

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 9 月 20 日 (20.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/105696 A1

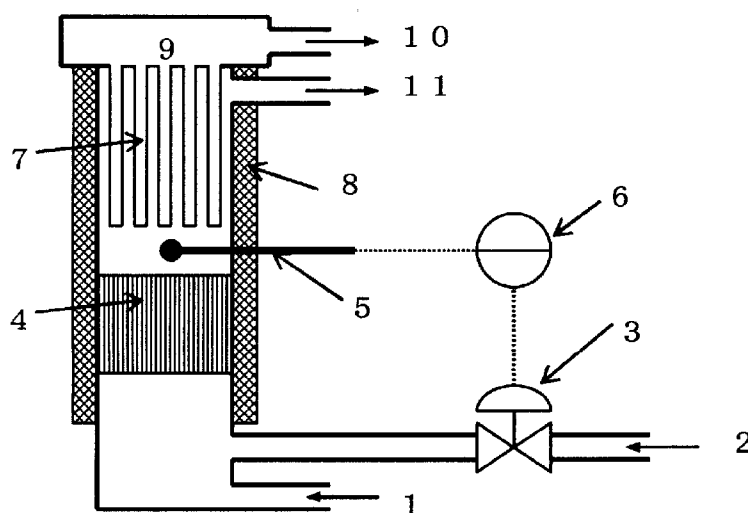
- (51) 国際特許分類:
C01B 3/32 (2006.01) H01M 8/06 (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/054858
- (22) 国際出願日: 2007 年 3 月 12 日 (12.03.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-068642 2006 年 3 月 14 日 (14.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高村 光喜 (TAKAMURA, Koki) [JP/JP]; 〒9503121 新潟県新潟市松浜町

- 3500 番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工場内 Niigata (JP). 岡田 英二 (OKADA, Eiji) [JP/JP]; 〒9503112 新潟県新潟市太夫浜字新割 182 番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 生駒 太志 (IKOMA, Futoshi) [JP/JP]; 〒9503112 新潟県新潟市太夫浜字新割 182 番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 安藤 智文 (ANDO, Tomofumi) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 25 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG,

[続葉有]

(54) Title: HYDROGEN GENERATOR AND PROCESS FOR PRODUCING HYDROGEN

(54) 発明の名称: 水素製造装置および水素製造方法



(57) Abstract: A hydrogen generator which comprises an autothermal-reforming catalyst layer, a pipe for supplying a mixture of methanol and water vapor, a pipe for supplying oxygen equipped with a flow regulator, and a hydrogen-permeable membrane disposed downstream from the autothermal-reforming catalyst layer. This hydrogen generator is equipped with a temperature-measuring device for measuring the temperature of a hydrogen-containing gas flowing out from the autothermal-reforming catalyst layer. According to the measured temperature of the hydrogen-containing gas, the amount of oxygen to be supplied to

the autothermal-reforming catalyst layer is increased or reduced by the flow regulator. Thus, heat generation by the autothermal reforming is controlled and the temperature of the hydrogen-containing gas is regulated so as to be in a range in which the temperature for a hydrogen separation step can be kept optimal. With this hydrogen generator, the heat generated by autothermal reforming can be effectively utilized in the hydrogen separation step without the need of using an additional means.

(57) 要約: オートサーマル改質触媒層、メタノール及び水蒸気の混合物を供給するための導管、流量調整器を備えた酸素供給のための導管、該オートサーマル改質触媒層の下流に配置された水素透過膜を有する水素製造装置。該水素製造装置は、該オートサーマル改質触媒層から流出する水素含有ガスの温度を測定するための温度測定器が具備されている。水素含有ガスの測定温度に応じて、該オートサーマル改質触媒層に供給される酸素量が流量調整器により増減される。これにより、オートサーマル改質反応による発熱を制御し、水素含有ガスの温度を水素分離工程を最適温度に維持できる範囲に調整する。該水素製造装置により、追加の手段を用いることなく、オートサーマル改質反応で発生した熱を、水素分離工程で有効に利用できる。



MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

水素製造装置および水素製造方法

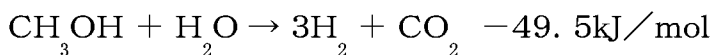
技術分野

- [0001] 本発明は、メタノールのオートサーマル改質反応、および、パラジウム合金製水素透過膜を用いた水素分離により水素を製造する水素製造装置および水素製造方法に関する。水素ガスは、例えばアンモニア合成、各種有機化合物の水素化、石油精製、脱硫などの化学工業、冶金工業、半導体工業において広く使用されている。また、最近では燃料電池技術の進展により、新しいエネルギー源としても期待されており、水素ガスの需要は益々増大している。

