

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5219384号
(P5219384)

(45) 発行日 平成25年6月26日 (2013. 6. 26)

(24) 登録日 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)

(51) Int. Cl.			F I		
HO 1 M	4/90	(2006. 01)	HO 1 M	4/90	X
HO 1 M	4/96	(2006. 01)	HO 1 M	4/96	B
HO 1 M	8/10	(2006. 01)	HO 1 M	8/10	

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2007-47289 (P2007-47289)	(73) 特許権者	000000033
(22) 出願日	平成19年2月27日 (2007. 2. 27)		旭化成株式会社
(65) 公開番号	特開2008-210690 (P2008-210690A)		大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
(43) 公開日	平成20年9月11日 (2008. 9. 11)	(73) 特許権者	000173924
審査請求日	平成22年2月19日 (2010. 2. 19)		公益財団法人野口研究所
			東京都板橋区加賀1-8-1
		(74) 代理人	100103436
			弁理士 武井 英夫
		(74) 代理人	100095902
			弁理士 伊藤 穰
		(74) 代理人	100108693
			弁理士 鳴井 義夫
		(72) 発明者	小松 民邦
			静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極および燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

過酸化水素水含有アルコール水溶液を燃料とする燃料電池に用いる燃料電池用電極であって、該燃料電池用電極に用いるアノード触媒が、中心金属イオンが鉄、コバルト、ニッケル、及び銅イオンであるジチオオキサミド遷移金属錯体のキレート化合物からなる酸化脱水素触媒であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項2】

酸化脱水素触媒が、 $1000 \sim 4000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積と $0.4 \sim 50 \text{ nm}$ の平均細孔径を有する活性炭に担持されていることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用電極。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の燃料電池用電極を用いたことを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は燃料電池用電極および燃料電池に関するものである。具体的には、燃料として過酸化水素含有のアルコール水溶液を用い、アノード触媒として酸化脱水素触媒を用いるダイレクトアルコール燃料電池および該ダイレクトアルコール燃料電池に用いられる燃料電池用電極に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

従来、水素又は炭化水素由来の水素を燃料とする固体高分子型燃料電池、メタノール等のアルコール類を燃料とするダイレクトアルコール燃料電池、ジメチルエーテル等のエーテル類を燃料とする燃料電池、等が検討されており、これらの燃料電池の電極触媒としては、活性炭に担持した白金族触媒が専ら検討されている。中でもダイレクトアルコール燃料電池は、白金族触媒によって室温作動が可能であるので携帯用パソコンや携帯電話等のモバイル電子機器のバッテリーとして注目されている。

【 0 0 0 3 】

しかし、白金族触媒は希少資源であることから、上記燃料電池の普及が危ぶまれている。また、白金族触媒は、水素、酸素、メタノール、ジメチルエーテル等の小分子に対する特異的な電極触媒能力を有しているため、白金族触媒と代替可能な非白金族触媒に関する報告は非常に少なく、限られた種類の遷移金属化合物が非特許文献及び特許文献において報告されているにすぎない。例えば、非特許文献 1 では、活性炭に担持したポルフィリン錯体の熱処理物が酸性溶液中で高い酸素還元能（カソード性能）を示すことが報告されている。非特許文献 2 では、 μ -hydroxy 遷移金属錯体の熱処理物がメタノール中で高い酸素還元能（カソード性能）を示すことが報告されている。

【 0 0 0 4 】

特許文献 1 では、高価で希少資源である白金の使用量を低減するために活性炭に担持した N,N'-bis(salicylidene)ethylenediamine、N,N'-mono-8-quinolyl-o-phenylenediamine の遷移金属錯体と白金化合物の混合物の熱処理物を電極触媒として用いることが開示されている。なお、以上の熱処理物は元の金属錯体の化学構造が熱分解し原形を留めていないので、金属錯体ではない。また、以上の熱処理前の金属錯体は酸性条件で容易に分解するので、酸性条件でも使えるように熱処理を行っている。

特許文献 2 では、プロトン伝導性を有する dithiooxamide の複核遷移金属錯体を水素極として用いることが開示されている。以上の遷移金属錯体触媒の発明は、希少資源である白金族触媒に代わる豊富で安価な電極の開発を行なう上で価値ある知見を与えている。

【 0 0 0 5 】

【非特許文献 1】E. Yeager 1, Electrochim. Acta 0, 29, 1527-1537 (1984).

