拡散層が導電性粒子と導電性繊維と高分子樹脂とにより構成されたガス拡散層において、導電性繊維の平均繊維長がセパレータのリブ幅の $1/2$ よりも短く、導電性繊維の平均繊維径がガス拡散層の

50

厚みの $1/100$ 以下であるガス拡散層を用いることにより、ガス拡散層の厚み方向と面方向のガス拡散性が均一化することを知見した。この知見により、リブ幅に対してガス拡散層の厚みを薄く形成しても、リブ下のガス拡散が阻害されにくく、特に、高電流密度域での発電性能が大幅に向上することを見出した。

【0011】

本開示の一実施の形態に係る燃料電池は、高分子電解質膜の両面に、それぞれ触媒層及びガス拡散層を積層してなる、膜・電極接合体（MEA）を、セパレータによって挟持した燃料電池であって、前記セパレータは、前記ガス拡散層と接触する側の表面に、発電に供する反応ガスが流れるガス流路を構成するためのリブ及び溝を備えており、前記ガス拡散層の厚みを h 、前記リブにおける前記ガス拡散層と接触する部分の幅を Rw としたとき、 $0.29Rw \leq h \leq 0.55Rw$ であり、且つ、前記ガス拡散層が、導電性粒子と導電性繊維と高分子樹脂とを含み、前記導電性繊維の平均繊維長 Fl と平均繊維径 Fd が、 $Fl < Rw/2$ 、 $Fd < h/100$ である。

10

【発明の効果】

【0012】

本開示によれば、ガス拡散層が十分なガス透過性を有し、特に、膜・電極接合体（MEA）における高電流密度域での発電性能を向上させた燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本開示の実施の形態1に係る固体高分子形燃料電池の電池スタックを示す概略図

20

【図2】本開示の実施の形態1に係る固体高分子形燃料電池の電池セルの一部を模式的に示す概略断面図

【図3A】本開示の実施の形態1に係るガス拡散層を模式的に示す概略断面図

【図3B】本開示の実施の形態1に係るガス拡散層の一部を拡大して模式的に示す拡大断面図

【図4】本開示の実施の形態1に係る固体高分子形燃料電池の電池セルの一部を模式的に示す概略断面図

【図5A】本開示の実施の形態2に係る固体高分子形燃料電池の電池セルの一部を模式的に示す概略断面図

【図5B】本開示の実施の形態2に係る電池セルの一部を拡大した断面SEM写真

30

【図6】従来のガス拡散層を用いた電池セルの一部を拡大した断面SEM写真

【図7】セル電圧とガス拡散層の厚み（ h ）／リブ幅（ RW ）とに関する実施例1～3及び比較例1～2の評価試験の結果を示すグラフ

【図8】セル電圧とガス拡散層の厚み（ h ）／リブ幅（ RW ）とに関する実施例4～7及び比較例3～5の評価試験の結果を示すグラフ

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本開示の燃料電池の具体的な実施の形態として固体高分子形燃料電池について添付の図面を参照しながら説明する。なお、本開示の燃料電池は、以下の実施の形態に記載した燃料電池の構成に限定されるものではなく、以下の実施の形態において説明する技術的特徴を有する技術的思想と同等の技術に基づく燃料電池の構成を含むものである。

40

【0015】

また、以下の実施の形態において示す数値、形状、構成、製造工程、及び製造工程の順序などは、一例を示すものであり、発明を本開示の内容に限定するものではない。以下の実施の形態における構成要素のうち、最上位概念を示す独立請求項に記載されていない構成要素については、任意の構成要素として説明される。なお、各実施の形態においては、同じ要素には同じ符号を付して、説明を省略する場合がある。また、図面は、理解しやすくするために、それぞれの構成要素を主体に模式的に示している。

【0016】

先ず始めに、本開示の燃料電池における各種態様を例示する。

50

本開示に係る第1の態様の燃料電池は、
高分子電解質膜の両面に、それぞれ触媒層及びガス拡散層を積層してなる、膜・電極接合体を、セパレータによって挟持した燃料電池であって、
前記セパレータは、前記ガス拡散層と接触する側の表面に、発電に供する反応ガスが流れるガス流路を構成するためのリブ及び溝を備えており、
前記ガス拡散層の厚みを h とし、
前記リブにおける前記ガス拡散層と接触する部分の幅を Rw としたとき、
 $0.29Rw \leq h \leq 0.55Rw$
であり、且つ、
前記ガス拡散層が、導電性粒子と導電性繊維と高分子樹脂とを含み、
前記導電性繊維の平均繊維長 Fl と平均繊維径 Fd が
 $Fl < Rw/2$ 、及び $Fd < h/100$
である、燃料電池。

10

【0017】

本開示に係る第2の態様の燃料電池は、
高分子電解質膜の両面に、それぞれ触媒層及びガス拡散層を積層してなる、膜・電極接合体(MEA)を、セパレータによって挟持した燃料電池であって、
前記セパレータは、前記ガス拡散層と接触する側の表面に、発電に供する反応ガスが流れるガス流路を構成するためのリブ及び溝を備えており、
前記ガス拡散層の厚みを h とし、
前記リブにおける前記ガス拡散層と接触する部分の幅を Rw としたとき、
 $0.29Rw \leq h \leq 0.48Rw$
であり、且つ、
前記ガス拡散層が、導電性粒子と導電性繊維と高分子樹脂とを含み、
前記導電性繊維の平均繊維長 Fl と平均繊維径 Fd が
 $Fl < Rw/2$ 、及び $Fd < h/100$ 、
である、燃料電池。

20

【0018】

本開示に係る第3の態様の燃料電池は、前記の第1の態様又は第2の態様において、
前記導電性繊維の平均繊維長 Fl と平均繊維径 Fd が、
 $0.5\mu m \leq Fl \leq 50\mu m$ 、及び
 $0.05\mu m \leq Fd \leq 0.3\mu m$
であるのが、より好ましい。

30

【0019】

本開示に係る第4の態様の燃料電池は、前記の第3の態様において、前記ガス拡散層における前記導電性繊維の量を、前記導電性粒子の量より多く構成するのが、より好ましい。

【0020】

本開示に係る第5の態様の燃料電池は、前記の第4の態様の前記ガス拡散層において、前記リブと前記溝との境界に段差を有し、前記リブの頂部平坦部に接触する面と、前記溝に対向する面とが非連続な凹凸面で構成されることが、より好ましい。