背景技術

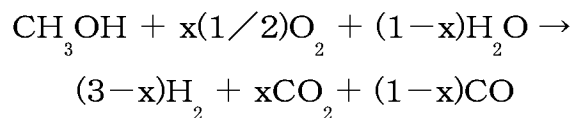
- [0002] 従来広く行なわれてきた水素ガスの製造法として、例えば、液化石油ガス(LPG)、天然ガスおよびナフサなどの炭化水素の水蒸気改質法がある。この方法は一般に原料炭化水素の脱硫が必要であること、および、反応温度が800℃～1000℃と非常に高く装置コストが高くなることから、中、小規模の水素製造への適用は難しい。一方、メタノールと水を反応させて水素ガスを製造する方法(メタノールを原料とした水蒸気改質法)は、原料メタノールの入手が容易であること、300℃以下の低温でも反応が進行すること、原料の脱硫等の前処理が不要であることなどの利点を有し、装置コストも安価に抑えることができるので、大規模から小規模までの水素ガス製造に幅広く適用できる。

- [0003] メタノールを原料とした水蒸気改質反応では、理想的には下記の吸熱反応：



が主反応として進行するが、逆シフト反応やメタノール分解などの副反応も起こるので少量の一酸化炭素が副生する。

- [0004] メタノールのオートサーマル改質反応は下記式：



で表される。

- [0005] オートサーマル改質反応ではメタノールの部分酸化反応(発熱反応)とメタノールの水蒸気改質反応(吸熱反応)が同一系内で同時に進行するので、外部からの加熱が不要である。それ故、従来のメタノール水蒸気改質反応と比較して、オートサーマル改質反応ではより簡略な装置で水素を主成分とする改質ガスが得られる。オートサーマル改質反応では触媒層の温度は通常300℃以上の高温となり、改質ガスの改質反応器出口での温度は、発熱反応と吸熱反応のバランスにより決定される。改質反応器出口での温度は、反応器への酸素の供給量(酸素/メタノールの供給モル比)を調整することで制御できる。このとき、出口ガスは温度のみならずその組成も酸素の供給量(酸素/メタノールの供給モル比)により変化する。
- [0006] 水素含有改質ガスからは、一般に、PSA法(圧力スイング吸着法)によってより純度の高い水素を取り出している。PSA装置は吸着剤を充填した複数の吸収塔と、これらの入口、出口を制御する多数の自動弁から構成される複雑な装置である。さらに、PSA法で水素を分離するためには、改質ガスを一旦冷却し、改質ガス中の水分を除去する必要があり、PSA法を利用した水素製造装置は複雑で大がかりなものとなる。そのため、小型化が困難であり、エネルギー利用の見地からも好ましくない。
- [0007] パラジウムと銀や銅などの合金からなる金属膜(合金膜)は水素を選択的に透過させる性質を持ち、水素を含有する気体から非常に高純度の水素を得ることができる。水素の透過速度は温度に比例し、実用的な水素透過能を得るためには200～500℃程度の高温で金属膜を使用することが望ましい。パラジウム合金からなる水素分離膜を用いると、PSA法に比較して水素分離工程を小型化、簡略化することが期待できる。さらに、改質反応工程から供給される水素含有改質ガスを冷却する必要が無いなどエネルギー上の利点があるが、実用的な水素透過能を得るためには加温が必要となる場合もある。
- [0008] パラジウム合金膜を用いた水素分離工程は高温で操作することができる。従って、前記した炭化水素の水蒸気改質により水素を製造する方法においては、水蒸気改質工程と水素分離工程との間の熱源やその他の機器が省略可能であるので、水蒸気改質工程と水素分離工程を熱的に統合する試みがなされてきた。特に、オートサーマル改質反応においては、過剰な外部加熱を必要とすることなく水蒸気改質反応