【非特許文献 2】T. Okada, Y. Suzuki, T. Hirose, T. Toda, and T. Ozawa, Chemical Communications, 23, 2492-2493 (2001).

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 3 2 9 5 0 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 4 - 0 3 1 1 7 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、現在、ダイレクトアルコール燃料電池において、白金族触媒に代わるような触媒性能を持つ、非白金系触媒は見出されていない。特に、非白金系の触媒を用いる燃料電池においては、燃料極（アノード極）で一酸化炭素が生成することによる触媒活性の低下（耐久性の低下）や、アルデヒド等の有害物質の生成が課題となっている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

上記課題を解決するための本発明は、以下の通りのものである。

1. 過酸化水素水含有アルコール水溶液を燃料とする燃料電池に用いる燃料電池用電極であって、該燃料電池用電極に用いるアノード触媒が、中心金属イオンが鉄、コバルト、ニッケル、及び銅イオンであるジチオオキサミド遷移金属錯体のキレート化合物からなる酸化脱水素触媒であることを特徴とする燃料電池用電極である。

2. 酸化脱水素触媒が、 $1000 \sim 4000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積と $0.4 \sim 50 \text{ nm}$ の平均細孔径を有する活性炭に担持されていることを特徴とする 上記 1 に記載の燃料電池用電極である。

3. 上記 1 又は 2 に記載の燃料電池用電極を用いたことを特徴とする燃料電池である。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、燃料として過酸化水素を含有するアルコール水溶液を用い、アノード触媒として、酸化脱水素触媒を用いることにより、一酸化炭素の生成による触媒活性の低下（耐久性の低下）や、アルデヒド等の有害物質の生成を軽減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明を実施することのできる最良の実施形態について説明する。

本発明における燃料電池の特徴は、（１）燃料として従来検討されているアルコール水溶液の代わりに過酸化水素含有のアルコール水溶液を用いることと、（２）アノード触媒として従来検討されている白金族触媒の代りに非白金系の酸化脱水素触媒を用いることである。

10

アルコール燃料電池の原理は、アノード触媒上でアルコールが電極酸化を受けてプロトンと電子を発生し、カソード触媒上でプロトン、電子、及び酸素が反応し水が生成することである。燃料としてアルコール水溶液を用いるのはアルコールの改質による完全酸化のために水を必要とするからである。

【0010】

本発明燃料電池の燃料として用いるアルコールとしては、通常、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、等の脂肪族アルコールを用いる。これらのアルコールは、単一成分でもよいし混合アルコールでもよい。通常、燃料極で用いるアルコールは、アルコールの完全酸化の目的のために含水アルコールである。アルコールと水のモル比は、通常、アルコールの完全酸化のための化学量論比を基準にして設定される。例えば、メタノールの場合にはメタノール：水＝１：１であり、エタノールの場合にはエタノール：水＝１：３である。しかし実際にはアルコールのクロスオーバー等による無駄な消費を考慮して、上記基準値よりもアルコールの比率を多少高めに設定するのが好ましい。

20

【0011】

本発明燃料電池の燃料として用いるアルコールに添加する過酸化水素は、本発明における酸化脱水素触媒によるアルコールの脱水素反応をマイルドな反応条件で誘起する働きがある。過酸化水素は酸化脱水素触媒上で容易に分解してヒドロキシラジカル及び酸素ラジカルを生じる。ヒドロキシラジカルはアルコール分子の水素引拔を行った後、水となって失活するが、酸素ラジカルはアルコール分子の水素引拔を行った後、ヒドロキシラジカルとなって再びアルコール分子の水素引拔を行うことができる。酸化脱水素触媒上でアルコール分子の脱水素反応がいったん開始すると、酸化脱水素触媒の活性が持続するように触媒に吸着した水分子からヒドロキシラジカル及び酸素ラジカルが供給されるので、アルコール水溶液に添加する過酸化水素は触媒量で足りる。通常、アルコール水溶液に含まれる過酸化水素の濃度は０．０１％～１０％の範囲であり、好ましくは０．０１％～３％の範囲である。０．０１％未満では反応促進効果が小さいので０．０１％以上であることが好ましく、１０％を超えるとアルコールとの副反応が生じ易くなるので１０％以下であることが好ましい。

