

(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
2009 年 10 月 1 日(01.10.2009)

(10) 国際公開番号
WO 2009/119062 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/86 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/001273
- (22) 国際出願日: 2009 年 3 月 23 日(23.03.2009)
- (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 2008-076832 2008 年 3 月 24 日(24.03.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷口 貴章 (TANIGUCHI, Takaaki) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号三洋電機株式会社知的財産本部内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 森下 賢樹 (MORISHITA, Sakaki); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西 2-11-12 Tokyo (JP).

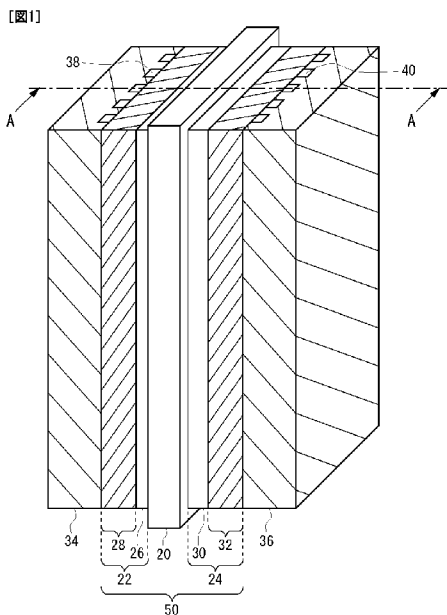
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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: MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY, FUEL CELL, AND FUEL CELL SYSTEM

(54) 発明の名称: 膜電極接合体、燃料電池および燃料電池システム



(57) Abstract: A membrane-electrode assembly (50) includes a solid polymer electrolyte film (20), an anode (22), and a cathode (24). The cathode (24) is formed by a layered body having a catalyst layer (30) and a gas diffusion layer (32). In addition to the carbon particles with a catalytic metal supported thereupon and an ion conductor, the catalyst layer (30) also includes, in a predetermined relative humidity region, a mesoporous humidity-adjusting agent which absorbs more water as the relative humidity increases.

(57) 要約: 膜電極接合体 50 は、固体高分子電解質膜 20、アノード 22、およびカソード 24 を有する。カソード 24 は、触媒層 30 およびガス拡散層 32 からなる積層体を有する。触媒層 30 は、触媒金属担持炭素粒子およびイオン伝導体の他に、所定の相対湿度領域において相対湿度が増加するにつれて水吸着量が急激に上昇するメソポーラス調湿剤を含む。

明 細 書

膜電極接合体、燃料電池および燃料電池システム

技術分野

[0001] 本発明は、水素と酸素の電気化学反応により発電する燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、エネルギー変換効率が高く、かつ、発電反応により有害物質を発生しない燃料電池が注目を浴びている。こうした燃料電池の一つとして、100℃以下の低温で作動する固体高分子形燃料電池が知られている。

[0003] 固体高分子形燃料電池は、電解質膜である固体高分子膜を燃料極と空気極との間に配した基本構造を有し、燃料極に水素を含む燃料ガス、空気極に酸素を含む酸化剤ガスを供給し、以下の電気化学反応により発電する装置である。

[0004] 燃料極： $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \cdots (1)$

空気極： $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} \cdots (2)$

アノードおよびカソードは、それぞれ触媒層とガス拡散層が積層した構造からなる。各電極の触媒層が固体高分子膜を挟んで対向配置され、燃料電池を構成する。触媒層は、触媒を担持した炭素粒子がイオン交換樹脂により結着されてなる層である。ガス拡散層は酸化剤ガスや燃料ガスの通過経路となる。

[0005] アノードにおいては、供給された燃料中に含まれる水素が上記式(1)に示されるように水素イオンと電子に分解される。このうち水素イオンは固体高分子電解質膜の内部を空気極に向かって移動し、電子は外部回路を通過して空気極に移動する。一方、カソードにおいては、カソードに供給された酸化剤ガスに含まれる酸素が燃料極から移動してきた水素イオンおよび電子と反応し、上記式(2)に示されるように水が生成する。このように、外部回路では燃料極から空気極に向かって電子が移動するため、電力が取り出される(特許文献1参照)。

[0006] 家庭用固体高分子形燃料電池システムの簡素化、低コスト化を行うにあたって、発電部である膜電極接合体には、加湿温度、電池温度の温度揺らぎへのロバスト性、耐久性が要求される。現在のMEAでは加湿温度の揺らぎ、セル温度の揺らぎが起こると電圧の変動も起こる。また、電圧低下率が従来の低加湿連続運転に対して高くなることが確認されている。これらの問題の解決法の一つとして、特許文献2では、メソポーラスシリカなどの調湿剤を電解質膜と触媒層との界面、触媒層とガス拡散層との界面、ガス拡散層の外側などに層状に配置している。この調湿層によって、燃料電池内部の湿度が一定に保たれ、固体高分子電解質膜が適度に加湿され、さらなる調湿用補助装置を必要としない燃料電池が考案されている。

特許文献1：特開2002-203569号公報

特許文献2：特開2002-270199号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献2に記載の燃料電池では、実際に反応が起こる触媒層から離れた箇所では調湿が起こるために、局所的な領域、例えば触媒層内部などで起こる温度揺らぎに対して調湿剤としての迅速な効果が期待できない。また、調湿剤を層状に入れた場合には、調湿剤が絶縁体であるために調湿剤を銀ペーストなどと混合して導電性を担保する必要がある。この場合、これがガス拡散性を阻害する、あるいは銀ペーストが溶出してしまうなどの問題があった。

[0008] 本発明はこうした課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、導電性やガス拡散性を阻害することなく燃料電池の触媒層を調湿する技術の提供にある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のある態様は膜電極接合体である。当該膜電極接合体は、電解質膜と、電解質膜の一方の面に設けられたアノードと、電解質膜の他方の面に設けられたカソードと、を備え、アノードおよびカソードのうち少なくとも一方は、所定の相対湿度領域において相対湿度が増加するにつれて水吸着量が

急激に上昇するメソポーラス調湿剤を含む触媒層を有することを特徴とする。

[0010] この態様によれば、温度揺らぎなどによって局所的に触媒層が乾燥状態に移行する場合には、触媒層内のイオン伝導体近傍にあるメソポーラス調湿剤が吸水していた水を大量に放出することによって乾燥状態を抑制することができる。逆に、発電により局所的に生成水が生成した場合には、メソポーラス調湿剤が余分な生成水を吸収することによりフラディングが抑制される。メソポーラス調湿剤の吸水量が急激に変化する相対湿度の範囲を、燃料電池が温度揺らぎを起こすことにより変化しやすい相対湿度の範囲に合わせるにより、上述した効果がより一層発揮される。

[0011] 上記態様の膜電極接合体において、メソポーラス調湿剤がメソポーラスシリカであってもよい。この場合、メソポーラスシリカの平均細孔径が1～15 nmであってもよい。

[0012] また、上記態様の膜電極接合体において、触媒層に低加湿の反応ガスが供給される場合に、反応ガスの流れの上流側に添加されるメソポーラスシリカの平均細孔径が反応ガスの流れの下流側に添加されるメソポーラスシリカの平均細孔径に比べて小さくてもよい（構成1）。

[0013] また、上記態様の膜電極接合体において、触媒層に低加湿の反応ガスが供給される膜電極接合体であって、反応ガスの流れの上流側に添加されるメソポーラスシリカの上流側の触媒層に対する添加量が反応ガスの流れの下流側に添加されるメソポーラスシリカの下流側の触媒層に対する添加量に比べて大きくてもよい（構成2）。

[0014] 本発明の他の態様は、燃料電池である。当該燃料電池は、上述したいずれかの態様の膜電極接合体を有することを特徴とする。

[0015] 本発明の他の態様は、燃料電池システムである。当該燃料電池システムは、燃料ガスおよび酸化剤のうち、少なくとも一方が低加湿状態で燃料電池に供給される燃料電池システムであって、燃料電池は、上記構成1または2に記載の膜電極接合体を有することを特徴とする。この態様によれば、断熱部

材の簡素化、制御ユニットの簡素化などによる燃料電池システムの低コスト化にともない、燃料電池の温度揺らぎを原因とする一時的な低加湿状態が生じた場合であっても、燃料電池を安定的に運転させることができる。

[0016] なお、上述した各要素を適宜組み合わせたものも、本件特許出願によって特許による保護を求める発明の範囲に含まれうる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、導電性やガス拡散性を阻害することなく燃料電池の触媒層を調湿することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施の形態に係る膜電極接合体を有する燃料電池の構造を模式的に示す斜視図である。

[図2]図1のA-A線上の断面図である。

[図3]メソポーラスシリカおよび通常のシリカゲルにおける吸水量と相対湿度との関係を示すグラフである。

[図4]実施例3に係る膜電極接合体が用いられる燃料電池システムの概要を示す図である。

[図5]実施例3または実施例4に係る膜電極接合体を有する燃料電池の断面図である。

[図6]実施例4に係る膜電極接合体が用いられる燃料電池システムの概要を示す図である。

[図7]実施例5に係る膜電極接合体が用いられる燃料電池システムの概要を示す図である。

[図8]実施例5に係る膜電極接合体を有する燃料電池の断面図である。

[図9]実施例6に係る膜電極接合体が用いられる燃料電池システムの概要を示す図である。

[図10]実施例6に係る膜電極接合体を有する燃料電池の断面図である。

[図11]実施例1における運転時間の推移に伴う単セル電圧値の変化を示す図である。

[図12]実施例2における運転時間の推移に伴う単セル電圧値の変化を示す図である。

[図13]実施例3における運転時間の推移に伴う単セル電圧値の変化を示す図である。

[図14]実施例4における運転時間の推移に伴う単セル電圧値の変化を示す図である。

[図15]実施例5における運転時間の推移に伴う単セル電圧値の変化を示す図である。

[図16]実施例6における運転時間の推移に伴う単セル電圧値の変化を示す図である。

符号の説明

[0019] 10 燃料電池、20 固体高分子電解質膜、22 アノード、24 カソード、26、30 触媒層、28、32 ガス拡散層、50 膜電極接合体、100 燃料電池システム

発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

[0021] (実施の形態)

図1は、実施の形態に係る膜電極接合体を有する燃料電池10の構造を模式的に示す斜視図である。図2は、図1のA-A線上の断面図である。燃料電池10は、平板状の膜電極接合体50を備え、この膜電極接合体50の両側にはセパレータ34およびセパレータ36が設けられている。この例では一つの膜電極接合体50のみを示すが、セパレータ34やセパレータ36を介して複数の膜電極接合体50を積層して燃料電池スタックが構成されてもよい。膜電極接合体50は、固体高分子電解質膜20、アノード22、およびカソード24を有する。

[0022] アノード22は、触媒層26、およびガス拡散層28からなる積層体を有する。一方、カソード24は、触媒層30およびガス拡散層32からなる積

層体を有する。アノード２２の触媒層２６とカソード２４の触媒層３０は、固体高分子電解質膜２０を挟んで対向するように設けられている。

[0023] アノード２２側に設けられるセパレータ３４にはガス流路３８が設けられている。燃料供給用のマニホールド（図示せず）から燃料ガスがガス流路３８に分配され、ガス流路３８を通じて膜電極接合体５０に燃料ガスが供給される。同様に、カソード２４側に設けられるセパレータ３６にはガス流路４０が設けられている。

[0024] 酸化剤供給用のマニホールド（図示せず）から酸化剤ガスがガス流路４０に分配され、ガス流路４０を通じて膜電極接合体５０に酸化剤ガスが供給される。具体的には、燃料電池１０の運転時、燃料ガス、たとえば水素ガスを含有する改質ガスがガス流路３８内をガス拡散層２８の表面に沿って上方から下方へ流通することにより、アノード２２に燃料ガスが供給される。

[0025] 一方、燃料電池１０の運転時、酸化剤ガス、たとえば、空気がガス流路４０内をガス拡散層３２の表面に沿って上方から下方へ流通することにより、カソード２４に酸化剤ガスが供給される。これにより、膜電極接合体５０内で反応が生じる。ガス拡散層２８を介して触媒層２６に水素ガスが供給されると、ガス中の水素がプロトンとなり、このプロトンが固体高分子電解質膜２０中をカソード２４側へ移動する。このとき放出される電子は外部回路に移動し、外部回路からカソード２４に流れ込む。一方、ガス拡散層３２を介して触媒層３０に空気が供給されると、酸素がプロトンと結合して水となる。この結果、外部回路においてはアノード２２からカソード２４に向かって電子が流れることとなり、電力を取り出すことができる。

[0026] 固体高分子電解質膜２０は、湿潤状態において良好なイオン伝導性を示し、アノード２２およびカソード２４の間でプロトンを移動させるイオン交換膜として機能する。固体高分子電解質膜２０は、含フッ素重合体や非フッ素重合体等の固体高分子材料によって形成され、たとえば、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体、ポリサルホン樹脂、ホスホン酸基又はカルボン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体等を用いることができる。スルホン

