

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3896105号
(P3896105)

(45) 発行日 平成19年3月22日(2007.3.22)

(24) 登録日 平成18年12月22日(2006.12.22)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 P
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10
CO 8 F 20/60 (2006.01)	CO 8 F 20/60
CO 8 F 26/00 (2006.01)	CO 8 F 26/00
CO 8 F 28/02 (2006.01)	CO 8 F 28/02

請求項の数 5 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-304017 (P2003-304017)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成15年8月28日(2003.8.28)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2005-71961 (P2005-71961A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成17年3月17日(2005.3.17)	(74) 代理人	100088487
審査請求日	平成16年9月24日(2004.9.24)		弁理士 松山 允之
		(72) 発明者	中野 義彦
			神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
			式会社東芝 研究開発センター内
		(72) 発明者	太田 英男
			神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
			式会社東芝 研究開発センター内
		審査官	原 賢一
			最終頁に続く

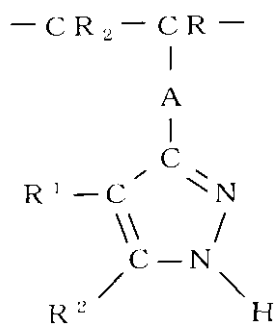
(54) 【発明の名称】 燃料電池用電解質膜、及び燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

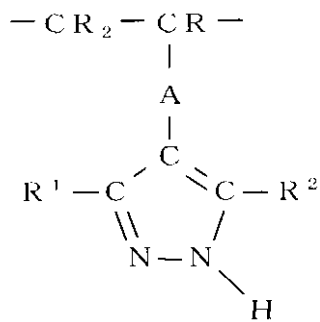
【請求項1】

以下に示す化学式1乃至5で示される繰返し単位のうち少なくとも一種の繰返し単位の重合体を備え、前記重合体が、多孔質膜に充填されてなることを特徴とする燃料電池用電解質膜。

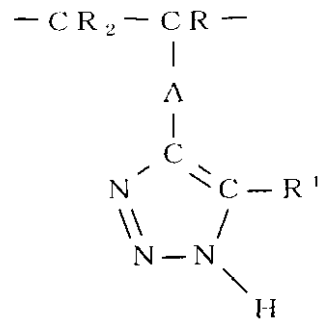
【化 1】



化学式 1

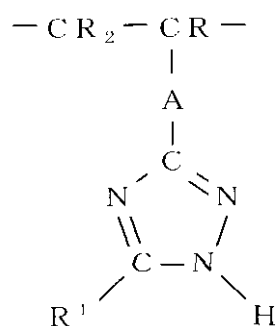


化学式 2

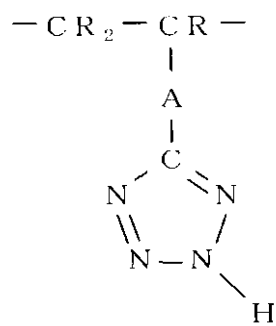


化学式 3

10



化学式 4



化学式 5

20

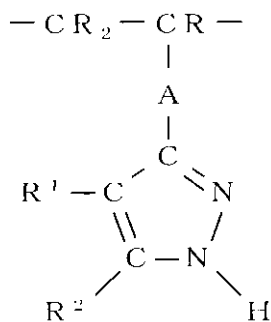
(但し、Aは原子価又は2価の有機基。Rは水素原子、ハロゲン原子、又は置換若しくは無置換の炭化水素基。R¹、R²は、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、又は置換若しくは無置換の炭化水素基。ただしR、R¹、R²はそれぞれ同じであっても異なってもよい。)

30

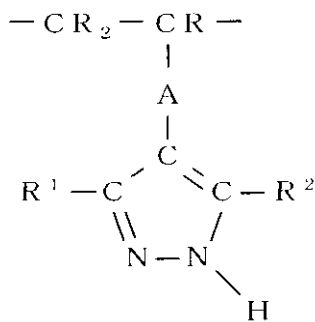
【請求項 2】

以下に示す化学式 1 乃至 5 で示される繰返し単位のうち少なくとも一種の繰返し単位の重合体と酸とで形成された複合体が、多孔質膜に充填されていることを特徴とする燃料電池用電解質膜。

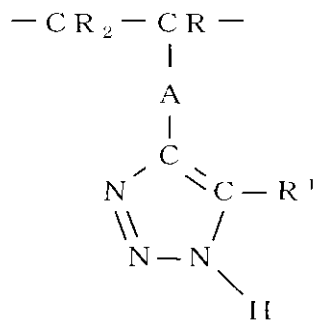
【化 2】



化学式 1

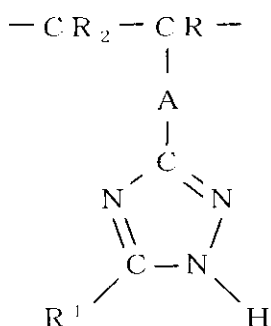


化学式 2

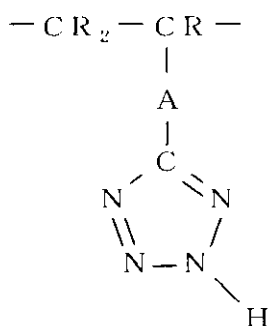


化学式 3

10



化学式 4



化学式 5

20

(但し、Aは原子価又は2価の有機基。Rは水素原子、ハロゲン原子、又は置換若しくは無置換の炭化水素基。R¹、R²は、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、又は置換若しくは無置換の炭化水素基。ただしR、R¹、R²はそれぞれ同じであっても異なってもよい。)

30

【請求項 3】

前記酸が、無機酸又は無機固体酸であることを特徴とする請求項2記載の燃料電池用電解質膜。

【請求項 4】

前記酸が、有機酸であることを特徴とする請求項2記載の燃料電池用電解質膜。

【請求項 5】

アノードと、カソードと、前記アノード及びカソード間に配置された請求項1又は請求項2に記載の燃料電池用電解質膜とを具備することを特徴とする燃料電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロトン伝導性高分子を用いた燃料電池用電解質およびそれを用いた燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

プロトン伝導性高分子電解質は、イオン交換樹脂や固体酸触媒等の機能性高分子として有用であることが知られている。最近、特にこの高分子の燃料電池への応用が、盛んに研

50

究されている。

【0003】

燃料電池は、電池内で水素やメタノール等の燃料を電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換して取り出すものであり、火力発電のように燃料の燃焼による NO_x や SO_x などの発生がないため、クリーンな電気エネルギー供給源として注目されている。特に、プロトン伝導性高分子型燃料電池は、熱力学におけるカルノーサイクルの制限を受けずに高効率で運転できるものであり、その理論効率は 25°C で83%にも達成する。

【0004】

このプロトン伝導性高分子型燃料電池に使用されているプロトン伝導性高分子として知られているものには、スルホン酸基含有高分子がある。その代表的なものは、米国デュポン社により開発された“ナフィオン”（登録商標）およびこの類似品である。ナフィオンは、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体をベースとし、イオン交換基としてスルホン酸基を有するものである。この高分子は化学的にも安定性を有することから、プロトン伝導性高分子型燃料電池以外にも食塩電解用交換樹脂膜に使用されているほか、その溶液はガス拡散電極の触媒層の電極触媒被覆材や結合材として使用することが提案されている。（例えば、特許文献1、特許文献2参照）

10

【0005】

燃料電池では、アノードとカソードの間にナフィオンを挿みこんで加温プレスで熱圧着して、電極複合体を作製している。この電極複合体のアノード側に燃料を供給し、カソード側に酸化剤（空気（ O_2 ））を供給することで、アノードで電気化学的にプロトン及び電子（外部回路を流れる）が生成し、ナフィオン通してカソード側に到達し、酸化剤と外部回路からきた電子とにより水生成することにより電力を取り出せる仕組みになっている。