40

【0021】

本開示に係る第6の態様の燃料電池は、前記の第5の態様において、前記リブと前記溝との境界における前記ガス拡散層の段差の高さを $5 \sim 30\mu m$ とするのが、より好ましい。

【0022】

本開示に係る第7の態様の燃料電池は、前記の第6の態様において、前記ガス拡散層において、前記セパレータと接触する面側の面粗さ Sa を $3\mu m$ より小さくするのが、より好ましい。

【0023】

本開示に係る第8の態様の燃料電池は、前記の第1の態様から第7の態様のいずれかの態様において、前記セパレータのリブ幅 Rw と溝幅 Gw が、

50

$$0.7 \text{ Gw} \leq R w \leq 1.3 \text{ Gw}$$

であることが、より好ましい。

【0024】

本開示に係る第9の態様の燃料電池は、前記の第1の態様から第8の態様のいずれかの態様において、前記ガス拡散層と前記セパレータがカソード側に構成されることが、より好ましい。

【0025】

以下本開示の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0026】

(実施形態1)

図1を用いて、本開示の実施の形態1に係る固体高分子形燃料電池（以下、単に燃料電池と称する）100の基本構成について説明する。図1は、実施の形態1の燃料電池100の基本構成（燃料電池スタックとも称する）を模式的に示す概略図である。なお、実施の形態1は、固体高分子形燃料電池に限定されるものではなく、種々の燃料電池に適用可能である。

【0027】

<燃料電池スタックの構造>

図1に示すように、燃料電池100の燃料電池スタックは、基本単位である電池セル10を1枚以上積層し、積層した電池セル10の両側に集電板11、絶縁板12、及び端板13を配置して所定の荷重で両側から圧縮し、締結したものである。

【0028】

集電板11は、ガス不透過性の導電性材料から形成される。集電板11には、例えば、銅、真鍮などが使用される。集電板11には電流取出し端子部（図示せず）が設けられており、発電時には電流取出し端子部から電流が取り出される。

【0029】

絶縁板12は、樹脂等の絶縁性材料から形成される。絶縁板12には、例えば、フッ素系樹脂、PPS樹脂などが使用される。

【0030】

両端の端板13は、1枚以上積層された電池セル10と、集電板11と、絶縁板12とを、図示しない加圧手段によって所定の荷重で締結して、保持している。端板13には、例えば、鋼等の剛性の高い金属材料が使用される。

【0031】

図2は、電池セル10の断面を模式的に示す概略断面図である。電池セル10では、膜・電極接合体（以下、MEAとも称する）20を、アノード側セパレータ4a及びカソード側セパレータ4bで挟んでいる。以下では、アノード側セパレータ4a及びカソード側セパレータ4bを合わせて、セパレータ4と記載する。他の構成要素についても、複数の構成要素を合わせて説明する場合には、同様の記載を行う。

【0032】

セパレータ4においては、ガス拡散層3に接触する側の表面に反応ガスが流れるガス流路が形成されている。このガス流路を構成するための溝5とリブ6がセパレータ4に形成されている。アノード側セパレータ4aに形成されたリブ6の間の溝5の空間が、燃料ガス用の反応ガスが流れるガス流路となる。カソード側セパレータ4bに形成されたリブ6の間の溝5が、酸化剤ガス用の反応ガスが流れるガス流路となる。セパレータ4には、カーボン系、あるいは金属系の材料を用いることができる。

【0033】

<MEA>

MEA20は、高分子電解質膜1と、触媒層2と、ガス拡散層3と、を有する。プロトンを選択的に輸送する高分子電解質膜1の両面にアノード触媒層2a及びカソード触媒層2b（アノード側及びカソード側の各触媒層2a，2bを合わせて触媒層2と記載）が形成されており、その外側にアノード側ガス拡散層3a及びカソード側ガス拡散層3b（両側

10

20

30

40

50

ガス拡散層 3 a、3 b を合わせてガス拡散層 3 と記載) がそれぞれ配置されている。ガス拡散層 3 は、セパレータ 4 のリブ 6 の突出端部に接触している。

【0034】

高分子電解質膜 1 としては、例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸重合体を用いられるが、プロトン導電性を有すれば特に限定されない。

【0035】

触媒層 2 としては、白金等の触媒粒子を担持した炭素材料と高分子電解質を含む層を用いることができる。

【0036】

<ガス拡散層>

次に、図 3 A 及び図 3 B を用いて、本開示の実施の形態 1 の燃料電池 100 におけるガス拡散層 3 (基材無しのガス拡散層) の構成について詳細に説明する。図 3 A は、ガス拡散層 3 の拡大した断面を模式的に示した概略断面図である。図 3 B は、図 3 A に示したガス拡散層 3 の一部を更に拡大して模式的に示した概略断面図である。図 3 A に示すように、実施の形態 1 におけるガス拡散層 3 は、導電性粒子 31 と導電性繊維 32 と高分子樹脂 33 とにより構成されており、自己支持体構造を有する自立膜である。

【0037】

導電性粒子 31 は、電気伝導性の優れた粒子であり、ガス拡散層 3 の導電性の向上に寄与する。導電性粒子 31 の材料としては、例えば、カーボン粒子が用いられる。

【0038】

導電性繊維 32 は、ガス拡散層 3 の導電性の向上及び機械的強度の向上に寄与する。導電性繊維 32 の材料は特に限定されないが、例えば、カーボンナノチューブ等の炭素繊維を用いることができる。

【0039】

本発明者は、燃料電池 100 におけるガス拡散層 3 に関して各種実験を行い、導電性繊維 32 の平均繊維長 F_l と平均繊維径 F_d とにおいて以下の関係を有する場合に好ましい結果が得られることを見出した。

