

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3780971号
(P3780971)

(45) 発行日 平成18年5月31日(2006.5.31)

(24) 登録日 平成18年3月17日(2006.3.17)

| | | | | | |
|--------------------------|-------------|---|--|--|--|
| (51) Int. Cl. | F I | | | | |
| HO 1 M 8/02 (2006.01) | HO 1 M 8/02 | E | | | |
| HO 1 M 4/86 (2006.01) | HO 1 M 8/02 | P | | | |
| HO 1 M 4/88 (2006.01) | HO 1 M 4/86 | B | | | |
| HO 1 M 8/10 (2006.01) | HO 1 M 4/88 | K | | | |
| CO 1 B 31/02 (2006.01) | HO 1 M 8/10 | | | | |
| 請求項の数 11 (全 17 頁) 最終頁に続く | | | | | |

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-126585 (P2002-126585) | (73) 特許権者 | 000004237 |
| (22) 出願日 | 平成14年4月26日(2002.4.26) | | 日本電気株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2003-317742 (P2003-317742A) | | 東京都港区芝五丁目7番1号 |
| (43) 公開日 | 平成15年11月7日(2003.11.7) | (74) 代理人 | 100110928 |
| 審査請求日 | 平成16年4月26日(2004.4.26) | | 弁理士 遠水 進治 |
| | | (72) 発明者 | 黒島 貞則 |
| | | | 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 吉武 務 |
| | | | 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 中村 新 |
| | | | 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内 |
| 最終頁に続く | | | |

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池、固体電解質型燃料電池用触媒電極、固体電解質型燃料電池用固体電解質膜、およびそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

燃料極、酸化剤極、および前記燃料極と前記酸化剤極とで挟持された固体電解質膜を含み、前記燃料極に液体燃料が供給される燃料電池であって、前記燃料極または前記酸化剤極と前記固体電解質膜との間に、前記液体燃料の透過を制限し、カーボンナノホーンを含む制限透過層を備えたことを特徴とする燃料電池。

【請求項2】

請求項1に記載の燃料電池において、前記カーボンナノホーンを含む層がさらに固体電解質を含むことを特徴とする燃料電池。

【請求項3】

基体と、該基体上に形成され、触媒担持炭素粒子と固体高分子電解質とを含む触媒層と、前記触媒層の上に形成され、液体燃料の透過を抑制し、カーボンナノホーンを含む制限透過層とを備えたことを特徴とする燃料電池用触媒電極。

【請求項4】

請求項3に記載の燃料電池用触媒電極において、前記制限透過層がさらに固体高分子電解質を含むことを特徴とする燃料電池用触媒電極。

【請求項5】

固体電解質から主としてなる膜と、該膜の少なくとも一方の面に設けられた、液体燃料の透過を制限する制限透過層とを備え、前記制限透過層が、カーボンナノホーンを含むことを特徴とする燃料電池用固体電解質膜。

10

20

【請求項 6】

請求項 5 に記載の燃料電池用固体電解質膜において、前記制限透過層がさらに固体電解質を含むことを特徴とする燃料電池用固体電解質膜。

【請求項 7】

基体上に触媒層が設けられた燃料電池用電極の製造方法であって、
触媒物質を担持した導電粒子と固体高分子電解質を含む粒子とを含有する塗布液を、前記基体上に塗布して前記触媒層を形成する工程と、
前記触媒層表面に、カーボンナノホーンを含む分散液を塗布して液体燃料の透過を制限する制限透過層を形成する工程と、
を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

10

【請求項 8】

請求項 7 に記載の燃料電池用電極の製造方法により前記燃料電池用電極を得た後、前記燃料電池用電極を構成する前記制限透過層と固体電解質膜とを当接させた状態で、前記燃料電池用電極と前記固体電解質膜とを圧着する工程を含むことを特徴とする燃料電池の製造方法。

【請求項 9】

固体電解質から主としてなる膜の少なくとも一方の面にカーボンナノホーンを含む分散液を塗布して液体燃料の透過を制限する制限透過層を形成する工程を含むことを特徴とする燃料電池用固体電解質膜の製造方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の燃料電池用固体電解質膜の製造方法により燃料電池用電解質膜を得る工程と、

触媒物質を担持した導電粒子と固体高分子電解質を含む粒子とを含有する塗布液を基体上に塗布して触媒層を形成することにより触媒電極を作製する工程と、

前記燃料電池用固体電解質膜の前記制限透過層と前記触媒層とを当接させた状態で、前記燃料電池用固体電解質膜と前記触媒電極とを圧着する工程と、
を含むことを特徴とする燃料電池の製造方法。

20

【請求項 11】

請求項 8 または 10 に記載の燃料電池の製造方法において、前記制限透過層がさらに固体電解質を含むことを特徴とする燃料電池の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池、燃料電池用電極および燃料電池用固体電解質膜およびそれらの製造方法に関し、特に燃料極に液体燃料が供給される燃料電池に関するものである。

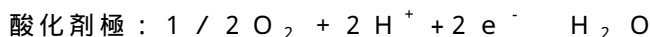
【0002】

【従来の技術】

固体高分子型燃料電池はパーフルオロスルホン酸膜等の固体電解質膜を電解質とし、この膜の両面に燃料極および酸化剤極を接合して構成され、燃料極に水素、酸化剤極に酸素を供給して電気化学反応により発電する装置である。

40

各電極では次のような電気化学反応が生じている。



【0003】

この反応によって、固体高分子型燃料電池は常温・常圧で $1 \text{ A} / \text{cm}^2$ 以上の高出力を得ることができる。

【0004】

燃料極および酸化剤極には、触媒物質が担持された炭素粒子と固体高分子電解質との混合体が備えられている。一般的に、この混合体は、燃料のガスの拡散層となるカーボンペーパーなどの電極基体上に塗布されて構成される。これら 2 つの電極により固体電解質膜を

50

挟み、熱圧着することにより燃料電池が構成される。

【0005】

この構成の燃料電池において、燃料極に供給された水素ガスは、電極中の細孔を通過して触媒に達し、電子を放出して水素イオンとなる。放出された電子は燃料極内の炭素粒子および電極基体を通して外部回路へ導き出され、外部回路より酸化剤極に流れ込む。

【0006】

一方、燃料極において発生した水素イオンは、燃料極中の固体高分子電解質および両電極間に配置された固体電解質膜を通して酸化剤極に達し、酸化剤極に供給された酸素と外部回路より流れ込む電子と反応して上記反応式に示すように水を生じる。この結果、外部回路では燃料極から酸化剤極へ向かって電子が流れ、電力が取り出される。

