(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
2019年5月9日(09.05.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/088096 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
B01J 23/42 (2006.01) *H01M 8/1004* (2016.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/040320

(22) 国際出願日： 2018年10月30日(30.10.2018)

(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 2017-211041 2017年10月31日(31.10.2017) JP
特願 2018-102420 2018年5月29日(29.05.2018) JP

(71) 出願人：凸版印刷株式会社(**TOPPAN PRINTING CO.,LTD.**) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東一丁目５番１号 Tokyo (JP).

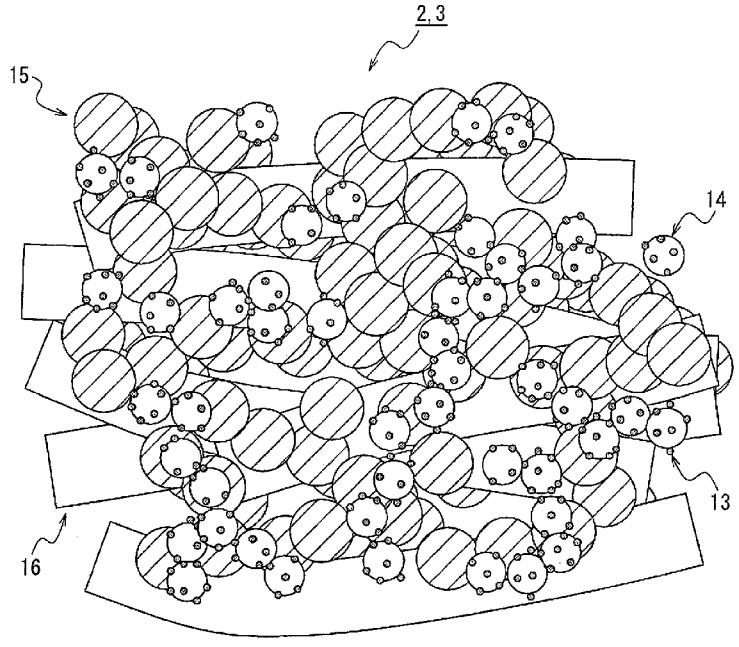
(72) 発明者：岸 克行(**KISHI Katsuyuki**); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目５番１号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：廣瀬 一，外 (**HIROSE Hajime** et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目３番１号 城山トラストタワー３２階 特許業務法人日栄国際特許事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) **Title:** ELECTRODE CATALYST LAYER AND SOLID POLYMER FUEL CELL

(54) 発明の名称： 電極触媒層及び固体高分子形燃料電池



(57) **Abstract:** Provided are: an electrode catalyst layer for solid polymer fuel cells, which is capable of having high output, while being able to have improved water discharge performance and improved gas diffusibility; and a solid polymer fuel cell which is provided with this electrode catalyst layer for solid polymer fuel cells. Electrode catalyst layers (2, 3) according to one embodiment of the present invention are bonded to a polymer electrolyte membrane (1), and comprise a catalyst (13), carbon particles (14), a polymer electrolyte (15) and a fibrous

WO 2019/088096 A1

［続葉有］

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

material (16). The electrode catalyst layers (2, 3) have a density of from 500 mg/cm^3 to 900 mg/cm^3 (inclusive); or alternatively, the electrode catalyst layers (2, 3) have a density of from 400 mg/cm^3 to 1,000 mg/cm^3 (inclusive), and the mass of the polymer electrolyte (15) is within the range of from 10% by mass to 200% by mass (inclusive) relative to the total mass of the carbon particles (14) and the fibrous material (16).

(57) 要約:排水性やガス拡散性が向上でき、高出力が可能な固体高分子形燃料電池用の電極触媒層及びそれを備えた固体高分子形燃料電池を提供する。本実施形態に係る電極触媒層(２、３)は、高分子電解質膜(１)に接合される電極触媒層であって、触媒(１３)、炭素粒子(１４)、高分子電解質(１５)及び繊維状物質(１６)を有し、密度が５００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上９００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下である、或いは、密度が４００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上１０００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下であり、高分子電解質(１５)の質量が炭素粒子(１４)と繊維状物質(１６)の合算質量に対して１０質量％以上２００質量％以下の範囲内である。

明　細　書

発明の名称 ： 電極触媒層及び固体高分子形燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、固体高分子形燃料電池用の膜電極接合体を構成する電極触媒層及びそれを備えた固体高分子形燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題やエネルギー問題の有効な解決策として、燃料電池が注目を浴びている。燃料電池は、水素などの燃料を酸素などの酸化剤を用いて酸化し、これに伴う化学エネルギーを電気エネルギーに変換する。

燃料電池は、電解質の種類によって、アルカリ形、リン酸形、高分子形、溶融炭酸塩形、固体酸化物形などに分類される。固体高分子形燃料電池（ＰＥＦＣ）は、低温作動、高出力密度であり、小型化・軽量化が可能であることから、携帯用電源、家庭用電源、車載用動力源としての応用が期待されている。

[0003] 固体高分子形燃料電池（ＰＥＦＣ）は、電解質膜である高分子電解質膜を、燃料極（アノード）と空気極（カソード）からなる一対の電極で挟んだ膜電極接合体を備え、燃料極側に水素を含む燃料ガスを、空気極側に酸素を含む酸化剤ガスを供給することで、下記の電気化学反応により発電する。

アノード：H_2 → $2H^+ + 2e^-$ ・・・（１）

カソード：$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ ・・・（２）

アノード及びカソードは、それぞれ電極触媒層とガス拡散層の積層構造からなる。アノード側電極触媒層に供給された燃料ガスは、電極触媒によりプロトンと電子となる（反応１）。プロトンは、アノード側電極触媒層内の高分子電解質、高分子電解質膜を通り、カソードに移動する。電子は、外部回路を通り、カソードに移動する。カソード側の電極触媒層では、プロトンと電子と外部から供給された酸化剤ガスが反応して水を生成する（反応２）。このように、電子が外部回路を通ることにより発電する。