が進行し、発生した熱を利用することが可能なため、多くの提案がなされている。

[0009] 例えば、特許文献1は、炭化水素源、水源、酸素源、気化室、および、触媒と水素分離膜とが設置された改質室とを備えた水素製造システムにおいて気化室と改質室とを熱連結することを開示している。特許文献2は、部分酸化反応を行う改質部の下流に、発熱を伴うシフト反応を行うシフト部を熱交換器を介して配置し、該シフト部の下流側に水素分離膜を配置した燃料ガス生成システムを開示している。特許文献3は、平板形燃料改質触媒層、平板形水素透過膜、平板形一酸化炭素転換触媒層を多段に積層してなる改質器を開示している。改質反応のための熱は部分酸化発熱反応により自力的に供給され、外部加熱機構を省略し得ることが記載されている。特許文献4は、部分酸化反応触媒層を水性ガスシフト反応触媒層に戴置した構造(ハイブリッド構造)を有する水素ガス生成装置を開示している。一般に、原料化合物、改質触媒の種類、反応条件によって最適な改質反応温度は変化する。また、パラジウム合金膜の水素透過能は温度の影響を受ける。そのため、オートサーマル改質反応や部分酸化反応とパラジウム合金製水素透過膜を組み合わせた場合、反応と水素透過のための最適条件を設定することは困難であった。

[0010] 特許文献1:特開平7-315801号公報

特許文献2:特開2001-223017号公報

特許文献3:特許第3680936号公報

特許文献4:特開2001-146404号公報

発明の開示

[0011] 上記の如く、既存の技術によってメタノールの改質反応とパラジウム合金製水素分離膜とを組み合わせる水素を製造する場合、改質工程と水素分離工程をそれぞれ最適温度にするための熱源もしくは温度調節手段が必要である。両工程を近接あるいは接触させて一括して熱供給することもできるが、熱供給のための追加手段が必要である。また、改質工程と水素分離工程の最適運転温度が異なる場合には、温度制御手段がそれぞれの工程に必要である。このため、装置の小型化、簡略化が困難であった。

[0012] 発明者らは上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、オートサーマル改質反応工

程の温度を同工程で生成する水素含有ガスの温度に基づいて制御し、かつ、オートサーマル改質反応工程で得られる熱を該水素含有ガスに同伴させて水素分離工程の温度を最適化することにより、オートサーマル改質反応工程で得られる熱を有効に利用でき、かつ、水素分離工程の加熱手段および温度制御手段を省略できることを見出し、本発明に到達した。

[0013] すなわち本発明は、オートサーマル改質触媒層、メタノール及び水の混合物を供給するための導管、流量調整器を備えた酸素供給のための導管、該オートサーマル改質触媒層の下流に配置されたパラジウム合金製水素透過膜を含み、該メタノール及び水の混合物を供給するための導管と該酸素を供給するための導管は、メタノール、水および酸素を混合状態で該オートサーマル改質触媒層に供給するように該オートサーマル改質触媒層の上流に配置されており、該オートサーマル改質触媒層の出口と該水素透過膜の入口の間には、該オートサーマル改質触媒層から流出する水素含有ガスの温度を測定するための温度測定器が配置され、該温度測定器は該測定温度に基づいて該流量調整器の開閉を制御し、よって、酸素の供給量を増減するための制御装置に連結されている水素製造装置。

[0014] 本発明はさらに、メタノール、水および酸素のオートサーマル改質反応によって水素含有ガスを生成する改質反応工程、および、パラジウム合金製水素透過膜を用いて該水素含有ガスから水素ガスを選択的に分離回収する水素分離工程を含む水素製造方法であって、該水素含有ガスの温度を改質反応工程の出口から該水素分離工程までのいずれかの位置において測定し、該測定温度に応じて該改質反応工程に供給する酸素量を増減し、これにより該改質反応工程の温度を制御すると共に該水素含有ガスの温度を制御し、よって、該水素含有ガスが有する熱によって該水素分離工程を最適な温度に維持する水素製造方法。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の水素製造装置の概略を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 本発明において用いる原料化合物は、オートサーマル改質反応または部分酸化改質反応によって水素を生成する物質であれば特に制限は無いが、反応進行の容易

さと反応温度が水素分離膜の運転温度と近いことから、メタノールが好適に選択できる。メタノール以外には、ジメチルエーテルやメチラールなど加水分解によってメタノールを生成する物質も利用できる。

改質反応工程において触媒と接触する際のメタノールと水(水蒸気、霧など)の比率に特に制限はないが、水／メタノール(モル比)は、好ましくは0.01～10、より好ましくは0.05～5である。生成する水素含有ガスの水素分圧、温度、反応条件、反応器の運転条件等に応じて、触媒と接触するメタノールと水の比率を前述の範囲から適宜選択する。