【0040】

導電性繊維 32 の平均繊維長 F_l と平均繊維径 F_d は、セパレータ 4 のリブ幅 R_w として、 $F_l < R_w / 2$ であり、且つ、 $F_d < h / 100$ であることが好ましい。平均繊維長 F_l と平均繊維径 F_d が、 $F_l < R_w / 2$ であり、且つ、 $F_d < h / 100$ であることで、ガス拡散層 3 の厚み方向 (図 2 における左右方向) と面方向 (図 2 における上下方向) のガス拡散性が均等になりやすい。一方、ガス拡散層 3 の導電性繊維 32 の平均繊維長 F_l と平均繊維径 F_d が、 $F_l \geq R / 2$ 、あるいは $F_d \geq h / 100$ になると、ガス拡散層 3 の厚み方向と面方向のガス拡散性において異方性が生じる。特に、 $F_d \geq h / 100$ となると、ガス拡散層 3 の厚みを薄くしていったときに、面方向の断面積に占める導電性繊維 32 の面積が増加し、面方向へのガス拡散性が低下する。結果として、リブ下のガス拡散膜 3 におけるガス拡散が低下し、セル電圧が低下する。

【0041】

導電性繊維 32 の平均繊維長 F_l は、 $0.5 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下であることが好ましい。導電性繊維 33 の平均繊維長 F_l が $0.5 \mu m$ 以上であることで、ガス拡散層 3 の導電性の向上が効果的に寄与するとともに、ガス拡散層 3 の機械的強度をより高めることができる。また、導電性繊維 32 の平均繊維長 F_l が $50 \mu m$ 以下であることで、ガス拡散層 3 の厚み方向と面方向におけるガス拡散性の異方性を最小限にとどめることができる。

【0042】

導電性繊維 32 の平均繊維径 F_d は $50 nm$ 以上 $300 nm$ 以下であることが好ましい。導電性繊維 32 の平均繊維径 F_d が $50 nm$ 以上であることで、ガス拡散層 3 の導電性の向上が効果的に寄与するとともに、ガス拡散層 3 の機械的強度をより高めることができ、ガス拡散層 3 は自立膜として十分な強度を有しうる。また、導電性繊維 32 の平均繊維径 F_d が $300 nm$ 以下であることで、径が大きくなりすぎないため、ガス拡散層 3 の厚み

10

20

30

40

50

を薄くしていったときに、面方向の断面積に占める導電性繊維 3 2 の面積比を小さくし、面方向のガス拡散性を十分に確保することが可能となる。

【0043】

高分子樹脂 3 3 の材料の例としては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、FEP（テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体）、PVDF（ポリビニリデンフルオライド）、ETFE（テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体）、PCTFE（ポリクロロトリフルオロエチレン）、及び PFA（ポリフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）などが挙げられる。特に、耐熱性、撥水性、及び耐薬品性の観点から、高分子樹脂 3 3 は、PTFE を含むことが好ましい。PTFE の原料形態としてはディスパージョンや粉末状などが挙げられるが、優れた分散性を有する観点から、ディスパージョンを使用することが好ましい。

10

【0044】

高分子樹脂 3 3 は、導電性粒子 3 1 同士を結着するバインダーとして機能する。また、高分子樹脂 3 3 は、撥水性を有する。これにより、ガス拡散層 3 の内部の細孔に水が滞留してガス透過が阻害されることが防止される。

【0045】

ガス拡散層 3 における導電性繊維 3 2 の量（wt%）は、導電性粒子 3 1 の量（wt%）より多いことが好ましい。その理由について説明する。ガス拡散層 3 には、ガスの拡散性ととともに、反応によって生じた生成水を保水しつつ、余剰な水はガス拡散層 3 の細孔を通過して外部に排出させる役割を持つ。余剰な水は水蒸気としてガス拡散層 3 の内部の細孔を通過するが、細孔径が数十 nm オーダーでは水蒸気が十分透過することが出来ない。そのため、膜・電極接合体（MEA）20 の内部の余剰な水が排出されず、触媒層 2 へのガス拡散が阻害され、電池性能が低下する。一方、ミクロンオーダーの細孔になると、水蒸気が透過しすぎて、MEA 20 の内部が乾燥状態になり、プロトン導電性が低下し、電池性能が低下する。そのため、ガス拡散層 3 の内部の細孔径は、0.1 μ m オーダーの細孔が適している。0.1 μ m オーダーの細孔は、導電性繊維 3 2 の隙間によって形成されやすく、数十 nm の細孔は導電性粒子の 1 次粒子の隙間によって形成されやすい。このため、導電性繊維 3 2 の量（wt%）が導電性粒子 3 1 の量（wt%）よりも多いことで、ガス拡散層 3 中の細孔が 0.1 μ m オーダーとなり、電池性能が向上する。さらに、ガス拡散層 3 には、導電性繊維 3 2 の隙間に導電性粒子 3 1 が存在し、繊維状の高分子樹脂 3 3 で導電性繊維 3 2 や導電性粒子 3 1 を良好に結着することができるため、ガス拡散層 3 は十分な強度を有することができる。

20

30

【0046】

<電池セル>

次に、図 4 を用いて、本開示の実施の形態 1 の燃料電池 100 における電池セル 10 の構成について詳細に説明する。図 4 は、電池セル 10 におけるカソード側の高分子電解質膜 1、触媒層 2、ガス拡散層 3、及びセパレータ 4 の構成を模式的に示した概略断面図である。図 4 においては、セパレータ 4（4b）とガス拡散層 3（3b）との接触部分を拡大している。なお、図 4 に示すガス拡散層 3 においては、導電性繊維 3 2 のみを記載し、図 3 で示した導電性粒子 3 1 と高分子樹脂 3 3 は省略した。図 4 においては、電池セル 10 におけるカソード側の構成を示すが、アノード側の構成も同様であっても良い。

40

【0047】

上述したように、セパレータ 4 には、ガス拡散層 3 と当接する側の表面に反応ガスが流れるガス流路を構成するための溝 5 とリブ 6 を備えている。リブ 6 の幅を Rw 、溝 5 の幅を Gw 、ガス拡散層の厚みを h として、条件（1） $0.29Rw \leq h \leq 0.55Rw$ 、より好ましくは、条件（1'） $0.29Rw \leq h \leq 0.48Rw$ を満たしている。更に、ガス拡散層 3 の導電性繊維 3 2 の平均繊維長 Fl は、条件（2） $Fl < Rw/2$ 、導電性繊維の平均繊維径 Fd は、条件（3） $Fd < h/100$ を満たしている。ここで、リブ 6 の幅 Rw 、溝 5 の幅 Gw は、反応ガスの主たる流れ方向に対して直交方向の断面におけるリブ 6 の幅、溝 5 の幅である。また、ガス拡散層 3 の厚み h の測定は、株式会社ミットヨ製の

