

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-234871
(P2004-234871A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86	HO 1 M 4/86	5HO18
HO 1 M 4/90	HO 1 M 4/90	5HO26
HO 1 M 8/02	HO 1 M 4/90	
HO 1 M 8/10	HO 1 M 8/02	
	HO 1 M 8/02	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-18491 (P2003-18491)
(22) 出願日 平成15年1月28日 (2003.1.28)

(71) 出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(74) 代理人 100076059
弁理士 逢坂 宏
(72) 発明者 山浦 潔
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
ニー株式会社内
Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB01 BB03 BB05
BB06 BB12 EE02 EE03 EE05
EE17 EE18
5H026 AA06 BB01 BB02 BB03 CC03
CX05 EE02 EE05 EE18 EE19

(54) 【発明の名称】 電気化学デバイスの製造方法

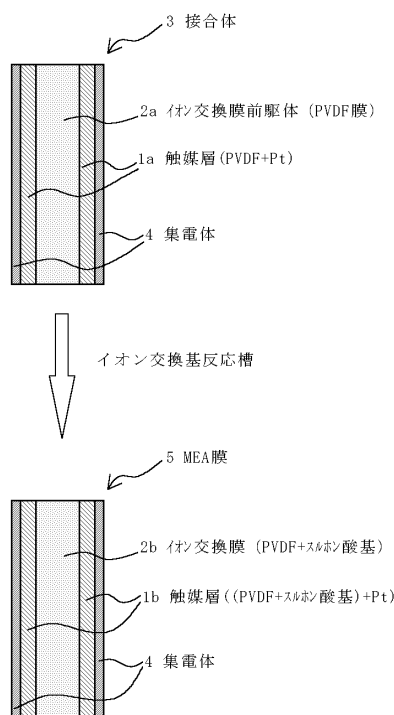
(57) 【要約】

【課題】出力効率の向上を図ることができ、また熱的耐久性、化学的耐久性及び強度的耐久性等の耐久性に優れた電気化学デバイスを得ることができる、電気化学デバイスの製造方法を提供すること。

【解決手段】第1極と、第2極と、これらの電極間に挟持されたイオン交換膜2とから構成される電気化学デバイスの製造方法であって、

白金等の触媒物質とポリフッ化ビニリデンとを含む触媒層1aを形成した後、この触媒層1aの前記ポリフッ化ビニリデンにスルホン酸基等のイオン交換基を結合し、得られたイオン交換基含有の触媒層1bを前記第1極及び前記第2極の少なくとも一方に用いる、電気化学デバイスの製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第 1 極と、第 2 極と、これらの電極間に挟持されたイオン交換膜とから構成される電気化学デバイスの製造方法であって、

触媒物質とポリフッ化ビニリデンとを含む触媒層を形成した後、この触媒層の前記ポリフッ化ビニリデンにイオン交換基を結合し、得られたイオン交換基含有の触媒層を前記第 1 極及び前記第 2 極の少なくとも一方に用いる、

電気化学デバイスの製造方法。

【請求項 2】

前記触媒層と、ポリフッ化ビニリデンからなるイオン交換膜前駆体とを接合した後、この接合体を前記イオン交換基含有の化合物と接触させ、前記接合体中の前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基を置換導入する、請求項 1 に記載した電気化学デバイスの製造方法。

10

【請求項 3】

前記接合体を前記イオン交換基含有の化合物の溶液に浸漬し、加圧及び加熱することによって、前記触媒層及び前記イオン交換膜前駆体を形成する前記ポリフッ化ビニリデンにイオン交換基をそれぞれ置換導入する、請求項 2 に記載した電気化学デバイスの製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 極と、前記触媒層と、前記イオン交換膜前駆体と、前記触媒層と、前記第 2 極とを積層した後、前記溶液に浸漬する、請求項 3 に記載した電気化学デバイスの製造方法。

20

【請求項 5】

前記イオン交換基がスルホン酸基、カルボキシル基、燐酸基、直鎖スルホン基、ペルフルオロカーボン直鎖スルホン基のうち少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載した電気化学デバイスの製造方法。

【請求項 6】

前記触媒物質が白金、ルテニウム、パラジウム、ケイ素、炭素、アルミニウム、マグネシウム、コバルト、鉄、ニッケル、モリブデン、タングステンのうち少なくとも 1 種を含む、請求項 1 に記載した電気化学デバイスの製造方法。