[0017] 上記改質反応工程において触媒と接触する際のメタノールと酸素の比率に特に制限はないが、酸素／メタノール(モル比)は、好ましくは0.01～20、より好ましくは0.05～2である。酸素が少なすぎると部分酸化反応による十分な反応熱を得ることができず、生成した水素含有ガス中にメタノールが残留する。メタノールと酸素の比率は、生成した水素含有ガスが、次の水素分離工程を最適な温度範囲に調整するのに十分な温度を有するように上記範囲から選択する。酸素源としては通常空気が使用されるので、酸素の供給量は、生成する水素含有ガス中の水素分圧をできるだけ高くするために、必要最低限とすることが好ましい。

[0018] 本発明における改質反応工程の反応温度は好ましくは100～800℃、より好ましくは200～600℃の範囲である。改質反応工程の反応温度は、後段の水素分離工程に供給されるときの水素含有ガス(改質ガス)の温度が150～500℃の範囲内に維持されるように上記範囲から選択する。改質反応工程の反応圧力は常圧～15MPaが好ましく、生成水素含有ガスの水素分圧、水素分離工程における水素透過膜の強度、水素の回収率などから好適な圧力条件が選択される。

[0019] 改質反応工程の触媒の有効成分は、メタノール、水および酸素のオートサーマル改質反応を触媒することができるものであれば特に制限はない。オートサーマル改質反応条件下での実用的な耐久性や、生成水素含有ガスに十分な熱を同伴させることなどから、Pt及び／又はPdと、Zn、Cr、Ga、FeおよびCuからなる群より選ばれた一種以上元素との組み合わせを含む触媒が好適に用いられる。

[0020] 改質反応工程の触媒は上記有効成分以外に反応に不活性な成分を含有して

も良い。不活性な成分としては、触媒成分を分散させるための分散剤、触媒成形助剤、触媒担体、支持構造物等であって、例えばシリカ、アルミナ、活性炭、タルク、グラファイト、金属板、金属フィン等である。

- [0021] 改質反応器内でメタノール、水、および酸素が混合状態で触媒と接触してオートサーマル改質反応が進行し、水素含有ガスが得られる限り、触媒の使用形態は特に限定されない。例えば、改質反応器内の一部に触媒を固定する固定床、反応雰囲気中に触媒を分散させる流動床、また、市販の不規則充填物やハニカム構造の支持体に触媒を担持した担持触媒などの使用形態が採用できる。改質反応器の差圧、触媒の粉体化などを考慮すると、触媒ペレットの充填触媒やハニカム支持体に担持した担持触媒が好適に用いられる。
- [0022] 改質反応工程で生成した水素含有ガスは次の水素分離工程に送られ、高純度水素が分離される。水素分離工程は水素分離膜の強度や装置部品の強度から勘案して、好ましくは150～500℃、より好ましくは200～400℃で運転される。
- [0023] 本発明に用いられる水素分離膜はパラジウムと銅または銀との合金を主体とする膜である。パラジウム合金の組成は、水素透過能、被毒成分に対する耐久性、伸縮疲労耐性、最適運転温度などを考慮して最適な組成を選択すればよい。生成した水素含有ガスの改質反応器出口での温度から勘案すると、合金のパラジウム含有量はパラジウムと銅または銀の合計量に対して40～80重量%が好ましく、50～75重量%がより好ましい。
- [0024] 水素分離膜の厚さには特に制限は無いが、水素透過量は通常、膜の厚さに反比例するのでできるだけ薄いことが好ましい。パラジウムの使用量、膜の実用強度、水素透過能を勘案すると、厚さは1～100 μ mであることが好ましい。
- [0025] 水素分離膜の使用形態には特に制限は無い。管状、金属箔状、CVDや電解メッキ、無電解メッキにより支持体上に形成された膜状など、必要に応じて好適な形状を選択できる。水素分離工程の下流側には、水素分離膜を透過して分離された高純度水素を回収するための導管のほか、水素を分離した後の残ガスを排出するための導管が配置される。
- [0026] 本発明における改質反応工程と水素分離工程の温度制御は、改質反応工程への