50

デジマチックインジケータを用いて行い、ガス拡散層単体の厚みを測定した。

【0048】

なお、実施の形態1の構成において、セパレータ4のリブ幅 Rw と溝幅 Gw との関係は、 $0.7Gw \leq Rw \leq 1.3Gw$ 、であることが好ましい。セパレータ4のリブ幅 Rw と溝幅 Gw との関係が、 $0.7Gw > Rw$ となると、リブ6とガス拡散層3の接触面積が減少するため、電子抵抗が増加し、セル電圧が低下する。一方、 $Rw > 1.3Gw$ となると、リブ6に対向する触媒層2の領域の反応ガスが減少し、セル電圧が低下する。更に、溝5における反応ガスの主たる流れ方向に対して直交する断面積が減少するため、反応ガスの圧力損失が上昇し、特にカソード側においては補器類の負荷が増大してしまう。

【0049】

上記条件(1)～(3)のすべての条件を満たすことにより、セパレータ4のリブ幅 Rw に対して、ガス拡散層3の厚み h を薄くすることが可能となり、特に、高電流密度域で、ガスの拡散性も飛躍的に向上させ、電池性能の向上を実現することができる。その理由としては以下の点が考えられる。

【0050】

触媒層2に到達する反応ガスは、溝5に対向する触媒層2の領域よりも、リブ6に対向する触媒層2の領域の方が、ガスが拡散する経路が長くなるため、減少する。更に従来のガス拡散層30（基材有りのガス拡散層：図6参照）は、炭素繊維の基材にマイクロポラス層（MPL）を形成したものであり、基材を構成する炭素繊維基材の平均繊維長 Fl が10mm程度、平均繊維径 Fd が10 μ m程度であるため、厚み方向のガス拡散性に対して面方向のガス拡散性が悪くなる。そのため、従来の電池セルでは、リブ幅 Rw に対して、ガス拡散層の厚み h を一定程度厚くすることにより、リブ6に対向する触媒層2の領域にもガスが到達しやすくなるように構成していた。

【0051】

それに対し、本開示の実施の形態1における電池セル10の構成では、ガス拡散層3を構成する導電性繊維32の平均繊維長 Fl を短くし、平均繊維径 Fd もガス拡散層3の厚み h に対して極端に小さくしているため、厚み方向と面方向のガス拡散における異方性が少なくなっている。その結果、ガス拡散層3の厚み h を薄くしても、リブ6に対向する触媒層2の領域へのガスの透過量を確保することが可能となる。また、ガス拡散層3の厚み h が薄くなるため、溝5に対向する触媒層2の領域へのガスの透過量も向上する。

【0052】

上記条件(1)を満たさずに、 $0.29Rw > h$ の場合には、リブ6に対向する触媒層2の領域へのガス透過量が低下し、セル電圧が低下する。反対に、 $h \geq 0.55Rw$ の場合には、ガス拡散層3の厚み h が厚くなり、溝5及びリブ6に対向する触媒層2のそれぞれの領域ともに、ガスの透過量が少なくなり、セル電圧が低下する。

【0053】

また、上記条件(2)と条件(3)を満たさずに、 $Fl \geq Rw/2$ であり、 $Fd \geq h/100$ の場合には、上述したように、ガス拡散層3の厚み方向と面方向のガス拡散性において異方性が生じて、リブ6に対向する触媒層2の領域へのガスの透過量が減少し、セル電圧が低下する。

【0054】

（実施の形態2）

図5Aと図5Bを用いて、本開示の実施の形態2に係る燃料電池における電池セルの構成について詳細に説明する。

【0055】

以下、実施の形態2の燃料電池の説明においては、前述の実施の形態1との相違点を中心に説明する。なお、実施の形態2の説明において、前述の実施の形態1と同じ機能、構成を有する要素には同じ参照符号を付し、説明を省略する。また、前述の実施の形態1と同じ作用を有する内容についても、説明を省略する。

【0056】

10

20

30

40

50

図5Aは、電池セル10におけるカソード側の高分子電解質膜1、触媒層2、ガス拡散層3、及びセパレータ4の構成を模式的に示した概略断面図である。図5Aにおいては、セパレータ4とガス拡散層3との接触部分を拡大して模式的に示している。なお、図5Aに示すガス拡散層3においては、導電性繊維32のみを記載し、導電性粒子31と高分子樹脂33を省略している。図5Aにおいては、電池セル10におけるカソード側の構成を示すが、アノード側の構成も同様であっても良い。

【0057】

図5Aに示すように、セパレータ4のリブ6の幅を Rw 、溝5の幅を Gw 、ガス拡散層の厚みを h として、条件(1) $0.29Rw \leq h \leq 0.55Rw$ 、より好ましくは、条件(1') $0.29Rw \leq h \leq 0.48Rw$ を満たしている。更に、ガス拡散層3の導電性繊維32の平均繊維長 Fl は、条件(2) $Fl < Rw/2$ 、導電性繊維の平均繊維径 Fd は、条件(3) $Fd < h/100$ を満たしている。

10

【0058】

図5Bは、実施の形態2の電池セルにおけるセパレータ4のリブ6とガス拡散層3との接触状態を拡大して示した断面SEM写真である。図5Bの写真から理解できるように、リブ6の突出端部がガス拡散層3に埋設するように接触した状態であり、リブ6の突出端部がその側面と共にガス拡散層3に確実に接触している。即ち、ガス拡散層3は溝5の内部に突出した状態であり、ガス拡散層3に対するリブ6と溝5との境界面においては段差 S を有する非連続面となっている。

【0059】

20

上記のように、実施の形態2におけるガス拡散層3においては、セパレータ4における溝5とリブ6との境界に段差 S を有しており、セパレータ4のリブ6の頂部平坦部に接触する面と、セパレータ4の溝5に対向する面とが非連続な凹凸面で構成されている。従って、ガス拡散層3とリブ6との境界面に対して、溝5の内部においてはガス拡散層3が突出した状態である。セパレータ4の溝5とリブ6との境界におけるガス拡散層3の段差 S の高さとなる突出量 p は、 $5 \sim 30 \mu m$ である。