[0004] 現在、燃料電池の低コスト化に向けて、高出力特性を示す燃料電池が望まれている。しかし、燃料電池は、高出力運転においては多くの生成水が発生するため、電極触媒層やガス拡散層に水が溢れ、ガスの供給が妨げられるフラッディングが生じる。フラッディングが発生した場合には、燃料電池の出力が著しく低下する課題がある。

上記課題に対し、特許文献１、２では、異なる粒子径のカーボン又はカーボン繊維を含む触媒層が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平１０－２４１７０３号公報

特許文献2：特許第５５３７１７８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１、２では、異なるカーボン材料を含むことにより電極触媒層内に空孔が生じ、排水性やガス拡散性の向上が期待できると記載されている。しかし、カーボン材料の大きさ、形状や含有量についての記載はあるが、触媒層の構造についての記載がなく、その効果については具体的には検証されてはいない。

発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、排水性やガス拡散性が向上でき、高出力が可能な固体高分子形燃料電池用の電極触媒層及びそれを備えた固体高分子形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

[0007] 上記課題を解決するために、本発明の一態様は、高分子電解質膜に接合される電極触媒層であって、触媒、炭素粒子、高分子電解質及び繊維状物質を有し、密度が５００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上９００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲内であることを特徴とする。

発明の効果

[0008] 本発明の一態様によれば、排水性やガス拡散性が向上でき、高出力が可能な固体高分子形燃料電池用触媒層及びそれを備えた固体高分子形燃料電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の実施の形態に係る電極触媒層の構成例を示す分解断面図である。

[図2]本発明の実施の形態に係る膜電極接合体の構成例を示す断面図である。

[図3]膜電極接合体を装着した固体高分子形燃料電池の単セルの構成例を示す分解断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しつつ説明する。

なお、本発明は、以下に記載する各実施の形態に限定されうるものではなく、当業者の知識に基づいて設計の変更など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ものである。

[0011] （電極触媒層）

図１に示すように、本発明の実施の形態（以下、本実施形態）に係る固体高分子形燃料電池用の電極触媒層２、３は、触媒１３、触媒１３を担持する炭素粒子１４、高分子電解質１５及び繊維状物質１６を含む。そして、上記のいずれの構成要素も存在しない部分が空孔となっている。

また、本実施形態に係る電極触媒層２、３は、密度が４００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上１０００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲内に設定されており、好ましくは、５００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上９００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲内であり、より好ましくは、６００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上９００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲内である。繊維状物質１６を含むことにより、形成時にクラックが発生せず、また電極触媒層２、３内の空孔を増加させることが可能となる。密度が４００ｍｇ／ｃｍ^{3}より小さいと、電極触媒層２、３が脆く、運転時に空孔が潰れ、排水性が低下することがある。また、密度が１０００ｍｇ／ｃｍ^{3}より大きいと、空孔が少なく

、排水性が低下することがある。

[0012] なお、通常使用される材料のうち最も低密度な材料はポリプロピレンであり、ポリプロピレンを用いて緻密質（無孔質）な層を形成した場合、その密度は９００ｍｇ/ｃｍ^3～１０００ｍｇ/ｃｍ^{3}程度となる。これに対し、本実施形態に係る電極触媒層２、３を構成する触媒１３、炭素粒子１４、高分子電解質１５及び繊維状物質１６のそれぞれは、ポリプロピレンよりも高密度な材料である。このため、上記材料を用いて、密度が４００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上１０００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下、より厳密には５００ｍｇ/ｃｍ^{3}以上９００ｍｇ/ｃｍ^{3}以下の条件を満たす緻密質（無孔質）の電極触媒層を製造することは不可能である。つまり、通常使用される材料を用いて緻密質な層を形成した場合には本実施形態に係る電極触媒層２、３の密度を達成し得ないため、本実施形態に係る電極触媒層２、３は空孔を含むものである。

[0013] また、電極触媒層２、３は、単層、多層でもよく、密度は均一、不均一、異なっていてもよい。電極触媒層２、３の密度は、高分子電解質膜１側が大きく、その反対側が小さいと、排水性が向上し、より好ましい。

また、繊維状物質１６の繊維径と炭素粒子１４の粒子径の比（繊維状物質１６／炭素粒子１４）は、０．０１以上１０以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは、０．１以上８以下の範囲内である。上記範囲内であれば、電極触媒層２、３内に空孔が形成されやすく、排水性が向上しやすい。繊維状物質１６の繊維径及び炭素粒子１４の粒子径は、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）、透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）等により観察し、繊維状物質１６の繊維径及び炭素粒子１４の粒子径を計測し、その平均値をとることにより算出できる。

[0014] 高分子電解質１５としては、イオン伝導性を有するものであればよいが、電極触媒層２、３と高分子電解質膜の密着性を考えると、高分子電解質膜と同質の材料を選択することが好ましい。高分子電解質１５には、例えばフッ素系樹脂や炭化水素系樹脂が使用可能できる。例えば、フッ素系樹脂としては、Ｎａｆｉｏｎ（デュポン社製、登録商標）、炭化水素系樹脂としては、

エンジニアリングプラスチック、又はその共重合体にスルホン酸基を導入したものなどが挙げられる。高分子電解質１５の含有量としては、炭素粒子１４と繊維状物質１６の合算質量に対して１０質量％以上２００質量％以下の範囲内が好ましい。更に好ましくは、３０質量％以上１５０質量％以下の範囲内である。高分子電解質１５の含有量が１０質量％より小さいと、プロトン伝導性が低下し、発電性能が低下することがある。また、高分子電解質１５の含有量が２００質量％より大きいと、フラッディングが起こり、発電性能が低下することがある。

[0015] 触媒１３としては、例えば、白金族元素、金属又はこれらの合金、又は酸化物、複酸化物などが使用できる。白金族元素としては、例えば、白金やパラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、オスミウムがある。金属としては、例えば、鉄、鉛、銅、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウム、アルミニウムなどが例示できる。その中でも、触媒１３としては白金や白金合金が好ましい。また、これらの触媒１３の粒径は、大きすぎると触媒１３の活性が低下し、小さすぎると触媒１３の安定性が低下することがある。そのため、０．５ｎｍ以上２０ｎｍ以下の範囲内が好ましい。更に好ましくは、１ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内である。

