

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4989457号
(P4989457)

(45) 発行日 平成24年8月1日(2012.8.1)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 23/42 (2006.01)

B O 1 J 23/42 M

B O 1 J 37/16 (2006.01)

B O 1 J 37/16

H O 1 M 4/88 (2006.01)

H O 1 M 4/88 K

H O 1 M 4/92 (2006.01)

H O 1 M 4/92

H O 1 M 4/96 (2006.01)

H O 1 M 4/96 B

請求項の数 8 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2007-506731 (P2007-506731)
 (86) (22) 出願日 平成17年4月7日(2005.4.7)
 (65) 公表番号 特表2007-532288 (P2007-532288A)
 (43) 公表日 平成19年11月15日(2007.11.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/003679
 (87) 国際公開番号 W02005/097314
 (87) 国際公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)
 審査請求日 平成20年2月20日(2008.2.20)
 (31) 優先権主張番号 60/561,207
 (32) 優先日 平成16年4月9日(2004.4.9)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505118475
 ベーアーエスエフ フューエル セル ゲ
 ーエムペーハー
 ドイツ国 65926 フランクフルト
 アム マイン
 (74) 代理人 100065215
 弁理士 三枝 英二
 (74) 代理人 100076510
 弁理士 掛樋 悠路
 (74) 代理人 100099988
 弁理士 斎藤 健治
 (72) 発明者
 ツァオ リクシン
 アメリカ合衆国 08904 ニュージャ
 ーキー州 ハイランド パーク クローウ
 エルズ ロード 341シー
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 in situで形成された二酸化白金を還元することによって得られる白金触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白金黒又は炭素支持された触媒の製造方法であって、以下の工程を含む；

a) HNO_3 、 HClO_4 、 H_2SO_4 、 CF_3COOH 、トルエンスルホン酸、トリフル
 ルオロメタンスルホン酸、 HCl 、 HBr から成る群から選択される強酸においてジヒド
 ロゲンヘキサヒドロキシプラチネートを溶解する工程、

b) ジヒドロゲンヘキサヒドロキシプラチネートを pH 及び温度のバリエーションによって
 変換することによって二酸化白金を析出し、水溶液を室温から 30 ~ 100 最終温度に
 する工程、

c) in situで形成された工程 b) の二酸化白金を水溶液中で化学的に還元する工程、
 ここで、アルカリ、必要に応じて、苛性ソーダ又はアンモニアの該酸性開始溶液への添加
 が、工程 b) の該 pH が 2 ~ 5 に含まれる pH になるまで実施される、製造方法。

【請求項 2】

工程 a) において、カーボンブラックが存在し、ジヒドロゲンヘキサヒドロキシプラチネ
 ートがカーボンブラック支持体上に吸着する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記ジヒドロゲンヘキサヒドロキシプラチネート前駆体の吸着の前に、前記カーボンブラ
 ックが、 HNO_3 、 HClO_4 、 H_2SO_4 、 CF_3COOH 、トルエンスルホン酸、トリ
 フルオロメタンスルホン酸、 HCl 、 HBr から成る群から選択される強酸においてス
 ラリー化される、請求項 2 記載の方法。

10

20

【請求項 4】

前記炭素支持体が、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の活性面積を有するカーボンブラックである請求項 2 記載の方法。

【請求項 5】

前記化学的還元が、水素ガス、ホルムアルデヒド、蟻酸、蔞酸、ホウ水素化ナトリウム、次亜リン酸塩から成る群から選択される還元剤を用いて実施される、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

120 ~ 500 に制御された雰囲気中の熱処理を更に含む、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 7】

前記制御された雰囲気が、還元雰囲気（必要に応じて、水素雰囲気）又は不活性雰囲気（必要に応じて、アルゴン若しくは窒素雰囲気）である、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記酸が、非ハライド及び非硫黄含有酸である、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

発明の分野

本発明は、触媒、特に、ガス拡散電極又は触媒でコーティングされた膜構造中への組込みに適した白金黒又は炭素支持された白金電極触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