20

【0006】

しかしながら、直接メタノール型燃料電池では、ナフィオン又はその類似品を用いた場合、アノードを通り抜けメタノールがナフィオン中を拡散して、カソードに到達し、そこでカソード触媒上で酸化剤（ O_2 ）と直接反応するという短絡現象（クロスオーバー）を起こし、電池性能を著しく低下させていることが報告されている。（非特許文献1参照）

【0007】

30

また、高分子と強酸の複合体からなるプロトン伝導性膜として、ポリベンズイミザゾールに強酸を含浸させた複合膜（特許文献3、特許文献4参照）やポリ（1, 2, 4-トリアゾール）と、りん酸との複合膜（非特許文献2参照）なども知られている。これらの複合膜は、主鎖骨格にイミザゾールや1, 2, 4-トリアゾール部分があり、この部分が強酸を保持するため、プロトン伝導性を示すと考えられる。しかし、これらの高分子は、剛直な骨格であり、その骨格に保持されている強酸のプロトンは、移動がしにくいいためプロトン導電性が低くなっていると推察される。

【特許文献1】特公平2-7398号公報

【特許文献2】特開平3-208260号公報

【非特許文献1】M. P. Hogarth et al. Platinum Metals Rev. 40(4), 150, (1996)

40

【特許文献3】特開平9-73908号公報

【特許文献4】特開2000-195528号公報

【非特許文献2】Polymer, Preprints, Vol. 51, No. 4, P749, IPg141

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、低メタノール透過性で、高プロトン伝導性の燃料電池用電解質膜を提供するとともに、この電解質膜を用いた燃料電池を提

50

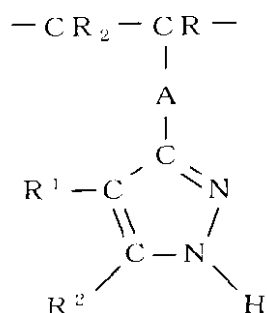
供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

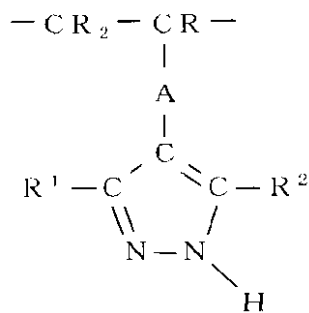
【0009】

本発明は、以下に示す化学式1乃至5で示される繰返し単位のうち少なくとも一種の繰返し単位の重合体を備え、前記重合体が、多孔質膜に充填されてなることを特徴とする燃料電池用電解質膜である。

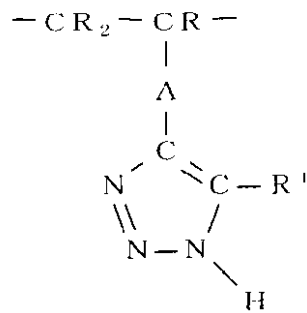
【化1】



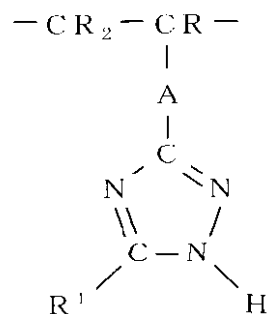
化学式1



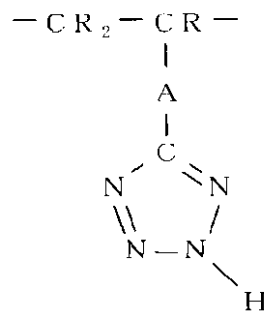
化学式2



化学式3



化学式4



化学式5

(但し、Aは原子価又は2価の有機基。Rは水素原子、ハロゲン原子、又は置換若しくは無置換の炭化水素基。R¹、R²は、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のアルコキシ基又は置換若しくは無置換の炭化水素基。ただしR、R¹、R²はそれぞれ同じであっても異なってもよい。)

【0010】

前記重合体は酸と複合体を形成していることが望ましい。前記酸は、無機酸又は無機固体酸であることが望ましい。また、前記酸は、有機酸であることが望ましい。また、前記重合体は、酸性基を持つポリマーとの複合体を形成していることが望ましい。前記複合体が、多孔質膜に充填されてなることが望ましい。

【0012】

また、本発明は、アノードと、カソードと、前記アノード及びカソード間に配置された前記燃料電池用電解質膜とを具備することを特徴とする燃料電池である。

【0014】

図1にスルホン酸基を持つ高分子膜のプロトン伝導性を説明する概略図を示す。図2に複素5員環を持つ高分子膜のプロトン伝導性を説明する概略図を示す。

【0015】

ナフィオン等、従来のプロトン伝導膜（スルホン酸基を持つ膜）におけるプロトン伝導性は、図1に示すように膜中のスルホン酸基とその周辺に存在する水（束縛水と自由水の両方）部分からなるネットワークをヒドロニウムイオン（ H_3O^+ ）が移動していく機構（Vehicle機構）で考えられる。また、このヒドロニウムイオンは膜中を移動する際、2～3分子の水分子と水和して移動していくことが知られている。

【0016】

このとき燃料電池においては、アノードからカソードへのヒドロニウムイオンの移動によりアノード側の多量の水がカソード側に移動することになり、カソード側では酸素の還元反応を阻害し、アノード側の水分不足を招くことになる。したがって、燃料電池を継続して動作させるためには、アノード側に多量に水を補給し、カソード側からは、水分をすばやく取り除くシステムが必要となる。さらに、Vehicle機構では、どうしてもメタノールなど水分子と同様のプロトンを溶媒和できる能力を持つ燃料である場合、水と同様アノードからカソードへと燃料が透過してしまい、電池性能を大きく低下させる事となる。

10

【0017】

これに対して、化学式1乃至5で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位の重合体（以下「本重合体」と称する）を電解質膜材料として用いた場合、図2に示すようにプロトンが複素5員環の窒素から他の複素5員環の窒素へと移動する機構（Grothuss機構（ポッピング機構））でプロトンが伝導すると考えられる。図1に示した上記のVehicle機構とは異なり、図2に示したGrothuss機構は、プロトンの伝導に水和分子を必要としないため、プロトン移動によるアノードからカソードへの水の移動がなくなり、燃料電池における水管理が非常に簡単となるため、燃料電池システムが小型化できる。また、水が移動しないのと同様、プロトン移動の際にメタノールの移動も起らないと考えられる。

20

【0018】

また、本重合体を用いた電解質膜は、高分子と強酸の複合体からなるプロトン伝導性膜に比べてプロトンの移動もスムーズでありプロトン導電性が高くなっている。

【0019】

したがって本重合体を用いた電解質膜は、高いプロトン伝導性を有し、低メタノール透過性であるため、直接メタノール型燃料電池用の高分子固体電解質膜として用いたとき、メタノールのクロスオーバーが少なく優れた電池特性を示す。さらに、本重合体は低コストで作製できるため、電解質膜が低コストで作成できるため産業上好ましい。また、本重合体を用いた電解質膜は電池動作中にも膜の劣化が少ない。

30

【発明の効果】

【0020】

本発明の電解質膜は、高いプロトン伝導性を有し、低メタノール透過性であるため、直接メタノール型燃料電池用の電解質膜として用いたとき、メタノールのクロスオーバーが少なくかつ優れた電池特性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下に本発明の電解質膜及びそれを用いた燃料電池の一実施形態について順次、詳しく説明する。

40

【0022】

まず、化学式1乃至5で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位の重合体（以下、「本重合体」と称する）について説明する。