酸素の供給量(酸素／メタノールのモル比)の調整によって行なう。酸素供給源がブローなどの回転機である場合は、これの出力調節などによって酸素供給量を調整することができる。酸素供給配管に設置した制御弁の開閉によって調整することもできる。改質反応工程の出口から水素分離工程の内部のいずれかの位置において、水素含有ガス(改質ガス)の温度を測定する。測定された温度に応じて酸素供給量を増減し、改質反応工程の温度および水素分離工程の温度が上記範囲内になるように制御する。酸素供給量制御のための温度の測定位置は、装置の形状、構造、運転能力などに応じて適宜選択され、例えば、改質反応工程の出口、水素分離工程の入り口、水素分離工程の内部が好ましい。酸素供給量の制御は一段で行なっても良いし、段階的に酸素供給量を制御してもよい。

実施例

[0027] 以下に図面を参照して、本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の説明に制限されるものではない。

[0028] 図1に本発明の水素製造装置の一例を示した。図1において、導管1からはメタノール及び水(水蒸気または霧)の混合物が装置に供給される。導管2からは空気などの酸素を含む気体が装置に供給される。酸素の供給量は流量調整器3により制御される。装置に供給されたメタノール及び水と酸素は各供給口の下流において混合され、混合状態でオートサーマル改質触媒層4に接触する。該触媒層中でオートサーマル改質反応が進行し、水素含有ガス(改質ガス)が生成する。水素含有ガスはオートサーマル改質反応により発生した熱を伴ない水素透過膜7に接触し、高純度の水素が分離されると共に水素透過膜が水素分離に最適な温度に維持される。水素透過膜7を透過した水素は、スペース9を通過して導管10から装置外部に導かれ回収または燃料電池その他の装置で利用される。水素を透過させた後の水素濃度が低い残気体は導管11から装置外部へと導かれる。

[0029] 改質反応工程出口から流出した水素含有ガスの温度は、例えば、改質反応工程出口と水素分離工程入口の間に配置された温度測定器5により測定される。測定温度は制御装置6に入力される。該測定温度に応じて、制御装置6は流量調整器3を開閉し導管2からの酸素供給量を増減する。例えば、水素含有ガスの温度が水素分離

の最適温度より低い場合には酸素供給量を増大させて部分酸化反応を優勢にし、オートサーマル改質触媒層4の温度を前記範囲内で上昇させる。水素含有ガスの温度が水素分離の最適温度より高い場合には酸素供給量を減少させて部分酸化反応を抑制し、オートサーマル改質触媒層4の温度を前記範囲内で下降させる。この操作により、オートサーマル改質触媒層4と水素透過膜7の温度をそれぞれ最適な範囲に容易に維持することができる。すなわち、本発明では、改質反応工程、水素含有ガスおよび水素分離工程の各温度を制御するための追加の加熱装置、冷却装置を不要にすることができる。熱が外部に漏れるのを極力防ぐため、装置全体を保温剤8で覆うのが好ましい。

産業上の利用可能性

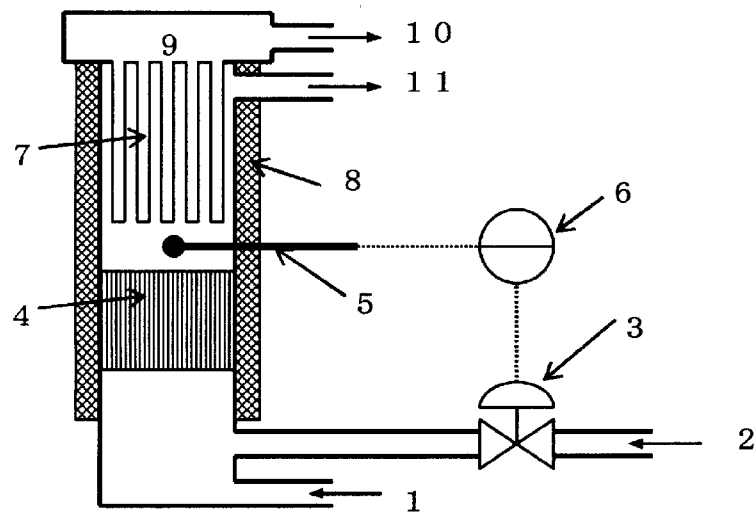
[0030] 上記したように、本発明では、メタノールのオートサーマル改質反応工程において得られる熱を同工程で生成する水素含有ガスに同伴させることによって、水素透過膜の温度を実用的な水素透過能が得られる範囲に制御し維持することができる。オートサーマル改質反応工程において得られる熱、水素透過膜に供給される水素含有ガスの温度、および、水素透過膜の温度は、オートサーマル改質反応工程に供給される酸素量により制御されるので、水素含有ガスの温度を調整するための加熱装置、冷却装置の使用を省略することができる。従って、本発明によれば、水素製造装置の小型化および簡略化、制御の容易化、省エネルギー化が達成されるので、水素ガスを工業的に有利に製造することができる。