白金（黒又は炭素支持された）は、例えば、燃料電池、電気分解及びセンサ用途においてガス拡散電極及び触媒でコーティングされた膜構造における組込みのためのよく知られた触媒である。従来技術において、炭素支持された白金は、例えば、US 3,992,512 及び US 4,059,541 に記載されるように、白金亜硫酸錯体から出発する、白金コロイドゾルから一般に生産される。この方法は、必要に応じて炭素の存在下における、過酸化水素（ H_2O_2 ）を用いた $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$ 種の酸化を必要とし、長い反応時間に亘る複雑な pH 制御を必要とする。結果として、平坦でないかなり大きな粒度が、比較的高白金ロードについて特に、結果として生じ得る。

30

【0003】

代替ルートは、必要に応じて炭素の存在下における $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ イオンを用いたクロロ白金酸（ H_2PtCl_6 ）の還元から成る；このようにして、Pt コロイド粒子が形成され炭素粒子表面上に吸収されるが、この吸着は、簡単ではなく、高白金ローディングは特に得ることが困難である。また、コロイド白金の形成は相当遅いため、大きな粒度及び不均等なサイズ分布が非常に生じ易い。

40

【0004】

炭素支持された白金が炭酸ナトリウム含有アルカリ溶液へのクロロ白金酸の添加によって調製される US 4,392,927 において開示される方法によって、状況は実質的に改善されない。非化学量論的水酸化物の形成及び溶液全体の反応の不均一性は、不十分な平均粒度及びその分布を結果生じる。これらの従来技術の方法は、共通したかなり低い反応速度を有し、一貫した粒度に成長する十分な時間を有する析出核中心（precipitation nuclei centers）の形成はほとんど伴わない。電極触媒は、主に表面現象であると知られるため、大きな粒度は、より低い触媒活性/ユニット触媒重量を結果生じ、換言すれば、高価なプラチナ金属の利用率（utilisation factor）は、比較的低い。

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の範囲

第一側面のもとに、広い範囲のローディングに亘った小さく且つ均一な粒度によって特徴付けられる炭素支持された白金触媒を提供することが本発明の目的である。

【0006】

他の側面のもとに、小さく且つ均一な粒度によって特徴付けられる白金黒触媒を提供することが本発明の目的である。

【0007】

他の側面のもとに、導電性ウェブ (electrically conducting web) 上に、小さく且つ均一な粒度によって特徴付けられる炭素支持された白金触媒を組み込む電気化学的用途における使用のためのガス拡散電極を提供することが本発明の目的である。

10

【0008】

他の側面のもとに、小さく且つ均一な粒度によって特徴付けられる白金黒触媒を組み込む電気化学的用途における使用のためのガス拡散電極を提供することが本発明の目的である。

【0009】

他の側面のもとに、イオン交換膜上に、小さく且つ均一な粒度によって特徴付けられる炭素支持された白金触媒を組み込む電気化学的用途における使用のための触媒でコーティングされた膜を提供することが本発明の目的である。

20

【0010】

他の側面のもとに、イオン交換膜上に、小さく且つ均一な粒度によって特徴付けられる白金黒触媒を取り込む電気化学的用途における使用のための触媒でコーティングされた膜を提供することが本発明の目的である。

【0011】

他の側面のもとに、広い範囲のローディングに亘る小さく且つ均一な粒度によって特徴付けられる炭素支持された白金触媒の形成のための方法を提供することが本発明の目的である。

【0012】

更に他の側面のもとで、小さく且つ均一な粒度によって特徴付けられる白金黒触媒の形成のための方法を提供することが本発明の目的である。

30

【0013】

これら及び他の目的は、以下に説明され、より詳細に添付の特許請求の範囲において描写される。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明