酸型パーフルオロカーボン重合体の例として、ナフィオン（デュポン社製：登録商標） 1 1 2 などがあげられる。また、非フッ素重合体の例として、スルホン化された、芳香族ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホンなどが挙げられる。固体高分子電解質膜 2 0 の典型的な膜厚は 5 0 μ m である。

[0027] アノード 2 2 を構成する触媒層 2 6 は、イオン伝導体（イオン交換樹脂）と、合金触媒を担持した炭素粒子すなわち触媒担持炭素粒子とから構成される。触媒層 2 6 の典型的な膜厚は 2 0 μ m である。イオン伝導体は、合金触媒を担持した炭素粒子と固体高分子電解質膜 2 0 とを接続し、両者間においてプロトンを送達する役割を持つ。イオン伝導体は、固体高分子電解質膜 2 0 と同様の高分子材料から形成されてよい。また、触媒層 2 6 に四フッ化エチレン樹脂（P T F E）などの撥水性の結着剤が添加されていてもよい。これにより、触媒層 2 6 の撥水性を高めることができる。

[0028] 触媒層 2 6 に用いられる合金触媒は、たとえば、白金と貴金属とからなる。この合金触媒に用いられる貴金属として、たとえば、ルテニウム、パラジウムなどが挙げられる。また、合金触媒を担持する炭素粒子として、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノオニオンなどが挙げられる。

[0029] アノード 2 2 を構成するガス拡散層 2 8 は、アノードガス拡散基材、およびアノードガス拡散基材に塗布された微細孔層を有する。アノードガス拡散基材は、電子伝導性を有する多孔体で構成されることが好ましく、たとえばカーボンペーパー、カーボンの織布または不織布などを用いることができる。

[0030] アノードガス拡散基材に塗布された微細孔層は、導電性粉末と撥水剤とを混練して得られるペースト状の混練物である。導電性粉末としては、たとえば、カーボンブラックを用いることができる。また、撥水剤としては、四フッ化エチレン樹脂（P T F E）などのフッ素系樹脂を用いることができる。なお、撥水剤は結着性を有することがこのましい。ここで、結着性とは、粘りの少ないものやくずれやすいものをつなぎ合わせ、粘りのあるもの（状態

）にすることができる性質をいう。撥水剤が結着性を有することにより、導電性粉末と撥水剤とを混練することにより、ペーストを得ることができる。

[0031] カソード24を構成する触媒層30は、イオン伝導体（イオン交換樹脂）と、触媒を担持した炭素粒子すなわち触媒担持炭素粒子とから構成される。イオン伝導体は、触媒を担持した炭素粒子と固体高分子電解質膜20を接続し、両者間においてプロトンを送達する役割を持つ。イオン伝導体は、固体高分子電解質膜20と同様の高分子材料から形成されてよい。担持される触媒として、たとえば白金または白金合金を用いることができる。白金合金に用いられる金属として、コバルト、ニッケル、鉄、マンガン、イリジウムなどが挙げられる。また触媒を担持する炭素粒子には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノオニオンなどがある。

[0032] 触媒層30は、メソポーラス調湿剤を有する。メソポーラス調湿剤は、所定の相対湿度領域において急激な立ち上がり、すなわち、相対湿度が上がるにつれて吸水量が急激に上昇する特性を有することを特徴とする。言い換えると、メソポーラス調湿剤は、所定の相対湿度領域において、相対湿度が上昇するにつれて吸水量が急激に増加し、周囲の水を吸水する。逆に、所定の相対湿度領域において、相対湿度が減少するにつれて吸水量が急激に減少し、保持していた水を放出する。

[0033] 温度揺らぎなどによって局所的に触媒層30が乾燥状態へと移行しそうな場合に、触媒層30内のイオン伝導体近傍にあるメソポーラス調湿剤が吸水していた水を大量に放出することによって、乾燥状態を抑制することができる。逆に、水を放出したメソポーラス調湿剤は、湿潤状態になると再び吸水を行うため、触媒層30の湿潤雰囲気を一様に保つことが可能になる。

[0034] メソポーラス調湿剤としては、メソポーラスシリカが好適である。具体的には、メソポーラスシリカとして、太陽化学製のTMP S（登録商標）を用いることができる。TMP Sは、界面活性剤のミセルを鋳型として合成される、ハニカム構造の均一なメソポアを有するシリカ多孔体（メソポーラスシ

リカ)である。メソポアとは、細孔直径が $2 \sim 50 \text{ nm}$ を微細な細孔を指す。ただし、メソポアは、従来のゼオライト(孔径: 1 nm 未満)に比べて孔径が大きい。TMPSは、大きな比表面積($\sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$)と細孔容積(約 $1 \text{ cm}^3/\text{g}$)を有する。

[0035] 図3は、メソポーラスシリカおよび通常のシリカゲルにおける吸水量と相対湿度との関係を示すグラフである。図3では、メソポーラスシリカとして、平均細孔径が 1.5 nm のTMPS-1.5および平均細孔径が 4.0 nm のTMPS-4が例示されている。図3に示すように、メソポーラスシリカは、通常のシリカゲルと比較して所定の相対湿度の領域における吸水量の変化が急激である。この現象は、メソポーラスシリカが同一サイズの細孔を有することに起因すると推測される。具体的には、TMPS-1.5は、相対湿度が $30 \sim 40\%$ の範囲において、相対湿度の増加につれて水吸水量が急激に上昇する。また、TMPS-4は、相対湿度が $70 \sim 85\%$ の範囲において、相対湿度の増加につれて水吸水量が急激に上昇する。このような水吸水量の急激な上昇は、シリカゲルにない特性である。このため、メソポーラスシリカは、シリカゲルに比べて調湿効果大きい。また、メソポーラスシリカでは、平均細孔径を変えることにより、水吸水量が急激に上昇する相対湿度の範囲を調節することができる。また、メソポーラスシリカを調湿剤と用いる場合には、ペースト材を要しないため、溶出物の影響が少なく、メソポーラスシリカの添加量を調整することにより絶縁性の問題を解消することができる。

[0036] メソポーラスシリカの添加量および細孔径は、燃料電池の発電状態に応じて調節することが望ましい。たとえば、セル温度 80°C で加湿ガス温度が $71 \sim 76^\circ\text{C}$ の間を揺らいでいる条件で燃料電池システムが稼働しており、 $0.3 \text{ A}/\text{cm}^2$ の電流密度を取った場合には、セル内の相対湿度は加湿温度 71°C で相対湿度 $70 \sim 100\%$ 、加湿温度 76°C で相対湿度 $85 \sim 100\%$ となる。このような場合には、図3に示した平均細孔径が 4.0 nm のメソポーラスシリカ(太陽化学製、TMPS-4)を触媒層に添加することが望

ましい。

[0037] メソポーラスシリカの添加量は、単位面積当たりの水生成量、および外部から供給される水蒸気が、加湿温度 71°C にて約 $4\text{ mg}/\text{min}/\text{cm}^2$ であることを考慮すると、 $1\sim 480\text{ mg}/\text{cm}^2$ が好ましく、 $40\sim 240\text{ mg}/\text{cm}^2$ がより好ましい。

[0038] また、メソポーラスシリカの平均粒径は、触媒層 30 の厚みが $20\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である場合には、 $15\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、触媒層 30 の厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$ より薄い場合には、 $15\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。好ましい粒径の範囲は、メソポーラスシリカの細孔系によって異なる。平均細孔径が 1.5 nm のメソポーラスシリカの場合には、平均粒径は $15\sim 150\text{ nm}$ が好ましい。また、平均細孔径が 4 nm のメソポーラスシリカの場合には、平均粒径は $40\sim 400\text{ nm}$ が好ましい。数十 nm 程度のメソポーラスシリカは、たとえば、特開 2006-069824 号公報に記載の手法により作製可能である。

[0039] カソード 24 を構成するガス拡散層 32 は、カソードガス拡散基材、およびカソードガス拡散基材に塗布された微細孔層を有する。カソードガス拡散基材は、電子伝導性を有する多孔体で構成されることが好ましく、たとえばカーボンペーパー、カーボンの織布または不織布などを用いることができる。

[0040] カソードガス拡散基材に塗布された微細孔層は、導電性粉末と撥水剤とを混練して得られるペースト状の混練物である。導電性粉末としては、たとえば、カーボンブラックを用いることができる。また、撥水剤としては、四フッ化エチレン樹脂などのフッ素系樹脂を用いることができる。なお、撥水剤は結着性を有することがこのましい。撥水剤が結着性を有することにより、導電性粉末と撥水剤とを混練することにより、ペーストを得ることができる。

[0041] 以上説明した膜電極接合体 50 または燃料電池 10 によれば、温度揺らぎなどによって局所的に触媒層 30 が乾燥状態に移行する場合には、触媒層 3

0内のイオン伝導体近傍にあるメソポーラス調湿剤が吸水していた水を大量に放出することによって乾燥状態を抑制することができる。逆に、発電により局所的に生成水が生成した場合には、メソポーラス調湿剤が余分な生成水を吸収することによりフラッディングが抑制される。メソポーラス調湿剤の吸水量が急激に変化する相対湿度の範囲を、燃料電池10が温度揺らぎを起こすことにより変化しやすい相対湿度の範囲に合わせることで、上述した効果がより一層発揮される。

[0042] なお、上述の実施の形態では、カソード24を構成する触媒層30にのみメソポーラス調湿剤が添加されているが、アノード22を構成する触媒層26にのみメソポーラス調湿剤が添加されていてもよく、カソード24を構成する触媒層30およびアノード22を構成する触媒層26の両方にメソポーラス調湿剤が添加されていてもよい。

[0043] (膜電極接合体の作製方法)

ここで、本実施の形態の膜電極接合体の作製方法について説明する。以下の作製方法では、カソード24の触媒層30およびアノード22の触媒層26の両方にメソポーラス調湿剤としてメソポーラスシリカが添加されている構成を例示する。

[0044] <カソード触媒スラリー作製>

カソード触媒として、白金担持カーボン(TEC10E50E、田中貴金属工業株式会社)を用い、イオン伝導体として、ナフィオン(登録商標)溶液(DE202120質量%)を用いる。白金担持カーボン5gに対し、10mLの超純水を添加し攪拌した後に、15mLエタノールおよびメソポーラスシリカを添加する。メソポーラスシリカの添加量、細孔径は燃料電池の発電状態に応じて調節される。

[0045] この触媒分散溶液について、超音波スターラーを用いて1時間超音波攪拌分散を行う。所定のナフィオン溶液を等量の超純水で希釈を行い、ガラス棒で3分間攪拌する。この後、超音波洗浄器を用いて1時間超音波分散を行い、ナフィオン水溶液を得る。その後、ナフィオン水溶液をゆっくりと触媒分散

液中に滴下する。滴下中は、超音波スターラーを用いて連続的に攪拌を行う。ナフィオン水溶液滴下終了後、1-プロパノールと1-ブタノールの混合溶液10g（重量比1：1）の滴下を行い、得られた溶液を触媒スラリーとする。混合中は、すべて水温が約60℃になるように調整し、エタノールを蒸発、除去する。

[0046] <カソード作製>

上記の方法で作製した触媒スラリーをスクリーン印刷（150メッシュ）によって、バルカンXC72によって作製した微細孔層付きのガス拡散層に塗布し、80℃、3時間の乾燥および180℃、45分の熱処理を行う。

[0047] <アノード触媒スラリーの作製>

アノード触媒層用の触媒スラリーの作製方法は、触媒として白金ルテニウム担持カーボン（TEC61E54、田中貴金属工業株式会社）を使用する点を除き、カソード触媒スラリーの作製方法と同様である。イオン伝導体として、ナフィオンを用いる。

[0048] <アノード作製>

上記の方法で作製したアノード触媒スラリーを順にスクリーン印刷（150メッシュ）によって、バルカンXC72によって作製した微細孔層付きのガス拡散層に塗布し、80℃、3時間の乾燥および180℃、45分の熱処理を行う。

[0049] <膜電極接合体の作製>

上記の方法で作製したアノードとカソードとの間に固体高分子電解質膜を挟持した状態でホットプレスを行う。固体高分子電解質膜としてナフィオンを用いる。170℃、200秒の接合条件でアノード、固体高分子電解質膜、およびカソードをホットプレスすることによって膜電極接合体を作製する。

[0050] （実施例1）

上述した膜電極接合体の製造方法にしたがって実施例1に係る膜電極接合体を作製した。メソポーラスシリカとして図3に示した平均細孔径が4.0nm

mで平均粒径3.0 μm のTMP S-4-1を用いた。メソポーラスシリカの添加量は、120 mg/cm²とした。実施例1に係る膜電極接合体を用いて、25 cm²の単セルによる温度揺らぎ耐久試験を行った。発電条件は、下記のとおりである。