【請求項 7】

前記イオン交換膜が、パーフルオロスルホン酸、非フルオロカーボンスルホン酸、部分フッ化カーボンスルホン酸、パーフルオロカルボン酸、非フルオロカーボンカルボン酸、部分フッ化カーボンカルボン酸、パーフルオロリン酸、非フルオロカーボンリン酸、部分フッ化カーボンリン酸のうち少なくとも 1 種のイオン交換性材料からなる、請求項 1 に記載した電気化学デバイスの製造方法。

30

【請求項 8】

電解質として作用するように前記イオン交換膜を製造する、請求項 1 に記載した電気化学デバイスの製造方法。

【請求項 9】

前記電気化学デバイスとして燃料電池を製造する、請求項 1 に記載した電気化学デバイスの製造方法。

40

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、電気化学デバイスの製造方法に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

アノード電極と、カソード電極と、高分子固体電解質によって形成されたイオン交換膜とからなるMEA (Membrane & Electrode Assembly) を有し、アルコール水溶液等を燃料とする電気化学装置では現在、ナフィオン (登録商標) (パーフルオロスルホン酸樹脂 (Dopont 社製の Nafion (R) など)) のような

50

高いイオン伝導性を持つモノマーが、イオン交換膜及び電極内バインダーとして用いられている（例えば、特許文献1及び特許文献2参照。）。

【0003】

一方、燃料としては、メタノールが主に使用されている。また、他に水素ガス、エタノール、ジメチルエーテル（DME）、ジエチルエーテル（DEE）等の有機物の研究例もある（例えば、特許文献3参照。）。

【0004】

これらの中でも、燃料としてメタノール水溶液を用い、アノード電極で直接反応させるダイレクトメタノール燃料電池（DMFC）は、高エネルギー密度が実現されるため、小型携帯燃料電池等で次世代電源としての期待が高まっている。

10

【0005】

【特許文献1】

特開昭61-67787号公報、第11欄16行目～第15欄7行目

【特許文献2】

特開昭61-67788号公報、第12欄9行目～第16欄2行目

【特許文献3】

特公平3-208260号公報、第3頁右下欄1行目～16行目、第1図

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述したようなダイレクトメタノール燃料電池等の電気化学装置では、更なる出力効率及びその耐久性の向上が望まれている。特に、耐久性においては、熱的耐久性、化学的耐久性、強度的耐久性の全てにおいて、上記のダイレクトメタノール燃料電池は、水素系燃料電池と比べて不利な環境にある。

20

【0007】

即ち、上記したナフィオン（登録商標）等の従来のスルホン化フッ素系高分子は、アルコール燃料に溶解する問題があり、このために、触媒粒子の結着力が弱くなり、結果として触媒粒子の遊離、出力劣化を及ぼすからである。また、この溶解現象は触媒層の剥離に加え、MEA膜強度の低下やMEA膜の破断等も引き起こす。

【0008】

従って、電極内結着剤及びイオン交換膜（高分子固体電解質膜）の材料としては、アルコール燃料に溶解し難い材質であると共に、プロトン伝導性は高くなければならない。

30

【0009】

本発明は、上述したような問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、出力効率の向上を図ることができ、また熱的耐久性、化学的耐久性及び強度的耐久性等の耐久性に優れた電気化学デバイスを得ることができる、電気化学デバイスの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、第1極と、第2極と、これらの電極間に挟持されたイオン交換膜とから構成される電気化学デバイスの製造方法であって、

40

触媒物質とポリフッ化ビニリデンとを含む触媒層を形成した後、この触媒層の前記ポリフッ化ビニリデンにイオン交換基を結合し、得られたイオン交換基含有の触媒層を前記第1極及び前記第2極の少なくとも一方に用いる、電気化学デバイスの製造方法に係るものである。

【0011】

本発明によれば、前記触媒物質と、メタノールや水への溶解性を有さないポリフッ化ビニリデンとを含む前記触媒層を形成した後、この触媒層の前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基を結合し、得られたイオン交換基含有の触媒層を前記第1極及び前記第2極の少なくとも一方に用いるので、前記触媒物質への前記ポリフッ化ビニリデンの結着力は強く、経時出力劣化特性に優れた電気化学デバイスを製造することができ、更に前記触媒

50

層の形成後に前記イオン交換基を結合させているために、目的とする触媒層自体を形成し易くなる。これに反し、従来のナフイオン（登録商標）等のスルホン化フッ素系高分子はアルコール燃料に溶解する問題を有し、このスルホン化フッ素系高分子を用いた電気化学デバイスは触媒物質の遊離や出力劣化を生じる。

【0012】

また、前記ポリフッ化ビニリデンはメタノール水溶液にも不溶であるので、例えばダイレクトメタノール燃料電池等の電気化学装置として構成しても、上記した従来例のように、使用中に前記触媒層が剥離することなく、また前記第1極と、前記第2極と、前記イオン交換膜とから構成されるMEA (Membrane & Electrode Assembly) 膜の破断を防止することができる。