第一の側面のもとに、本発明は、必要に応じて炭素支持体上の二酸化白金の *in situ* 析出及び引き続くその還元によって得られる白金黒又は炭素支持された白金触媒からなる；好ましい実施形態において、二酸化白金は、必要に応じて炭素支持体上に吸着した、ジヒドロゲンヘキサヒドロキシプラチネート、 $H_2Pt(OH)_6$ (白金酸とも知られる) から析出される。本発明は、 PtO_2 コロイドの形成が熱活性化を必要とするという事実から利益を得る；従って、熱制御が非常によく確立されたコロイド析出の開始をマークし得るため、多くの析出核中心が溶液の至る所で同時に形成される。結果生じる PtO_2 粒子は非常に小さく、炭素担持された触媒の場合、それらは非常の急速に支持体上に吸着し、制御されない粒度の成長へと導く凝集現象を回避する。出発前駆体としての白金酸の好ましい使用は、濃縮酸におけるその高い溶解度とは反対の希釈酸におけるこれらの種の不溶性という更なる利益を得、このようにして、pH制御も、単独又は熱制御の併せて、 PtO_2 の析出を引き起こすために使用され得る。好ましい実施形態において、高活性面積 (high active area) カーボンブラックが炭素支持体として使用される；“高活性領域”は

40

50

、ここにおいて $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の表面積を意味する。幾つかの商業的に入手可能なカーボンブラック種は、この要求を満たすと知られる（例えば、Vulcan XC-72 及び Black Pearl 2000 (Cabot Corp. から) 及び Akzo Nobel によって市場に出される Ketjen Black)。例えば、アセチレンブラック又はグラファイト粒子などの他のタイプの導電性炭素粒子も有利に使用され得る。

【0015】

PtO₂ 中間体からの白金触媒の析出における更なる利点は、活性 Pt 種への後者の容易な還元にある；これは、例えば、ホルムアルデヒド、蟻酸、シュウ酸、ホウ水素化ナトリウム、次亜リン酸塩などの最も一般的還元剤によって容易に得られ得る。特に好ましい実施形態において、還元は高温における流動水素ガス下で実施され得るため、汚染物質種の使用が完全に回避される。

10

【0016】

第二の側面のもとで、本発明は、例えば、炭素織物 (carbon woven) 又は不織布又はカーボン紙などの導電性ウェブ中に上記に開示される触媒を組み込むことによって得られるガス拡散電極からなる。

【0017】

他の側面のもとで、本発明は、イオン交換膜上に上記に開示される触媒を組み込むことによって得られる触媒でコーティングされた膜からなる。

【0018】

更なる別の側面のもとで、本発明は、必要に応じて水溶液中に分散した炭素支持体上に、in situ で形成された二酸化白金を還元することを含む、白金黒又は炭素支持された白金触媒の製造のための方法からなる。好ましい実施形態において、必要に応じて炭素支持体上に予め吸着したジヒドロゲンヘキサヒドロキシプラチネート前駆体を変換 (convert) することによって、二酸化白金の in situ 形成は得られる；このような変換は、好ましくは、pH 及び / 又は温度のバリエーションによって実施され、例えば、2 ~ 5 の間に含まれる pH に達するまでの、例えば、苛性ソーダ又はアンモニア等のアルカリの酸性出発溶液への制御された添加、及び / 又は温度を室温から 30 ~ 100 に含まれる最終温度、好ましくは 70 に上昇することによる。高活性面積カーボンブラックが、炭素支持体として好ましくは使用され；好ましい実施形態において前駆体の吸着前に、カーボンブラック支持体は、濃硝酸中でスラリー化され、結果生じるスラリーは、白金酸を容易に溶解するために使用され得る。他の好ましい非錯化強酸 (non-complexing strong acid) が硝酸の代わりに使用され得、例えば、HClO₄、H₂SO₄、CF₃COOH、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸である。それ程好ましくない実施形態において、HCl 及び HBr などの錯化強酸も使用され得る。しかし、非ハライド及び非硫黄含有酸は好ましく、結果生じるプロダクトは、汚染物質が無く、低い温度で還元され得る。

20

30

【0019】

調製の後、結果生じる触媒は、120 ~ 500、より好ましくは 200 ~ 350 に含まれる温度において、制御された雰囲気、必要に応じて、還元雰囲気（例えば、水素下）又は不活性雰囲気（例えば、アルゴン若しくは窒素下）において、熱処理され得る。