[0016] 炭素粒子１４としては、微粒子状で導電性を有し、触媒１３におかされないものであればどのようなものでも構わない。炭素粒子１４の粒径が小さすぎると電子伝導パスが形成されにくくなることがある。一方、炭素粒子１４の粒径が大きすぎると電極触媒層２、３が厚くなり抵抗が増加することで、出力特性が低下することがある。そのため炭素粒子１４の粒径は、１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下の範囲内が好ましい。更に好ましくは、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲内である。

[0017] 炭素粒子１４には、触媒１３が担持されていることが好ましい。高表面積の炭素粒子１４に触媒１３を担持することで、高密度で触媒１３が担持でき、触媒活性を向上させることができる。具体的には、炭素粒子１４と触媒１

３との合算質量を１００質量％とするとき、触媒１３の質量は５質量％以上８０質量％以下の範囲内が好ましい。更に好ましくは、１０質量％以上６０質量％以下の範囲内である。触媒１３の質量が８０質量％より大きいと、触媒同士の距離が近いため、運転中に触媒同士が凝集・粗大化し、触媒活性が低下しやすい。触媒１３の質量が５質量％より小さいと、触媒１３を炭素粒子１４の表面に均一に担持することができず、触媒１３の偏在や凝集・粗大化が起こり、触媒活性が低下しやすい。

[0018] 繊維状物質１６としては、例えば、電子伝導性繊維及びプロトン伝導性繊維が使用できる。繊維状物質１６は、以下に示す繊維のうち一種のみを単独で使用してもよいが、二種以上を併用してもよく、電子伝導性繊維とプロトン伝導性繊維を併せて用いてもよい。

本実施形態に係る電子伝導性繊維としては、例えば、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、導電性高分子ナノファイバーなどが例示できる。特に、導電性や分散性の点でカーボンナノファイバーが好ましい。また、触媒能のある電子伝導性繊維を用いることで、貴金属からなる触媒の使用量を低減できるのでより好ましい。本実施形態に係る固体高分子形燃料電池用触媒層が固体高分子形燃料電池の空気極として用いられる場合には、電子伝導性繊維として、例えば、カーボンナノファイバーから作製したカーボンアロイ触媒が例示できる。また、酸素還元電極用の電極活物質を繊維状に加工したものであってもよく、例えば、Ｔａ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｚｒから選択される、少なくとも一つの遷移金属元素を含む物質を使用してもよい。これらの遷移金属元素の炭窒化物の部分酸化物、または、これらの遷移金属元素の導電性酸化物や導電性酸窒化物が例示できる。

[0019] 本実施形態に係るプロトン伝導性繊維としては、プロトン伝導性を有する高分子電解質を繊維状に加工したものであればよく、例えば、フッ素系高分子電解質、炭化水素系高分子電解質を用いることができる。フッ素系高分子電解質としては、例えば、デュポン社製Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）、旭硝子（株）製Ｆｌｅｍｉｏｎ（登録商標）、旭化成（株）製Ａｃｉｐｌｅｘ（登

録商標）、ゴア社製Ｇｏｒｅ　Ｓｅｌｅｃｔ（登録商標）などを用いることができる。炭化水素系高分子電解質としては、例えば、スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルエーテルスルホン、スルホン化ポリスルフィド、スルホン化ポリフェニレンなどの電解質を用いることができる。中でも、高分子電解質としてデュポン社製Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）系材料を好適に用いることができる。炭化水素系高分子電解質としては、例えば、スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルエーテルスルホン、スルホン化ポリスルフィド、スルホン化ポリフェニレンなどの電解質を用いることができる。

[0020] 繊維状物質１６の繊維径としては、０．５ｎｍ以上５００ｎｍ以下の範囲が好ましく、１０ｎｍ以上３００ｎｍ以下の範囲がより好ましい。上記範囲にすることにより、電極触媒層２、３内の空孔を増加させることができ、高出力化が可能になる。繊維状物質１６の繊維径は、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）、透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）等により観察し、繊維状物質１６の繊維径を計測し、その平均値をとることにより算出できる。

また、繊維状物質１６の繊維径と炭素粒子１４の粒子径の比（繊維状物質１６／炭素粒子１４）は、０．００１以上５０以下の範囲内であることが好ましい。上記範囲内であれば、電極触媒層２、３内に空孔が形成されやすく、排水性が向上しやすい。

[0021] 繊維状物質１６の繊維長としては１μｍ以上２００μｍ以下の範囲内が好ましく、１μｍ以上５０μｍ以下の範囲内がより好ましい。上記範囲にすることにより、電極触媒層２、３の強度を高めることができ、形成時にクラックが生じることを抑制できる。また、電極触媒層２、３内の空孔を増加させることができ、高出力化が可能になる。繊維状物質１６の繊維長は、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）、透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）等により観察し、繊維状物質１６の繊維長を計測し、その平均値をとることにより算出できる。

[0022] 繊維状物質１６の含有量は、炭素粒子１４の質量に対して１０質量％以上２５０質量％以下の範囲内が好ましく、１０質量％以上２００質量％以下の範囲内がより好ましい。炭素粒子１４の質量に対して１０質量％より小さいと、ガス拡散性や排水性が低下することがある。炭素粒子１４の質量に対して２５０質量％より大きいと、触媒１３を担持させるための導電体（炭素粒子１４及び導電性繊維）の比表面積が減少し、触媒１３を高密化できず、触媒活性が低下することがある。

[0023] 電極触媒層２、３の厚さは、５μｍ以上３０μｍ以下の範囲内が好ましく、５μｍ以上２０μｍ以下がより好ましい。電極触媒層２、３の厚さが５μｍより小さいと、電極触媒層内２、３において、発電による生成水濃度が高くなり易く、フラッディングが生じ易く、発電性能が低下することがあるため、好ましくない。電極触媒層２、３の厚さが３０μｍより大きいと、電極触媒層２、３の抵抗が大きくなり、出力が低下することがある。