[0051] 電流密度：0.3 A/cm²

アノードガス：水素

カソードガス：空気

燃料利用率：75%

空気利用率：55%

セル温度80℃にて、加湿温度をアノード、カソードともに71℃から76℃の間を、1サイクルあたり1時間程度で変化させた。4000時間の耐久試験のセル電圧値(V)を表1および図11に示した。メソポーラスシリカを添加させたセルは4000時間後の電圧低下が0.042 Vで、メソポーラスシリカを添加しないセルの4000時間後の電圧低下の0.066 Vと比較して電圧低下が抑制されていることが確認された。また、比較として、シリカ粒子(HPS-1000、東亜合成社製 平均粒径1.5 μm)を同量添加したセル(添加量：120 mg/cm²)においても、4000時間後の電圧低下は0.057 Vであり、電圧変動および電圧低下時において、メソポーラスシリカの優位性が見られた。

[0052] [表1]

	添加なし	メソポーラスシリカ添加	シリカ添加
0 h r	0.756	0.763	0.756
4000 h r	0.690	0.721	0.699
電圧低下	0.066	0.042	0.057

[0053] (実施例2)

上述した膜電極接合体の製造方法にしたがって実施例2に係る膜電極接合体を作製した。極端な低加湿条件である、アノードガス、カソードガスともに53~60℃の加湿条件においては、セル内の相対湿度は加湿温度53℃でRH30~100%、加湿温度60℃で42~100%の間となる。そこで

、本実施例では、極端な低加湿条件に適したメソポーラス調湿剤として、図3に示した平均細孔径が1.5 nmのメソポーラスシリカ（太陽化学製、TMP S-1.5-1）と平均細孔径が4.0 nmのメソポーラスシリカ（太陽化学製、TMP S-4-1）を混合して用いた。本実施例で用いたメソポーラスシリカでは、TMP S-1.5-1の粒径は2 μ mであり、TMP S-4-1の粒径は3 μ mである。添加量は、TMP S-1.5-1、TMP S-4-1ともに、60 mg/cm²で合計120 mg/cm²とした。

[0054] 実施例2に係る膜電極接合体を用いて、25 cm²の単セルによる温度揺らぎ耐久試験を行った。発電条件は、下記のとおりである。

[0055] 電流密度：0.3 A/cm²

アノードガス：水素

カソードガス：空気

燃料利用率：75%

空気利用率：55%

セル温度80℃にて、加湿温度をアノード、カソードともに53℃から60℃の間を、1サイクルあたり1時間程度で変化させた。4000時間の耐久試験のセル電圧値（V）を表2および図12に示した。メソポーラスシリカを添加させたセルは4000時間後の電圧低下は0.049 Vで、メソポーラスシリカを添加しないセルの4000時間後の電圧低下の0.189 Vと比較して電圧低下が抑制されていることが確認された。

[0056] [表2]

	添加なし	メソポーラスシリカ添加
0 h r	0.756	0.761
4000 h r	0.567	0.712
電圧低下	0.189	0.049

[0057] なお、本実施例では、TMP S-1.5とTMP S-4の混合物を用いたが、TMP S-1.5のみを用いても同様の効果が得られる。メソポーラスシリカの特徴としては、細孔径が大きいほど、対応する吸水量の大幅な変動が起こる領域が高くなる傾向があるので、セル温度・加湿温度揺らぎ条件に

応じた調湿材の設計を行うことが可能である。

[0058] (実施例 3)

図 4 は、実施例 3 に係る膜電極接合体が用いられる燃料電池システムの概要を示す図である。

[0059] 改質器 110 に、天然ガス、LPG などの炭化水素系ガスが改質用の原燃料として供給される。また、改質器 110 には、水処理が施された上水が改質用水として供給され、外部から空気が供給される。改質器 110 は、原燃料と改質用水を用いて原燃料の水蒸気改質を行い、水素ガスリッチな改質ガスを生成する。

[0060] 改質器 110 で生成された改質ガスは、CO 変成器 120 に供給され、シフト反応により CO が水素に変成され、CO 濃度が 0.5% 以下に低減される。さらに、CO 除去器 130 において、CO 選択除去触媒を用いた CO 酸化反応により CO 濃度が 10 ppm 程度にまで低減される。CO 除去器 130 により CO 濃度が低減された改質ガスは、燃料ガスとしてアノード 22 に供給され、燃料電池 10 での発電に使用される。すなわち、本実施例では、改質ガスはバブラーを経由せずに燃料電池 10 に供給される。

[0061] 一方、酸化剤として用いられる空気は、全熱交換器 160 においてカソード 24 から排出された反応済みの空気との熱交換により加湿および加温された後、バブラー 170 に供給される。バブラー 170 において、空気が所定の湿度に加湿される。バブラー 170 で加湿された空気はカソード 24 に供給され、改質ガスに含まれる水素との電気化学反応に用いられる。反応済みの空気は、全熱交換器 160 において未反応の空気と熱交換した後、排気される。

[0062] 燃料電池 10 の各セルは冷却水によって冷却される。本実施例では、バブラー 170 の加湿用水の一部が冷却水として用いられ、燃料電池 10 に供給される。燃料電池 10 の各セルの冷却に用いられた冷却水はバブラー 170 に戻され、空気との熱交換に用いられる。

[0063] 図 4 に示した燃料電池システムにおいて、改質ガスは、Steam/Carbon 比 (S

/C比) 2.7で安定時56℃加湿で供給された。しかし、実際にはガス供給圧力に変動が生じるため、改質ガスの温度は51～60℃の間で揺らいだ。本実施例では、セル温度を80℃(スタックの冷却水入口温度で規定)としたので、アノード入口ガスの相対湿度の変化幅は24～42%となった。空気の温度は電池温度から-5～0℃であるので、75～80℃となり、空気の相対湿度は81～100%であった。冷却水がバブラー170で熱交換しているため、セル温度とバブラー170のタンク温度とが正の相関を有する。

[0064] 図5は、実施例3に係る膜電極接合体50を有する燃料電池10の断面図である。改質ガスは矢印39の方向にガス流路38を流れる。また、空気は矢印41の方向にガス流路40を流れる。本実施例では、アノード22の触媒層26のうち、改質ガスの入口側(上流側)50%の領域に位置する触媒層26aに平均細孔径が1.5nmのメソポーラスシリカ(TMPS-1.5-2)を添加した。また、アノード22の触媒層26のうち、改質ガスの出口側(下流側)50%の領域に位置する触媒層26bに平均細孔径が4.0nmのメソポーラスシリカ(TMPS-4-2)を添加した。カソード24の触媒層30にはメソポーラスシリカは添加していない。本実施例で用いたTMPS-1.5-2およびTMPS-4-2の粒径は、それぞれ、150nm、400nmである。TMPS-1.5-2の添加量は、触媒層26aの触媒、触媒担体およびイオン伝導体の総量に対して5質量%とした。同様に、TMPS-4-2の添加量は、触媒層26bの触媒、触媒担体およびイオン伝導体の総量に対して5質量%とした。

[0065] 4000時間の耐久試験でのセル電圧値(V)を表3および図13に示した。メソポーラスシリカを添加させたセルは4000時間後の電圧低下は0.042Vで、メソポーラスシリカを添加しないセルの4000時間後の電圧低下の0.129Vと比較して電圧低下が抑制され、電圧特性および電圧変動の安定性も向上していることが確認された。

[0066]

[表3]

	添加なし	メソポーラスシリカ添加
0 h r	0. 7 6 3	0. 7 6 5
4 0 0 0 h r	0. 6 3 4	0. 7 2 3
電圧低下	0. 1 2 9	0. 0 4 2

[0067] このような効果は以下のようなメカニズムによって生じると推察される。すなわち、図3に示すように、温度揺らぎによって相対湿度が40%から30%に変化した場合にはTMP S-1. 5が急激に水を放出し、固体高分子電解質膜20を加湿してプロトン伝導の低下を抑制する。一方、温度揺らぎによって加湿温度が上昇した場合には、TMP S-1. 5が水を蓄える。また、TMP S-4は相対湿度が70%から85%に変わった場合に、急激に水を吸着する性質がある。ガス流路38の入口側では相対湿度が24~40%だった改質ガスは、反応による生成水によって加湿温度が上昇し、ガス流路38の出口側に近づくにつれてより高加湿になるので、触媒層26bでは、平均細孔径が1. 5 nmのTMP S-1. 5よりも平均細孔径が4. 0 nmのTMP S-4を添加することにより、ガス流路38の下流側での加湿温度の揺らぎに対応した膜電極接合体50を得ることができる。

[0068] 以上説明した実施例3の燃料電池システムでは、温度揺らぎに対応した膜電極接合体50を用いているため、アノード22に供給される改質ガスを加湿するためのバブラー等を用いることなく、燃料電池10を安定的に運転させることができる。このため、燃料電池システム100のコスト低減を図ることが可能となる。

[0069] (実施例4)

図6は、実施例4に係る膜電極接合体50が用いられる燃料電池システム100の概要を示す図である。

[0070] 本実施例では、CO除去器130で生成された改質ガスは、全熱交換器160においてカソード24から排出された反応済みの空気との熱交換により加湿および加温された後、アノード22に供給される。一方、空気は全熱交換機を介さず直にバブラー170に供給される。バブラー170で加湿され

た空気はカソード 24 に供給され、改質ガスに含まれる水素との電気化学反応に用いられる。反応済みの空気は、全熱交換器 160 において未反応の改質ガスと熱交換した後、排気される。

[0071] 本実施例の燃料電池システム 100 では、改質ガスの加湿温度はセル温度から $-2 \sim -10^{\circ}\text{C}$ となる。本実施例では、セル温度を 80°C にて燃料電池 10 を運転したので、改質ガスの加湿温度は $70 \sim 78^{\circ}\text{C}$ となり、アノード 22 には相対湿度 $66 \sim 92\%$ の改質ガスが供給された。また、カソード 24 に供給される空気の加湿温度はセル温度から $-5 \sim 0^{\circ}\text{C}$ となるので、空気の加湿温度は $75 \sim 80^{\circ}\text{C}$ となり、カソード 24 に相対湿度 $81 \sim 100\%$ の空気が供給された。

[0072] 本実施例の場合には、図 5 に示す触媒層 26a にメソポーラスシリカ (TMPS-4-2、平均粒径: 400nm) を添加し、触媒層 26b にはメソポーラスシリカを添加しなかった。カソード 24 の触媒層 30 にもメソポーラスシリカは添加しなかった。TMPS-4-2 の添加量は触媒層 26a の触媒、触媒担体およびイオン伝導体の総量に対して 5 質量%とした。

[0073] 4000 時間の耐久試験のセル電圧値 (V) を表 4 および図 14 に示した。メソポーラスシリカを添加させたセルは 4000 時間後の電圧低下は 0.038V で、メソポーラスシリカを添加しないセルの 4000 時間後の電圧低下の 0.067V と比較して電圧低下が抑制され、電圧特性および電圧変動の安定性も向上していることが確認された。

[0074] [表4]

	添加なし	メソポーラスシリカ添加
0 h r	0.756	0.763
4000 h r	0.689	0.725
電圧低下	0.067	0.038

[0075] 以上説明した実施例 4 の燃料電池システムでは、温度揺らぎに対応した膜電極接合体 50 を用いているため、バブラーを用いることなく全熱交換器 160 で加湿および加温された改質ガスを用いて燃料電池 10 を安定的に運転させることができる。このため、燃料電池システム 100 のコスト低減を図

ることが可能となる。

[0076] (実施例 5)

図 7 は、実施例 5 に係る膜電極接合体 50 が用いられる燃料電池システム 100 の概要を示す図である。

[0077] 本実施例では、CO 除去器 130 で生成された改質ガスは、バブラー 170 において燃料電池 10 から排出された冷却水を用いて加湿および加温された後、アノード 22 に供給される。一方、全熱交換器 160 によって加湿および加温された空気はバブラーを介さずカソード 24 に供給され、改質ガスに含まれる水素との電気化学反応に用いられる。反応済みの空気は、全熱交換器 160 において未反応の空気と熱交換した後、排気される。

[0078] 本実施例の燃料電池システム 100 では、改質ガスの加湿温度はセル温度から $-5 \sim -1^{\circ}\text{C}$ となる。本実施例では、セル温度を 85°C にて燃料電池 10 を運転したので、改質ガスの加湿温度は $80 \sim 84^{\circ}\text{C}$ となり、アノード 22 に相対湿度 $81 \sim 96\%$ の改質ガスが供給された。カソード 24 は生成水と、アノード 22 側から固体高分子電解質膜 20 を透過した移動水のみで加湿される。このため、カソード 24 に供給される空気の加湿温度はセル温度から $-10 \sim -2^{\circ}\text{C}$ となる。本実施例では、空気の加湿温度は $75 \sim 83^{\circ}\text{C}$ となり、カソード 24 に相対湿度 $53 \sim 75\%$ の空気が供給された。