【0020】

40

以下に開示される実施例は、本発明の好ましい実施形態の幾つかをより明確にする目的を有し、それを限定すると解釈されるのではない。

【実施例】

【0021】

実施例 1

Vulcan 触媒上の 30% Pt は、以下のように調製された：700 g の Cabot Corp から Vulcan XC-72 は、25 L の脱イオン水中に懸濁され、15 分間 Silverson (登録商標) 分散剤によってスラリー化された。このようにして得られた均質なスラリーは、0.87 L の 69% w/o 硝酸を添加することによって酸性化され、30 分間攪拌された。

50

【0022】

次いで、4.13 Lの4 M 硝酸溶液が、3.07 Lの脱イオン水と1.06 Lの6.9 % w/o HNO_3 を混合することによって調製された。

【0023】

300 gの白金を含有する溶液を作成するために、468.75 gの $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ （ジヒドロゲンヘキサヒドロキシプラチネート、白金酸又はPTAとも呼ばれる）は、4 M HNO_3 中に溶解された。PTA溶液は次いで5分間で該スラリーに添加された。該スラリーは、室温で30分間攪拌され、次いで2時間かけて70 °Cまで加熱され、70 °Cで1時間維持された。該スラリーは、次いで約5のpHに達するまで、濃アンモニア（約2.4 Lの30 % NH_3 ）を用いて中和された。プラチナ化合物を金属に還元するために、約300 mlの蟻酸が1時間かけて該スラリーに添加された。該スラリーが更に1時間攪拌された後、スターラーは除去された。該スラリーは、冷却させられ、終夜沈降され、上清液は二日目にデカントされた。該スラリーは、最終的に濾過され、15 Lの脱イオン水で6回洗浄された。該触媒ケーキは、2 %以下の水分含有量に達するまで120 °Cで乾燥された。該材料は最終的にボールミルされた。

10

【0024】

実施例2

該スラリーの温度を70 °Cに上げ、それを1時間保持した後に、該スラリーを終夜落着かせるためにヒーターと攪拌器（stirred）が除去されたという違いを伴って、実施例1の方法が繰り返された。中和又は蟻酸還元工程は、実施されなかった。該スラリーは次いで実施例1に記載されるように、濾過され、洗浄され、乾燥された。最終工程において、該触媒は1時間200 °Cにおいて H_2 ガスで還元された。

20

【0025】

実施例3

蟻酸の代わりに、該スラリーが180 mlのホルムアルデヒドを添加することによって化学的に還元されたというだけの違いをもって、実施例1の方法が繰り返された。

【0026】

実施例4

該スラリーを中和するためにアンモニアを添加する代わりに、このような工程が1時間かけて約2.2 Lの約15 M NaOH を添加することによって実施されたというだけの違いをもって、実施例1の方法が繰り返された。最終pHが約5.0に制御された。

30

【0027】

実施例5

実施例1の方法が繰り返され、得られた触媒粉末が1時間アルゴンストリーム下で350 °Cまで加熱された。

【0028】

実施例6

Vulcan XC-72上に60 % Ptを調製するために、実施例1の方法が採用された。200 gのVulcan XC-72が7.5 Lの脱イオン水に添加され、15分間Silverson（登録商標）分散剤を用いてスラリー化された。該スラリーは後に0.87 Lの6.9 % w/o 硝酸を添加することによって酸性化され、30分間攪拌された。468.75 gのPTAが、実施例1のように調製された4.13 Lの4 M HNO_3 中に溶解された。PTA溶液は、該スラリーに添加された。該スラリーが室温で30分間攪拌された後、17.5 Lの脱イオン水が該スラリーを希釈するために添加された。加熱、中和、蟻酸添加、濾過、洗浄、乾燥及びボールミリングを含む続く工程は、実施例1に記載される通りであった。