また、アノード側電極触媒層３とカソード側電極触媒層２の厚さは、同じでもよく、異なっていてもよい。カソード側電極触媒層２の厚さをアノード側電極触媒層３の厚さより厚くすることで、より排水性を高めることができる。カソード側電極触媒層２が厚いと、発電により生成した水を系外に排水しやすい。また、アノードには乾燥した燃料が用いられるため、アノード側電極触媒層３が薄いと、アノード側電極触媒層３が乾燥しやすい。そのため、カソード側の生成水が高分子電解質膜１を通してアノード側に移動する。その結果、カソード側電極触媒層２内の水分量が適度に保たれ、排水性を高めることができる。

[0024] （膜電極接合体）

本実施形態に係る固体高分子形燃料電池用の膜電極接合体１２は、例えば図２に示すよう断面図のような構造体となっている。この膜電極接合体１２は、高分子電解質膜１と、高分子電解質膜１の一方の面に形成されたカソード側電極触媒層２と、高分子電解質膜１の他方の面に形成されたアノード側電極触媒層３と、を備えた構造となっている。本実施形態に係る電極触媒層

は、カソード側電極触媒層２及びアノード側電極触媒層３の一方若しくは両方に該当する。

[0025] （固体高分子形燃料電池）

本実施形態に係る固体高分子形燃料電池は、図３に示すように、膜電極接合体１２のカソード側電極触媒層２及びアノード側電極触媒層３と対向して、空気極側ガス拡散層４及び燃料極側ガス拡散層５がそれぞれ配置されている。これにより、カソード側電極触媒層２と空気極側ガス拡散層４とから空気極６が構成されると共に、アノード側電極触媒層３と燃料極側ガス拡散層５とで燃料極７が構成される。そして、空気極６及び燃料極７を一組のセパレータ１０により挟持することで、単セルの固体高分子形燃料電池１１が構成される。一組のセパレータ１０は、導電性でかつガス不透過性の材料からなり、空気極側ガス拡散層４又は燃料極側ガス拡散層５に面して配置された反応ガス流通用のガス流路８と、ガス流路８と相対する主面に配置された冷却水流通用の冷却水流路９とを備える。

この固体高分子形燃料電池１１は、一方のセパレータ１０のガス流路８を通って空気や酸素などの酸化剤が空気極６に供給され、他方のセパレータ１０のガス流路８を通って水素を含む燃料ガス若しくは有機物燃料が燃料極７に供給されることによって、発電するようになっている。

[0026] （電極触媒層の製造方法）

電極触媒層２、３は、触媒層用スラリーを作製し、作製した触媒層用スラリーを基材などに塗工・乾燥することで製造できる。

触媒層用スラリーは、触媒１３、炭素粒子１４、高分子電解質１５、繊維状物質１６及び溶媒を含む。溶媒としては、特に限定しないが、高分子電解質１５を分散又は溶解できるものがよい。一般的に用いられる溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイゾブチルケトン、メ

チルアミルケトン、ペンタノン、ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトニルアセトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、メトキシトルエン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどのエーテル類、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジエチルアミン、アニリンなどのアミン類、蟻酸プロピル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチルなどのエステル類、その他酢酸、プロピオン酸、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどが挙げられる。また、グリコール、グリコールエーテル系溶媒としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジアセトンアルコール、１－メトキシ－２－プロパノール、１－エトキシ－２－プロパノールなどが挙げられる。

[0027] 触媒層用スラリーの塗工方法としては、例えば、ドクターブレード法、ダイコーティング法、ディッピング法、スクリーン印刷法、ラミネータロールコーティング法、スプレー法などが挙げられるが、特に限定しない。

触媒層用スラリーの乾燥方法としては、例えば、温風乾燥、ＩＲ乾燥などが挙げられる。乾燥温度は、４０℃以上２００℃以下の範囲内、好ましくは４０℃以上１２０℃以下の範囲内である。乾燥時間は、０．５分以上１時間以下の範囲内、好ましくは１以上３０分以下の範囲内である。

ここで、電極触媒層２、３は、密度が４００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上１０００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲内に設定するには、繊維状物質１６の添加量や繊維長、乾燥のための加熱温度、温度勾配、電極触媒層が乾燥されるまでに付与される膜厚方向の加圧などの条件を調整することで実現することが可能である。

[0028] （膜電極接合体の製造方法）

膜電極接合体１２の製造方法としては、例えば、転写基材又はガス拡散層４、５に電極触媒層２、３を形成した後、高分子電解質膜１に熱圧着で電極触媒層２、３を形成する方法や高分子電解質膜１に直接電極触媒層２、３を形成する方法が挙げられる。高分子電解質膜１に直接電極触媒層２、３を形成する方法は、高分子電解質膜１と電極触媒層２、３との密着性が高く、電極触媒層２、３が潰れる恐れが低いため、好ましい。

[0029] 以上説明したように、本実施形態に係る電極触媒層２、３は、触媒１３、炭素粒子１４、高分子電解質１５及び繊維状物質１６を含み、密度が４００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上１０００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲内、好ましくは密度が５００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上９００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲内である。また、高分子電解質１５の質量を炭素粒子１４と繊維状物質１６の合算質量に対して２０質量％以上２００質量％以下の範囲内としてもよい。

この構成によれば、排水性やガス拡散性が向上でき、高出力が可能な固体高分子形燃料電池用の電極触媒層を提供することができる。

そして、本実施形態に係る電極触媒層２、３は、例えば、固体高分子形燃料電池に適用することが極めて好適である。

[0030] なお、本実施形態では触媒１３を炭素粒子１４に担持させた場合について説明したが、触媒１３を繊維状物質１６に担持させてもよく、さらに炭素粒子１４及び繊維状物質１６のいずれにも担持させてもよい。繊維状物質１６で形成された空隙は発電による生成水の排出経路とすることができる。ここで、繊維状物質１６に触媒１３を担持させた場合は、生成水の排出経路内で電極反応も起こる。一方で、触媒１３を炭素粒子１４に担持させることで、炭素粒子１４と触媒１３とガスとに起因する三相界面による反応点と、繊維状物質１６により形成された空間による生成水の排出経路とを区別でき、触媒電極層の排水性を向上することができるため好ましい。