[0079] 図 8 は、実施例 5 に係る膜電極接合体 50 を有する燃料電池 10 の断面図である。改質ガスは矢印 39 の方向にガス流路 38 を流れる。また、空気は矢印 41 の方向にガス流路 40 を流れる。本実施例では、カソード 24 の触媒層 30 にのみメソポーラスシリカを添加し、アノード 22 の触媒層 26 にはメソポーラスシリカを添加しなかった。具体的には、カソード 24 の触媒層 30 のうち、空気の入口側（上流側） 50% の領域に位置する触媒層 30a に平均細孔径が 4.0 nm のメソポーラスシリカ（TMP S-4-2、平均粒径 400 nm ）を添加した。触媒層 30a における TMP S-4-2 の添加量は、触媒層 30a の触媒、触媒担体およびイオン伝導体の総量に対して $3\text{ 質量}\%$ とした。また、カソード 24 の触媒層 30 のうち、空気の出口側

(下流側) 50%の領域に位置する触媒層30bにもTPPS-4-2を添加したが、触媒層30bにおけるTPPS-4-2の添加量は、触媒層30bの触媒、触媒担体およびイオン伝導体の総量に対して0.5質量%とした。

[0080] 4000時間の耐久試験のセル電圧値(V)を表5および図15に示した。メソポーラスシリカを添加させたセルは4000時間後の電圧低下は0.037Vで、メソポーラスシリカを添加しないセルの4000時間後の電圧低下の0.059Vと比較して電圧低下が抑制され、電圧特性および電圧変動の安定性も向上していることが確認された。

[0081] [表5]

	添加なし	メソポーラスシリカ添加
0 h r	0.741	0.753
4000 h r	0.682	0.716
電圧低下	0.059	0.037

[0082] 以上説明した実施例5の燃料電池システムでは、温度揺らぎに対応した膜電極接合体50を用いているため、カソード24に供給される空気を加湿するためのバブラー等を用いることなく、燃料電池10を安定的に運転させることができる。このため、燃料電池システム100のコスト低減を図ることが可能となる。

[0083] (実施例6)

図9は、実施例6に係る膜電極接合体50が用いられる燃料電池システム100の概要を示す図である。

[0084] 本実施例では、CO除去器130によりCO濃度が低減された改質ガスは、バブラーを経由せずに燃料電池10に供給される。同様に、全熱交換器160によって加湿および加温された空気はバブラーを経由せずに燃料電池10に供給される。燃料電池10のセルの冷却に用いられた冷却水は、貯湯槽190において熱交換することにより、熱回収される。

[0085] 本実施例の燃料電池システム100では、実施例3と同様に、アノード22に供給される改質ガスの加湿温度は51~60℃の間で揺らいだ。また

、カソード24に供給される空気の加湿温度はセル温度から $-10 \sim -2^{\circ}\text{C}$ となる。本実施例では、セル温度を 80°C にて燃料電池10を運転したので、空気の加湿温度は $70 \sim 78^{\circ}\text{C}$ となり、アノード22に相対湿度 $27 \sim 41\%$ の改質ガスが供給され、カソード24に相対湿度 $66 \sim 92\%$ の空気が供給された。

[0086] 図10は、実施例6に係る膜電極接合体50を有する燃料電池10の断面図である。改質ガスは矢印39の方向にガス流路38を流れる。また、空気は矢印41の方向にガス流路40を流れる。この場合には、アノード22の触媒層26のうち、改質ガスの入口側（上流側）60%の領域に位置する触媒層26aに平均細孔径が 1.5 nm のメソポーラスシリカ（TMP S-1、平均粒径 150 nm ）を添加した。また、アノード22の触媒層26のうち、改質ガスの出口側（下流側）40%の領域に位置する触媒層26bに平均細孔径が 4.0 nm のメソポーラスシリカ（TMP S-4-2、平均粒径 400 nm ）を添加した。TMP S-1.5-2の添加量は、触媒層26aの触媒、触媒担体およびイオン伝導体の総量に対して8質量%とした。同様に、TMP S-4-2の添加量は、触媒層26bの触媒、触媒担体およびイオン伝導体の総量に対して5質量%とした。また、カソード24の触媒層30には、平均細孔径が 4.0 nm のメソポーラスシリカ（TMP S-4-3、平均粒径 200 nm ）を添加した。触媒層30に添加されるTMP S-4-3の添加量は、触媒層30の触媒、触媒担体およびイオン伝導体の総量に対して3質量%とした。本実施例では、触媒層30全体にTMP S-4-3を添加した。これは、本実施例の燃料電池システム100では、アノード22およびカソード24ともに低加湿になるため、カソード24の水がアノード22へと濃度拡散により移動する量が増え、カソード24の出口側領域でも相対湿度が 100% にならない箇所ができるためである。

[0087] 4000時間の耐久試験のセル電圧値（V）を表6および図16に示した。メソポーラスシリカを添加させたセルは4000時間後の電圧低下は 0.040 V で、メソポーラスシリカを添加しないセルの4000時間後の電圧

低下 0.115 V と比較して電圧低下が抑制され、電圧特性および電圧変動の安定性も向上していることが確認された。

[0088] [表6]

	添加なし	メソポーラスシリカ添加
0 h r	0.765	0.766
4000 h r	0.650	0.726
電圧低下	0.115	0.040

[0089] 以上説明した実施例 6 の燃料電池システムでは、温度揺らぎに対応した膜電極接合体 50 を用いているため、アノード 22 に供給される改質ガスを加湿するためのバブラーおよびカソード 24 に供給される空気を加湿するためのバブラーをともに用いることなく、燃料電池 10 を安定的に運転させることができる。このため、燃料電池システム 100 のさらなるコスト低減を図ることが可能となる。

[0090] 本発明は、上述の各実施の形態に限定されるものではなく、当業者の知識に基づいて各種の設計変更等の変形を加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施の形態も本発明の範囲に含まれるものである。

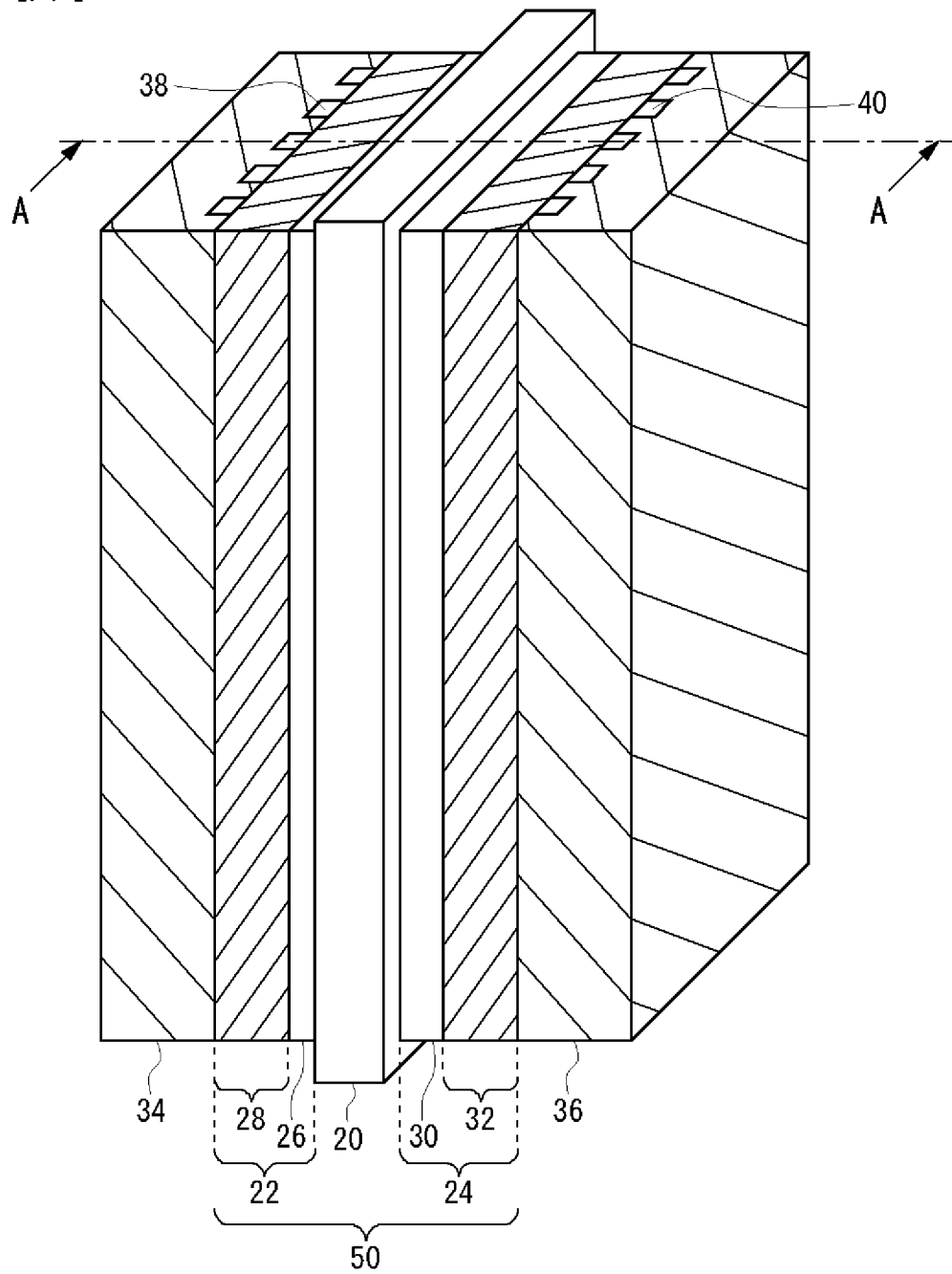
産業上の利用可能性

[0091] 本発明によれば、導電性やガス拡散性を阻害することなく燃料電池の触媒層を調湿することができる。

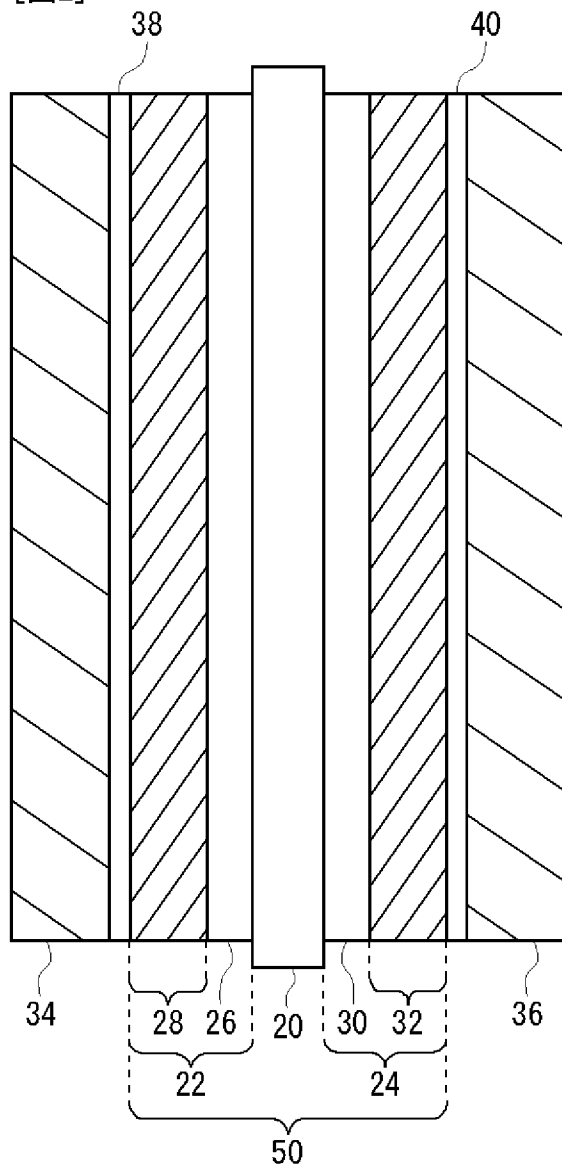
請求の範囲

- [1] 電解質膜と、
前記電解質膜の一方の面に設けられたアノードと、
前記電解質膜の他方の面に設けられたカソードと、
を備え、
前記アノードおよび前記カソードのうち少なくとも一方は、所定の相対湿度領域において相対湿度が増加するにつれて水吸着量が急激に上昇するメソポーラス調湿剤を含む触媒層を有することを特徴とする膜電極接合体。
- [2] 前記メソポーラス調湿剤がメソポーラスシリカであることを特徴とする請求項 1 に記載の膜電極接合体。
- [3] 前記メソポーラスシリカの平均細孔径が $1 \sim 15 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 2 に記載の膜電極接合体。
- [4] 前記触媒層に低加湿の反応ガスが供給される膜電極接合体であって、反応ガスの流れの上流側に添加されるメソポーラスシリカの平均細孔径が反応ガスの流れの下流側に添加されるメソポーラスシリカの平均細孔径に比べて小さいことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の膜電極接合体。
- [5] 前記触媒層に低加湿の反応ガスが供給される膜電極接合体であって、反応ガスの流れの上流側に添加されるメソポーラスシリカの上流側の前記触媒層に対する添加量が反応ガスの流れの下流側に添加されるメソポーラスシリカの下流側の前記触媒層に対する添加量に比べて大きいことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の膜電極接合体。
- [6] 請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の膜電極接合体を有することを特徴とする燃料電池。
- [7] 燃料ガスおよび酸化剤のうち、少なくとも一方が低加湿状態で燃料電池に供給される燃料電池システムであって、
前記燃料電池は、請求項 4 または 5 に記載の膜電極接合体を有することを特徴とする燃料電池システム。