40

【0029】

実施例7

白金黒触媒は、以下のように調製された：468.75 gのPTA（300 gのPtに相当する）は、1.93 Lの6.9 % w/o HNO_3 と3.0 Lの脱イオン水を混合する

50

ことによって調製された希 HNO_3 溶液中に溶解された。25.07 L の脱イオン水は、攪拌下 1 時間かけてこの溶液に添加された。この混合液は、30 分間室温で攪拌させられ、次いで 2 時間かけて 70 に加熱され、1 時間 70 で維持された。オレンジ色の懸濁液が得られ、これは次いで濃アンモニア（約 2.4 L の 30% NH_3 ）を用いて、pH 約 5.0 に達するまで中和された。プラチナ化合物を還元するために、300 ml の蟻酸が次いで 1 時間かけて懸濁液に添加された。懸濁液の色がオレンジからブラックに変化し、該懸濁液は容易に沈降された。上清液がデカントされた後、沈殿物は濾過され、6 アリコートに分けられた全量 15 L の脱イオン水で洗浄された。触媒ケーキは次いで 120 において乾燥され、得られた材料は最終的にボールミルされた。

【0030】

10

実施例 8

炭素支持体が Black Pearl 2000 であり、触媒がさらに 200 で H_2 ガスを用いて処理されたことを除いて、30% Pt 触媒を調製するために実施例 1 の方法が繰り返された。

【0031】

実施例 9

Shawinigan アセチレンブラック (SAB) 触媒上の 40% Pt は、以下のよう
に調製された：48.0 g の SAB は 1480 ml の脱イオン水に添加され、Silver
son (登録商標) 分散剤を用いて 10 分間スラリー化された。該スラリーは後に
0.80 L の 69% w/o 硝酸を添加することによって酸性化され、30 分間攪拌された。
50.0 g の PTA は実施例 1 のように調製された 440 ml の 4M HNO_3 中に溶解
され；PTA 溶液は次いで該スラリーに添加された。室温での 30 分間の攪拌後、100
0 ml の脱イオン水が該スラリーを希釈するために添加された。該スラリーは更に 30 分
間室温で攪拌され、次いで 2 時間かけて 70 に加熱され、1 時間 70 に維持された。
該スラリーは次いで濃アンモニアを用いて約 pH 5.0 に達するまで中和された。

20

【0032】

プラチナ化合物を金属に還元するために、32 ml の蟻酸が 1 時間かけて該スラリーに
添加された。スラリーは次いでさらに 1 時間攪拌され、冷却され、濾過され、6 アリコ
ートに分けられた 900 ml の脱イオン水で洗浄された。触媒ケーキは次いで水分含有量が
2% 未満に達するまで 120 で乾燥された。得られた材料が最終的にボールミルされた
。

30

【0033】

実施例 10

炭素支持体が Ketjen Black 600 であり、触媒が 200 で H_2 ガスを用いて更に処理されたことを除いて、実施例 9 の方法が 40% 炭素支持された Pt 触媒を調製するために繰り返された。

【0034】

実施例 11

回転円盤電極 (RDE) が前のサンプル及び従来技術の二つの触媒の酸素還元に対する
触媒活性を評価するために使用された。従来技術の触媒は、米国特許 3,992,512
において開示される方法に従って白金亜硫酸 ($\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$) から調製され
た Vulcan XC-72 上の各々 30% 及び 60% Pt であった。

40

【0035】

30% Pt 炭素支持された触媒について、手順は以下の通りである：希釈インキは、5
0 ml のアセトンと 25 mg の触媒を混合することによって調製される。全量 20 μl の
このインキは、4 コートにおいて、グラッシーカーボン回転電極 (直径 4 mm) の先端上
に塗布される。電極上の総 Pt ロードイングは 3 μg である。一度インキが乾燥したら、
0.26 mg/ml の Nafion (登録商標) の更なる層が、5 重量% の Nafion
懸濁液 (Solution Technology, USA から) 5 μl を適用し、乾
燥まで蒸発することによって堆積される。