請求の範囲

- [1] オートサーマル改質触媒層、メタノール及び水の混合物を供給するための導管、流量調整器を備えた酸素供給のための導管、該オートサーマル改質触媒層の下流に配置されたパラジウム合金製水素透過膜を含み、該メタノール及び水の混合物を供給するための導管と該酸素を供給するための導管は、メタノール、水および酸素を混合状態で該オートサーマル改質触媒層に供給するように該オートサーマル改質触媒層の上流に配置されており、該オートサーマル改質触媒層の出口と該水素透過膜の入口の間には、該オートサーマル改質触媒層から流出する水素含有ガスの温度を測定するための温度測定器が配置され、該温度測定器は該測定温度に基づいて該流量調整器の開閉を制御し、よって、酸素の供給量を増減するための制御装置に連結されている水素製造装置。
- [2] 前記オートサーマル改質触媒層が、Pt及び／又はPdと、Zn、Cr、Ga、FeおよびCuからなる群より選ばれた一種類以上の元素との組合せからなる触媒により形成される請求項1記載の水素製造装置。
- [3] 前記パラジウム合金がパラジウムと銅または銀との合金であり、合金のパラジウム含量がパラジウムと銅または銀の合計量に対して40～80重量%である請求項1記載の水素製造装置。
- [4] メタノール、水および酸素のオートサーマル改質反応によって水素含有ガスを生成する改質反応工程、および、パラジウム合金製水素透過膜を用いて該水素含有ガスから水素ガスを選択的に分離回収する水素分離工程を含む水素製造方法であって、該水素含有ガスの温度を改質反応工程の出口から該水素分離工程までのいずれかの位置において測定し、該測定温度に応じて該改質反応工程に供給する酸素量を増減し、これにより該改質反応工程の温度を制御すると共に該水素含有ガスの温度を制御し、よって、該水素含有ガスが有する熱によって該水素分離工程を最適な温度に維持する水素製造方法。
- [5] 前記オートサーマル改質反応を、Pt及び／又はPdと、Zn、Cr、Ga、FeおよびCuからなる群より選ばれた一種類以上の元素との組合せを主体とする触媒の存在下で行う請求項4記載の水素の製造方法。

- [6] 前記パラジウム合金がパラジウムと銅または銀との合金であり、合金のパラジウム含量がパラジウムと銅または銀の合計量に対して40～80重量%である請求項4記載の水素の製造方法。
- [7] オートサーマル改質反応に供給する酸素／メタノールのモル比を前記水素分離工程の運転温度が150～500℃になるように調整する請求項4に記載の水素の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/054858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B3/32(2006.01) i, C01B3/56(2006.01) i, H01M8/06(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)

C01B3/32, 38, 56, H01M8/06

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 Y	JP 2003-095608 A (Toyota Motor Corp.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims 1, 2, 10; Par. Nos. [0007] to [0011]; Fig. 1 & US 2003/0056440 A1 & EP 1295847 A2	1, 4, 7 2, 3, 5, 6
Y	JP 2005-125148 A (Honda Motor Co., Ltd.), 19 May, 2005 (19.05.05), Claims 1, 7 (Family: none)	2, 5
Y	JP 08-038863 A (NGK Insulators, Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), Example 1 & US 5614001 A	3, 6

☒ 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
29 May, 2007 (29.05.07)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2007 (05.06.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/054858

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-210602 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 29 July, 2004 (29.07.04), (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B3/32(2006.01)i, C01B3/56(2006.01)i, H01M8/06(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（I P C））

Int.Cl. C01B3/32, 38, 56, H01M8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2003-095608 A（トヨタ自動車株式会社）2003.04.03 請求項 1, 2, 10, [0007]-[0011], 図 1 & US 2003/0056440 A1 & EP 1295847 A2	1, 4, 7 2, 3, 5, 6
Y	JP 2005-125148 A（本田技研工業株式会社）2005.05.19 請求項 1, 7 (ファミリーなし)	2, 5

☒ 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

2 9 . 0 5 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 6 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

牟田 博一

4 G

3 3 4 3

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 08-038863 A (日本碍子株式会社) 1996. 02. 13 実施例 1 & US 5614001 A	3, 6
A	JP 2004-210602 A (日産自動車株式会社) 2004. 07. 29 (ファミリーなし)	1-7