【0023】

化学式1乃至5において、Aは原子価（ビニル基と複素5員環が直接結合すること）又は2価の有機基である。

【0024】

前記Aが2価の有機基である場合、具体例としては、メチレン、エチレン、トリメチレ

50

ン、プロピレン、ヘキサメチレン、フェニレン、アミド結合（ $-\text{CONH}-$ ）、エステル結合（ $-\text{COO}-$ ）、スルホンアミド結合（ $-\text{SO}_2\text{NH}-$ ）、アミノ結合（ $-\text{NH}-$ ）などが挙げられるが限定されない。

【0025】

Rは水素原子、ハロゲン原子、又は置換もしくは無置換の炭化水素基であり、 R^1 、 R^2 は、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、又は置換若しくは無置換の炭化水素基であり、R、 R^1 、 R^2 はそれぞれ同じであっても異なっても良い。また、A、 R^1 、 R^2 のうち、2つの部分で縮環した構造をとってもよい。

【0026】

R、 R^1 、 R^2 における前記置換及び無置換の炭化水素基としては、例えばアルキル基、芳香族基が挙げられ、アルキル基、芳香族基としては、例えばメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、フェニル基、3-メルカプトプロピル基、プロピル基などが挙げられるが、それらに限定されるわけでない。

【0027】

R^1 、 R^2 における前記置換若しくは無置換のアミノ基としては、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、ヒドロキシアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メタンスルホニルアミド基などが挙げられるが、それらに限定されるわけではない。

【0028】

R^1 、 R^2 における前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などが挙げられるが、それらに限定されるわけではない。

【0029】

本重合体の平均分子量は、500～10000000であることが好ましい。

【0030】

本重合体は、化学式1乃至5で示される繰返し単位に相当するビニルモノマーの少なくとも一種以上を重合して得ることができる。このとき、化学式1乃至5の繰返し単位に相当するビニルモノマーの一種以上のみを重合させたものであっても良いし、又は必要に応じて、他のビニルモノマーを一種以上加えて共重合したものであっても良い。本重合体は、分子中に化学式1乃至5で表される繰返し単位のうち少なくとも一種の繰返し単位を最低限10mol%以上含むものが望ましい。（モノマーが3元以上からなる重合体も含む）。

【0031】

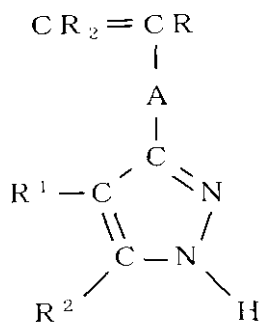
化学式1乃至5の繰返し単位に相当するビニルモノマー化学式（1）乃至（5）としては以下のものが挙げられる。

10

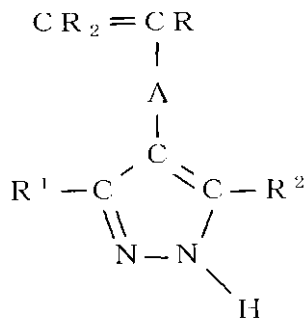
20

30

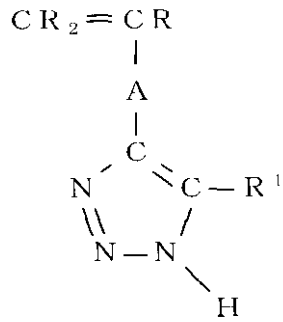
【化 3】



化学式 (1)

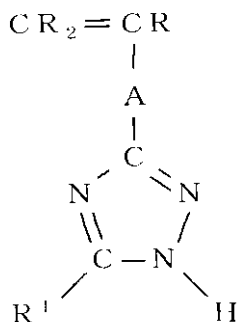


化学式 (2)

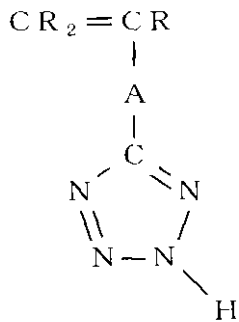


化学式 (3)

10



化学式 (4)



化学式 (5)

20

(ただし、A：原子価又は2価の有機基，Rは水素原子、ハロゲン原子、又は置換若しくは無置換の炭化水素基。R¹，R²は、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、又は置換若しくは無置換の炭化水素基。ただしR、R¹、R²はそれぞれ同じであっても異なっても良い。)

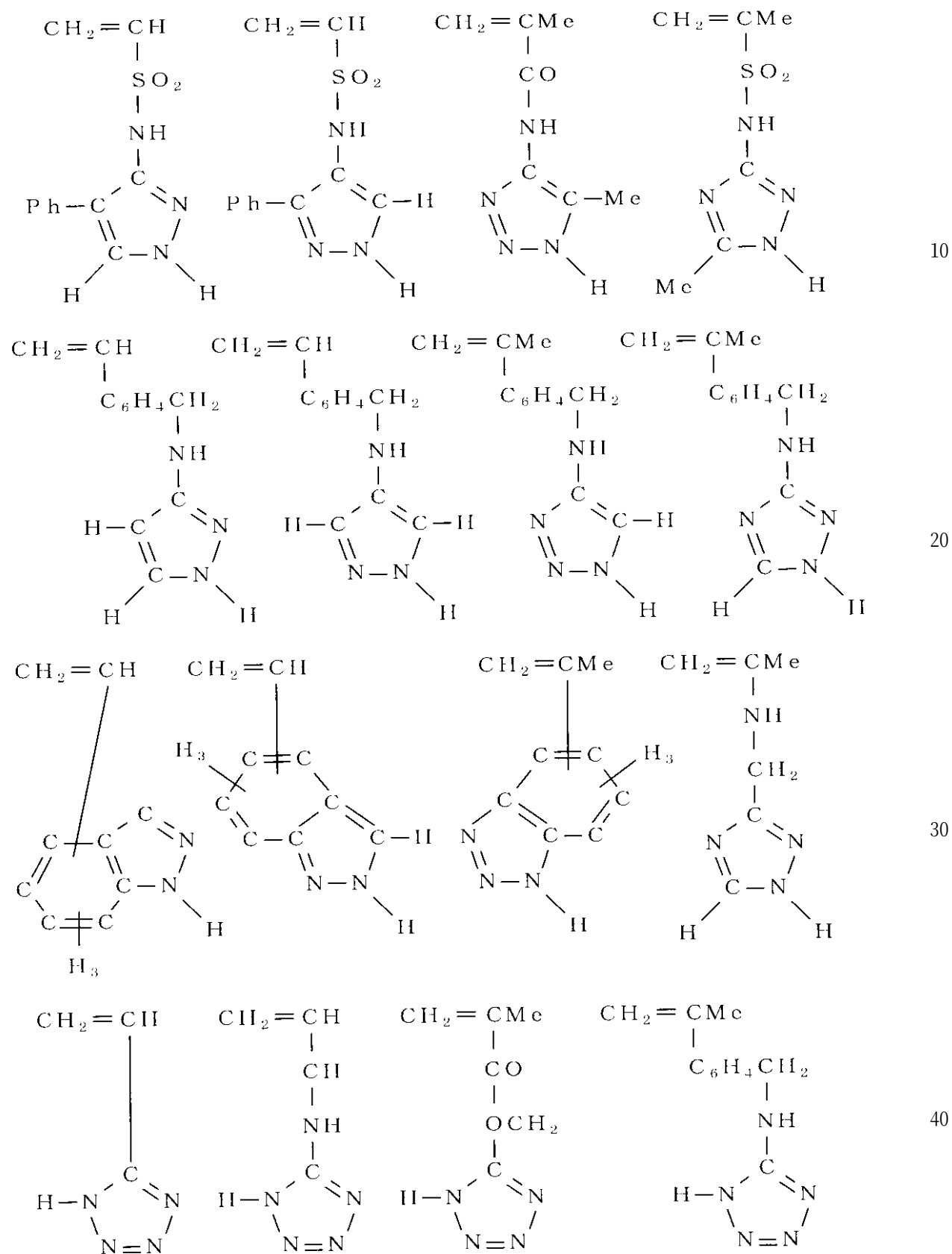
30

【0032】

次に、上記の化学式(1)～(5)で表されるビニルモノマーの具体的な例を以下に挙げるがこれらに限定されるわけではない。

[illegible]