50

【0036】

40% Pt 炭素支持された触媒について、31.3 mg のサンプルがインキを作成するために使用される；電極上の総 Pt ロードイングは5 μ g である。

【0037】

60% Pt 炭素支持された触媒について、41.7 mg のサンプルがインキを作成するために使用される；電極上の総 Pt ロードイングはまた5 μ g である。

【0038】

白金黒触媒について、インキを作製するために50 mg が使用され、Pt ロードイングは20 μ g である。触媒によって完全に覆われた表面が要求されるため、全ての触媒について Pt ロードイングは異なる；活性に関する比較は、同一パーセントロードイングを有する触媒間でのみなされるべきである。上記の調製の後、電極は連続的なバブリングによって60 においてO₂で飽和した0.5 M H₂SO₄溶液中に配置される。白金対電極とHg-Hg₂SO₄リファレンス電極は、RDEと共にGamry PC4/750 mA Potentiostat/Galvanostatに接続される。電位スキャンは3600 RPMローテーション下で適用され、関連する電流-電位曲線が記録され、溶解した酸素の還元に対応する電流プラトーを示す。プラトーの高さの半分における電位(RDE半波電位、E_{1/2})が、触媒上の酸素還元反応についての分析インジケータとして使用される。よりポジティブな電位は、酸素還元のためのより大きな機能(facility)を示す。

10

【0039】

表1は、実施例1~10の異なる触媒(EX1~EX10)、及び白金亜硫酸(H₃Pt(SO₃)₂OH)から調製されたVulcan XC-72上の前記30%及び60% Ptからなるコントロールサンプル(各々C30及びC60と示される)についてのRDE半波電位データを報告する；同表は、異なるサンプルのXRD結晶サイズも報告する。本発明に従って調製された全ての30% Ptサンプルについて、半波電位は対応するコントロールサンプルC30よりも高い；EX5を除くこれらのサンプル全てについて、XRDサイズも、コントロールサンプルについてより小さい。EX5サンプルのより大きなサイズは、350 における熱後処理に起因するようである。これらのデータは、本発明に従ったサンプルが支持体上により均一な分布を有することを示す。優れた活性も、塩素及び硫黄含有リガンドなどの毒作用(poisoning)リガンドが無いことに付随する。

20

30

【0040】

60% Pt / C サンプルについて、同様の結果が見られる。

【0041】

実施例9及び10は、新規な発明が異なる炭素基板に適用され得、優れた性能を結果生じることを最終的に示す。

【0042】

【表 1】

表1

サンプル No.	触媒	RDE 半波電位	晶子サイズ
		($E_{1/2}$, mV)	(nm)
EX1	30% Pt/Vulcan XC-72	135	2.7
EX2	30% Pt/Vulcan XC-72	128	3.3
EX3	30% Pt/Vulcan XC-72	133	2.8
EX4	30% Pt/Vulcan XC-72	132	2.6
EX5	30% Pt/Vulcan XC-72	135	3.7
EX8	30% Pt/Black Pearl 2000	120	3.0
C30	30% Pt/Vulcan XC-72	116	3.5
EX6	60% Pt/Vulcan XC-72	160	4.1
C60	60% Pt/Vulcan XC-72	132	7.0
EX7	Pt black	174	5.3
EX9	40% Pt/SAB	135	4.1
EX10	40% Pt/Ketjen Black	124	2.2

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 ツォウ ユ - ミン

アメリカ合衆国 08540 ニュージャージー州 プリンストン マーサー ロード 533

(72)発明者 デ カストロ エモリー エス .

アメリカ合衆国 01908 - 1028 マサチューセッツ州 ナハント リトル ナハント ロード 60

(72)発明者 マルテルリ ジャン ニコラ

イタリア国 アイー 20090 ヴィモドロネ ヴィア カドルナ 59

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開2001 - 325964 (JP, A)

特開2002 - 146235 (JP, A)

特開2001 - 149779 (JP, A)

特開平11 - 047595 (JP, A)

特開2003 - 129102 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B01J 21/00 - 38/74

H01M 4/88

H01M 4/92

H01M 4/96