[0031] 次に、本発明に基づく実施例について説明する。

［密度の算出］

密度は、電極触媒層２、３の質量と厚さから求めた。電極触媒層２、３の質量は、触媒層用スラリー塗工量から求めた質量又は乾燥質量を用いた。電極触媒層２、３の質量を塗工量から求める場合は、予め触媒層用スラリーの固形分（質量％）を求めておき、所定の塗工量と固形分質量から求めた。また、電極触媒層２、３の質量を乾燥質量から求める場合は、電極触媒層２、３を所定の大きさに加工し、その質量を計量し求めた。電極触媒層２、３の厚さは、走査電子顕微鏡（倍率：２０００倍）で断面を観察し、電極触媒層２、３の厚さを計測し、その平均値求めた。

[0032] ［発電特性の評価］

電極触媒層２、３の外側にガス拡散層（ＳＩＧＲＡＣＥＴ（登録商標）３５ＢＣ、ＳＧＬ社製）を配置して、市販のＪＡＲＩ標準セルを用いて発電特性の評価を行った。セル温度は、８０℃として、アノードに水素（１００％ＲＨ）、カソードに空気（１００％ＲＨ）を供給した。

[0033] ［繊維状物質の繊維径および炭素粒子の粒子径の算出］

繊維状物質１６の繊維径および炭素粒子１４の粒子径の算出は、走査電子顕微鏡（倍率：３００００倍）で断面を観察し、繊維状物質１６の繊維径および炭素粒子１４の粒子径を計測し、その平均値（１０箇所）を求めた。

[0034] ＜第１実施例＞

［実施例１－１］

電極触媒層の厚さおよび密度が表２に記載の値になるように電極触媒層を形成した。

まず、白金担持カーボン（ＴＥＣ１０Ｅ５０Ｅ、田中貴金属社製）２０ｇを容器にとり、水を加えて混合後、１－プロパノール、電解質（Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）分散液、和光純薬工業）と繊維状物質としてカーボンナノファイバー（昭和電工社製、商品名「ＶＧＣＦ」、繊維径約１５０ｎｍ、繊維長約１０μｍ）１０ｇを加えて撹拌して、触媒層用スラリーを得た。

得られた触媒層用スラリーを高分子電解質膜（デュポン社製、Ｎａｆｉｏｎ２１２）にダイコーティング法で塗工し、８０℃の炉内で乾燥することで

実施例１－１の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

[0035] ［実施例１－２］

繊維状物質としてカーボンナノチューブ（繊維径約１ｎｍ、繊維長約１μｍ）を用いた以外は、実施例１－１と同様の手順で実施例１－２の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［実施例１－３］

乾燥温度を高くした以外は、実施例１－１と同様の手順で実施例１－３の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［実施例１－４］

繊維状物質の量を増加させた以外は、実施例１－１と同様の手順で実施例１－４の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

[0036] ［比較例１－１］

ＰＥＴ基材に塗工し、熱圧着により電解質膜に転写した以外は、実施例１－１と同様の手順で比較例１－１の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［比較例１－２］

繊維状物質を加えないこと以外は、実施例１－１と同様の手順で比較例１－２の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［比較例１－３］

繊維状物質を加えず、またＰＥＴ基材に塗工し、熱圧着により電解質膜に転写した以外は、実施例１－１と同様の手順で比較例１－３の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

[0037] 実施例１－１～１－４、比較例１－１～１－３の触媒層について、顕微鏡（倍率：２００倍）で観察して１０μｍ以上クラックの有無について評価した。その評価結果を表１に示す。

[0038]

[表1]

実施例 1-1	クラックなし
実施例 1-2	クラックなし
実施例 1-3	クラックなし
実施例 1-4	クラックなし
比較例 1-1	クラックなし
比較例 1-2	クラックあり
比較例 1-3	クラックなし

[0039] 表１に示す通り、繊維状物質を加えない場合（比較例１－２）は、ＰＥＴフィルムにクラックなしで塗工できたが、高分子電解質膜でクラックが多く発生した。これに対して、実施例１－１～１－４及び比較例１－１のように繊維状物質を加えた場合は、クラックがない電極触媒層であった。

また実施例１－１～１－４、比較例１－１～１－３の電極触媒層について、電極触媒層の密度及び発電特性を評価した。その評価結果を表２に示す。

ここで、各電極触媒層において、配合する触媒の質量が同じになるように調整しているが、他の構成が異なるため、各電極触媒層の厚さが異なっている。

[0040] [表2]

	電極触媒層の厚さ [μm]	電極触媒層の密度 [mg/cm^3]	発電性能 [mW/cm^2]
実施例 1-1	19.2	861	856
実施例 1-2	18.8	880	813
実施例 1-3	21.3	756	881
実施例 1-4	27.7	521	847
比較例 1-1	18.2	910	772
比較例 1-2	11	970	720
比較例 1-3	11	990	714

[0041] 表１及び表２から、繊維状物質を加えないと本発明の密度よりも密度が高くてもクラックが発生しやすくなることが分かる。

以上より、本実施形態によれば、触媒１３、炭素粒子１４、高分子電解質１５及び繊維状物質１６からなり、密度が５００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上９００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲内である電極触媒層２、３を使用することで、クラックが発生せず、排水性やガス拡散性が向上して、高出力が可能な固体高分子形燃料電池用の電極触媒層を提供することができることが分かった。

[0042] なお、密度が４００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上であれば、密度が５００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上９００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の場合と比較して、発電性能は低下するものの、従来技術と比較すると、発電性能は向上しており、使用上問題はない。

また、密度が１０００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下であれば、密度が５００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上９００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の場合と比較して、発電性能は低下するものの、従来技術と比較すると、発電性能は向上しており、使用上問題はない。

[0043] ＜第２実施例＞

［実施例２－１］

電極触媒層の厚さおよび密度が表３に記載の値になるように電極触媒層を形成した。

まず、白金担持カーボン（ＴＥＣ１０Ｅ５０Ｅ、田中貴金属社製）を容器にとり、水を加えて混合後、１－プロパノール、電解質（Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）分散液、和光純薬工業）と繊維状物質としてカーボンナノファイバー（昭和電工社製、商品名「ＶＧＣＦ」、繊維径約１５０ｎｍ、繊維長約１０μｍ）を加えて撹拌して、触媒層用スラリーを得た。なお、高分子電解質の質量は炭素粒子と繊維状物質の合算質量に対して７５質量％、繊維状物質の質量は炭素粒子の質量に対して１００質量％となるように加えた。