10

【0007】

上記のような構成の燃料電池の特性を向上させるためには、電極と固体電解質膜との間の界面の密着性が良好であることが重要となる。すなわち、両者の界面において、電極反応によって生じた水素イオンの伝導性が高いことが要求される。界面の密着性が不良であると、水素イオンの伝導性が低下して電気抵抗が上昇し、電池効率の低下をもたらす原因となる。

【0008】

以上、水素を燃料とした燃料電池について説明したが、近年はメタノールなどの有機液体燃料を用いた燃料電池の研究開発も盛んに行われている。

【0009】

有機液体燃料を使用する燃料電池には、有機液体燃料を水素ガスへ改質して燃料として使用するものや、ダイレクトメタノール型燃料電池に代表されるような、有機液体燃料を改質せずに燃料極に直接供給するものなどが知られている。

20

【0010】

中でも、有機液体燃料を改質せずに燃料極に直接供給する燃料電池は、有機液体燃料を直接燃料極に供給する構造であるため、改質器のような装置を必要としない。そのため、電池の構成を簡単なものとすることができ、装置全体を小型化することが可能であるという利点を有している。また、水素ガスや炭化水素ガス等の気体燃料と比較して、有機液体燃料は容易かつ安全に運搬可能であるという特徴も有している。

【0011】

一般的に、有機液体燃料を使用する燃料電池においては、電解質として固体高分子イオン交換樹脂からなる固体電解質膜が用いられる。ここで、燃料電池が機能するためには、水素イオンがこの膜中を燃料極から酸化剤極へ移動することが必要であるが、この水素イオンの移動には水の移動が伴うことが知られており、当該膜には一定の水分が含まれていることが必要である。

30

【0012】

しかし、水に対して親和性の高いメタノールなどの有機液体燃料を用いる場合、当該有機液体燃料は水分を含んだ固体電解質膜に拡散し、さらには、酸化剤極まで到達する(クロスオーバー)という克服すべき課題を有していた。このクロスオーバーは、本来燃料極において電子を提供すべき有機液体燃料が酸化剤極側で酸化されてしまい、燃料として有効

40

【0013】

このような固体電解質型燃料電池の特性を向上させるためには、反応に利用されるガスの電極中での拡散性が高く、かつ電極反応によって生じた水素イオンおよび電子の伝導性が高いことに加え、燃料物質が固体電解質膜中を酸化剤極に向かって移動することを抑制する必要がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

上記事情に鑑み、本発明の技術的課題は、燃料極の触媒電極反応で発生する水素イオンの伝導性を損なうことなく、液体燃料の固体電解質膜への移動を抑制する構造を触媒電極と

50

固体電解質膜との間に有するような燃料電池および前記燃料電池の製造方法を提供することにある。

【0015】

本発明は、触媒電極における水素イオン伝導性を良好に維持しつつ、有機液体燃料の透過を抑制し、有機液体燃料のクロスオーバーを抑制することにより、電池特性の向上および電池の信頼性の向上を図ることを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、燃料極、酸化剤極、および前記燃料極と前記酸化剤極とで挟持された固体電解質膜を含み、前記燃料極に液体燃料が供給される燃料電池であって、前記燃料極または前記酸化剤極と前記固体電解質膜との間に、前記液体燃料の透過を制限し、カーボンナノホーンを含む制限透過層を備えたことを特徴とする燃料電池が提供される。

10

【0017】

本発明によれば、燃料極または酸化剤極と固体電解質膜との間に、液体燃料の透過を制限し、カーボンナノホーンを含む制限透過層を備えるため、液体燃料のクロスオーバーを有効に防止することができる。制限透過層としては様々な構成のものを採用することができるが、液体燃料の透過の制限能に優れるとともに水素イオンの伝導性が良好なものが好ましく用いられる。

【0018】

上記燃料電池において、制限透過層は、カーボンナノホーンを含む。本発明におけるカーボンナノホーンは、カーボンナノチューブの一端が円錐形状となった管状体である。カーボンナノホーンは、各々の円錐部間に働くファンデルワールス力によって、チューブ側を中心にし、円錐部が角（ホーン）のように表面に突き出るような構成で集合し、カーボンナノホーン集合体を形成する。このカーボンナノホーン集合体の直径は120nm以下、代表的には10nm以上100nm以下程度である。また、カーボンナノホーン集合体の各ナノチューブは、直径2nm程度、長さ30nm以上50nm以下程度であり、円錐部は軸断面の傾角が平均20°程度である。

20

【0019】

このような特異な構造を有し、粒径に分布を有するカーボンナノホーン集合体は、ナノホーンの突起物がパッキングすることにより、緻密で高密度化したパッキング構造を形成する。高密度化したカーボンナノホーン集合体は、液体の浸透の阻害作用を有するため、触媒電極と固体電解質膜との間にカーボンナノホーン集合体の薄層を設けることにより、この阻害作用を利用して液体燃料の固体電解質膜の透過を抑制することができる。本発明によれば、上記カーボンナノホーン的作用によりクロスオーバーが抑制され、酸化剤極への液体燃料の漏洩も防ぐことができ、酸化剤極での液体燃料の分解を抑えることができる。これにより、電池電圧の低下を抑制し、かつエネルギー密度を向上させることができる。

30

【0020】

ここで、液体燃料の透過を抑制するためには、制限透過層を炭素粒子と固体電解質膜により構成し、炭素粒子により液体燃料の透過を抑制することも考えられる。この場合、炭素粒子を微細化した制限透過層中の炭素粒子の充填率を高め液体燃料の透過制限能を高めることが必要となる。ところがこのように粒子の微細化を図ると、水素イオンの伝導性が阻害され、電池の効率が低下する。この点、上記構成の燃料電池は、カーボンナノホーンという特異な構造を有する物質を含む層を備えるため、水素イオンの伝導性も確保し、かつ液体燃料の透過を効果的に制限することができる。カーボンナノホーンを用いることにより水素イオン伝導性と液体燃料の透過制限能を両立できる理由については必ずしも明らかではないが、層中でカーボンナノホーンが適度にパッキングされた状態で存在し、その空隙に固体電解質等による水素イオン伝導路が好適に形成されることによるものと推察される。