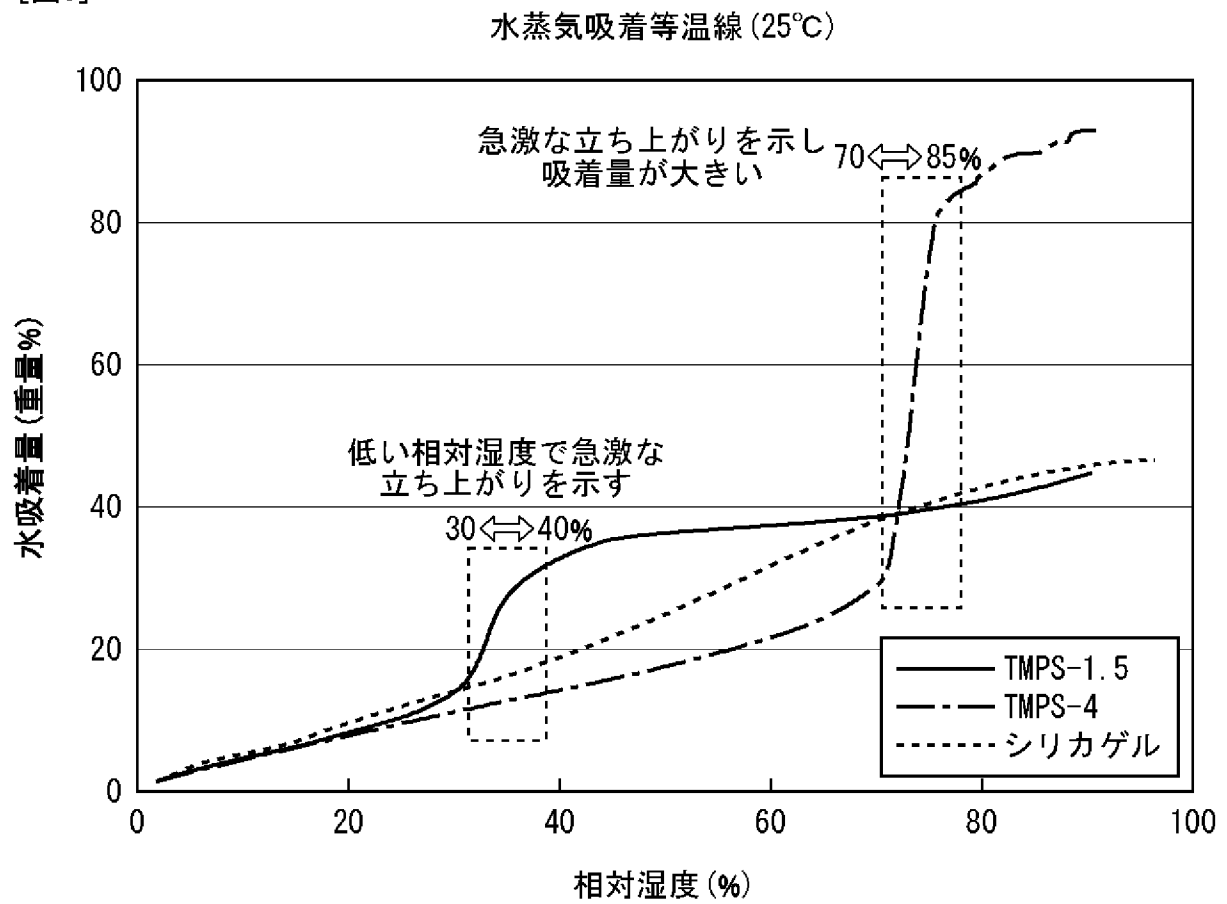
[図1]

10

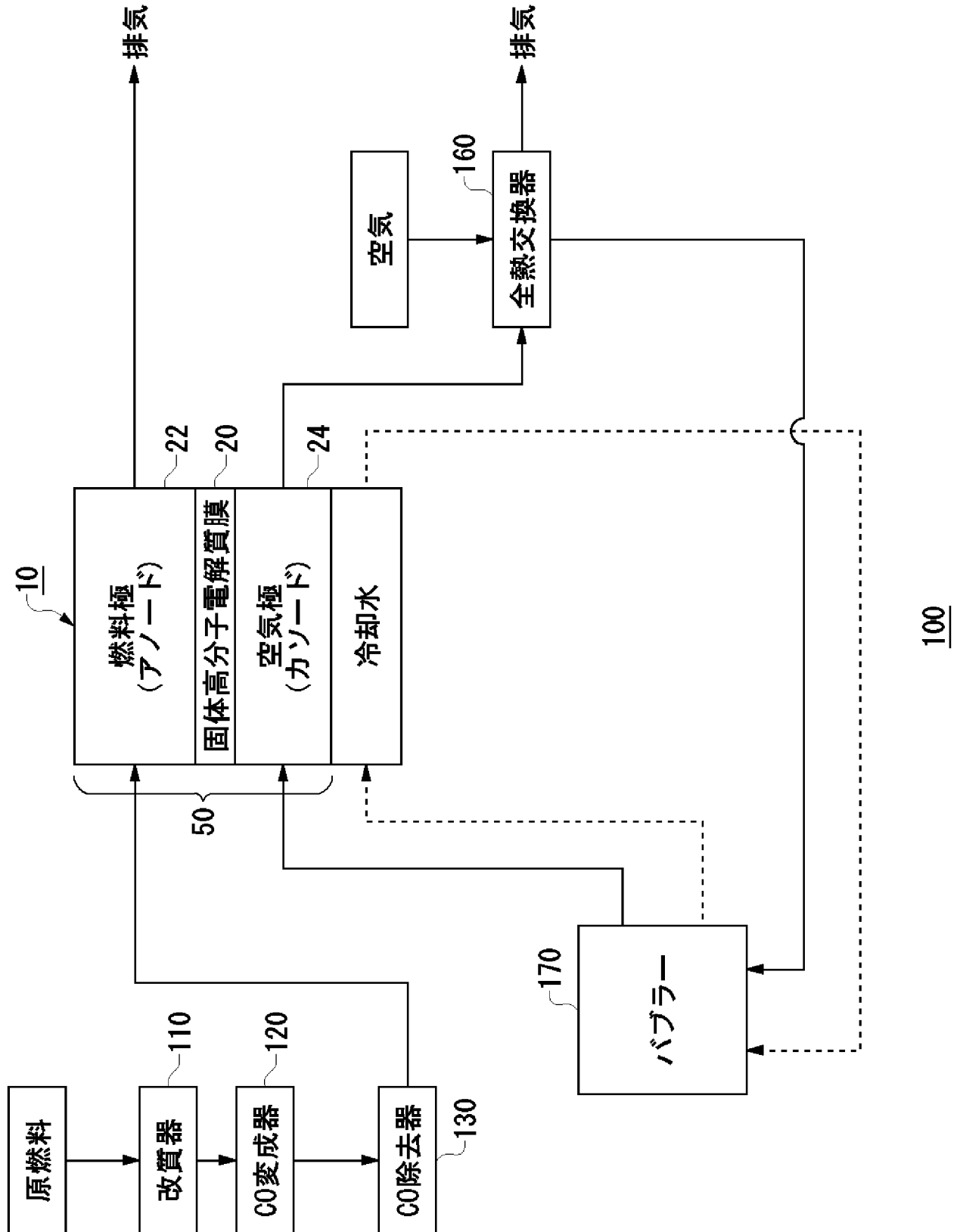
[図2]

10

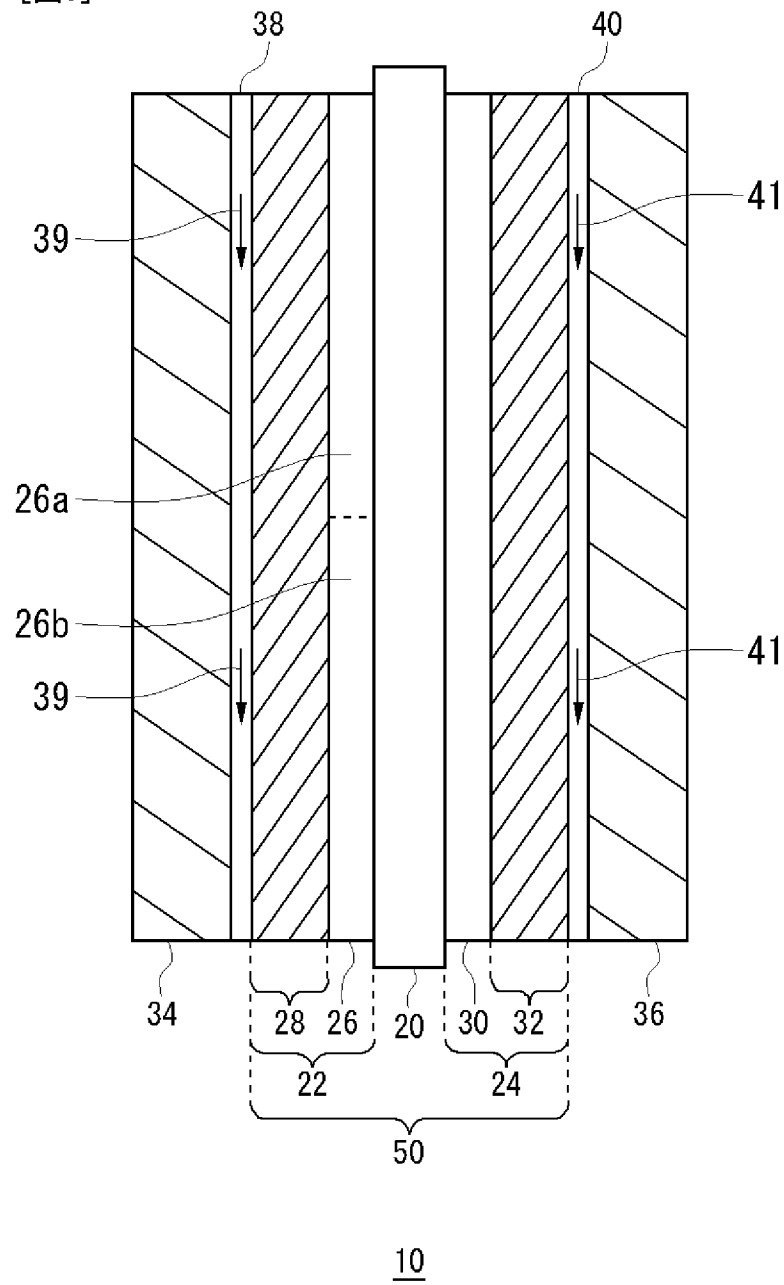
[図3]



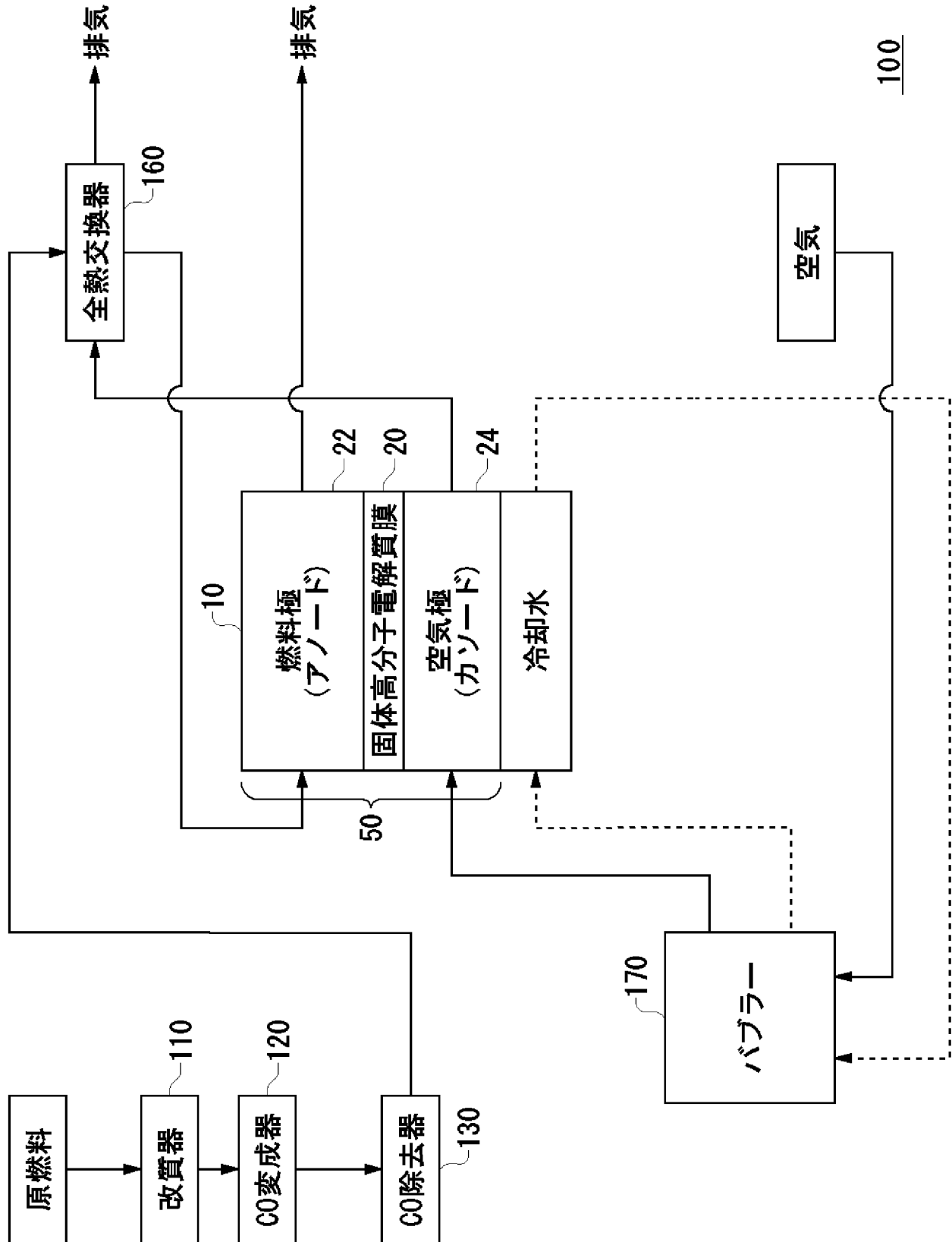
[図4]