得られた触媒層用スラリーを高分子電解質膜（デュポン社製、Ｎａｆｉｏｎ２１２）にダイコーティング法で塗工し、８０℃の炉内で乾燥することで実施例２－１の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

[0044] ［実施例２－２］

高分子電解質の質量を炭素粒子と繊維状物質の合算質量に対して１００質量％となるように加えた以外は、実施例２－１と同様の手順で実施例２－２の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［実施例２－３］

高分子電解質の質量を炭素粒子と繊維状物質の合算質量に対して１５質量％となるように加えた以外は、実施例２－１と同様の手順で実施例２－３の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［実施例２－４］

繊維状物質としてカーボンナノチューブ（繊維径約１ｎｍ、繊維長約１μｍ）を用いた以外は、実施例２－１と同様の手順で実施例２－４の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

[0045] ［実施例２－５］

高分子電解質の質量を炭素粒子と繊維状物質の合算質量に対して４２質量％、繊維状物質の質量を炭素粒子の質量に対して２６０質量％となるように加えた以外は、実施例２－１と同様の手順で実施例２－５の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［実施例２－６］

高分子電解質の質量を炭素粒子と繊維状物質の合算質量に対して５４質量％、繊維状物質の質量を炭素粒子の質量に対して１８０質量％となるように加えた以外は、実施例２－１と同様の手順で実施例２－６の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［実施例２－７］

高分子電解質の質量を炭素粒子と繊維状物質の合算質量に対して１００質量％、繊維状物質の質量を炭素粒子の質量に対して５０質量％となるように加えた以外は、実施例２－１と同様の手順で実施例２－７の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

[0046] ［実施例２－８］

高分子電解質の質量を炭素粒子と繊維状物質の合算質量に対して１３０質

量%、繊維状物質の質量を炭素粒子の質量に対して１５質量%となるように加えた以外は、実施例２－１と同様の手順で実施例２－８の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［実施例２－９］

高分子電解質の質量を炭素粒子と繊維状物質の合算質量に対して１３９質量%、繊維状物質の質量を炭素粒子の質量に対して８質量%となるように加えた以外は、実施例２－１と同様の手順で実施例２－９の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

[0047] ［実施例２－１０］

白金担持カーボンとしてＴＥＣ１０Ｅ７０ＴＰＭ（田中貴金属社製）を用いた以外は、実施例２－１と同様の手順で実施例２－１０の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［実施例２－１１］

白金担持カーボンとしてＴＥＣ１０Ｅ６０ＴＰＭ（田中貴金属社製）を用いた以外は、実施例２－１と同様の手順で実施例２－１１の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［実施例２－１２］

白金担持カーボンとしてＴＥＣ１０Ｅ４０Ｅ（田中貴金属社製）を用いた以外は、実施例２－１と同様の手順で実施例２－１２の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

[0048] ［実施例２－１３］

触媒層用スラリーを１００℃で乾燥した以外は、実施例２－１０と同様の手順で実施例２－１３の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［実施例２－１４］

触媒層用スラリーを１００℃で乾燥した以外は、実施例２－１１と同様の手順で実施例２－１４の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［実施例２－１５］

ＰＥＴ基材に塗工し、熱圧着により電解質膜に転写した以外は、実施例２

－１と同様の手順で実施例２－１５の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

[0049] ［実施例２－１６］

ＰＥＴ基材に塗工し、熱圧着により電解質膜に転写した以外は、実施例２－２と同様の手順で実施例２－１６の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［実施例２－１７］

白金担持カーボンとしてＴＥＣ１０Ｅ７０ＴＰＭ（田中貴金属社製）を用いて、電極触媒層の厚さが５μｍ以下となるように塗工量を調整した以外は、実施例２－８と同様の手順で実施例２－１７の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

[0050] ［実施例２－１８］

塗工量を半分にした以外は、実施例２－１と同様の手順で実施例２－１８の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［実施例２－１９］

白金担持カーボンとして、炭素粒子（粒子径約１２０ｎｍ）を用いた以外は、実施例２－４と同様の手順で実施例２－１９の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［実施例２－２０］

高分子電解質の質量を炭素粒子と繊維状物質の合算質量に対して７質量％、繊維状物質の質量を炭素粒子の質量に対して１８０質量％となるように加えた以外は、実施例２－１と同様の手順で実施例２－２０の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

[0051] ［比較例２－１］

熱圧着する圧力を２倍にした以外は、実施例２－１５と同様の手順で比較例２－１の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［比較例２－２］

高分子電解質の質量を炭素粒子と繊維状物質の合算質量に対して２０４質

量％、繊維状物質の質量を炭素粒子の質量に対して８質量％となるように加えた以外は、実施例２－１と同様の手順で比較例２－２の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。

［比較例２－３］

高分子電解質の質量を炭素粒子と繊維状物質の合算質量に対して１５０質量％、繊維状物質の質量を炭素粒子の質量に対して０質量％となるように加えた以外は、実施例２－１と同様の手順で比較例２－３の電極触媒層を有した膜電極接合体を得た。なお、触媒層にはクラックが発生した。

[0052] ［比較結果］

実施例２－１～２－２０の膜電極接合体及び比較例２－１～２－３の膜電極接合体を備えた固体高分子形燃料電池の、電極触媒層の組成、電極触媒層の厚さ、電極触媒層の密度、発電性能を表３に示す。

発電性能については、電流密度が１．０Ａ／ｃｍ^{2}のときの電圧が０．５５Ｖ以上である場合を「△」、０．５８Ｖ以上である場合を「○」、０．６１Ｖ以上である場合を「◎」、０．５５Ｖ未満である場合を「×」とした。発電性能は高出力であるほど好ましいが、０．５５Ｖ以上あることで使用上問題ない膜電極接合体を得られたと判断した。

[0053]

[表3]