10

【0013】

従って、出力効率の向上を図ることができ、また熱的耐久性、化学的耐久性及び強度的耐久性等の耐久性に優れた電気化学デバイスを作製することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の電気化学デバイスの製造方法は、前記触媒物質と前記ポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを含む前記触媒層を形成した後、この触媒層の前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基を結合することが特徴的であり、前記イオン交換基含有の触媒層を前記第1極及び前記第2極の少なくとも一方に用いればよいが、特に、前記触媒層と、ポリフッ化ビニリデンからなるイオン交換膜前駆体とを接合した後、この接合体を前記イオン交換基含有の化合物と接触させ、前記接合体中の前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基を置換導入することが望ましい。

20

【0015】

具体的には、図1に本発明に基づく電気化学デバイスの製造方法の一例の概略断面図を示すように、まず、白金等の前記触媒物質と前記ポリフッ化ビニリデンとを含む触媒層1aと、ポリフッ化ビニリデンからなるイオン交換膜前駆体2aとを接合し、MEA膜となる接合体3を形成する。即ち、接合体3は、前記第1極としての集電体4と、触媒層1aと、イオン交換膜前駆体2aと、触媒層1aと、前記第2極としての集電体4とが積層してなる。

【0016】

次に、この接合体3を前記イオン交換基含有の化合物の溶液に浸漬し、加圧及び加熱することによって、前記化合物を触媒層1a及びイオン交換膜前駆体2a中に含浸させ、これらを形成する前記ポリフッ化ビニリデン中のフッ素原子に対して前記イオン交換基をそれぞれ置換導入する。この場合の処理条件としては、接合体3の層厚及び組成等によって異なるが、溶液濃度5~10mol/l、浸漬時の圧力202650~303975Pa、温度120~140、浸漬時間60~600minとするのがよい。

30

【0017】

これによって、図示するように、前記イオン交換基含有の前記ポリフッ化ビニリデン及び前記触媒物質からなる触媒層1bと、前記イオン交換基を有する前記ポリフッ化ビニリデンからなるイオン交換膜2bと、集電体4とからなるMEA膜5を容易に作製することができる。

40

【0018】

なお、前記ポリフッ化ビニリデンの分子量は重量平均分子量で $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ であるのが望ましい。

【0019】

また、前記イオン交換基としては、スルホン酸基 (-SO₃H)、カルボキシル基 (-COOH)、リン酸基 (-PO₃H)、直鎖スルホン基 (- (CH₂)_nSO₃H (nは整数))、ペルフルオロカーボン直鎖スルホン基 (- (CF₂)_nSO₃H (nは整数))等を挙げることができる。また、そのイオン交換容量 (IEC) は0.9~2.0meq/gとするのがよく、0.9~1.2meq/gが更に望ましいが、こうした濃度は上記溶

50

液の濃度のコントロールによって定量的にかつ容易に制御することができる。

【0020】

また、前記触媒物質としては、白金、ルテニウム、パラジウム、ケイ素、炭素、アルミニウム、マグネシウム、コバルト、鉄、ニッケル、モリブデン、タングステン等の従来公知のものがいずれも使用可能であり、その添加量は0.15～1.0g/触媒量g、面積担持密度は0.1～2.0mg/cm²（但し、Pt等の重量とする。）、触媒粒径は1～20nmとするのがよい。さらに、前記第1極及び前記第2極としての集電体4は、カーボン等の従来公知のものがいずれも使用可能である。

【0021】

本発明に基づく電気化学デバイスの製造方法によれば、メタノールや水に溶けない前記ポリフッ化ビニリデン及び前記触媒物質を含む触媒層1aと、ポリフッ化ビニリデンからなるイオン交換膜前駆体2aとを接合した後、この接合体3を前記イオン交換基含有の化合物の溶液に浸漬し、加圧及び加熱することによって、触媒層1a及びイオン交換膜前駆体2aを形成する前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基をそれぞれ置換導入するので、前記触媒物質の結着力が強く、経時出力劣化率が低い電気化学デバイスを製造することができる。

10

【0022】

また、上述したように前記ポリフッ化ビニリデンはメタノール水溶液にも不溶であるので、例えば得られたMEA膜5をダイレクトメタノール燃料電池等の電気化学デバイスとして構成しても、使用中に触媒層1bが剥離することはなく、またMEA膜5の破断を防止