40

【0021】

本発明において、制限透過層が、さらに固体電解質を含む構成とすることができる。こう

50

することにより、制限透過層中に存在するカーボンナノホーンの間隙に固体電解質による水素イオン伝導路が好適に形成され、水素イオン伝導性を良好に維持しつつ優れた液体燃料の透過制限能を得ることができる。

【0022】

本発明によれば、基体と、該基体上に形成され、少なくとも触媒担持炭素粒子と固体高分子電解質とを含む触媒層と、前記触媒層の上に形成され、液体燃料の透過を抑制し、カーボンナノホーンを含む制限透過層とを備えたことを特徴とする燃料電池用触媒電極が提供される。

【0023】

本発明によれば、触媒層上に、液体燃料の透過を抑制し、カーボンナノホーンを含む制限透過層を備えるため、燃料電池において固体電解質膜と当接させることにより液体燃料のクロスオーバーを有効に防止することができる。制限透過層としては前記燃料電池の場合と同様のものを用いることができる。

10

【0024】

本発明の前記燃料電池用触媒電極は、前記制限透過層にカーボンナノホーンを含む。

【0025】

本発明の前記燃料電池用触媒電極によれば、カーボンナノホーンという特異な構造を有する物質を含む薄層構造を備えることにより、水素イオンの伝導性も確保し、かつ液体燃料が酸化剤側に透過することを効果的に制限することが可能となる。

【0026】

20

また本発明の前記燃料電池用触媒電極は、前記制限透過層にさらに固体電解質を含む構成とすることができる。こうすることにより、制限透過層中に存在するカーボンナノホーンの間隙に固体電解質による水素イオン伝導路が好適に形成され、水素イオン伝導性を良好に維持しつつ優れた液体燃料の透過制限能を得ることができる。

【0027】

本発明によれば、固体電解質から主としてなる膜と、該膜の少なくとも一方の面に設けられた、液体燃料の透過を制限する制限透過層とを備え、前記制限透過層が、カーボンナノホーンを含むことを特徴とする燃料電池用固体電解質膜が提供される。

【0028】

本発明によれば、前記固体電解質膜の少なくとも一方の面に、液体燃料の透過を制限する制限透過層を備え、前記制限透過層が、カーボンナノホーンを含むため、燃料電池において触媒電極と当接させることにより液体燃料のクロスオーバーを有効に防止することができる。制限透過層としては前記燃料電池または前記燃料電池用触媒電極の場合と同様のものを用いることができる。

30

【0029】

本発明の前記燃料電池用固体電解質膜は、前記制限透過層にカーボンナノホーンを含む。

【0030】

本発明の前記燃料電池用固体電解質膜によれば、カーボンナノホーンという特異な構造を有する物質を含む薄層構造を備えることにより、水素イオンの伝導性も確保し、かつ液体燃料が酸化剤側に透過することを効果的に制限することが可能である。

40

【0031】

また本発明の前記燃料電池用固体電解質膜は、前記制限透過層にさらに固体電解質を含む構成とすることができる。

【0034】

本発明によれば、基体上に触媒層が設けられた燃料電池用電極の製造方法であって、触媒物質を担持した導電粒子と固体高分子電解質を含む粒子とを含有する塗布液を、前記基体上に塗布して前記触媒層を形成する工程と、前記触媒層表面に、カーボンナノホーンを含む分散液を塗布して液体燃料の制限透過層を形成する工程と、を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法が提供される。

50

【0035】

また、本発明においては、前記の燃料電池用電極の製造方法によって前記燃料電池用電極を得た後、前記制限透過層と固体電解質膜とを当接させた状態で、前記燃料電池用電極と前記固体電解質膜とを圧着する工程を含むことを特徴とする燃料電池の製造方法が提供される。

【0036】

本発明によれば、固体電解質から主としてなる膜の少なくとも一方の面に、カーボンナノホーンを含む分散液を塗布して液体燃料の制限透過層を形成する工程、を含むことを特徴とする燃料電池用固体電解質膜の製造方法が提供される。

【0037】

また、本発明によれば、前記の燃料電池用固体電解質膜の製造方法によって燃料電池用電解質膜を得る工程と、触媒物質を担持した導電粒子と固体高分子電解質とを含む粒子を含む塗布液を基体上に塗布して触媒層を形成することにより、触媒電極を作製する工程と、前記燃料電池用電解質膜の制限透過層と、前記触媒層とを当接させた状態で、前記燃料電池用固体電解質膜と前記触媒電極とを圧着する工程と、を含むことを特徴とする燃料電池の製造方法が提供される。

【0038】

本発明に係る製造方法によれば、水素イオン伝導性および液体燃料の透過制限能に優れた燃料電池を、安定的に製造することができる。

【0039】

上記製造方法により得られる燃料電池は、カーボンナノホーンを含む構造とすることができる。こうすることにより、カーボンナノホーンという特異な構造を有する物質を含む薄層構造を、少なくとも一方の触媒電極の触媒層と、固体電解質膜との間に備えることにより、クロスオーバーが抑制され、酸化剤極への液体燃料の漏洩も防ぐことができ、酸化剤極での液体燃料の分解を抑えることができる。これにより、電池電圧の低下を抑制し、かつエネルギー密度を向上させることができる。

【0040】

また、本発明の燃料電池製造方法において、前記制限透過層は、さらに固体電解質を含むことができる。こうすることにより、制限透過層中に存在するカーボンナノホーンの空隙に固体電解質による水素イオン伝導路が好適に形成され、水素イオン伝導性を良好に維持しつつ優れた液体燃料の透過制限能を得ることができる。

【0041】

【発明の実施の形態】

本発明における燃料電池は、燃料極、酸化剤極および電解質層を含む。燃料極と酸化剤極とをあわせて触媒電極と呼ぶ。前記燃料極と電解質層との間に制限透過層を有する。ここで、制限透過層とは、燃料極側に供給された液体燃料の移動を制限する層である。

【0042】

図1は本実施形態の燃料電池の構造を模式的に表した断面図である。触媒電極 - 固体電解質膜接合体101は、燃料極102、酸化剤極108、固体電解質膜114から構成される。燃料極102は基体104、触媒層106、および制限透過層181から構成される。酸化剤極108は基体110および触媒層112から構成される。上記複数の触媒電極 - 固体電解質膜接合体101が、燃料極側セパレータ120および酸化剤極側セパレータ122を介して電氣的に接続され、燃料電池100が構成される。