30

【0012】

本発明の特徴であるアノード触媒としての酸化脱水素触媒の機能は、酸化脱水素反応によるアルコールの脱水素を行うことにある。該反応は、白金族触媒が行なうアルコール分子からの水素ラジカル引抜反応とは異なるが、高活性の酸化脱水素触媒によって白金族触媒と同様に室温でのアルコールの脱水素反応を起こすことができる。

40

本発明に用いられる酸化脱水素触媒としては、キレート化合物、タングストリン酸、モリブドリン酸、タングストケイ酸、及びバナドモリブドリン酸などの塩であるヘテロポリ酸塩、チタン酸、鉄（VI）酸、タングステン酸、モリブデン酸、バナジウム酸、コバルト酸、錫酸、タンタル酸、過マンガン酸、及び過レニウム酸などの塩であるペルオキソ酸塩、ペルオキソ硫酸、及びペルオキソ二硫酸などの塩であるペルオキソ酸塩、五酸化バナジウム、二酸化マンガン、酸化チタン、酸化鉄、フェライト、酸化コバルト、酸化ニッケル、

50

酸化銅、酸化銀、酸化タングステン、酸化マグネシウム、及び酸化バリウム、などの酸化物、モリブデン - ビスマス系、鉄 - モリブデン系、及び鉄 - カリウム系などの複酸化物、過酸化リチウム、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過酸化マグネシウム、過酸化カルシウム、過酸化バリウム、過酸化チタン、過酸化鉄、過酸化コバルト、及び過酸化ニッケルなどの過酸化物、アルカリ金属、アルカリ土類金属、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及び亜鉛などの金属及びその合金などを挙げることができるが、これらに限定するものではない。

【 0 0 1 3 】

本発明に用いられるキレート化合物としては、中心金属イオンが鉄、コバルト、ニッケル、及び銅イオンであるジチオオキサミド遷移金属錯体が好ましい。ヘテロポリ酸塩としてはバナドモリブドリン酸塩が好ましい。より好ましくは、中心金属がコバルト、ニッケルであるジチオオキサミド遷移金属錯体（ジチオオキサミドコバルトニッケル錯体）が用いられる。

10

本発明に用いられるオキソ酸塩としては、鉄（VI）酸塩、及び過レニウム酸塩が好ましい。酸化物としては、五酸化バナジウム、四三酸化コバルト、二酸化マンガン、三酸化タングステン、及び酸化バリウムが好ましい。過酸化物としては、過酸化バリウム、過酸化鉄、及び過酸化コバルトが好ましい。より好ましくは、鉄（VI）酸バリウムが用いられる。

本発明に用いられる金属及びその合金としては、カリウム、マグネシウム、鉄、銅、亜鉛、及びこれらの合金が好ましい。より好ましくは、マグネシウム、銅、亜鉛の合金が用いられる。