【0060】

図6は、従来のガス拡散層30を用いた電池セルにおいて、セパレータ4のリブ6とガス拡散層30との接触状態を示す断面SEM写真である。ここで用いた従来のガス拡散層30は、基材を構成する炭素繊維基材の平均繊維長 Fl が $10mm$ 程度であり、平均繊維径 Fd が $10 \mu m$ 程度であって、炭素繊維基材の繊維長が長く、太い炭素繊維が用いられている。図6の写真からも明らかなように、従来のガス拡散層30においては、リブ6と溝5との境界において段差がなく、リブ6の突出端面のみが従来のガス拡散層30に平面的に接触する構成となっている。これは、従来のガス拡散層30においては、基材を構成する炭素繊維基材の平均繊維長 Fl が $10mm$ 程度という長い炭素繊維であり、平均繊維径 Fd が $10 \mu m$ 程度という太い炭素繊維が用いられているためと考えられる。

30

【0061】

実施の形態2における電池セル10においては、ガス拡散層3が溝5の内部に入り込むようにリブ6と溝5との境界に段差 S が形成されており、その段差 S の高さとなる突出量 p が $5 \sim 30 \mu m$ であった。このように実施の形態2の構成においては、リブ6と溝5との境界でガス拡散層3が段差 S を有し、リブ6の突出端部がガス拡散層3に埋設したような接触状態となっており、リブ6の突出端部の側面もガス拡散層3に接触した状態である。この結果、実施の形態2における電池セルの構成においては、ガス拡散層3とリブ6との密着性が向上しており、接触抵抗を低減することが出来る構成となる。ガス拡散層3の溝5への突出量 p （段差 S の高さ）は、 $5 \mu m$ よりも小さいと、接触抵抗の低減効果が小さくなる。一方、ガス拡散層3の溝5への突出量 p が、 $30 \mu m$ よりも大きくなると、溝5の深さは一般的に 100 から $300 \mu m$ 程度のため、溝5により形成されるガス流路の断面積が減少し、反応ガスの圧力損失が増加してしまう。

40

【0062】

また、ガス拡散層3におけるリブ6と接触する面の面粗さ Sa は、 $3 \mu m$ 以下であること

50

が好ましい。面粗さ S_a が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることで、ガス拡散層 3 とリブ 6 との接触性が良くなり、更に接触抵抗を低減することが可能となる。

【0063】

なお、上記の実施の形態においては、電池セルのカソード側の構成について説明したが、同様の構成でアノード側の構成とすることができる。燃料電池に含まれるガス拡散層においては、酸化剤ガスとして用いられる酸素が、燃料ガスとして用いられる水素と比較して拡散しにくいいため、本開示の燃料電池においては少なくともカソード側の構成として適用することが好ましい。

【0064】

なお、本開示の燃料電池は、上記実施の形態に記載した内容に限定されるものではなく、その他種々の態様で実施可能である。

(実施例及び比較例)

【0065】

以下、本開示の燃料電池に関して、本発明者が実験を行ったときの実施例及び比較例の具体的な構成及び製造方法について説明する。

【0066】

A：基材無しのガス拡散層

(材料)

[導電性粒子]

・粒状デンカブラック（登録商標）（デンカ株式会社製）

[導電性繊維]

・VGC F（登録商標）（昭和電工株式会社製、VGC F-H）

[高分子樹脂]

・ポリフロンPTFE Dシリーズ（ダイキン工業株式会社製）、平均粒径 $0.25\text{ }\mu\text{m}$

【0067】

(基材無しのガス拡散層の製造方法)

導電性粒子 $20\text{ wt}\%$ 、導電性繊維 $50\text{ wt}\%$ 、高分子樹脂 $30\text{ wt}\%$ の割合で、基材無しのガス拡散層を製造した。

まず、導電性粒子と導電性繊維と界面活性剤、及び分散溶媒を配合し、プラネタリーミキサーを用いて混練した。次に、混練した混合物に、高分子樹脂を加え、プラネタリーミキサーを用いてさらに混練した。次いで、圧延ロール機を用いて、 0.1 ton/cm の圧延条件で混練物を5回圧延した。その後、IR炉内に圧延したシートを配置し、 300°C で0.5時間焼成を行った。焼成したシートを、ロールプレス機を用いて 1 ton/cm の圧延条件で3回再圧延し、後述した表1に記載した厚みのガス拡散層を得た。

【0068】

B：基材有りのガス拡散層

(材料)

[基材]

・トレカ（登録商標）カーボンペーパー（東レ株式会社製 TGP-H-030）

[導電性粒子]

・粒状デンカブラック（登録商標）（デンカ株式会社製）

[高分子樹脂]

・ポリフロンPTFE Dシリーズ（ダイキン工業株式会社製）、平均粒径 $0.25\text{ }\mu\text{m}$

【0069】

(基材有りのガス拡散層の製造方法)

MPL層として、導電性粒子 $80\text{ wt}\%$ 、高分子樹脂 $20\text{ wt}\%$ に、界面活性剤、及び分散溶媒を配合し、プラネタリーミキサーを用いてインクを作製した。基材にスプレー塗工機でインクを塗工し、 $165\text{ }\mu\text{m}$ の厚みのガス拡散層を得た。

【0070】

C：セパレータ

(材料)

[カーボン板材]

・カーボンプレート (東海カーボン株式会社製) G 3 4 7 B

(セパレータの製造)

カーボン板材を切削加工により、表に記載したリブ幅、溝幅のガス流路を形成したセパレータを得た。

【0071】

D：燃料電池

後述する表1に示した実施例1～3、及び表2に示した比較例1～2の燃料電池を以下の方法で製造した。

【0072】

(1) カソード触媒層用の分散液の調製

カソード触媒層用の分散液は以下のように調製した。触媒粒子 (Pt-Co合金) を担持した粒子状導電部材 (カーボンブラック) を適量の水に添加、攪拌して、分散させた。得られた分散液を攪拌しながら適量のエタノールを加えた後、触媒粒子を担持した上記粒子状導電部材100質量部に対して、繊維状導電部材 (第1繊維状導電部材) (気相成長炭素繊維、平均直径150nm、平均繊維長10μm) 35質量部、および、プロトン伝導性樹脂 (パーフルオロカーボンスルホン酸系高分子) 100質量部を添加し、攪拌することにより、カソード触媒層用の触媒分散液を調製した。