【0043】

以上のように構成された燃料電池100において、各触媒電極 - 固体電解質膜接合体101の燃料極102には、燃料極側セパレータ120を介して燃料124が供給される。また、各触媒電極 - 固体電解質膜接合体101の酸化剤極108には、酸化剤極側セパレータ122を介して空気あるいは酸素などの酸化剤126が供給される。

【0044】

前記制限透過層181は、カーボンナノホーンを含む。

10

20

30

40

50

【0045】

本発明で用いるカーボンナノホーンは、カーボンナノチューブ同様、炭素原子の管状体部分を有する。しかし、カーボンナノホーンにおいてはカーボンナノチューブと異なり、チューブ径が一定ではなく、連続的に変化するため、空中円錐状の、すなわちホーン(角)上の構造を有する。ただし、ここで「円錐状」とは、厳密に幾何学的な定義のもとに限定されるものではない。カーボンナノホーンは、全体構造において、少なくとも一部の構造が先端部を頂点とし、チューブ形状部の径が連続的に変化している構造として特定され、先端部が折れ曲がっていてもいなくてもよい。

【0046】

本発明で用いるカーボンナノホーンは、単層カーボンナノホーンであっても複層カーボンナノホーンであってもよい。

10

【0047】

本発明のカーボンナノホーンの形状は、たとえば、軸方向の長さが10nm以上80nm以下、軸方向に直交する外径が1nm以上10nm以下、アスペクト比が50以下のものを用いることができる。ただし、ここでいうアスペクト比とは、軸に直行する径に対する軸方向の長さの比、すなわち(軸方向の長さ)/(外径)である。あるいは、上記カーボンナノホーン的一端が円錐形状で閉じており、該円錐の母線と母線のなす角が15°以上40°以下であるものを用いることができる。

【0048】

本発明で用いるカーボンナノホーンは、先端となる一端が閉じているものでも、閉じていないものでもよい。また、その一端の円錐形状の頂点が丸まった形状で終端していてもよい。

20

【0049】

また、本発明で用いるカーボンナノホーンは、構造の一部が不完全であり、微細孔を有するものでもよい。ここで、微細孔の開口径は、0.3nm以上5nm以下程度のものが考えられるが、特に限定されない。ここでの微細孔は、カーボンナノホーン集合体を含む薄層を作製した際に形成されるカーボンナノホーン集合体間のマクロな意味での孔、すなわち本発明における「細孔」とは異なる。

【0050】

上記カーボンナノホーンは、たとえば図3に模式的に示すように、それぞれファンデルワールス力によって放射状に集合している。カーボンナノホーンが集合したもののことをカーボンナノホーン集合体401と呼ぶ。

30

【0051】

ここでいう集合とは、カーボンナノホーンに働くあらゆる力、例えばファンデルワールス力により複数のカーボンナノホーンが集まっている状態である。なお、ここでいう集合体とは、カーボンナノホーンを主とする炭素分子が集合した集合体を意味する。

【0052】

カーボンナノホーン集合体401はカーボンナノホーンが球状に集合したものが考えられる。ここでいう球状とは、必ずしも真球という意味ではなく、楕円形状、ドーナツ状等その他の様々な形状に集合しているものも含まれる。

40

【0053】

カーボンナノホーン集合体401が球状に近い場合には、その半径方向と、カーボンナノホーンの管状体の軸方向とが、ほぼ平行、平行に近い状態に集合している。すなわち、カーボンナノホーン的一端が、外側に突き出るように放射状の構造となってカーボンナノホーン集合体を形成している。このような特異な構造をとるため、非常に大きな比表面積を有するだけでなく、好適な量や種類、分散状態で触媒物質と電解質を一体化させた構造を形成することができる。なお、図3において、固体高分子電解質403はカーボンナノホーン集合体401の一部のみに設けられているように図示されているが、実際にはカーボンナノホーン集合体401全体に形成されている。

【0054】

50

また、カーボンナノホーン集合体の中心部ではカーボンナノホーン同士が化学的に結合している、またはカーボンナノチューブが蹴鞠のように丸まっているような形状も考えられるが、これら中心部の構造によって制限されるものではない。または、中心部が中空となっているものも考えられる。

【0055】

また、カーボンナノホーン集合体を構成するカーボンナノホーンが、その一端の円錐形状の頂点が丸まった形状で終端している場合、頂点が丸まった部分を外側に向けて放射状に集合している。

【0056】

本発明で用いるカーボンナノホーン集合体として、たとえば隣接する炭素分子の壁間距離が0.3nm以上1nm以下であり、外径が10nm以上200nm以下であるものを選ぶことができる。

【0057】

また、本発明で用いるカーボンナノホーン集合体は、カーボンナノチューブを含むことができる。

【0058】

さらに、上記カーボンナノホーン集合体は、複数の集合体が凝集して2次集合体を形成する場合がある。このような2次集合体が固体電解質に複数存在して薄層を構成する。しかし、これら2次集合体内部にも、集合体がばらばらに分散した形で固体高分子電解質と一体化している場合と同様、固体高分子電解質が侵入可能である。

【0059】

本発明に用いられるカーボンナノホーン集合体は、単にカーボンナノホーン集合体が混ざり合っているのではなく、カーボンナノホーン表面で互いに強固に融合または凝集して2次構造を構成したものをを用いることができる。

【0060】

次に、本発明で用いるカーボンナノホーン集合体は、酸化処理、超音波処理、機械的な力、粉碎、酸処理、真空中熱処理などにより過剰のエネルギーを与えられた際に得られる。

【0061】

たとえば、本発明で用いるカーボンナノホーン集合体は、通常、不活性ガス雰囲気中、室温下で、グラファイト等の固体状炭素単体物質をターゲットとするレーザー蒸発法（レーザーアブレーション法）によって製造可能である。ここで、各炭素分子、あるいは、カーボンナノホーンの形状、径の大きさ、長さ、先端部の形状、炭素分子やカーボンナノホーン間の間隔、及び、炭素分子やカーボンナノホーン集合体間の細孔の大きさはレーザー蒸発法による製造条件や製造後の酸化処理等によって様々な制御することが可能である。

【0062】

レーザーアブレーション法では、固体状炭素物質に対して、不活性ガス雰囲気下でレーザー光を照射して炭素レーザーを蒸発させ、球状物質が集合した粉体をすす状物質として得る。さらに、得られたすす状物質としての粉体を、たとえば溶媒に懸濁することなどにより、単一もしくは複数個が集合した状態でのカーボンナノホーン集合体粒子を回収することができる。