20

【0023】

従って、出力効率のより一層の向上を図ることができ、また熱的耐久性、化学的耐久性及び強度的耐久性等の耐久性に一層優れた電気化学デバイスを作製することができる。

【0024】

本発明に基づく電気化学デバイスの製造方法は、前記電気化学デバイスとして燃料電池を製造することが好ましい。

【0025】

図2は、本発明に基づく製造方法によって得られた前記電気化学デバイスとしての燃料電池の概略断面図である。

30

【0026】

この燃料電池は、互いに対向する、端子6付きの負極（燃料極又は水素極）7、及び端子8付きの正極（酸素極）9を有し、これらの両極間に電解質として使用することができるイオン交換膜2が挟着されている。また、負極7及び正極9はそれぞれ、触媒層1を有している。

【0027】

負極7、正極9及びイオン交換膜2からなる多層膜（MEA）は、本発明に基づく電気化学デバイスの製造方法によって作製することができる。

【0028】

即ち、まず、白金等の前記触媒物質と前記ポリフッ化ビニリデンとを含む触媒層を、負極7及び正極9としての集電体（例えばカーボンシート）上にそれぞれ形成する。そして、触媒層付きの負極7及び正極9の間に、触媒層と接するようにして、ポリフッ化ビニリデンからなる前記イオン交換膜前駆体を挟持させて、接合する。

40

【0029】

次に、得られた接合体を前記イオン交換基含有の化合物の溶液に浸漬し、加圧及び加熱することによって、前記触媒層及び前記イオン交換膜前駆体を形成する前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基をそれぞれ置換導入することができる。これにより、イオン交換膜2と電極7、9とからなる前記多層膜（MEA膜）を作製することができる。

【0030】

この燃料電池のメカニズムは、使用時には、負極7側ではメタノール水溶液流路10中に

50

メタノール水溶液が通される。燃料（メタノール）が流路 10 を通過する間に水素イオンを発生し、この水素イオンは負極 7 で発生した水素イオン及びイオン交換膜 2 で発生した水素イオンと共に正極 9 側へ移動し、そこで O_2 流路 11 を通る酸素（空気）と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

【0031】

ここで、触媒層 1 付きの負極 7、イオン交換膜 2 及び触媒層 1 付きの正極 9 からなる MEA 膜が複数個積層されて一体構造に形成されていてもよく、この場合は、より高い起電力を容易に得られるという効果がある。また、燃料としてメタノール水溶液を用いる例を説明したが、流路 10 中に水素ガス等を通してよい。

【0032】

かかる燃料電池は、メタノールや水に溶けない前記ポリフッ化ビニリデン及び前記触媒物質を含む前記触媒層と、ポリフッ化ビニリデンからなる前記イオン交換膜前駆体とを接合した後、この接合体を前記イオン交換基含有の化合物の溶液に浸漬し、加圧及び加熱することによって、前記触媒層及び前記イオン交換膜前駆体を形成する前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基をそれぞれ置換導入するので、前記触媒物質の結着力が強く、かつ経時出力劣化率が低い。

【0033】

また、上述したように前記ポリフッ化ビニリデンはメタノール水溶液にも不溶であるので、ダイレクトメタノール燃料電池に適用しても、使用中に触媒層 1 が剥離することはなく、また MEA 膜の破断を防止することができる。

【0034】

従って、出力効率のより一層の向上を図ることができ、また耐久性により一層優れている。

【0035】

上記に前記電気化学デバイスとして燃料電池を製造する例を説明したが、この他にも、前記電気化学デバイスとして、燃料電池とは逆の反応メカニズムによる水素製造装置を製造してもよい。また、リチウムイオン伝導性固体電解質を使用したリチウム電池、プロトン伝導性固体電解質を使用した水電解装置、或いはプロトンポンプ等に利用し得る。

【0036】

また、図 1 に示すように、接合体 3 を形成した後、この接合体 3 を前記イオン交換基含有の化合物の溶液に浸漬し、接合体 3 中のポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基を置換導入して、前記イオン交換基含有の触媒層 1 b と、イオン交換膜 2 b と、集電体 4 とからなる MEA 膜 5 を作製する例を説明したが、本発明に基づく電気化学デバイスの製造方法は、イオン交換基含有の触媒層 1 b を前記第 1 極及び前記第 2 極の少なくとも一方に用いればよい。

【0037】

さらに、前記電極間に挟持されたイオン交換膜 2 b は、ナフィオン（登録商標）（パーフルオロスルホン酸）、非フルオロカーボンスルホン酸、部分フッ化カーボンスルホン酸、パーフルオロカルボン酸、非フルオロカーボンカルボン酸、部分フッ化カーボンカルボン酸、パーフルオロリン酸、非フルオロカーボンリン酸、部分フッ化カーボンリン酸等であってもよい。この場合、他方の触媒層にはナフィオン（登録商標）等の他の高分子化合物を用いてよい。或いは、触媒層 1 b を上記した浸漬処理後に、別途作製したイオン交換膜と接合してもよい。