20

【 0 0 1 4 】

また、本発明燃料電池における酸化脱水素触媒は、通常、活性炭に担持して用いる。本発明に用いられる活性炭は、高比表面積を有し、かつ細孔の主分布がマイクロ～メソ領域にあるマイクロ・メソポーラス活性炭であることが好ましい。これによって、担持される触媒の比表面積を飛躍的に高められること、触媒の再凝集を抑制し触媒の均一高分散を図れること、触媒の溶解を抑制できること、などの優れた効果が発揮されてくる。活性炭の平均細孔径は、0.4～50 nmの範囲であることが好ましく、より好ましくは0.4～10 nmの範囲である。0.4 nm未満では、触媒の担持が難しくなるので0.4 nm以上であることが好ましく、50 nmを超えると担持触媒の活性が低下するので50 nm以下であることが好ましい。0.4～10 nmの範囲の細孔は、原子及び小分子がちょうど収まる程度のナノスペースであるので、触媒反応を促進するために非常に有効である。このような微小空間に担持できる触媒粒子は、数10個から最大1000個程度の原子から構成される小分子に制約されるので、従来使用されているサブマイクロンサイズ乃至マイクロンサイズの触媒粒子と比べると1000倍～10000倍の比表面積を有する。したがって、非常に高い触媒活性が期待できる。

30

【 0 0 1 5 】

比表面積は、特別な事情がない限り高ければ高いほどよい。本発明で用いるマイクロ・メソポーラス活性炭の比表面積は1000～4000 m² / gであり、好ましくは1000～3000 m² / gの範囲である。比表面積が1000 m² / g未満では、触媒の担持量が少なくなるので担持触媒の触媒性能を引き出す上で1000 m² / g以上であることが好ましい。一方、材料強度上の面からは比表面積が4000 m² / g以下であることが好ましい。なお、上記活性炭の比表面積は、吸脱着の気体として窒素を用いたBET窒素吸着法によって測定される値であり、細孔径は、吸脱着の気体として窒素を用いた窒素吸着法によって測定される値でありBJH法によって求められる1～200 nmの範囲の細孔分布（微分分布表示）で示される。

40

【 0 0 1 6 】

本発明における酸化脱水素触媒のマイクロ・メソポーラス活性炭への担持方法は、特に限定するものではなく、以下の様に従来の方法を応用して行うことができる。マイクロ・メソポーラス活性炭は、例えば、ゼオライト、メソポーラスシリカ等のマイクロ・メソポーラス

50

材料に炭素前駆物質の溶液又は気体を流通させ熱あるいは化学蒸着法（CVD法）によって細孔内に炭素を析出させた後、フッ化水素あるいはアルカリエッチングによってゼオライト、メソポーラスシリカ等を溶解除去することで製造することができる。このような方法によって作成されたマイクロ・メソポーラス活性炭への酸化脱水素触媒の担持は、例えば、マイクロ・メソポーラス活性炭に酸化脱水素触媒の前駆体を溶解した溶液を含浸した後、これを乾燥、熱処理、必要に応じて還元処理することによって行うことができる。

【0017】

電極での理想的な触媒反応は、燃料極ではアルコールの電極酸化によって電子とプロトンが生成し、空気極ではプロトン、電子、及び酸素の反応によって水が生成する。したがって、生成電子とプロトンの速やかな移動のために電極触媒の担体として、通常、導電性を有する活性炭を用いる。電子は、活性炭を介してメッシュ状グラファイト（カーボクロスともいう）、又はカーボンペーパー等の集電体に輸送される。生成プロトンは、高分子電解質膜を通してカソードに輸送される。本発明においても担体として用いるマイクロ・メソポーラス活性炭は、少なくとも従来の活性炭と同程度の導電性を有することが好ましい。

10

【0018】

集電体としては、従来のカーボクロスやカーボンペーパーを用いることができる。また、プロトンの輸送についても従来と同様に高分子電解質膜を用いて行うことができる。カソード触媒は、水素原子（アノードからのプロトンがカソードで電子を受け取り水素原子になる）を空気酸化して水分子に変換するための触媒であるから、一般に水素と酸素の反応による水分子生成は常温で容易に起きることを考えると、アノード触媒のように高機能な触媒である必要はない。したがって、多孔性のグラファイト電極、従来のカソード電極、本発明における酸化脱水素触媒の中から選ばれたカソード性能を併せ持つ触媒を用いた電極、また、カソード性能を持つことが報告されている触媒を用いた電極で足りる。