【0063】

たとえば、Ar、He等の希ガスをはじめとする反応不活性ガス雰囲気中で、高出力CO₂ガスレーザー光などのレーザー光を固体状炭素物質の表面に対し適当な角度で入射して行うことができる。レーザー光の出力は20W以上、パルス幅20ms以上500ms以下とすることができ、連続発振することが望ましい。また、照射角度は、前記固体状炭素物質表面と照射レーザー光との角度として100°以上170°以下、好ましくは120°以上140°以下の範囲とすることができ、照射時のレーザー光の固体状炭素物質表面へのスポット径は、たとえば0.5nm以上5nm以下とすることができ、さらに、炭素レーザー蒸発が行われる容器は、たとえば10⁻²Nm⁻²以下に減圧排気し、Arなどの反応不活性ガスによって10³Nm⁻²以上10⁵Nm⁻²以下とすることができ

10

20

30

40

50

る。また、固体状炭素物質としては、たとえば丸棒状焼結炭素や圧縮成形炭素等を用いることができる。

【0064】

得られたすす状物質は、適当な基板上に堆積して回収することや、ダストバッグによる微粒子回収の方法によって回収することができる。また、不活性ガスを反応容器内で流通させて、不活性ガスの流れにより前記すす状物質を回収することもできる。

【0065】

回収されたすす状物質は、カーボンナノホーン集合体を主として含み、たとえば、カーボンナノホーン集合体が90wt%以上含まれる物質として回収される。

【0066】

さらに、カーボンナノホーンに微細孔を付与するための酸化処理を施すことができる。酸化処理の方法には、たとえば、雰囲気、処理温度、処理時間等の処理条件を制御した加熱処理がある。ここで、雰囲気圧力は、使用するガス種によっても異なるが、例えば酸素分圧を0 Torr以上760 Torr以下程度の範囲で調節すること等が例示できる。処理温度については、250 以上700 以下程度の範囲で、さらには256 以上600 以下といった比較的低温の温度範囲で処理温度を制御することができる。このような酸化処理条件における処理時間は、0分以上120分以下程度の範囲で調整することができる。

【0067】

以上の酸化処理の条件を様々に制御することによって、炭素分子、あるいは、カーボンナノホーンの壁部および先端部に、任意の大きさの微細孔を開くことができる。なお、酸化処理は、上記温度範囲内の一定の温度で保持する一段階処理であってもよいし、上記温度範囲内の複数の温度で保持する多段階処理や、上記温度範囲内で処理温度を随時変化させる処理方法等も考慮することができる。さらには、上記方法以外にも、硝酸や過酸化水素等の酸化作用を有する酸溶液中でカーボンナノホーン集合体を加熱することで酸化処理を施すなどしても良い。

【0068】

酸化処理以外にも、集合体またはすす状物質として得られた粉体を液溶媒に懸濁させて超音波を照射することによって、単一もしくは複数個が集合した状態粒子を回収するとともに、集合体を形成するカーボンナノホーンに微細孔を形成することができる。分散溶媒としては、無機溶媒、炭化水素、有機溶媒等を用いることができる。

【0069】

上記カーボンナノホーン集合体を真空中で熱処理することにより、カーボンナノホーン集合体同士が強固に融合あるいは凝集した構造物を得ることができる。真空中での熱処理温度は特に限定されないが、たとえば、400 以上2000 以下とすることができる。

【0070】

上記カーボンナノホーンの集合体は、いずれも比表面積が大きく、かつ特異な表面形態をもつため、固体電解質型燃料電池において、燃料電池用電極の炭素物質としての機能と液体燃料の固体電解質膜側への移動を抑制する効果を付与することができる。

【0071】

本発明に係る燃料電池の燃料としては、液体有機燃料を用いることができる。前記制限透過層181を設けることにより、液体燃料のクロスオーバーを抑制しつつ電池効率の向上を図ることができ、本発明の効果が発揮される。

【0072】

また、前記制限透過層181は、さらに固体電解質を含むことができる。

【0073】

本発明における燃料電池における固体電解質膜は、燃料極102と酸化剤極108を隔けるとともに、両者の間で水素イオンや水分子を移動させる役割を有する。このため、固体電解質膜114は、水素イオンの伝導性が高い膜であることが好ましい。また、化学的に安定であって機械的強度が高いことが好ましい。固体電解質膜114を構成する材料とし

10

20

30

40

50

ては、スルホン基、リン酸基、ホスホン基、ホスフィン基などの強酸基や、カルボキシル基などの弱酸基などの極性基を有する有機高分子が好ましく用いられる。こうした有機高分子として、スルホン化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン)、アルキルスルホン化ポリベンゾイミダゾールなどの芳香族含有高分子；ポリスチレンスルホン酸共重合体、ポリビニルスルホン酸共重合体、架橋アルキルスルホン酸誘導体、フッ素樹脂骨格およびスルホン酸からなるフッ素含有高分子などの共重合体；アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のようなアクリルアミド類とn-ブチルメタクリレートのようなアクリレート類とを共重合させて得られる共重合体；スルホン基含有パーフルオロカーボン(ナフィオン(デュポン社製：登録商標)、アシプレックス(旭化成社製))；カルボキシル基含有パーフルオロカーボン(フレミオンS膜(旭硝子社製：登録商標))；などが例示される。このうち、スルホン化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン)、アルキルスルホン化ポリベンゾイミダゾールなどの芳香族含有高分子を選択した場合、有機液体燃料の透過を抑制でき、クロソーパーによる電池効率の低下を抑えることができる。

【0074】

図2は燃料極102、酸化剤極108、固体電解質膜114および制限透過層181の構造を模式的に表した断面図である。図のように、本実施形態における燃料極102および酸化剤極108は、たとえば、触媒を担持した炭素粒子と固体高分子電解質の微粒子とを含むことができ、触媒層106、触媒層112を基体104、基体110上に形成した構成となっている。基体表面は撥水処理してもよい。

【0075】

基体104および基体110としては、カーボンペーパー、カーボンの成形体、カーボンの焼結体、焼結金属、発泡金属などの多孔性基体を用いることができる。また、基体の撥水処理にはポリテトラフルオロエチレンなどの撥水剤を用いることができる。

【0076】

燃料極102の触媒としては、白金、白金とルテニウム、金、レニウムなどとの合金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウム、金、銀、ニッケル、コバルト、リチウム、ランタン、ストロンチウム、イットリウムなどが例示される。一方、酸化剤極108の触媒としては、燃料極102の触媒と同様のものが用いることができ、上記例示物質を使用することができる。なお、燃料極102および酸化剤極108の触媒は同じものを用いても異なるものを用いてもよい。