【化 5】



【0033】

また、化学式 1 乃至 5 の繰り返し単位に相当するビニルモノマーと共重合可能な他の構造のモノマーについて以下に例を示すがこれらに限定されるわけではない。

【0034】

一般的なビニル基を持つモノマーの具体的な例を以下に示す。

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Ph}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CONH}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OCH}_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOC}_6\text{H}_{13}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOC}_{11}\text{H}_{23}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{N}$ (4-ビニルピリジン)、
 $\text{CH}_2 = \text{CHC}_3\text{N}_2\text{H}_2$ (2-ビニルイミダゾール)

【0035】

一般的なモノマーの中で、特に酸性基を持つモノマー又はその前駆体モノマーの例を以下に示す。酸性基を持つモノマーを使用すると、溶媒への溶解度及びプロトン伝導性の向上の点で望ましい。

【0036】

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SO}_3\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SO}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SO}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SO}_2\text{Cl}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{SO}_3\text{Na}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{PO}_3\text{H}_2$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SO}_2\text{NH}_2$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SO}_2\text{NHPh}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ 、

【0037】

重合溶媒としては、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、アルコール系溶媒、アミド溶媒、エステル系溶媒などがある。具体的には、トルエン、テトラヒドロフラン、ジメトキシシエタン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、1,4-ジオキサン、酢酸エチル、アニソール、メタノール、エタノール、クロロホルム、塩化メチレンなど挙げられるが限定されるわけではない。

【0038】

ビニルモノマーの重合方法は、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等で合成する事が可能であるが、ラジカル重合がもっとも簡便である。

【0039】

上述した、モノマー及びラジカル開始剤を組み合わせ、光又は熱によりラジカル重合を行い重合体を合成することができる。

【0040】

ラジカル重合において、ラジカル開始剤(熱及び光でラジカルを発生する触媒)としては、有機過酸化物、無機過酸化物、アゾビス化合物、ジアゾ化合物、アジド化合物、チウラム系化合物、金属アセチルアセトナート、 α -スルホニルオキシケトン類、ベンゾインアルキルエーテル、ニトロオキシド化合物など、が挙げられる。

【0041】

具体的な例を次に挙げるが限定されるわけではない。例えば過硫酸アンモニウム、t-ブチルヒドロペルパーオキシド、過酸化ジ-t-ブチル、アゾビスイソブチロニトリル、クメンヒドロペルオキシド、チウラムジスルフィド、チウラムモノスルヒド、1-アセトキシ-2-メチルピリジニウムピクレート、ベンゾインイソプロピルエーテル等がある。

また、ビニルモノマーの重合の際、架橋剤を用いる事もできる。しかし、その添加量は、ビニルモノマーに対して30mol%以下とする。それ以上多くなると膜が硬くもろくなるためである。

【0042】

以下に架橋剤について具体的な例を挙げるがこれらに限定されるわけではない。
 タイプA (ビニル基が2つ以上あるもの)

10

20

30

40

50

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2) - \text{OOC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2) - \text{OOC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$

【0043】

タイプB（ビニル基とトリアルコキシシル基を持つもの）

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Ph} - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$

【0044】

10

タイプC

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2\text{Br}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$

【0045】

タイプAは、重合中にゲル化を起こしやすいため、重合から膜作成まで一連のプロセスで行なう場合に有効である。また、タイプBは、重合体に水分を加える事でゲル化を起こすことができる特長をもつ。また、タイプCは、モノマーの複素5員環の窒素と反応し架橋構造を形成する特長をもつ。これらの能力を用いる事で、作成する膜の制御が可能となる。

【0046】

20

また、重合の際、架橋剤を導入する方法以外にも、化学式1～5の繰り返し単位に相当するモノマーを架橋する方法がある。架橋方法としては、化学式(1)～(5)の複素5員環の窒素とハロゲン化アルキル基のハロゲン原子との置換反応する事で起る。その架橋剤は、分子中にハロゲン化アルキル基を2個以上持つ分子であればよい。具体的な例としては、テトラ（ブロムメチル）ベンゼン、1, 3, 5-トリ（ブロムメチル）ベンゼン、1, 4-ジ（クロロメチル）ベンゼンなどが挙げられるがそれらに限定されるわけではない。

【0047】

次に、本重合体から電解質膜を作製する方法について説明する。

重合体を溶媒に溶解させ、溶液の濃度及び粘度を調節し、フィルムに塗布するか、シャーレに溶液をいれ、溶媒を蒸発させたのち、フィルム又はシャーレから剥離し、プロトン伝導性膜（薄膜）を作製する。このプロトン伝導性膜の作製の際、温度を加えても良い。また、フィルム又はシャーレから剥離の際、溶媒等に浸漬して、剥がしてもよい。

30

【0048】

上述した架橋剤タイプBやCを使用したものは、架橋を伴う。特に、タイプB場合は、水分を添加することで架橋が促進される。

【0049】

電解質膜を作成する際、溶媒を蒸発させるため適度に温度を加えても良い。また、フィルム又はシャーレから剥離の際、溶媒等に浸漬して剥がしてもよい。

【0050】

40

本重合体に、酸を含浸させて複合体を形成しそれを電解質膜の材料として用いてもよい。それにより、化学式1～5における側鎖部分の複素5員環同士がプロトンと水素結合相互に起こし、ネットワークを形成しGrothuss機構が有効に働くと考えられる。

【0051】

前記酸としては、有機酸、無機酸、無機固体酸、酸性基を持つポリマーが挙げられる。

【0052】

前記有機酸の具体例としては、メタンスルホン酸、トリフルオロスルホン酸、ビス（トリフルオロスルホン）イミド、フェニルスルホン酸、パフルオロオクタンスルホン酸等を挙げたが、これらに限定されるわけではない。これら有機酸を使用するとプロトン伝導性が向上する利点がある。

50

【0053】

前記無機酸の具体例としては、硫酸、りん酸、硝酸、塩酸を挙げたが、これらに限定されるわけではない。これら無機酸を使用するとプロトン伝導性が向上する利点がある。前記無機固体酸の具体例を挙げるが、タングステン酸、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、リンタングステン酸、リンモリブテン酸、 $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ 、等がある。

【0054】

前記酸性基を持つポリマーの具体例としては、リン酸基もしくはスルホン酸基などを有するポリマーがイオン伝導性を保つ上で好ましく、具体的にはナフィオン、ポリスチレンスチレンスルホン酸共重合体、ポリスチレンスチレンホスホン酸共重合体、ポリイソプレンビニルスルホン酸共重合体等が挙げられるが限定されるわけではない。

10

【0055】

重合体と酸との複合体は、例えば無機酸及び有機酸を含む溶液に重合体よりなる薄膜を浸し、前記薄膜に前記酸を含浸した後、水洗して作成することにより得ることができる。また、重合体を溶媒に溶かした後、酸を添加しフィルムに塗布するか、シャーレに溶液をいれ、溶媒を蒸発させたのち、フィルム又はシャーレから剥離して作成してもよい。