【0073】

(2) アノード触媒層用の分散液の調製

アノード触媒層用の分散液は以下のように調製した。触媒粒子 (Pt) を担持した粒子状導電部材 (カーボンブラック) を適量の水に添加、攪拌して、分散させた。得られた分散液を攪拌しながら適量のエタノールを加えた後、触媒粒子を担持した上記粒子状導電部材100質量部に対して、繊維状導電部材 (第1繊維状導電部材) (気相成長炭素繊維、平均直径150nm、平均繊維長10μm) 35質量部、および、プロトン伝導性樹脂 (パーフルオロカーボンスルホン酸系高分子) 120質量部を添加し、攪拌することにより、アノード触媒層用の触媒分散液を調製した。

【0074】

(CCMの作製)

CCM (Catalyst Coated Membrane: 膜・触媒層接合体) の作製においては、2枚のPETシートを準備し、スクリーン印刷法を用いて、一方のPETシートの平滑な表面に、得られたカソード触媒層用の触媒分散液を均一な厚さで塗布し、他方のPETシートの平滑な表面に、得られたアノード触媒層用の触媒分散液を均一な厚さで塗布した。その後、乾燥して、高分子電解質膜の両面に2つの触媒層を形成した。カソード触媒層の膜厚は6μmであり、アノード触媒層の膜厚は4.5μmであった。

【0075】

(単電池の作製)

単電池の作製においては、アノード側ガス拡散層としては、すべて上記基材有りのガス拡散層を使用した。

【0076】

実施例1～7及び比較例1～5のガス拡散層を、カソード側ガス拡散層としてカソード触媒層と接合させた。また、アノード側ガス拡散層をアノード触媒層と接合させた。これにより、MEAを得た。

【0077】

次に、アノード側セパレータとしては、リブ幅0.5mm、溝幅0.5mmのセパレータを用い、カソード側セパレータとしては、リブ幅0.5mm、溝幅0.5mmのセパレータを用いて、燃料電池を製造した。まず、製造したMEAを、燃料ガス供給用の流体流路及び冷却水流路を有するアノード側セパレータと、酸化剤ガス供給用のガス流路を有するカソード側セパレータとで挟持し、カソード及びアノードの周囲にフッ素ゴム製のガスケ

10

20

30

40

50

ットを配置することで単電池を製造した。有効電極（アノード又はカソード）面積は 3.6 cm^2 である。この単電池を、テストピースとして用いた。

【0078】

（実施例 1～3 及び比較例 1～2 の評価試験）

実施例 1～3 及び比較例 1～2 について、下記の評価試験を行った。表 1 は実施例 1～3 及び比較例 1～2 の評価試験の結果を示す。評価試験におけるセル電圧、拡散過電圧、及び抵抗過電圧は以下のように測定した。なお、表 1 においてはガス拡散層を GDL と表記する。

【0079】

〔セル電圧〕

セル電圧の測定は、以下の条件で行った。単電池のセル温度を 75°C に制御し、アノード側のガス流路に燃料ガスとして水素ガスを供給し、カソード側のガス流路に空気を供給した。水素ガスのストイキオメトリは 1.5、空気のストイキオメトリは 1.8 とした。燃料ガス及び空気は、いずれも露点が 75°C となるように加湿してから単電池に供給した。電流密度 0 A/cm^2 から 2.0 A/cm^2 まで、 0.5 A/cm^2 ごとに、3 分間保持して、 2.0 A/cm^2 のときのセル電圧を測定し、比較例 1 のセル電圧に対して規格化した数値を記録した。

【0080】

〔拡散過電圧〕

拡散過電圧は、上記のセル電圧の測定と同条件において 2.0 A/cm^2 のときの拡散過電圧を測定し比較例 1 の拡散過電圧に対して規格化した数値を記録した。

【0081】

〔抵抗過電圧〕

抵抗過電圧は、上記のセル電圧の測定と同条件において 2.0 A/cm^2 のときの抵抗過電圧を測定し、比較例 1 の抵抗過電圧に対して規格化した数値を記録した。

【0082】

10

20

30

40

50

【表 1】

				実施例			比較例	
				1	2	3	1	2
カソード GDL	GDL基材	有無		無	無	無	無	無
	GDLを構成する炭素繊維の繊維	Fi	mm	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
	GDLを構成する炭素繊維の繊維	Fd	μm	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150
	GDL厚み	h	mm	0.145	0.165	0.185	0.125	0.285
カソード セパレータ	リブ幅	Rw	mm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	溝幅	Gw	mm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
GDL厚み/リブ幅			—	0.29	0.33	0.37	0.25	0.57
繊維長/(リブ幅/2)				0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
繊維径/GDL厚み				0.0010	0.0009	0.0008	0.0012	0.0005
GDLの溝への突出量			μm	9	11	14	8	21
電池評価	セル電圧		V	0.062	0.083	0.057	0.000	-0.057
	拡散過電圧		V	-0.04	-0.055	-0.038	0.000	0.029
	抵抗過電圧		V	-0.004	-0.012	-0.005	0.000	0.027

【0083】

表1に示すとおり、実施例1～3の燃料電池は、ガス拡散層の厚みhとセパレータのリブ幅Rwが、 $0.29Rw \leq h \leq 0.55Rw$ であり、且つ、ガス拡散層の導電性繊維の平均繊維長F_lが、 $F_l < Rw/2$ を満たしている。そのため、同じリブ幅Rwのセパレータを用いた場合、実施例1～3の構成においては表1に示した比較例1～2と比較すると、セル電圧が高く、拡散過電圧が低くなっていることが確認できた。図7は、セル電圧とガス拡散層の厚みh／リブ幅RWとに関して、実施例1～3及び比較例1～2の評価試験の結果をプロットしたものである。

【0084】

以上のように、本開示の燃料電池は、ガス拡散層において十分なガス透過性を有しており、特に、膜・電極接合体（MEA）における高電流密度域での発電性能が向上したのとなっている。

【0085】

（実施例4～7及び比較例3～5の評価試験）

実施例4～7の評価試験においては、前述の実施例1～3と同様に、単電池を作製し、電池評価を行った。実施例1～3との相違点は、カソード側セパレータとして、リブ幅0.3mm、溝幅0.3mmのセパレータを使用した点のみである。表2は実施例4～7及び比較例3～5の評価試験の結果を示す。