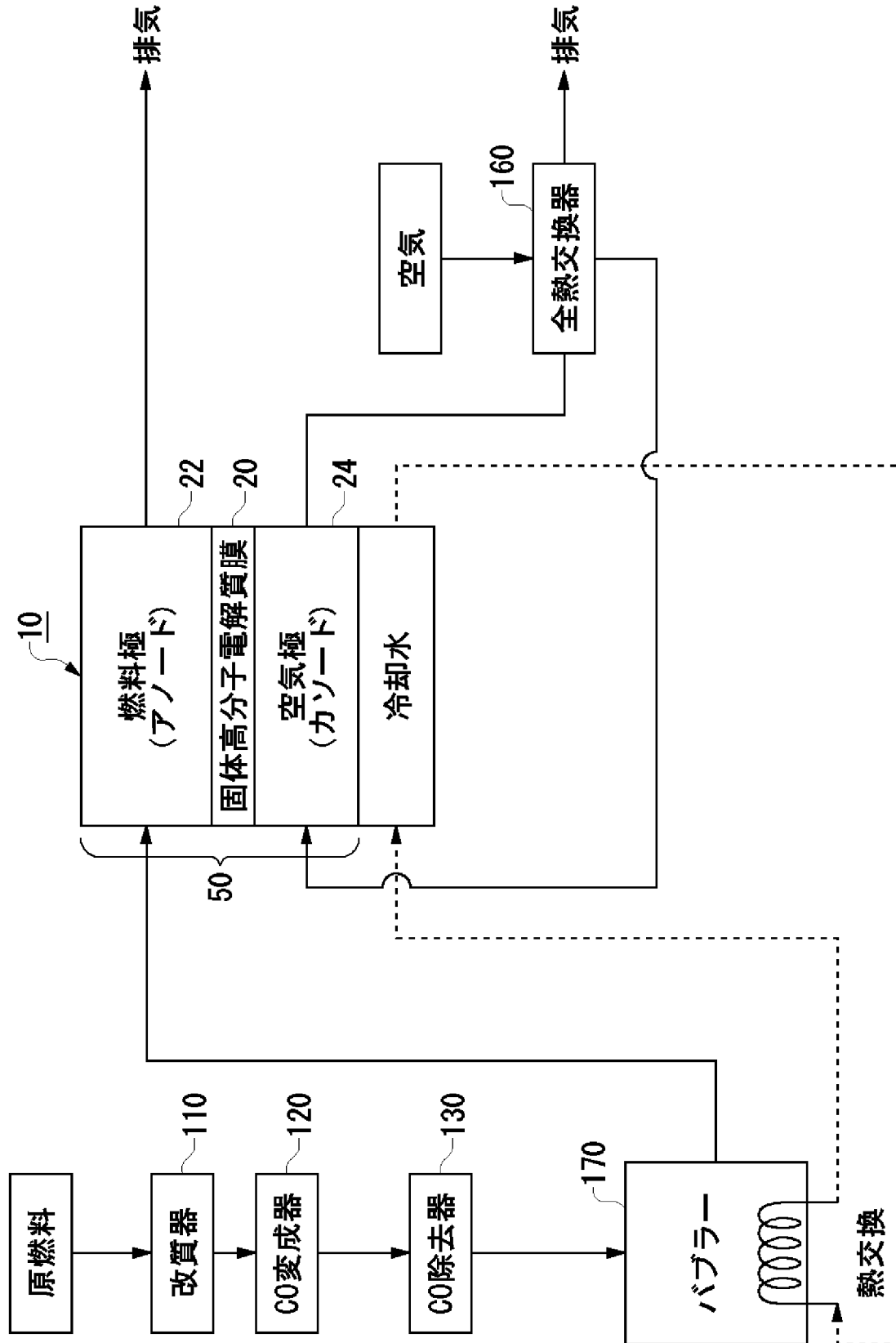
[図5]



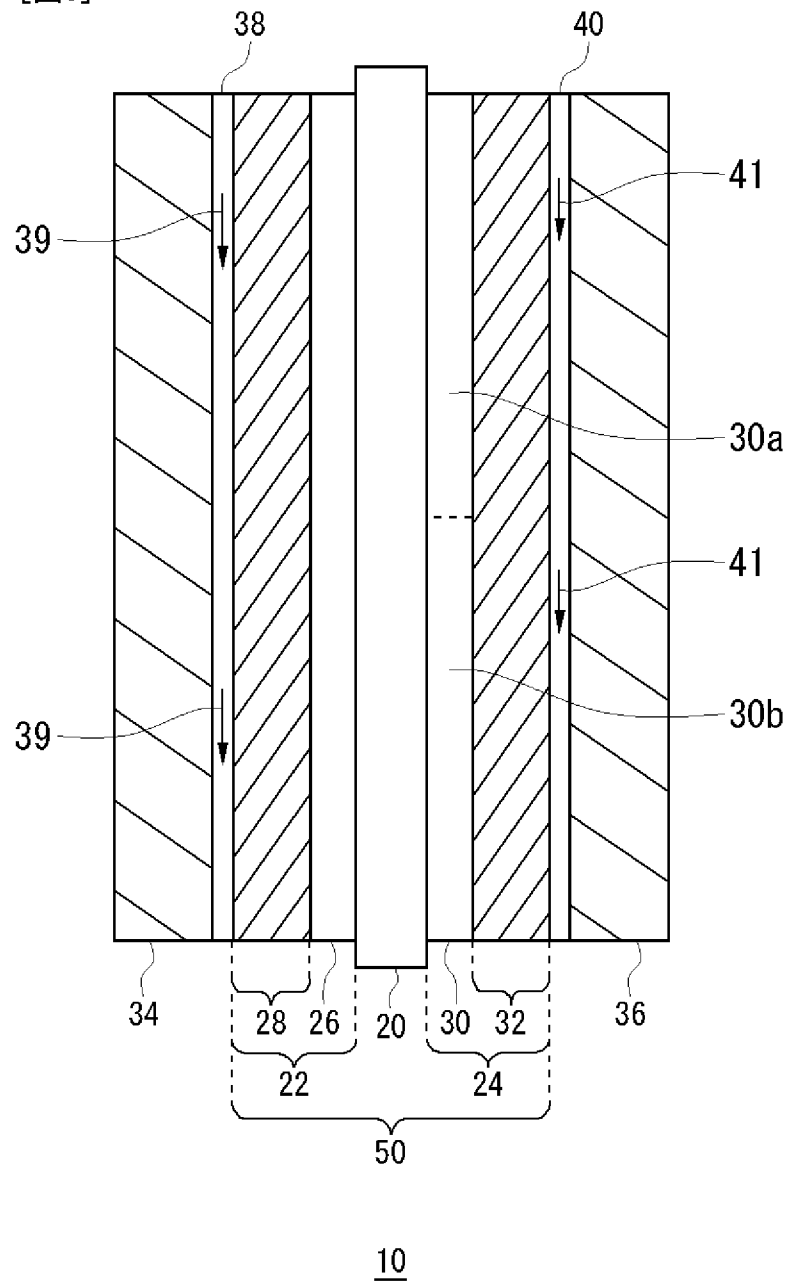
[図6]



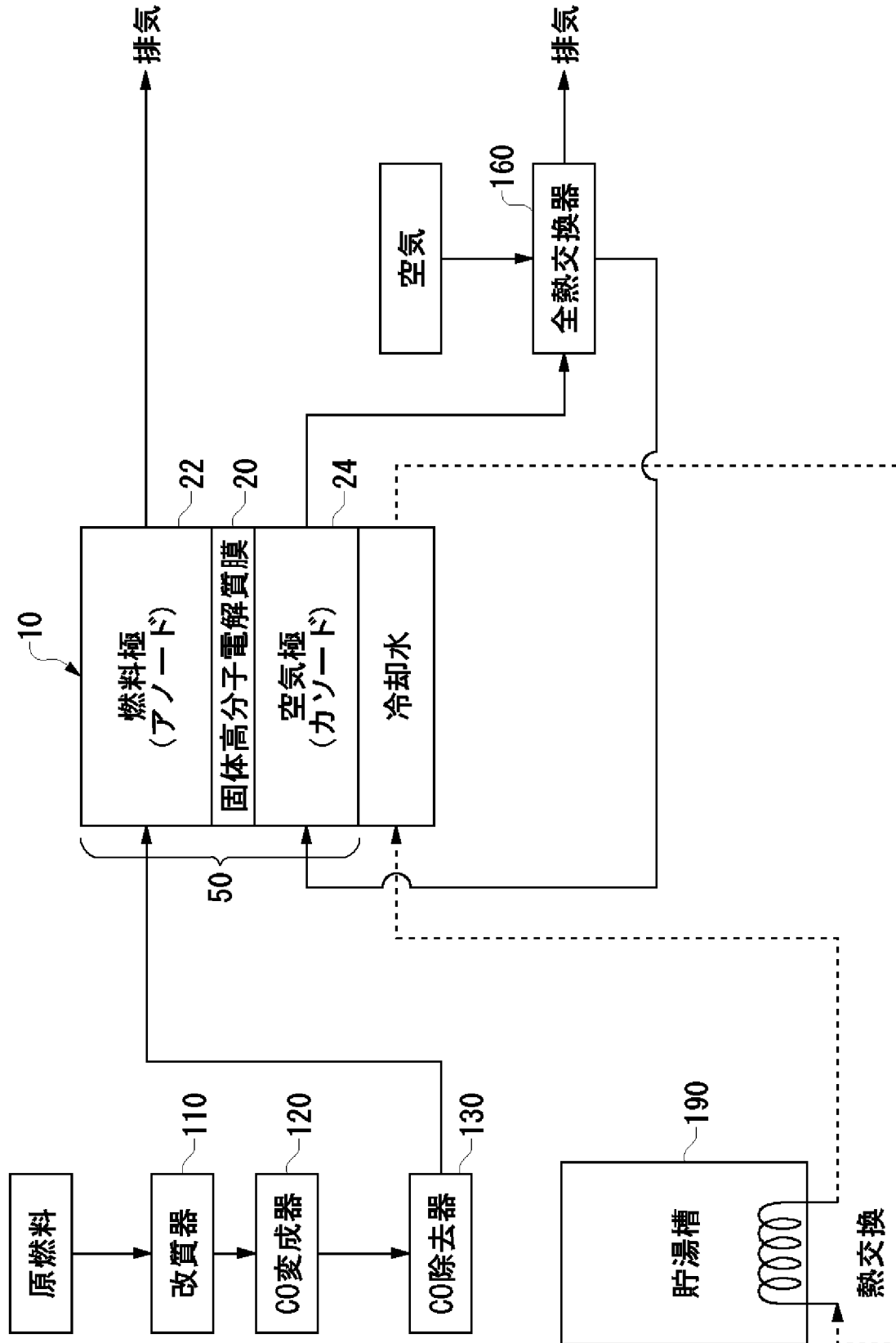
[図7]