【0056】

一方、無機固体酸など、ポリマー溶液に溶解しにくい酸については、ポリマー溶液中に酸を均一に分散した溶液を調整し、上記の方法と同様に膜を作製する。

【0057】

以上のようにして得られた本重合体と酸との複合体を電解質膜として用いることができる。

20

【0058】

一方、電解質膜としては、本重合体を含む薄膜のみならずナフィオン等の既に知られているプロトン伝導膜上に化学式1～5を含む電解質膜の薄層とを積層して用いることで、ナフィオンなどのプロトン伝導膜を単独で使用した燃料電池に比べてメタノール等の液体燃料のクロスオーバーを低減させる事ができる。積層体を形成する方法として、本重合体を含むポリマー溶液を調整し、ディップコート、スピンコート、スプレーコートなどで行なう。

【0059】

また、電解質膜としては、多孔質体の孔中に本重合体を充填して用いることが電解質膜の強度を保つ上で望ましい。

30

【0060】

多孔質体中に本重合体を充填した電解質膜を作成するには、まず本重合体若しくは複合体の溶液を作成し、多孔質膜の中に含浸させ徐々に溶媒を蒸発させ、少し溶媒が残っている状態で熱プレスにかける方法がある。

【0061】

前記多孔質膜の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド等が挙げられるが、それらに限定されるわけではない。

【0062】

一方、架橋材タイプAを用いた重合体の場合は、重合体の合成時にモノマーとタイプAの架橋剤とラジカル開始剤を最低限（一般的なビニルモノマーを含んでもよい）含む溶液を多孔質膜に含浸させ、多孔質膜からモノマーが落ちない様に剥離可能なポリマーシート2枚の間に挟み、熱プレスで架橋と重合を一度に行い作成することができる。この熱プレスの際には、ポリマーシートの上にゴムシートひいて行なう。加熱温度は、ラジカル開始剤とモノマーの種類に依存するが200℃以下で行なう。必要なときには、プレス後、さらに加熱をしてもよい。

40

【0063】

さらに、多孔質に上記の電解質を充填した電解質膜を作製する方法として、多孔質膜にプラズマ等の電離放射線を照射し、ラジカルを発生させ上記モノマーをグラフト重合することで作製する事もできる。

50

【0064】

このようにして作製した電解質充填多孔質型プロトン電解質膜は、既に述べたように酸を含浸させたタイプも同様に作製することができる。

【0065】

次に、本重合体と触媒を含む触媒組成物について説明する。

【0066】

本重合体と触媒からなる触媒組成物は、触媒を含んでいると共にプロトン伝導性を有しているため、触媒として燃料電池の電極反応を促進する触媒を選択すれば燃料電池のアノード又はカソード電極として好適に用いることができる。また、そのほか触媒を適宜選択し、センサー、水素精製用電極、化学物質の酸化還元用（化学反応）用電極などに用いることができる。

10

【0067】

燃料電池のアノード又はカソード電極として用いる際には、電極反応を促進する白金若しくは白金合金を用いることが望ましい。

【0068】

この触媒組成物をアノード又はカソード電極として用いる場合、例えば本重合体とアノード触媒PtRu担持カーボン又はカソード触媒Ptカーボンに溶媒を加え、分散機を用いて分散して塗布用触媒組成物スラリーを作製する。酸との複合化を行っても良く、このときは分散の際に添加するか、電極作成後に含浸処理を行なう。このスラリーを撥水処理したカーボンペーパー等に塗布して、乾燥してアノード極又は、カソード極を作製することができる。

20

【0069】

燃料電池の電極としてこの触媒組成物を適用する場合、本重合体若しくは本重合体と酸との複合体と、触媒との組成比は、触媒100重量部に対して重合体または重合体と酸との複合体が10重量部以上から1000重量部以下であることが望ましい。10重量部未満だと、プロトン伝導能力が低下し、電池性能が低下する恐れがある。1000重量部を超えると、電気抵抗が大きくなり、電池性能が低下する為である。

【0070】

次に、本重合体を用いた電解質膜を用いたプロトン伝導型燃料電池について説明する。

【0071】

30

本重合体を用いた電解質膜は、水素－空気（酸素）型燃料電池、若しくはアルコール－空気（酸素）型燃料電池共に用いる事ができる。しかし、本発明の電解質膜はメタノール透過度が低減できるためメタノール型燃料電池への応用も適している。いかにメタノール型燃料電池について詳しく説明する。

【0072】

メタノール燃料電池（燃料送液型）の一例を、図3を用いて説明する。図3はメタノール燃料電池の単セルの一例の概略構造を示す断面図である。図3において、電解質膜1と、電解質膜1を両側から挟むように配置された燃料極（アノード）2および酸化剤極（カソード）3によって起電部4が構成されている。

【0073】

40

ここで、燃料極2および酸化剤極3に、燃料や酸化剤ガスを流通させると共に電子を通すように、溝（流路）を持つセパレータ（導電性板）5、6が起電部4を挟み込む形で単セルが構成されている。セパレータ5と燃料極2とで形成される燃料流路には、該流路に連結される液体燃料供給口7から液体燃料（メタノール）が供給され、燃料極2で消費されなかった液体燃料は液体燃料出口8から排出される。セパレータ6と酸化剤極3とで形成されるガス流路には、該流路に連結されるガス供給口9から空気が供給され、消費されなかった空気はガス出口10から排出される。

【0074】

一方、メタノール燃料電池（燃料浸透型）の一例を、図4を用いて説明する。図4はメタノール燃料電池（燃料浸透型）の単セルの一例の概略構造を示す断面図である。図4に

50

において、電解質膜 11 と、電解質膜 11 を両側から挟むように配置された燃料極（アノード）12 および酸化剤極（カソード）13 によって起電部 14 が構成されている。

【0075】

ここで、燃料極 12 および酸化剤極 13 は、燃料や酸化剤ガスを流通させると共に電子を通すように、導電性の多孔質体で形成されていることが望ましい。

【0076】

さらにこの燃料電池に於いては、外部から液体燃料を供給・保持する機能をもつ燃料浸透部 15 と、燃料浸透部 15 に保持される液体燃料を気化させて気化した気体燃料を燃料極 12 に導くための燃料気化部 16 が、燃料極 12 側から燃料気化部 16、燃料浸透部 15 の順で積層されている。また電解質膜 11 から見て燃料浸透部 15 の外側には、他の単セルと隔てるための絶縁性のセパレータ 17 が積層されている。一方電解質膜 11 からみて酸化剤極 18 の外側にはセパレータ 18 が積層されており、セパレータ 18 の酸化剤極 13 と接する面には、酸化剤ガスを流すための酸化剤ガス供給溝が連続溝として設けられている。セパレータ 18 と酸化剤極 13 とで形成されるガス流路には、該流路に連結されるガス供給口 19 から空気が供給され、消費されなかった空気はガス出口 20 から排出される。

10

【0077】

外部から燃料浸透部 15 に供給された液体燃料は、さらに燃料気化部 16 で気化されて燃料極 12 に供給される。この際、燃料浸透部 15 を、毛管現象を示す部材で構成することにより、補器を用いずに毛管力で液体燃料を燃料浸透部 15 に供給することができる。そのため、液体燃料導入路 10 内に導入された液体燃料が、燃料浸透部 15 端面に直接接触するような構成とする。

20

【0078】

セパレータ 17、18、燃料浸透部 6、燃料気化部 7 は、発生した電子を伝導する集電板の機能も果たすため、導電性材料により形成される。

【0079】

図 3、図 4 の燃料電池において、起電部 4、14 は電解質膜を燃料極（アノード）と酸化剤極（カソード）との間に挟み込み、熱プレスで圧着させ、膜電極複合体（MEA）作製する。この際の温度は、電解質膜の軟化点付近で行なうのが良いが、限定されるわけではない。また、作成した電解質膜上の一方の面にアノード触媒組成物スラリーを塗布、乾燥しアノード触媒層を作製し、裏面に同様にしてカソード触媒層を塗布して作成することもできる。この際は、集電体としてカーボンペーパーを両触媒層につけてもよい。