20

【実施例】

【0019】

以下に実施例などを挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

「製造例1」マイクロ・メソポーラス活性炭の製造

細孔径0.54nmの合成ゼオライト（ZSM-5）100gに5質量%の塩化第二鉄水溶液200mlを加え1昼夜放置、濾過、120℃で2時間真空乾燥することによって、鉄イオンを吸着したZSM-5を調整した。これを石英管に入れ1500℃に加熱し、ベンゼン蒸気を流通することによって、細孔内に活性炭を析出させた。粉末をとりだしテフロン容器に入れこれにフッ化水素酸を加えZSM-5を溶解除去し、残った活性炭微粉末を水洗、10%塩酸洗浄によって鉄成分を溶解除去、アルカリ中和、水洗、120℃で1昼夜真空乾燥した。細孔分布及び比表面積の測定の結果、主として0.4~2.0nmの範囲の細孔分布をもち、比表面積が1500m²/g、細孔容積が1.36cm³/gであった。

30

【0020】

「製造例2」アノード用触媒の製造

製造例1で得られたマイクロ・メソポーラス活性炭10gにジチオオキサミドの溶液（50質量%のメタノール水溶液10mlにジチオオキサミドを0.5g溶解した溶液）を室温に加え、スチームバス上、蒸発乾固する。これを30質量%の硝酸コバルト水溶液50mlと30質量%の硝酸ニッケル水溶液50mlの混合溶液に室温に加え、30分攪拌する。沈殿物を減圧濾過、水洗、50℃で真空乾燥することによってマイクロ・メソポーラス活性炭に担持したジチオオキサミドコバルトニッケル錯体を得た。該コバルトニッケル錯体の担持率は約10質量%であった。

40

【0021】

「製造例3」アノード用触媒の製造

製造例1で得られたマイクロ・メソポーラス活性炭10gに10質量%の鉄（VI）酸カリ

50

ウムの水溶液 10 g を室温に加え、スチームバス上で蒸発乾固する。これを 5 質量%の硝酸バリウム水溶液 100 ml に入れ、30 分間攪拌する。沈殿物を減圧濾過、水洗、100 で真空乾燥することによってマイクロ・メソポーラス活性炭に担持した鉄(VI)酸バリウムを得た。鉄(VI)酸バリウムの担持率は約 10 質量%であった。

【0022】

「製造例 4」アノード用触媒の製造

製造例 1 で得られたマイクロ・メソポーラス活性炭 10 g に 10 質量%の硝酸マグネシウム水溶液 10 g、10 質量%の硝酸銅水溶液 10 g、及び 10 質量%の硝酸亜鉛水溶液 10 g を室温に加え、スチームバス上で蒸発乾固する。これを石英管に入れ水素ガス気流下 500 で 4 時間還元処理することによって、マイクロ・メソポーラス活性炭に担持した Mg - Cu - Zn 合金触媒を得た。触媒の担持率は約 10 質量%であった。

10

【0023】

「製造例 5」カソード用触媒の製造

製造例 1 で得られたマイクロ・メソポーラス活性炭 10 g に 10 質量%の硝酸銀水溶液 10 g を室温に加え、スチームバス上で蒸発乾固する。これを水酸化ナトリウムで pH = 14 に調整した 10 質量%のホルマリン 100 ml に入れ、攪拌下、50 に加温し 30 分間保った。沈殿物を減圧濾過、水洗、100 で真空乾燥することによってマイクロ・メソポーラス活性炭担持銀触媒を得た。

【0024】

「製造例 6」MEA フィルムの製造

製造例 2 で製造した活性炭担持ジチオオキサミドコバルトニッケル錯体 10 g と 5 質量%ナフィオン溶液 10 ml (アルドリッチ社製造品)、及びメタノール 10 ml を混合し、混練器によってペースト状に加工し、アノード用触媒ペーストを得た。また、製造例 5 で得られたマイクロ・メソポーラス活性炭担持銀触媒 10 g を用いて同様にペースト状に加工し、カソード用触媒ペーストを得た。カーボクロスを高分子電解質膜(デュボン社製造品:ナフィオン)の両面に敷設したフィルムを用意し、このフィルムに上記アノード用触媒ペーストを片面塗布し、裏面には製造例 5 のカソード用触媒ペーストを塗布した。室温乾燥後、圧延プレスによって 150 で 1 時間加熱圧縮することによって、MEA (Membrane Electronic Assembly) フィルムを作製した。