【0077】

触媒を担持する炭素粒子としては、アセチレンブラック(デンカブラック(電気化学社製：登録商標)、XC72(Vulcan社製)など)、ケッチェンブラック、アモルファスカーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなどが例示される。炭素粒子の粒径は、たとえば、0.01 μm 以上0.1 μm 以下、好ましくは0.02 μm 以上0.06 μm 以下とする。

【0078】

また、本発明の触媒電極の構成成分である固体高分子電解質は、触媒電極表面において、触媒を担持した炭素粒子と固体電解質膜114を電気的に接続するとともに触媒表面に有機液体燃料を到達させる役割を有しており、水素イオン伝導性や水移動性が要求され、さらに、燃料極102においてはメタノール等の有機液体燃料透過性が求められ、酸化剤極108においては酸素透過性が求められる。固体高分子電解質としてはこうした要求を満たすために、水素イオン伝導性や、メタノール等の有機液体燃料透過性に優れる材料が好ましく用いられる。具体的には、スルホン基、リン酸基などの強酸基や、カルボキシル基などの弱酸基などの極性基を有する有機高分子が好ましく用いられる。こうした有機高分子として、スルホン基含有パーフルオロカーボン(ナフィオン(デュポン社製)、アシプレックス(旭化成社製)など)；カルボキシル基含有パーフルオロカーボン(フレミオンS膜(旭硝子社製)など)；

ポリスチレンスルホン酸共重合体、ポリビニルスルホン酸共重合体、架橋アルキルスルホ

10

20

30

40

50

ン酸誘導体、フッ素樹脂骨格およびスルホン酸からなるフッ素含有高分子などの共重合体；アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸のようなアクリルアミド類と n - ブチルメタクリレートのようなアクリレート類とを共重合させて得られる共重合体；などが例示される。

【0079】

また、極性基の結合する対象の高分子としては他に、ポリベンズイミダゾール誘導体、ポリベンズオキサゾール誘導体、ポリエチレンイミン架橋体、ポリサイラミン誘導体、ポリジエチルアミノエチルポリスチレン等のアミン置換ポリスチレン、ジエチルアミノエチルポリメタクリレート等の窒素置換ポリアクリレート等の窒素または水酸基を有する樹脂；シラノール含有ポリシロキサン、ヒドロキシエチルポリメチルアクリレートに代表される水酸基含有ポリアクリル樹脂；パラヒドロキシポリスチレンに代表される水酸基含有ポリスチレン樹脂；などを用いることもできる。

10

【0080】

また、上記した高分子に対して、適宜、架橋性の置換基、例えば、ビニル基、エポキシ基、アクリル基、メタクリル基、シンナモイル基、メチロール基、アジド基、ナフトキノンジアジド基を導入してもよい。

【0081】

燃料極102および酸化剤極に108おける上記の固体高分子電解質は、同一のものであっても異なるものであってもよい。

【0082】

次に、本発明の固体電解質型燃料電池の製造方法について詳細に説明する。

20

【0083】

本発明における燃料極および酸化剤極の作製方法は特に制限がないが、たとえば以下のようにして作製することができる。

【0084】

まず燃料極および酸化剤極の触媒の炭素粒子への担持は、一般的に用いられている含浸法によって行うことができる。次に触媒を担持させた炭素粒子と上記固体高分子電解質粒子を溶媒に分散させ、ペースト状とした後、これを基体に塗布、乾燥させることによって燃料極および酸化剤極を得ることができる。ここで、炭素粒子の粒径は、たとえば0.01 μm以上0.1 μm以下とする。触媒粒子の粒径は、たとえば1 nm以上10 nm以下とする。また、第一および第二の固体高分子電解質粒子の粒径は、たとえば0.05 μm以上1 μm以下とする。炭素粒子と固体高分子電解質粒子とは、たとえば、重量比で2:1~40:1の範囲で用いられる。また、ペースト中の水と溶質との重量比は、たとえば、1:2~10:1程度とする。基体へのペーストの塗布方法については特に制限がないが、たとえば、刷毛塗り、スプレー塗布、およびスクリーン印刷等の方法を用いることができる。ペーストは、たとえば約1 μm以上2 mm以下の厚さで塗布される。ペーストを塗布した後、使用するフッ素樹脂に応じた加熱温度および加熱時間で加熱し、燃料極または酸化剤極が作製される。加熱温度および加熱時間は、用いる材料によって適宜に選択されるが、たとえば、加熱温度100 以上250 以下、加熱時間30秒以上30分以下とすることができる。

30

40

【0085】

本発明における固体電解質膜は、用いる材料に応じて適宜な方法を採用して作製することができる。たとえば固体電解質膜を有機高分子材料で構成する場合、有機高分子材料を溶媒に溶解ないし分散した液体を、ポリテトラフルオロエチレン等の剥離性シート等の上にキャストして乾燥させることにより得ることができる。

【0086】

さらに、触媒電極の触媒層（ペースト塗布面）、もしくは固体電解質膜表面、に制限透過層を付与させる。たとえば、触媒電極の触媒層に上記カーボンナノホーンを含む制限透過層を付与することができ、この場合、少なくとも一つの電極について付与されればよい。また、たとえば、固体電解質膜表面に上記カーボンナノホーンを含む制限透過層を付与す

50

る場合、少なくとも片面に付与されればよい。

【0087】

上記制限透過層の付与は、たとえば以下のようにして行うことができる。上に記載のカーボンナノホーン（ここではカーボンナノホーン集合体）および固体電解質を溶媒に分散させ、ペースト状とした後、これを基体に塗布、乾燥させることによって燃料極および酸化剤極を得ることができる。ここで、前記固体高分子電解質は、粒子状とすることができ、粒子径は触媒電極に用いた固体電解質と等しくても異なってもよく、たとえば0.05 μm以上0.5 μm以上とする。上記制限透過層中のカーボンナノホーン量は、重量比でたとえば1%以上、好ましくは30%以上とする。1%以上とすることで、液体燃料の浸透を効果的に制限することができる。さらに、上記制限透過層中の前記カーボンナノホーン量は、重量比でたとえば95%以下、好ましくは99.5%以下とすることができる。99.5%以下とすることで、上記制限透過層中の水素イオンの伝導性も良好に保つことができる。上記制限透過層中のペースト中の水と溶質との重量比は、たとえば、1:2~10:1程度とすることができる。