30

【0080】

図 3、図 4 の燃料電池において、さらに必要に応じて、燃料極 2、12 や酸化剤極 3、13 と電解質板 1、11 との間に、層状、島状、あるいは粒状等の触媒層を形成することもあるが、本発明はこのような触媒層の有無に制約を受けるものではない。

【0081】

また、燃料極 2、12 や酸化剤極 3、13 自体を触媒電極としてもよい。前記触媒電極は、本重合体と、触媒含む触媒組成物から構成しても良いし、触媒のみからなる層単独でもよいし、導電性のペーパーやクロス等の支持体の上に触媒層を形成したような多層構造を持つものでもよい。

40

【0082】

燃料貯蔵タンクから燃料浸透部 15 に液体燃料を供給する方法としては、燃料貯蔵タンクの液体燃料を自然落下させて、燃料浸透部 15 に導入する方法がある。この方法は、セルの上面より高い位置に燃料貯蔵タンクを設けなければならないという構造上の制約を除けば、確実にセルに液体燃料を導入することができる。他の方法としては、燃料浸透部の毛管力で、燃料貯蔵タンクから液体燃料を引き込む方法が挙げられる。

【0083】

更に、毛管力により燃料浸透部 15 に液体燃料を供給する場合、燃料浸透部 15 の形態は、液体燃料を毛管力で浸透し得るものであれば特に限定されるものではなく、粒子やフ

50

ィラーからなる多孔質体や、抄紙法等で製造した不織布、繊維を織った織布等の他に、ガラスやプラスチック等の板と板との間に形成された狭い隙間等も用いることができる。

【実施例】

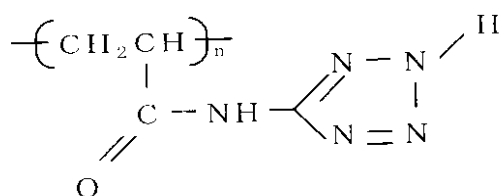
【0084】

(参考例1)

3-アクロアミノテトラゾール2.00gとアゾビスイソブチロニトリル0.0293gを、DMF20mlに溶解させたのちに、その混合物中にArを吹き込み、置換を行い、Ar雰囲気下、65℃で15時間反応させた。反応混合物を濃縮した後、メタノール中に滴下し、沈殿物をろ過後乾燥してポリマーを得た。MW=16000。このポリマーの構造式を以下に示す。

10

【化6】



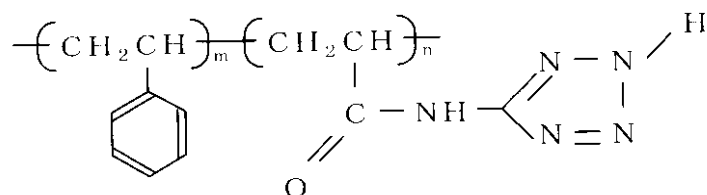
【0085】

(参考例2)

3-アクロアミノテトラゾール2.00gとスチレン1.50gとアゾビスイソブチロニトリル0.0289gをDMF20mlに溶解させたのちに、その混合物中にArを吹き込み、置換を行い、Ar雰囲気下、65℃で15時間反応させた。反応混合物を濃縮した後、メタノール中に滴下し、沈殿物をろ過後乾燥してポリマーを得た。MW=26000。このポリマーの構造式を以下に示す。このとき仕込み比でm:n=1:1であった。

20

【化7】



30

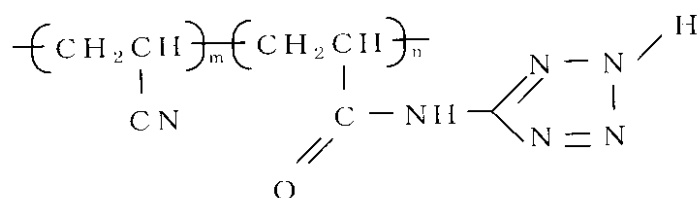
【0086】

(参考例3)

3-アクロアミノテトラゾール2.00gとアクリロニトリル0.763gとアゾビスイソブチロニトリル0.0310gをDMF20mlに溶解させたのちに、その混合物中にArを吹き込み、置換を行い、Ar雰囲気下、65℃で15時間反応させた。反応混合物を濃縮した後、メタノール中に滴下し、沈殿物をろ過後乾燥してポリマーを得た。MW=31000。このポリマーの構造式を以下に示す。このとき仕込み比でm:n=1:1であった。

40

【化8】



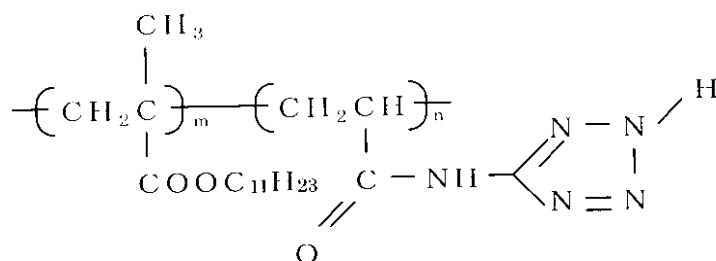
50

【0087】

(参考例4)

3-アクロアミノテトラゾール2.00gとメタクリル酸ウンデシル1.15gとアゾビスイソブチロニトリル0.0303gをDMF20mlに溶解させたのちに、その混合物中にArを吹き込み、置換を行い、Ar雰囲気下、65℃で15時間反応させた。反応混合物を濃縮した後、メタノール中に滴下し、沈殿物をろ過後乾燥してポリマーを得た。MW=45000。このポリマーの構造式を以下に示す。このとき仕込み比でm:n=1:3であった。

【化9】



10

【0088】

次に、得られたポリマーをDMFで約10%溶液として、シャーレの中に入れ、約50℃の乾燥機で一昼夜放置してフィルムを得た。

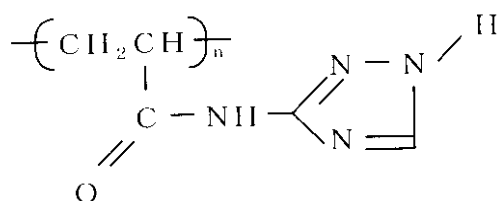
20

【0089】

(参考例5)

3-アクロアミノ-1,2,4-トリゾール2.00gとアゾビスイソブチロニトリル0.0309gをDMF20mlに溶解させたのちに、その混合物中にArを吹き込み、置換を行い、Ar雰囲気下、65℃で15時間反応させた。反応混合物を濃縮した後、メタノール中に滴下し、沈殿物をろ過後乾燥してポリマーを得た。MW=26000。このポリマーの構造式を以下に示す。

【化10】



30

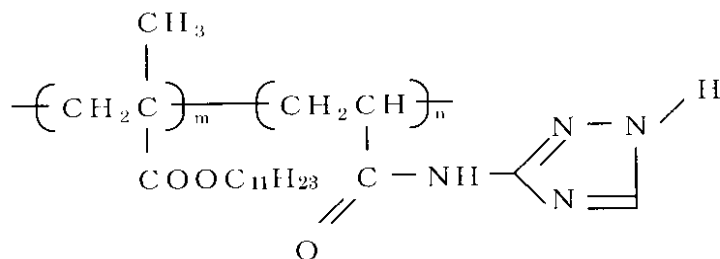
【0090】

(参考例6)