	電極触媒層の密度 [mg/cm^3]	高分子電解質の質量 [wt%]	繊維径と粒子径の比（繊維径／粒子径）	繊維状物質の質量 [wt%]	電極触媒層の厚さ [μm]	発電性能
実施例２－１	839	75	2.55	100	23.5	◎
実施例２－２	886	100	5.98	100	24.8	◎
実施例２－３	689	15	3.42	100	20.8	◎
実施例２－４	861	75	0.017	100	22.9	◎
実施例２－５	813	42	2.95	260	33.1	△
実施例２－６	821	54	2.42	180	28.4	◎
実施例２－７	940	100	3.27	50	18.6	○
実施例２－８	970	130	3.86	15	16.4	○
実施例２－９	987	139	2.25	8	15.8	△
実施例２－１０	506	75	2.14	100	20.8	◎
実施例２－１１	634	75	2.66	100	22.3	◎
実施例２－１２	809	75	2.27	100	32	△
実施例２－１３	430	75	1.81	100	24.5	○
実施例２－１４	587	75	2.8	100	24.1	◎
実施例２－１５	930	75	1.76	100	21.2	○
実施例２－１６	939	100	2.16	100	23.4	○
実施例２－１７	951	130	1.98	15	4.7	△
実施例２－１８	843	75	1.87	100	11.7	◎
実施例２－１９	435	75	0.008	100	45.3	△
実施例２－２０	615	7	2.07	180	28.4	△
比較例２－１	1038	75	3.71	100	19	×
比較例２－２	986	204	2.67	8	19	×
比較例２－３	1043	150	3.16	0	14.6	×

[0054] 表３の結果より、本実施形態によれば、触媒１３、炭素粒子１４、高分子電解質１５及び繊維状物質１６を有し、密度が５００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上９００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲内である電極触媒層２、３を使用することで、或いは密度が４００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上１０００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲内であり、高分子電解質１５の質量が炭素粒子１４と繊維状物質１６の合算質量に対して１０質量％以上２００質量％以下の範囲内である電極触媒層２、３を使用することで、発電性能に優れた固体高分子形燃料電池用の膜電極接合体１２を

提供できる。

符号の説明

[0055] １　高分子電解質膜

２　カソード側電極触媒層

３　アノード側電極触媒層

４　空気極側ガス拡散層

５　燃料極側ガス拡散層

６　空気極

７　燃料極

８　ガス流路

９　冷却水流路

１０　セパレータ

１１　固体高分子形燃料電池

１２　膜電極接合体

１３　触媒

１４　炭素粒子

１５　高分子電解質

１６　繊維状物質

請求の範囲

[請求項1] 高分子電解質膜に接合される電極触媒層であって、

触媒、炭素粒子、高分子電解質及び繊維状物質を有し、

密度が５００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上９００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲内であることを特徴とする電極触媒層。

[請求項2] 高分子電解質膜に接合される電極触媒層であって、

触媒、炭素粒子、高分子電解質及び繊維状物質を有し、

密度が４００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上１０００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲内であり、

前記高分子電解質の質量が前記炭素粒子と前記繊維状物質の合算質量に対して１０質量％以上２００質量％以下の範囲内であることを特徴とする電極触媒層。

[請求項3] 前記繊維状物質の繊維径と前記炭素粒子の粒子径との比（繊維状物質／炭素粒子）が０．０１以上１０以下の範囲内であることを特徴とする請求項２に記載の電極触媒層。

[請求項4] 前記繊維状物質の質量が前記炭素粒子の質量に対して１０質量％以上２５０質量％以下の範囲内であることを特徴とする請求項２又は請求項３に記載の電極触媒層。

[請求項5] 前記繊維状物質の平均繊維径が０．５ｎｍ以上５００ｎｍ以下の範囲内であることを特徴とする請求項２から請求項４のいずれか１項に記載の電極触媒層。

[請求項6] 前記繊維状物質の平均繊維長が１μｍ以上２００μｍ以下の範囲内であることを特徴とする請求項２から請求項５のいずれか１項に記載の電極触媒層。

[請求項7] 前記密度が５００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上９００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲内であることを特徴とする請求項２から請求項６のいずれか１項に記載の電極触媒層。

[請求項8] 前記炭素粒子が前記触媒を担持して触媒担持粒子となっていること

を特徴とする請求項１から請求項７のいずれか１項に記載の電極触媒層。

[請求項9] 前記繊維状物質は、カーボンナノチューブ又はカーボンナノファイバーであることを特徴とする請求項１から請求項８のいずれか１項に記載の電極触媒層。

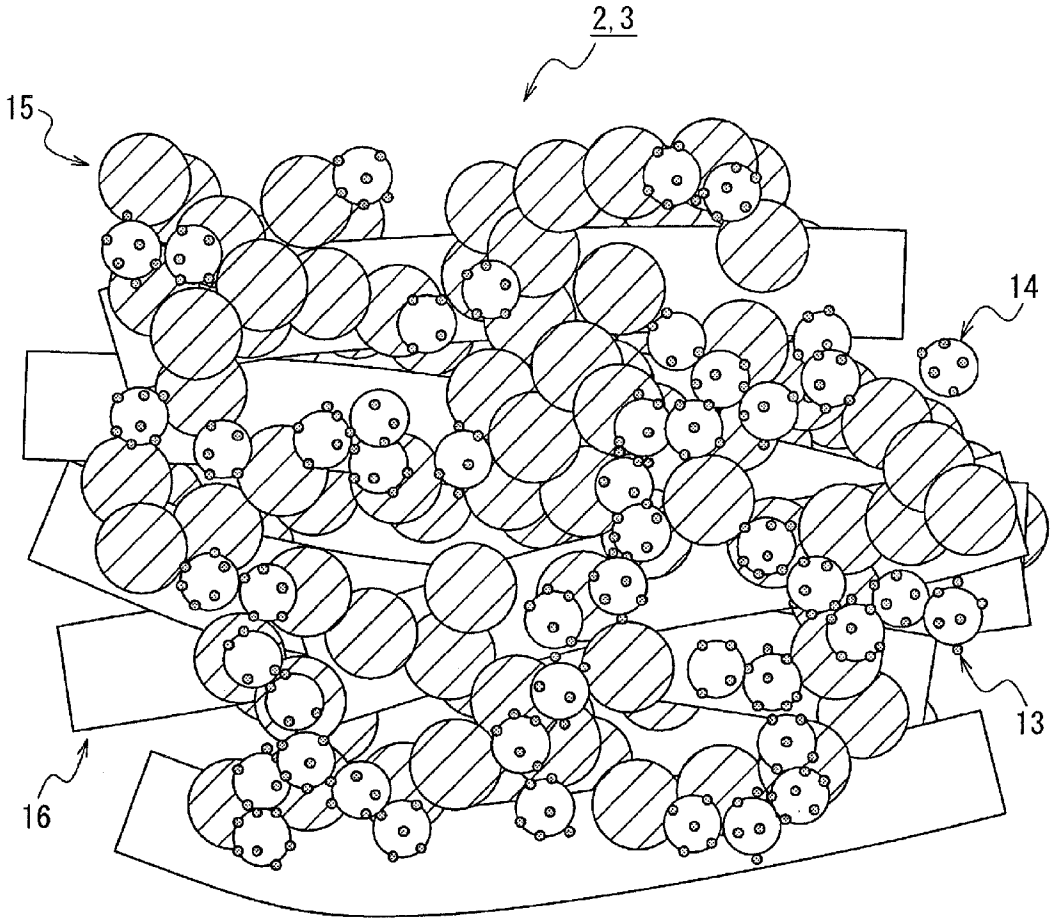
[請求項10] 前記電極触媒層の厚さが５μｍ以上３０μｍ以下の範囲内であることを特徴とする請求項１から請求項９のいずれか１項に記載の電極触媒層。