【0086】

10

20

30

40

50

【表 2】

				実施例				比較例		
				4	5	6	7	3	4	5
カソード GDL	GDL基材	有無		無	無	無	無	無	無	有
	GDLを構成する炭素繊維の繊維	Fl	mm	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	1.000
	GDLを構成する炭素繊維の繊維	Fd	μm	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150	8.000
	GDL厚み	h	mm	0.105	0.125	0.145	0.165	0.085	0.185	0.165
カソード セパレータ	リブ幅	Rw	mm	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	溝幅	Gw	mm	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
GDL厚み/リブ幅			—	0.35	0.42	0.48	0.55	0.28	0.62	0.55
繊維長/(リブ幅/2)			Fl/(Rw/2)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	6.67
繊維径/GDL厚み			Fd/h	0.0014	0.0012	0.0010	0.0009	0.0018	0.0008	0.0485
GDLの溝への突出量			p	5	6	8	10	4	12	0
電池評価	セル電圧		V	0.157	0.196	0.168	0.147	0.079	0.108	0.085
	拡散過電圧		V	-0.094	-0.14	-0.12	-0.09	-0.047	-0.068	-0.053
	抵抗過電圧		V	-0.031	-0.019	-0.021	-0.022	-0.028	-0.017	-0.006

【0087】

表 2 に示すとおり、実施例 4～7 の燃料電池は、ガス拡散層の厚み h とセパレータのリブ幅 Rw が、 $0.29Rw \leq h \leq 0.55Rw$ であり、且つ、ガス拡散層の導電性繊維の平均繊維長 Fl が、 $Fl < Rw/2$ を満たしている。そのため、同じリブ幅 Rw のセパレータを用いた場合、実施例 4～7 の構成においては表 2 に示した比較例 3～5 と比較すると、セル電圧が高く、拡散過電圧が低くなっていることが確認できた。図 8 は、セル電圧とガス拡散層の厚み h / リブ幅 RW に関して、実施例 4～7 及び比較例 3～5 の評価試験の結果をプロットしたものである。

【0088】

以上のように、本開示の燃料電池は、ガス拡散層において十分なガス透過性を有しており、特に、膜・電極接合体（MEA）における高電流密度域での発電性能が向上したものとなっている。

【００８９】

発明をある程度の詳細さをもって好適な実施の形態について説明したが、この好適な実施の形態の現開示内容は構成の細部において変化してしかるべきものであり、各要素の組合せや順序の変化は請求された発明の範囲及び思想を逸脱することなく実現し得るものである。

【産業上の利用可能性】

【００９０】

本開示の燃料電池は、家庭用コージェネレーションシステム、自動車用燃料電池、モバイル用燃料電池、及びバックアップ用燃料電池などの用途に適用できる。

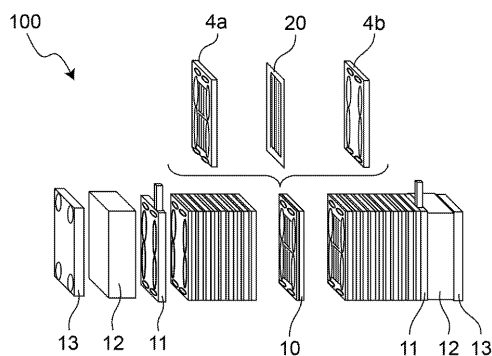
【符号の説明】

【００９１】

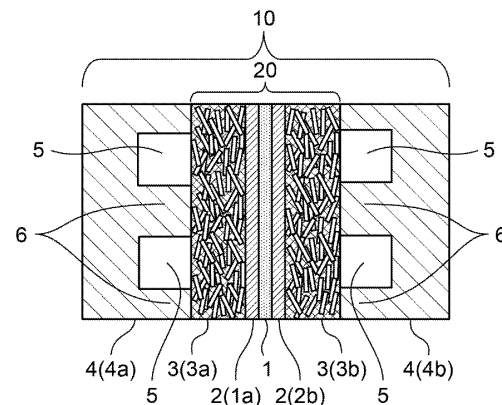
- １ 高分子電解質膜
- ２ 触媒層
- ２ a アノード触媒層
- ２ b カソード触媒層
- ３ ガス拡散層
- ３ a アノード側ガス拡散層
- ３ b カソード側ガス拡散層
- ４ セパレータ
- ４ a アノード側セパレータ
- ４ b カソード側セパレータ
- ５ 溝
- ６ リブ
- １０ 電池セル
- １１ 集電板
- １２ 絶縁板
- １３ 端板
- ２０ 膜・電極接合体
- ３１ 導電性粒子
- ３２ 導電性繊維
- ３３ 高分子樹脂
- １００ 燃料電池