3-アクロアミノ-1,2,4-トリゾール2.00gとメタクリル酸ウンデシル3.45gとアゾビスイソブチロニトリル0.0299gをDMF20mlに溶解させたのちに、その混合物中にArを吹き込み、置換を行い、Ar雰囲気下、65℃で15時間反応させた。反応混合物を濃縮した後、メタノール中に滴下し、沈殿物をろ過後乾燥してポリマーを得た。MW=35000。このポリマーの構造式を以下に示す。このとき仕込み比でm:n=1:1であった。

40

【化 1 1】



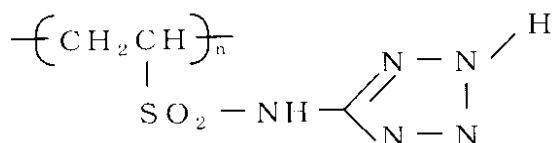
【0091】

10

(参考例 7)

3-エテンスルホニルアミノテトラゾール 2.00 g とアゾビスイソブチロニトリル 0.0291 g を DMF 20 ml に溶解させたのちに、その混合物中に Ar を吹き込み、置換を行い、Ar 雰囲気下、65℃で15時間反応させた。反応混合物を濃縮した後、メタノール中に滴下し、沈殿物をろ過後乾燥してポリマーを得た。MW=26500。このポリマーの構造式を以下に示す。

【化 1 2】



20

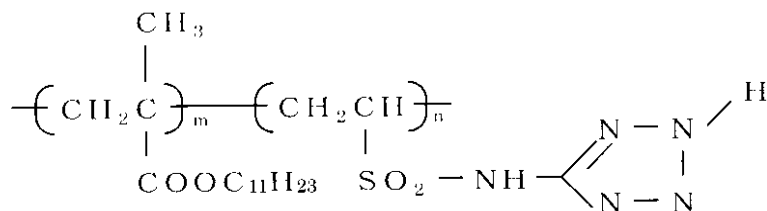
【0092】

(参考例 8)

3-エテンスルホニルアミノテトラゾール 2.00 g とメタクリル酸ウンデシル 1.00 g とアゾビスイソブチロニトリル 0.0279 g を DMF 20 ml に溶解させたのちに、その混合物中に Ar を吹き込み、置換を行い、Ar 雰囲気下、65℃で15時間反応させた。反応混合物を濃縮した後、メタノール中に滴下し、沈殿物をろ過後乾燥してポリマーを得た。MW=28000。このポリマーの構造式を以下に示す。このとき仕込み比で m : n = 1 : 3 であった。

30

【化 1 3】



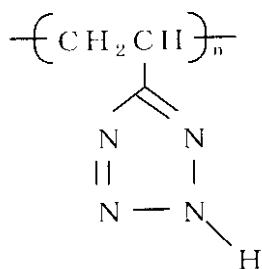
40

【0093】

(参考例 9)

5-ビニルテトラゾール 2.00 g とアゾビスイソブチロニトリル 0.0301 g を DMF 20 ml に溶解させたのちに、その混合物中に Ar を吹き込み、置換を行い、Ar 雰囲気下、65℃で15時間反応させた。反応混合物を濃縮した後、メタノール中に滴下し、沈殿物をろ過後乾燥してポリマーを得た。MW=18000。このポリマーの構造式を以下に示す。

【化 1 4】



10

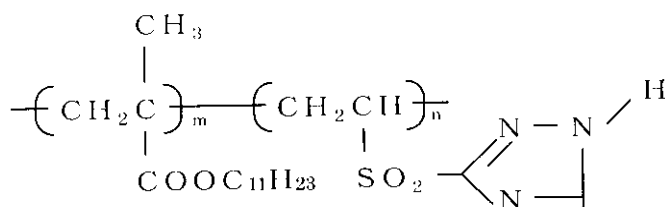
【0094】

(参考例 10)

3-エテンスルホニルアミノ-1, 2, 4-トリアゾール 2.00 g とメタクリル酸ウンデシル 1.00 g とアゾビスイソブチロニトリル 0.0307 g を DMF 20 ml に溶解させたのちに、その混合物中に Ar を吹き込み、置換を行い、Ar 雰囲気下、65℃で15時間反応させた。反応混合物を濃縮した後、メタノール中に滴下し、沈殿物をろ過後乾燥してポリマーを得た。MW = 29000。このポリマーの構造式を以下に示す。このとき仕込み比で m : n = 1 : 3 であった。

【化 1 5】

20



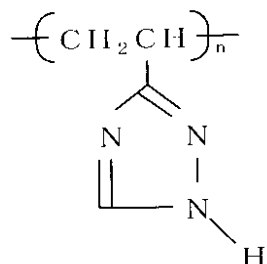
【0095】

(参考例 11)

3-ビニル-1, 2, 4-トリゾール 2.00 g とアゾビスイソブチロニトリル 0.0321 g を DMF 20 ml に溶解させたのちに、その混合物中に Ar を吹き込み、置換を行い、Ar 雰囲気下、65℃で15時間反応させた。反応混合物を濃縮した後、メタノール中に滴下し、沈殿物をろ過後乾燥してポリマーを得た。MW = 20000。このポリマーの構造式を以下に示す。

30

【化 1 6】



40

【0096】

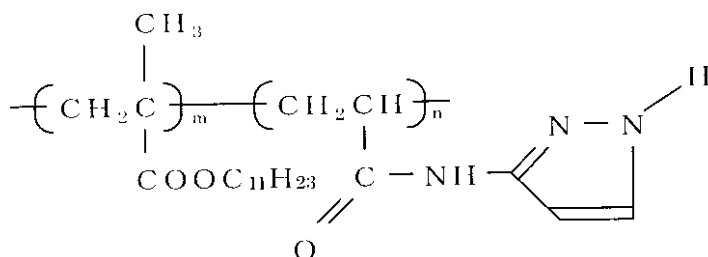
(参考例 12)

3-アクロアミノ-1H-ピラゾール 2.00 g とメタクリル酸ウンデシル 1.15 g とアゾビスイソブチロニトリル 0.0299 g を DMF 20 ml に溶解させたのちに、その混合物中に Ar を吹き込み、置換を行い、Ar 雰囲気下、65℃で15時間反応させた。反応混合物を濃縮した後、メタノール中に滴下し、沈殿物をろ過後乾燥してポリマーを得た。

50

MW = 34000。このポリマーの構造式を以下に示す。このとき仕込み比で $m : n = 1 : 3$ であった。

【化17】



10

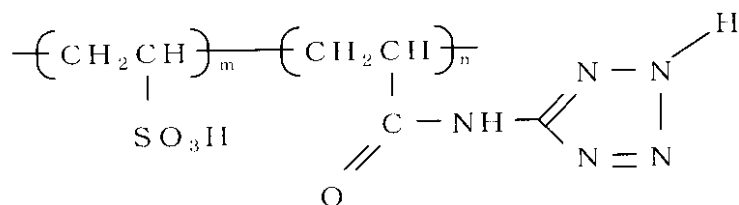
【0097】

(実施例1)

3-アクロアミノ-テトラゾール1.50gとビニルスルホン酸ナトリウム0.300gとビスメタクリルヘキサメチレン0.2gとアゾビスイソブチロニトリル0.0499gをDMF10mlに溶解させたのちに、その混合物中にArを吹き込み、置換を行った。これを多孔質ポリエチレン（気孔率約60%）中に含浸させ、セロハンフィルムで挟み込み気体をよく追い出した後、シリコンゴムシート2枚で挟み込みプレスで、120℃で10分、約10Kg/cm²をかけて反応させた後、水中につけ、セロハンフィルムを剥がして、フィルムを作製した。このフィルムを1M硫酸溶液浸漬して、水洗して、プロトン伝導膜を作製した。この膜の構造式を以下に示す。このとき仕込み比で $m : n = 1 : 5$ であった。