20

【0025】

「製造例 7」MEA フィルムの製造

製造例 3 で製造した活性炭担持鉄(VI)酸バリウム触媒 10 g を用いて製造例 6 と同様にアノード用触媒ペーストを得た。カーボクロスを高分子電解質膜(デュボン社製造品:ナフィオン)の両面に敷設したフィルムを用意し、このフィルムに上記アノード用触媒ペーストを片面塗布し、裏面には製造例 5 と同じカソード用触媒ペーストを塗布した。室温乾燥後、圧延プレスによって 150 で 1 時間加熱圧縮することによって、MEA (Membrane Electronic Assembly) フィルムを作製した。

30

【0026】

「製造例 8」MEA フィルムの製造

製造例 4 で製造した活性炭担持 Mg - Cu - Zn 触媒 10 g を用いて製造例 5 と同様にアノード用触媒ペーストを得た。カーボクロスを高分子電解質膜(デュボン社製造品:ナフィオン)の両面に敷設したフィルムを用意し、このフィルムに上記アノード用触媒ペーストを片面塗布し、裏面には製造例 5 と同じカソード用触媒ペーストを塗布した。室温乾燥後、圧延プレスによって 150 で 1 時間加熱圧縮することによって、MEA (Membrane Electronic Assembly) フィルムを作製した。

40

【0027】

[実施例 1] MEA フィルムの出力密度

製造例 6 で得られた MEA フィルムを 5 cm 角にカットしたものを、燃料電池用電極性能測定用の単セル装置にセットした後、燃料室に 1 質量%過酸化水素含有エタノール水溶液(モル比でエタノール:水 = 1:2 の水溶液)を毎分 1 ml 供給し、空気室に空気を毎

50

分 100 ml 供給した。約 1 時間運転し、電気計測装置によって 1 時間後及び 10 時間後の電流と電圧を測定し、MEA フィルムの単位面積当たりの出力密度を求めた。その結果、1 時間後及び 10 時間後の出力密度は、約 $10 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であり、経時変化がみられなかった。また、1 時間運転後及び 10 時間後の燃料室にある燃料成分をガスクロマトグラフィー分析した結果、アセトアルデヒド及び酢酸の濃度はそれぞれ 10 ppm 以下であった。

【0028】

[参考実施例 2] MEA フィルムの出力密度

製造例 7 で得られた MEA フィルムを 5 cm 角にカットしたものをを用い、実施例 1 と同様にして単セル測定による MEA フィルムの単位面積当たりの出力密度を求めた。その結果、1 時間後及び 10 時間後の出力密度は約 $15 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であり、経時変化がみられなかった。また、1 時間運転後及び 10 時間後の燃料室にある燃料成分をガスクロマトグラフィー分析した結果、アセトアルデヒド及び酢酸の濃度はそれぞれ 10 ppm 以下であった。

10

【0029】

[参考実施例 3] MEA フィルムの出力密度

製造例 8 で得られた MEA フィルムを 5 cm 角にカットしたものをを用い、実施例 1 と同様にして単セル測定による MEA フィルムの単位面積当たりの出力密度を求めた。その結果、1 時間後及び 10 時間後の出力密度は約 $15 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であり、経時変化がみられなかった。また、1 時間運転後及び 10 時間後の燃料室にある燃料成分をガスクロマトグラフィー分析した結果、アセトアルデヒド及び酢酸の濃度はそれぞれ 10 ppm 以下であった。

20

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明は、ダイレクトアルコール燃料電池および該ダイレクトアルコール燃料電池用の電極として有用である。

フロントページの続き

審査官 渡部 朋也

- (56)参考文献 特開2002-343403(JP,A)
特開2004-031174(JP,A)
特開2003-077521(JP,A)
特開2003-132930(JP,A)
特開2004-113848(JP,A)
特開2007-066814(JP,A)
特開2007-149687(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86 - 4/98