10

【0088】

上に記載の固体電解質は、たとえば、前記触媒電極または固体電解質膜に用いることができる物質から選ぶことができる。

【0089】

ここで、クロスオーバー抑制の観点からは、固体電解質を、有機液体燃料の透過性の低い材料を用いることが好ましい。たとえば、スルホン化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン)、アルキルスルホン化ポリベンゾイミダゾールなどの芳香族縮合系高分子とすることが好ましい。

20

【0090】

触媒電極表面もしくは固体電解質膜表面へのペーストの塗布方法については特に制限がないが、たとえば、刷毛塗り、スプレー塗布、およびスクリーン印刷等の方法を用いることができる。ペーストを塗布した後、加熱乾燥することにより上記カーボンナノホーンを含む薄層を制限透過層として有する触媒電極、もしくは上記カーボンナノホーンを含む薄層を制限透過層として有する固体電解質膜が作製される。

【0091】

ここで、上記制限透過層（ここではカーボンナノホーンを含む薄層）は、たとえば厚さ1 nm以上、好ましくは10 nm以上とすることができる。1 nm以上とすることにより、液体燃料の浸透を効果的に制限することができる。さらに、上記制限透過層の厚さはたとえば1000 nm以下、好ましくは500 nm以下とすることができる。1000 nm以下とすることで、上記制限透過層中の水素イオンの伝導性も良好に保つことができる。加熱温度および加熱時間は、用いる材料によって適宜に選択されるが、たとえば、加熱温度100 以上~250 以下、加熱時間30秒以上30分以下とすることができる。

30

【0092】

以上のようにして作製した固体電解質膜を、燃料極および酸化剤極で挟み、ホットプレスし、電極-電解質接合体を得る。このとき、両電極の触媒が設けられた面と固体電解質膜とが接するようにする。ホットプレスの条件は、材料に応じて選択されるが、固体電解質膜や電極表面の電解質膜を軟化点やガラス転移のある有機高分子で構成する場合、これらの高分子の軟化温度やガラス転移位温度を超える温度とすることができる。具体的には、例えば、温度100 以上250 以下、圧力1 kg/cm² 以上100 kg/cm² 以下、時間10以上300秒以下とする。

40

【0093】

以上により、触媒電極と固体電解質膜との間に、カーボンナノホーン（ここではカーボンナノホーン集合体）を含む制限透過層が形成された、固体電解質型燃料電池を得ることができる。上記固体電解質型燃料電池においては、カーボンナノホーン集合体に特異的な微細構造により、燃料極に供給された液体燃料の固体電解質膜への移動を抑制し、優れた電池特性を有するものである。

50

【0094】

なお、上記制限透過層は、少なくとも一つの触媒電極と固体電解質膜との間に形成されていけばよい。

【0095】

メタノール透過性は、以下のように測定することができる。被測定電解質膜（膜厚50 μm、面積1 cm²）で隔てられた液体容器に、片側99.5%メタノール50 ccを入れ、反対側に純水50 ccを入れ、それぞれの液体が蒸発しないように密閉する。純水中に被測定電解質膜を透過してくるメタノールの濃度の時間変化をガスクロマトグラフで測定してメタノール透過量を定めることができる。

【0096】

また、薄層の細孔径分布は、たとえばガス透過法、水銀圧入法、などの方法により測定することができる。

【0097】

【実施例】

以下に本発明のカーボンナノホーン集合体を固体高分子電解質と触媒担持炭素微粒子からなる触媒電極と固体高分子電解質膜との界面に用いた固体高分子型燃料電池を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0098】

〔実施例1〕

ルテニウム-白金合金を担持したケッチェンブラック100 mgにアルドリッチ社製5%ナフィオン溶液を加え、超音波混合器で50℃にて3時間攪拌して触媒ペーストとした。上で用いた合金組成は50 atom% Ruで、合金と炭素微粉末の重量比は1:1とした。このペーストを10 cm×10 cmのカーボンペーパー（TGP-H-120；東レ社製）上に2 mg/cm²塗布し、120℃で乾燥させ、触媒電極とした。

【0099】

カーボンナノホーン集合体はレーザーアブレーション法により作製した。すなわち、固体状炭素物質としての焼結丸棒炭素を真空容器内に設置し、容器内を10⁻² Paにまで減圧排気した後、Arガスを760 Torrの雰囲気圧となるように導入した。次いで、高出力のCO₂レーザー光を前記固体状炭素物質に室温中、30分照射した。前記レーザーの出力は100 W、パルス幅20 msの連続発振とし、固体状炭素物質表面とのなす角が120°となるよう照射した。これにより得られたすす状物質を透過型電子顕微鏡（TEM）により観察したところ、カーボンナノホーン集合体構造であることが確認された。

【0100】

得られたすす状物質をエタノール中で超音波処理（400 kHz、60分）とデカンテーションを4回繰り返し行うことにより、単一または数個の粒子からなるカーボンナノホーン集合体を得ることができた。

【0101】

得られたカーボンナノホーン集合体の粒子径は、粒子のTEM観察より10 nm以上100 nm以下の範囲であった。

【0102】

カーボンナノホーン集合体100 mgに1%ナフィオン溶液10 mlを加えて超音波混合器で50℃にて3時間攪拌後、前記触媒電極の触媒層表面に、乾燥後重量が0.1 mg/cm²になるように触媒膜表面に塗布し、120℃で乾燥した。これを触媒電極-制限透過層複合体とした。前記触媒電極-制限透過層複合体の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）観察したところ、カーボンナノホーン集合体層は、厚さが100 nmであった。

【0103】

上記触媒電極-制限透過層複合体をナフィオン117（デュポン社製：登録商標）膜の両面に120℃で熱圧着し、得られた触媒電極-固体電解質膜接合体を燃料電池セルとした。

【0104】

10

20

30

40

50

この燃料電池セルに燃料として10 v / v %メタノール水溶液と酸素ガスをそれぞれ2 cc / min、30 cc / min供給し、電池特性を測定したところ、電流密度100 mA / cm²時の電池電圧が0.43 Vとなった。この特性は12時間経過後も変化が見られなかった。さらに、本発明による燃料電池セルは30%以上の濃度でもほとんど出力の低下は見られなかった。