20

【化18】



30

【0098】

(試験例) メタノール透過性の測定

実施例1～13で得られたポリマー0.5gをDMAc100mlに溶かした溶液を作製した。この溶液の中に、nafion117膜を5分間浸漬した後、乾燥して複合電解質膜を作製した。

【0099】

メタノールの透過性の測定は、プロトン伝導性高分子膜の10cm²の面積を持つセルに挿みこみ、片方のセルに10%メタノール水溶液、もう片側のセルには純水を入れ、室温で一定時間経過後、純水を入れたセル側のメタノール濃度をガスクロマトグラフィーで測定し、メタノールの透過性を測定した。膜は、水に16時間浸した後、水を切りメタノールの透過性を測定した。メタノールの透過性は、ナフィオンを1として相対的に表したものを次に示す。また、膜の電気抵抗は、10cm²の面積を持つ正方形のセルを二つ準備し、その一つの片側に両端に白金電極を取り付け、もう一つのセルとの間に膜を挿みこんで、測定を行った。

40

【0100】

【表 1】

試料	相対的なメタノール透過性	相対的な膜導電性
(参考例 1 の重合体とナフィオン 117 との複合膜)	0.62	0.92
(参考例 2 の重合体とナフィオン 117 との複合膜)	0.61	0.9
(参考例 3 の重合体とナフィオン 117 との複合膜)	0.65	1.0
(参考例 4 の重合体とナフィオン 117 との複合膜)	0.30	0.9
(参考例 5 の重合体とナフィオン 117 との複合膜)	0.56	0.89
(参考例 6 の重合体とナフィオン 117 との複合膜)	0.56	0.9
(参考例 7 の重合体とナフィオン 117 との複合膜)	0.67	1.0
(参考例 8 の重合体とナフィオン 117 との複合膜)	0.45	0.9
(参考例 9 の重合体とナフィオン 117 との複合膜)	0.68	0.95
(参考例 10 の重合体とナフィオン 117 との複合膜)	0.60	0.87
(参考例 11 の重合体とナフィオン 117 との複合膜)	0.71	0.93
(参考例 12 の重合体とナフィオン 117 との複合膜)	0.68	0.96
(実施例 1)	0.52	0.78
(比較例 1) ナフィオン	1.0	1.0

この結果から、導電性は大きく低下しないが、複合膜のメタノール透過度が大幅に低減される事が明らかとなった。

【0101】

(参考例 13)

カソード電極（触媒量 Pt : 4 mg/cm^2 , E-tec 社製）、アノード触媒（触媒量 : Pt-Ru 4 mg/cm^2 ）に 5% ナフィオン溶液を含浸させたものを準備した。この電極二枚の間に実施例 3 のポリマーとナフィオン 117 膜とで作製した複合膜をプロトン導電性高分子固体膜として、挿みこんで 125°C 5 分間で 100 kg/cm^2 で加熱圧着させ、電極複合体を作製した。テフロン（登録商標）フィルムをシール材として、燃料供給口のついたカーボン製セルと空気導入口がついたカーボン製セルとの間にこの電極複合体を挿みこんで、燃料として 10M メタノール水溶液を供給し、空気を流し、セルの両面を 40°C 加熱し、 10 mA/cm^2 の電流をとり、電池性能の時間的安定性を観測したところ、数時間経過しても、出力安定していた。

【0102】

(比較例2)

カソード電極（触媒量 $Pt : 4 \text{ mg/cm}^2$, E-te k 社製）、アノード触媒（触媒量： $Pt-Ru 4 \text{ mg/cm}^2$ ）に5%ナフィオン溶液を含浸させたものを準備する。この電極二枚の間にナフィオン117膜（デュポン社製）、挿みこんで125℃5分間で100kg/cm²で加熱圧着させ、電極複合体を作製した。テフロン（登録商標）フィルムをシール材として、燃料供給口のついたカーボン製セルと空気導入口がついたカーボン製セルとの間にこの電極複合体を挿みこんで、燃料として10Mメタノール水溶液を供給し、空気を流し、セルの両面を40℃加熱し、10mA/cm²の電流をとり、電池性能の時間的安定性を観測したところ、数分間の間に出力が出なくなった。

10

【図面の簡単な説明】

【0103】

【図1】スルホン酸基を持つ高分子膜のプロトン伝導性を説明する概略図

【図2】複素5員環を持つ高分子膜のプロトン伝導性を説明する概略図

【図3】一実施例による燃料電池の構成図。

【図4】一実施例による燃料電池の構成図

【符号の説明】

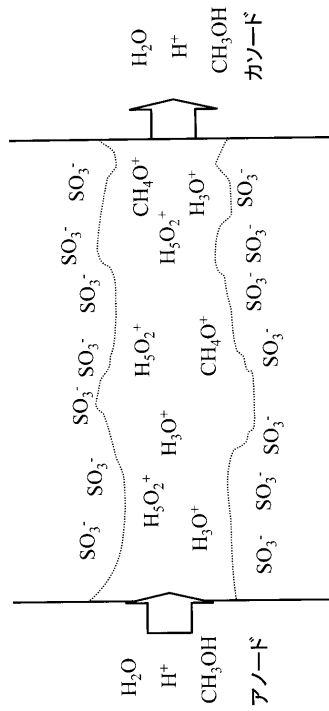
【0104】

- 1、11・・・電解質膜
- 2、12・・・燃料極
- 3、13・・・酸化剤極
- 4、14・・・起電部
- 5、17・・・セパレータ
- 6、18・・・セパレータ
- 7・・・液体燃料供給口
- 8・・・液体燃料出口
- 9、19・・・ガス供給口
- 10、20・・・ガス出口
- 15・・・燃料浸透部
- 16・・・燃料気化部

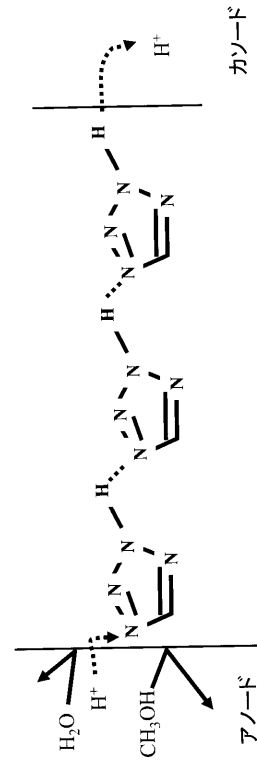
20

30

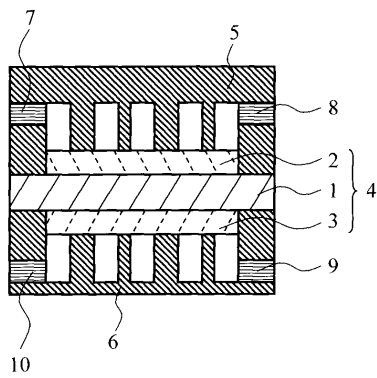
【図 1】



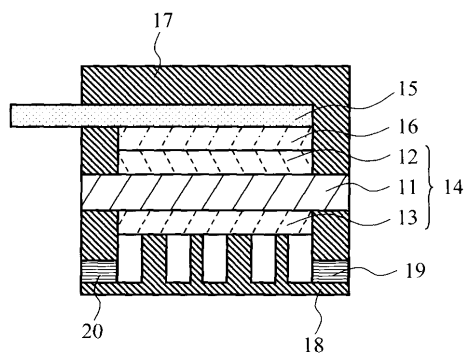
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C O 8 L 101/12 (2006.01) C O 8 L 101/12
H O 1 B 1/06 (2006.01) H O 1 B 1/06 A

(56)参考文献 特開2005-050628 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H O 1 M 8/02, 8/10
C O 8 F 20/60, 26/00, 28/02
C O 8 L 101/12
H O 1 B 1/06