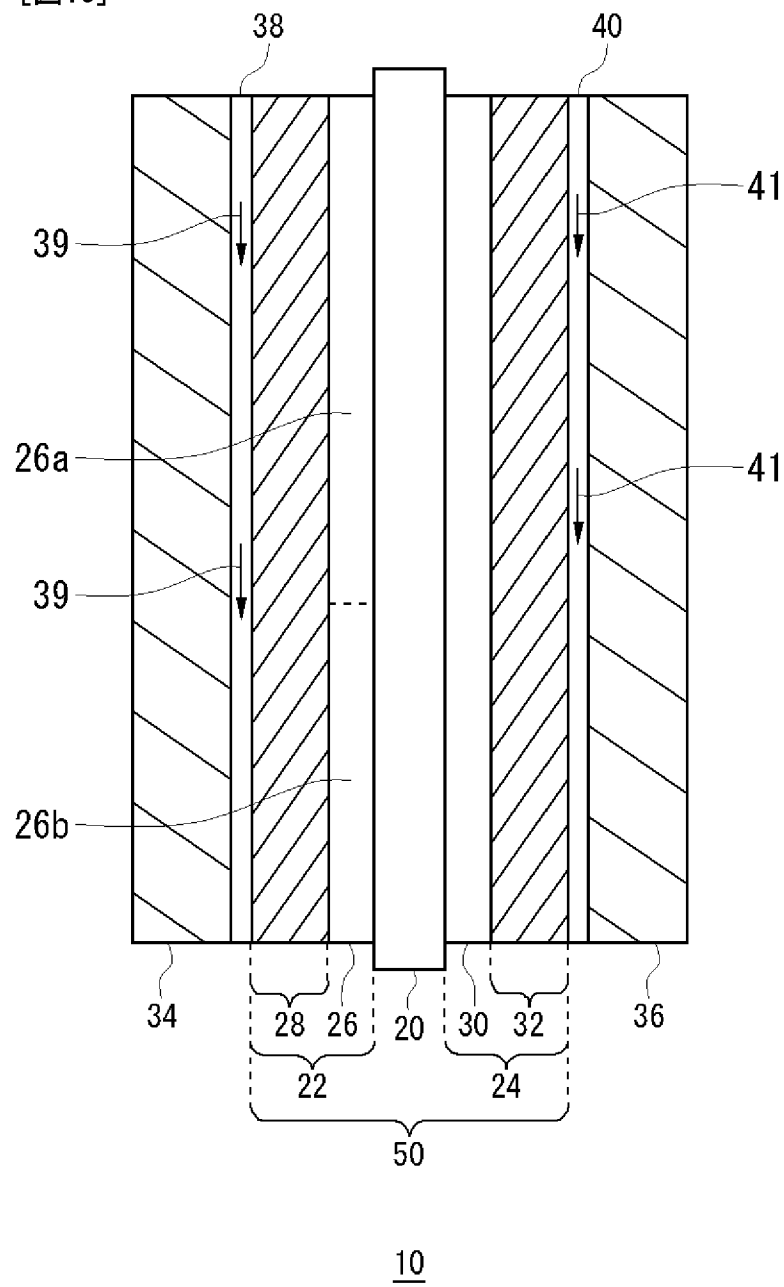
[図8]



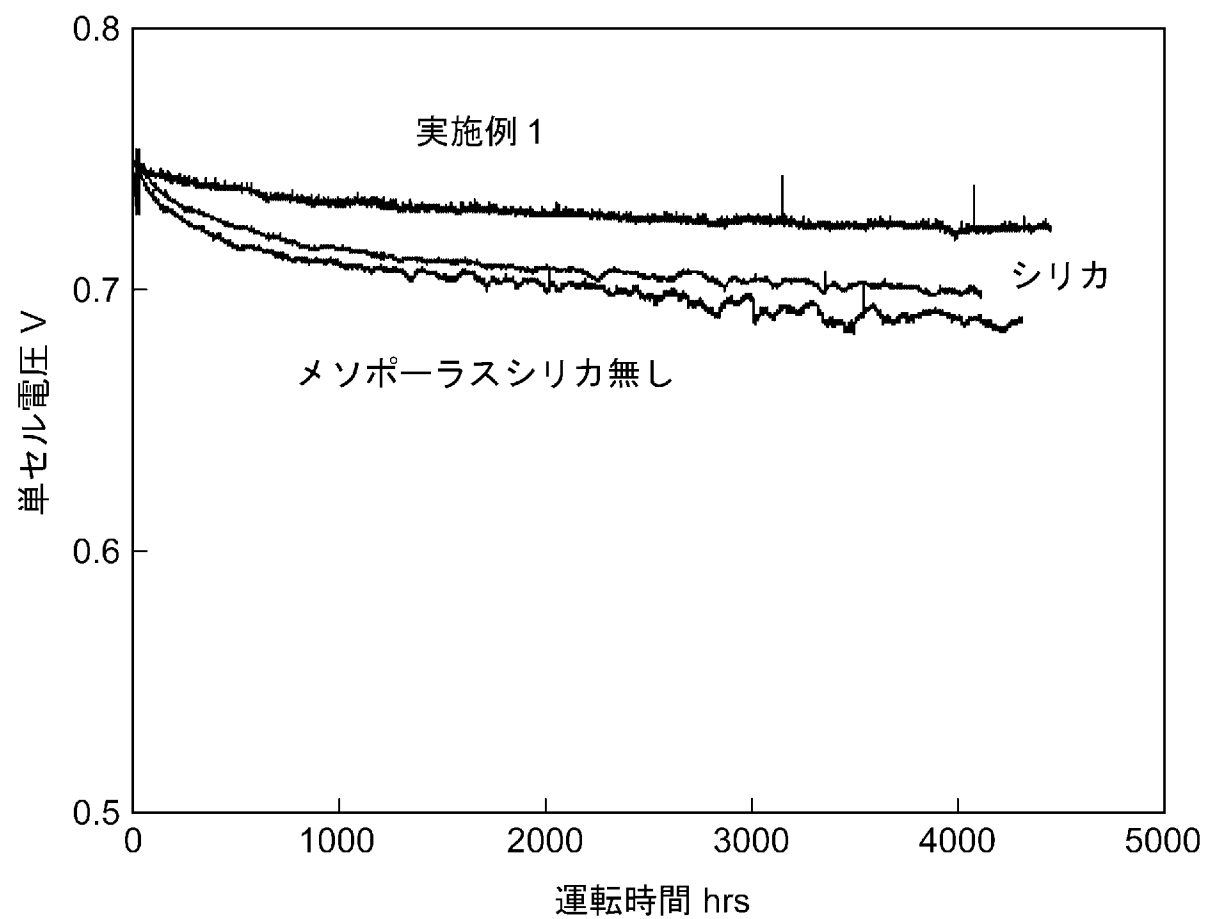
[図9]



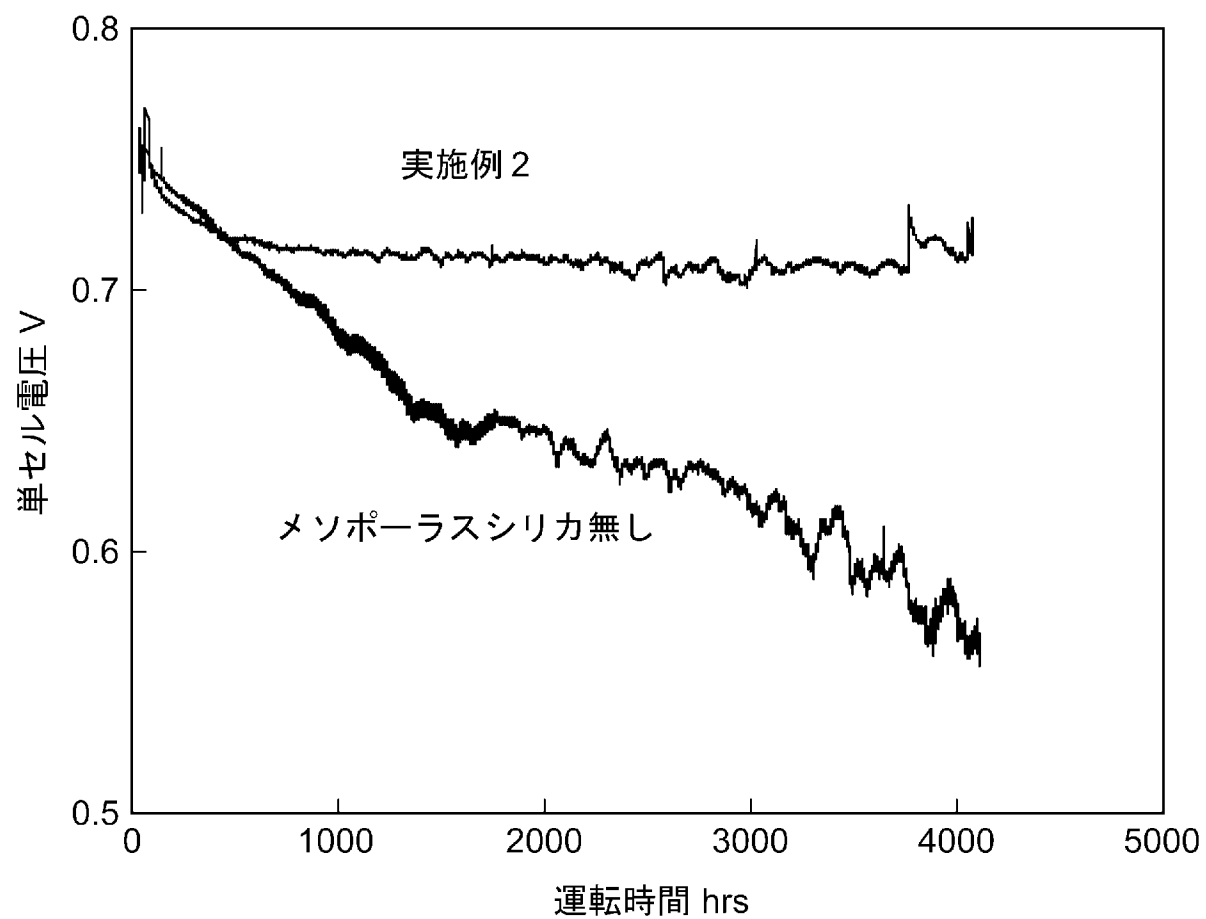
[図10]



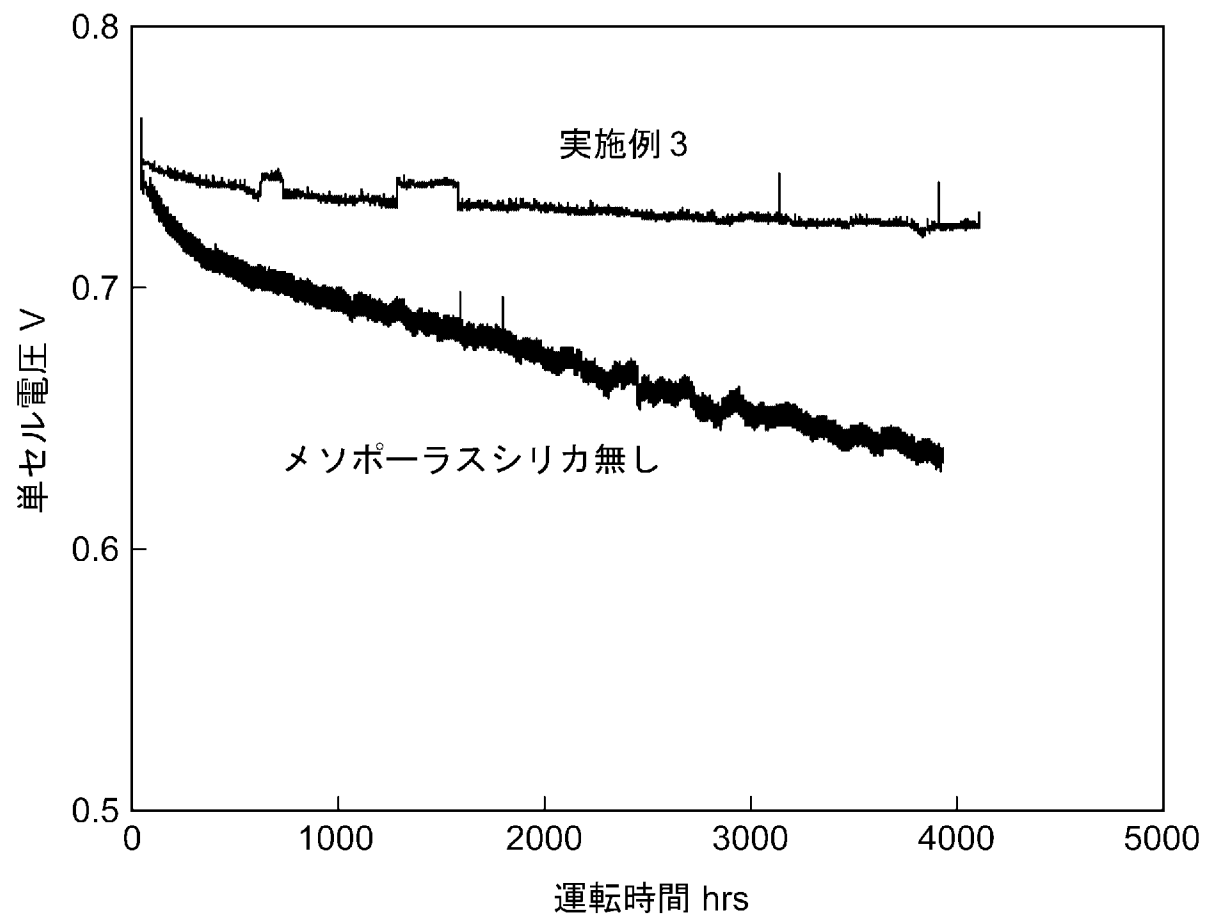
[図11]