【0105】

〔実施例2〕

実施例1と同様の方法で触媒電極を作製した。次に、実施例1と同様にして作製したカーボンナノホーン集合体100 mgに1%ナフィオン溶液10 mlに加え、超音波混合器50にて3時間で攪拌した。これを、ナフィオン117(デュポン社製)膜の片面に乾燥後重量が0.1 mg / cm²になるように塗布し、50で乾燥させ、カーボンナノホーン集合体-固体電解質膜複合体を作製した。走査型電子顕微鏡(SEM)観察したところ、カーボンナノホーン集合体層の膜厚は100 nmであった。このカーボンナノホーン集合体-固体電解質膜複合体に、上で得られた触媒電極を120にて熱圧着し、燃料電池セルとした。

10

【0106】

この燃料電池セルに、燃料として10 v / v %メタノール水溶液と酸素ガスをそれぞれ2 cc / min、30 cc / min供給し、電池特性を測定した。ここで、カーボンナノホーン集合体を塗布した側にメタノール水溶液を供給した。このとき、電流密度100 mA / cm²時の電池電圧が0.42 Vであり、この特性は12時間経過後も変化が見られなかった。

20

【0107】

〔比較例1〕

実施例1、2と同様の方法で触媒電極を作製した。得られた触媒電極をナフィオン117(デュポン社製)膜の両面に120で熱圧着し、得られた触媒電極-固体電解質膜接合体を燃料電池セルとした。この燃料電池セルに燃料として10 v / v %メタノール水溶液と酸素ガスをそれぞれ2 cc / min、30 cc / min供給し、電池特性を測定したところ、電流密度100 mA / cm²時の電池電圧は0.3 Vであった。また、メタノール濃度が30 v / v %を越えると著しく出力が低下した。

【0108】

以上の各実施例および比較例から、本発明により電池特性が大幅に向上することが明らかになった。すなわち、本発明による実施例では、燃料電池に設けた制限透過層中に存在するカーボンナノホーンの特異なパッキング構造により、優れたメタノールの透過制限能を得るとともに、前記カーボンナノホーンの空隙に固体電解質による水素イオン伝導路が好適に形成され、水素イオン伝導性を良好に維持できることが明らかになった。

30

【0109】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、触媒電極と固体電解質膜との間に、液体燃料の透過を制限し、カーボンナノホーンを含む制限透過層を設けているため、電極表面における水素イオン伝導性を良好に維持しつつ有機液体燃料のクロスオーバーを抑制することができる。このため、電池特性の向上および電池の信頼性を向上させることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池の構造の一例を模式的に表した断面図である。

【図2】本発明の燃料電池の一例における燃料極、酸化剤極、固体電解質膜、および制限透過層を模式的に表した断面図である。

【図3】本発明の燃料電池において用いることができる、少なくともカーボンナノホーン集合体および固体電解質を含む複合電解質の基本構造の一例を示す図である。

【符号の説明】

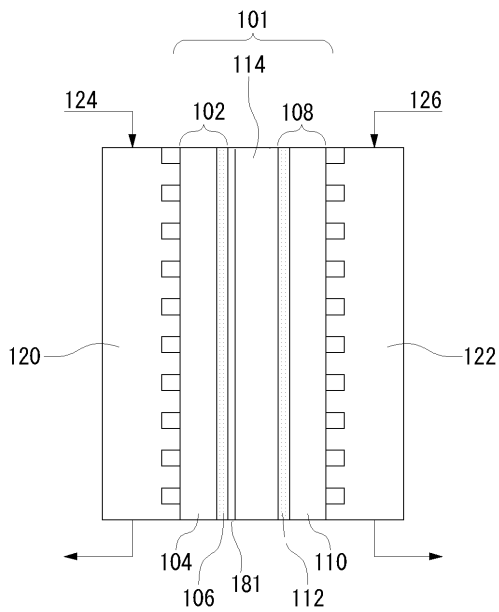
100 燃料電池

101 触媒電極-固体電解質膜接合体

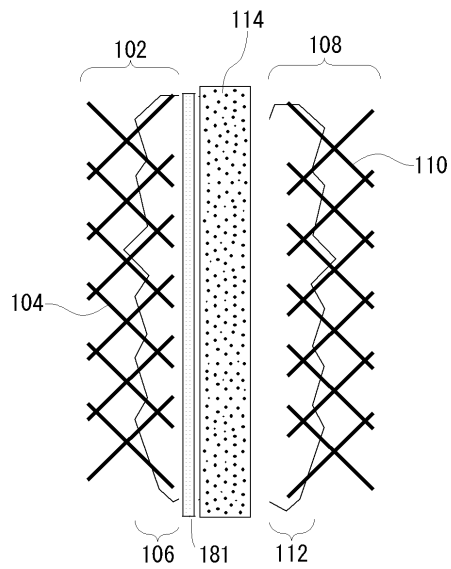
50

- 1 0 2 燃料極
- 1 0 4 基体
- 1 0 6 触媒層
- 1 0 8 酸化剤極
- 1 1 0 基体
- 1 1 2 触媒層
- 1 1 4 固体電解質膜
- 1 2 0 燃料極側セパレータ
- 1 2 2 酸化剤極側セパレータ
- 1 2 4 燃料
- 1 2 6 酸化剤
- 1 8 1 制限透過層
- 4 0 1 カーボンナノホーン集合体
- 4 0 3 固体高分子電解質

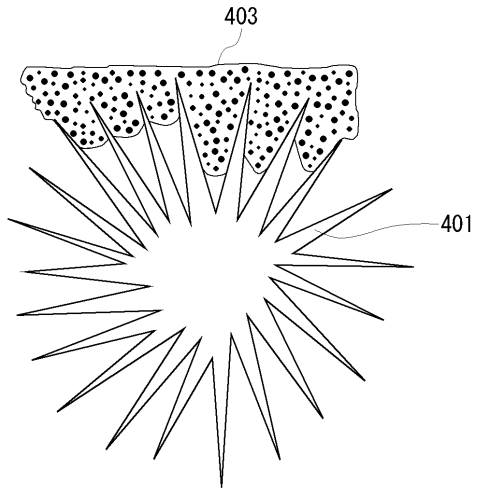
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 B 31/02 1 0 1 F

- (72)発明者 島川 祐一
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 眞子 隆志
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 木村 英和
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 今井 英人
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 久保 佳実
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

審査官 小川 武

- (56)参考文献 特開昭62-246265(JP,A)
特開2002-348108(JP,A)
特表2001-504264(JP,A)
国際公開第02/037585(WO,A1)
国際公開第02/075831(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/86-4/96,8/00-8/24