【図面】

【図１】



【図２】



10

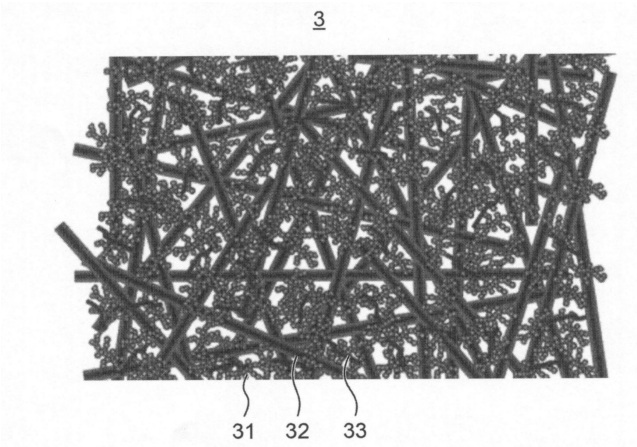
20

30

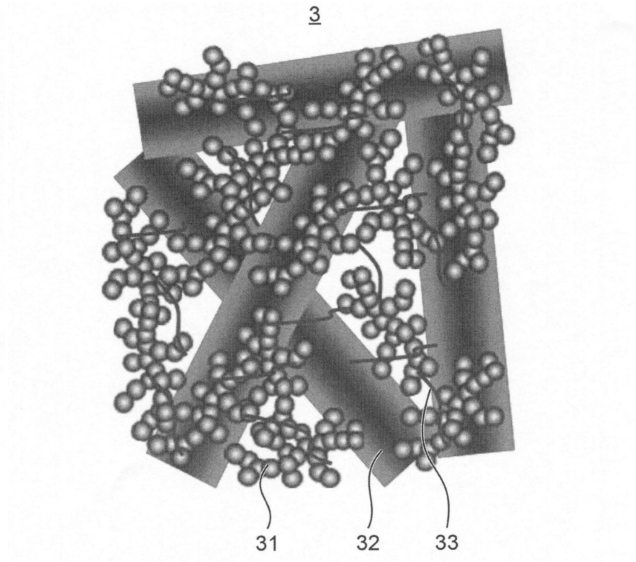
40

50

【図 3 A】

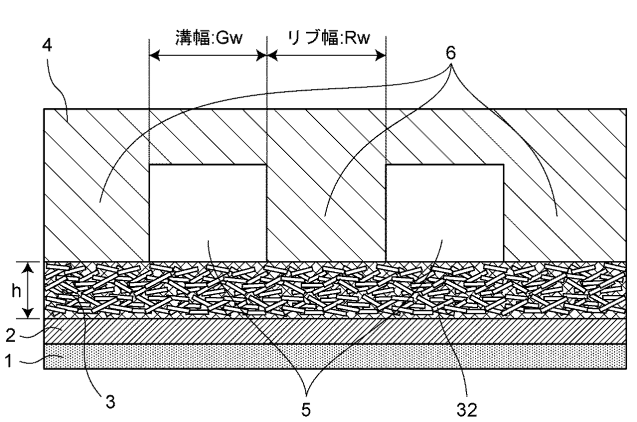


【図 3 B】

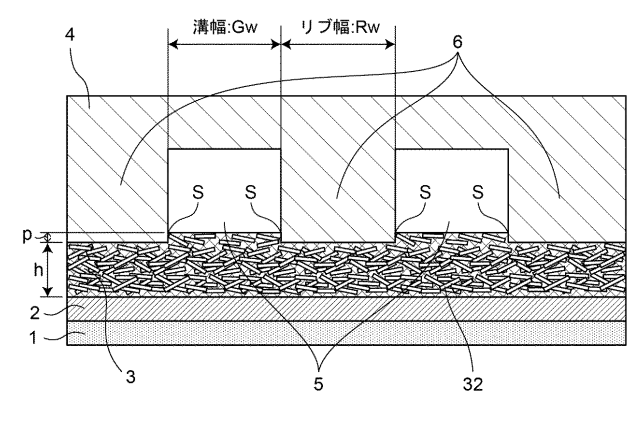


10

【図 4】



【図 5 A】



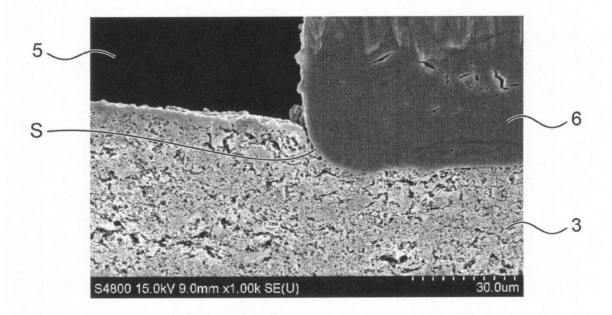
20

30

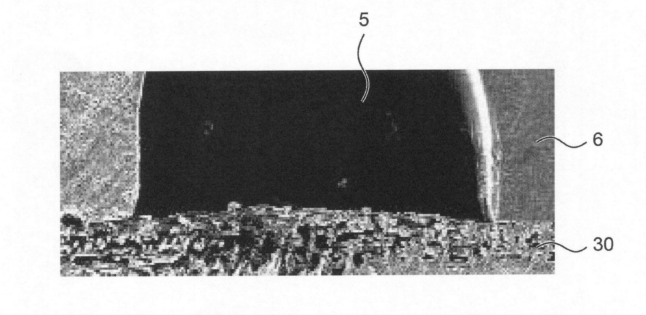
40

50

【図 5 B】

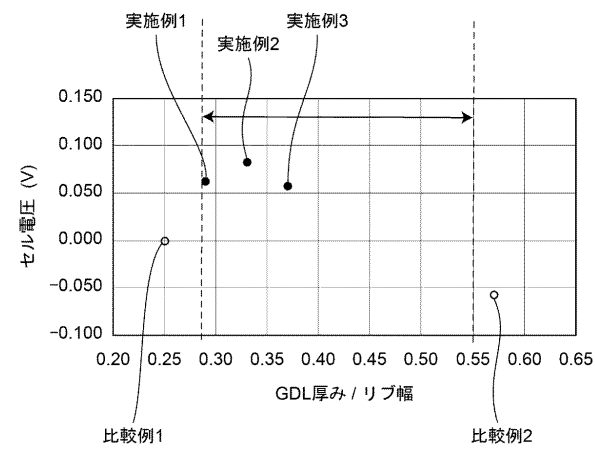


【図 6】

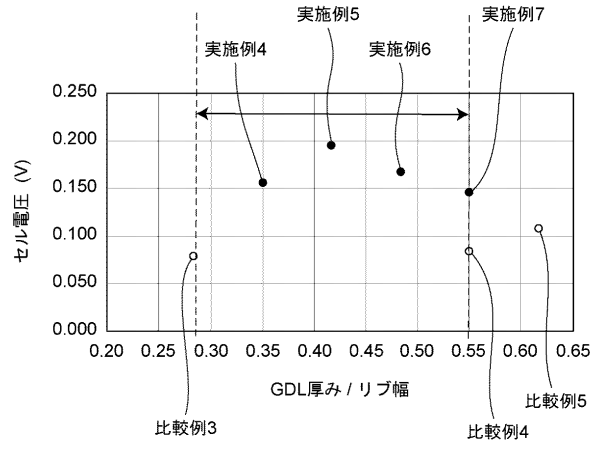


10

【図 7】



【図 8】



20

30

40

50

フロントページの続き

F ターム (参考) DD05 DD06 EE03 EE05 EE08 EE10 EE18 EE19 HH01 HH03
 HH05
5H126 AA02 AA08 BB06 DD02 DD05 EE03 JJ03