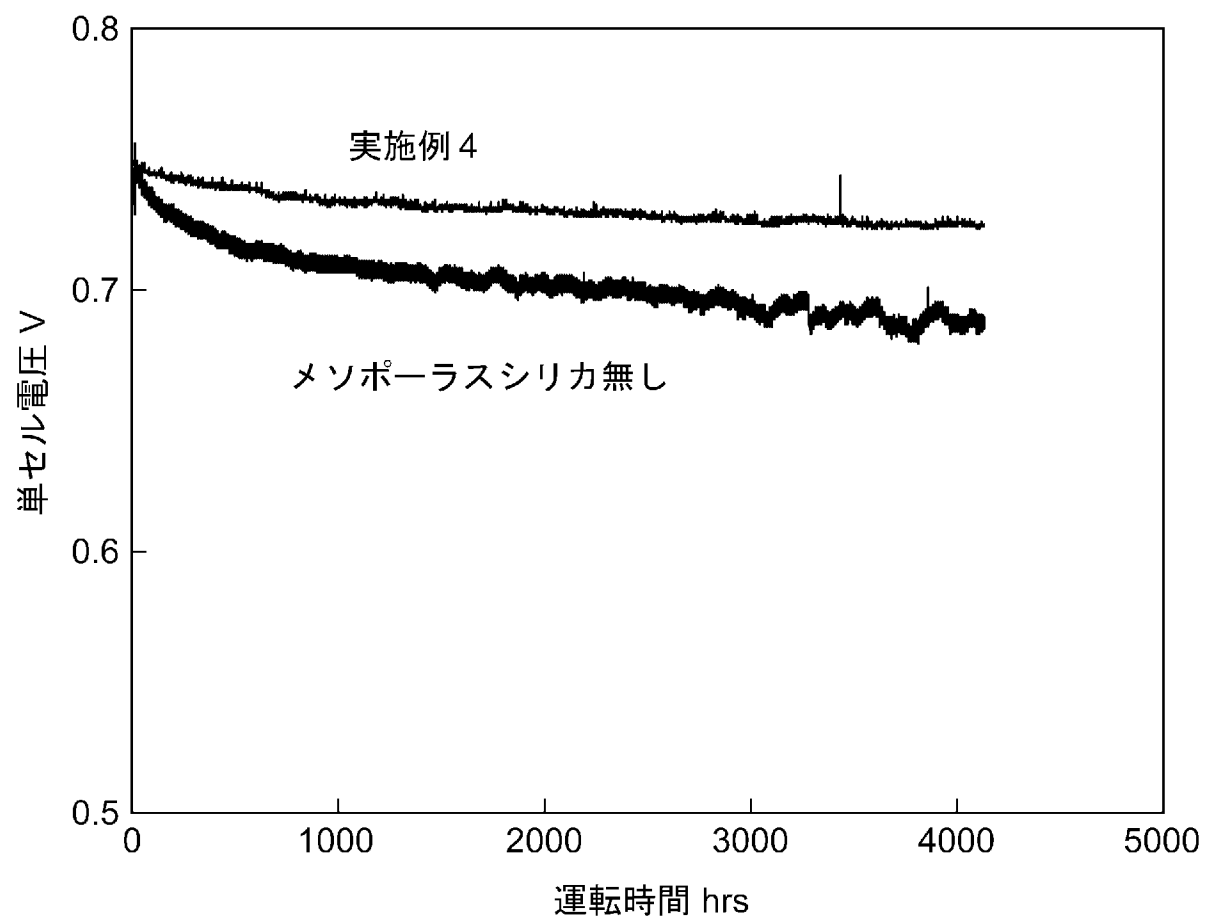
[図12]



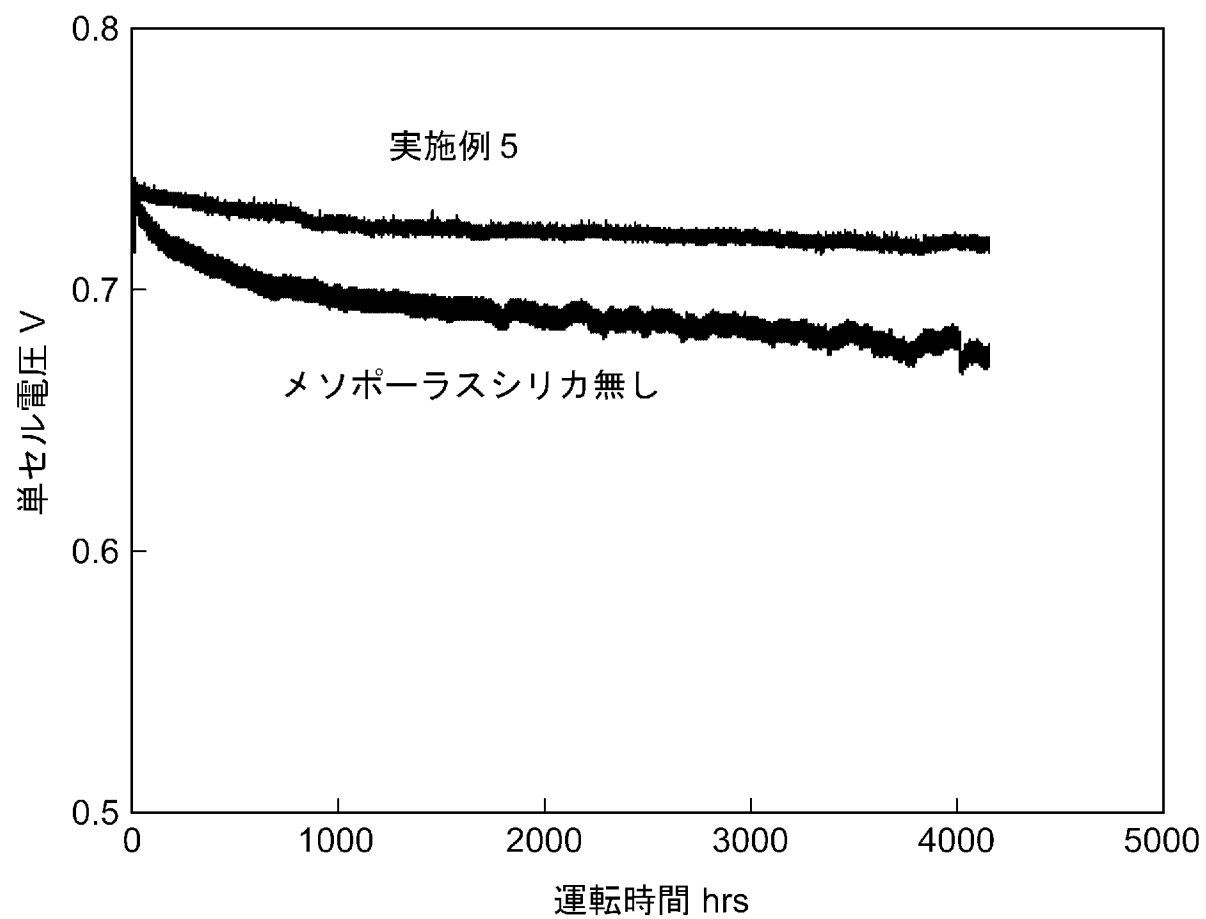
[図13]



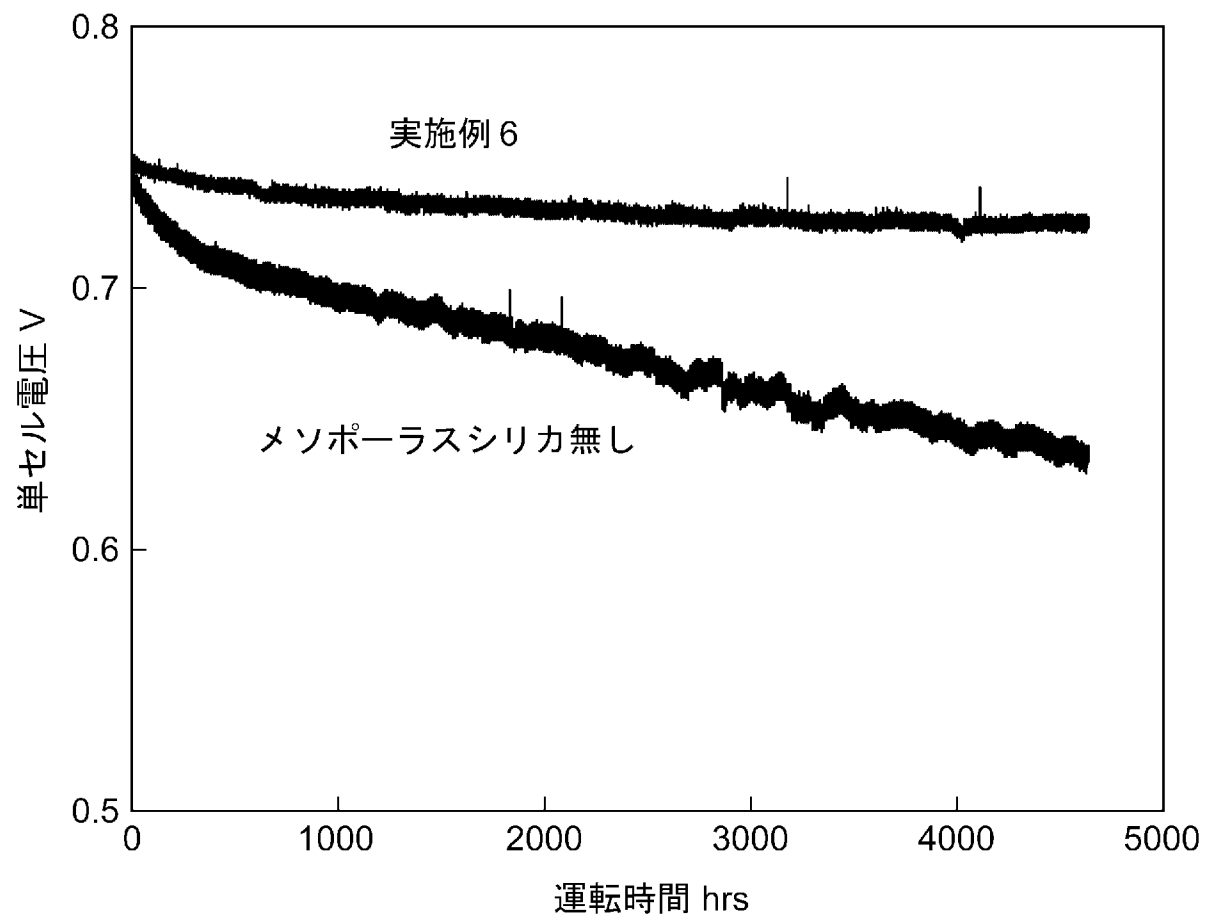
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/001273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/86(2006.01) i, H01M8/02(2006.01) i, H01M8/10(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)

H01M4/86, H01M8/02, H01M8/10

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 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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.
A	JP 2007-220414 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 30 August, 2007 (30.08.07), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2007-141625 A (Canon Inc.), 07 June, 2007 (07.06.07), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2004-71253 A (Toyota Motor Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), Full text (Family: none)	1-7

☒ 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
05 June, 2009 (05.06.09)Date of mailing of the international search report
16 June, 2009 (16.06.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/001273

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 2006-228502 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 31 August, 2006 (31.08.06), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2007-123833 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 17 May, 2007 (17.05.07), Full text & EP 1956618 A1 & WO 2007/040026 A1	1-7
E, A	JP 2009-80967 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 16 April, 2009 (16.04.09), Full text (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. H01M4/86(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(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. H01M4/86, H01M8/02, H01M8/10

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 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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
A	JP 2007-220414 A（株式会社豊田中央研究所）2007.08.30, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2007-141625 A（キヤノン株式会社）2007.06.07, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2004-71253 A（トヨタ自動車株式会社）2004.03.04, 全文（ファミリーなし）	1-7

☒ 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

0 5 . 0 6 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 6 . 2 0 0 9

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）

須田 裕一

4 X

3 5 5 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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
A	JP 2006-228502 A (三井化学株式会社) 2006.08.31, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-123833 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.05.17, 全文 & EP 1956618 A1 & WO 2007/040026 A1	1-7
E, A	JP 2009-80967 A (三洋電機株式会社) 2009.04.16, 全文 (ファミリーなし)	1-7