[請求項11] 前記電極触媒層は、カソード側に配置されるカソード側電極触媒層及びアノード側に配置されるアノード側電極触媒層の少なくとも一方であり、

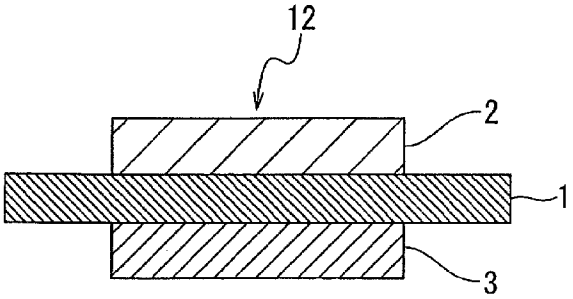
前記カソード側電極触媒層の厚さが、前記アノード側電極触媒層の厚さより厚いことを特徴とする請求項１から請求項１０のいずれか１項に記載の電極触媒層。

[請求項12] 請求項１から請求項１１のいずれか１項に記載の電極触媒層を備えたことを特徴とする固体高分子形燃料電池。

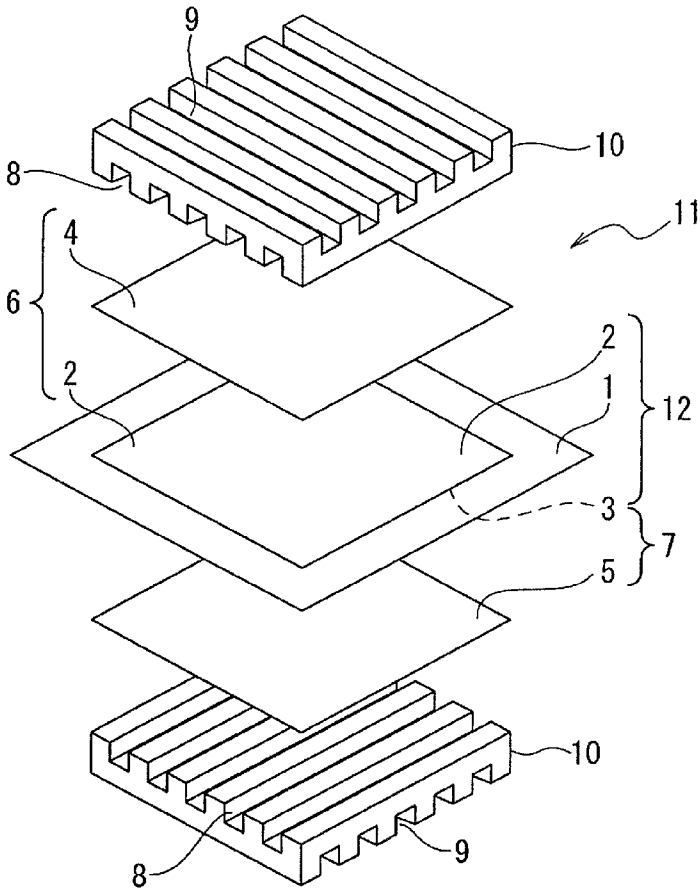
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/040320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M4/86(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i, H01M8/1004(2016.01)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)
Int.Cl. H01M4/86, B01J23/42, H01M8/10, H01M8/1004

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2006-278232 A (JSR CORPORATION) 12 October 2006, claim 1, paragraphs [0064], [0065], [0070]-[0072], [0094], [0101]-[0103], table 1 (examples 1, 2) (Family: none)	1-12
A	JP 2007-103083 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 19 April 2007, claims 1, 2, paragraphs [0036]-[0039], [0067]-[0072] (Family: none)	1-12
A	JP 2008-311180 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 25 December 2008, claim 1, paragraphs [0015], [0034], [0039], table 1 (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 January 2019 (16.01.2019)	29 January 2019 (29.01.2019)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０４０３２０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/86(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i, H01M8/1004(2016.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/86, B01J23/42, H01M8/10, H01M8/1004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　　１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２０１９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 2006-278232 A（ＪＳＲ株式会社）2006.10.12, 請求項1，[0064]，[0065]，[0070]～[0072]，[0094]， [0101]～[0103]，表1(実施例1，実施例2)（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2007-103083 A（大日本印刷株式会社）2007.04.19, 請求項1，2，[0036]～[0039]，[0067]～[0072]（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2008-311180 A（三菱レイヨン株式会社）2008.12.25, 請求項1，[0015]，[0034]，[0039]，表1（ファミリーなし）	1-12

☐　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	国際調査報告の発送日
１６．０１．２０１９	２９．０１．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９３４７
守安　太郎
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７