【0038】

【実施例】

以下、本発明に基づく電気化学デバイスの製造方法の実施例について説明する。

【0039】

実施例 1

分子量 150000 のポリフッ化ビニリデン（PVDF；アルドリッチ社製）を NMP（1-メチル-2-ピロリドン）に溶解した溶液を作製した。

10

20

30

40

50

【0040】

この溶液にP V D F : P t - R u / C = 0 . 6 : 1 . 0となるように燃料電池用触媒(田中貴金属社製)を加え、24時間攪拌することによってアノード触媒分散液を作製した。なお、燃料電池用触媒はP t : R u : C = 23 : 22 : 55(重量比)であった。また、上記と同様にしてP t : C = 0 . 46 : 0 . 54(重量比)の触媒(田中貴金属社製)を用いてカソード触媒分散液を作製した。

【0041】

一方、P V D F溶液のみを膜厚20 μ mのポリイミド膜にキャストし、N M Pを約40で常湿下乾燥させ、約50 μ mの膜厚のP V D F膜を得た。

【0042】

次に、上記に得られたアノード触媒分散液及びカソード触媒分散液をそれぞれカーボンシート(エレクトロケミカル社製)に塗布し、乾燥させることによって、カソード電極(触媒担持密度:1.0mg-Pt/cm²)、アノード電極(触媒担持密度:1.0mg-Pt/cm²)を作製した。

【0043】

次に、上記に得られた両極を先述のP V D F膜の両面に重ね、約30kgf/cm²で100にしながら、5分~10分間ホットプレスし、処理前M E Aを作製した。

【0044】

そして、上記に得られた処理前M E Aをメタンスルホン酸水溶液(1M)に浸し、オートクレーブ中で202650Pa(2気圧)で130に加熱することで、処理前M E A中のP V D Fをメタンスルホン化したM E A(以下、処理後M E Aと称することがある。)を得た。処理後M E Aは純水で洗浄後、余分なメタンスルホン酸を除去し、下記の燃料電池測定に供した。

【0045】

燃料電池測定条件

酸素極ガス:湿度100%、40、大気、100ml/分

燃料極燃料:1M MeOH水溶液、40、還流無し

発電条件:0.3V連続発電、t=0時の電流密度、5分おきの電流密度を測定(気温22、相対湿度51%RH)。

【0046】

ここで、処理前M E A及び処理後M E AについてのI Rスペクトルを図3に併せて示すように、処理後M E Aは、処理前M E A中のP V D Fにスルホン酸基(-SO₃H)が置換導入されていることが分かった。

【0047】

比較例1

電解質膜(イオン交換膜)として実施例1と同じ膜厚のナフィオン112(登録商標)を用い、また実施例1のP V D Fをナフィオン(登録商標)(フルウチ化学、EW1100、SE20192)に置き換えたアノード電極及びカソード電極を作製した以外は、実施例1と同様にしてM E Aを形成し、燃料電池測定を行った。

【0048】

図4に実施例1と比較例1の出力曲線(経時変化)を示す。

【0049】

図4より明らかのように、本発明に基づく電気化学デバイス(燃料電池)の製造方法によれば、メタノールや水に溶けない前記ポリフッ化ビニリデン及び前記触媒物質を含む前記触媒層と、ポリフッ化ビニリデンからなる前記イオン交換膜前駆体とを接合した後、この接合体を前記イオン交換基含有の化合物の溶液(例えばメタンスルホン酸水溶液)に浸漬し、加圧及び加熱することによって、前記触媒層及び前記イオン交換膜前駆体を形成する前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基(例えばスルホン酸基)をそれぞれ置換導入するので、前記触媒物質の結着力が強く、経時出力劣化率が低い電気化学デバイスを製造することができた。

10

20

30

40

50

【0050】

また、上述したように前記ポリフッ化ビニリデンはメタノール水溶液に不溶であるので、ダイレクトメタノール燃料電池に適用しても、使用中に前記触媒層が剥離することはなく、またMEA膜の破断を防止することができた。

【0051】

従って、出力効率のより一層の向上を図ることができ、また耐久性により一層優れた燃料電池を作製することができた。

【0052】

【発明の作用効果】

本発明によれば、前記触媒物質と、メタノールや水への溶解性を有さないポリフッ化ビニリデンとを含む前記触媒層を形成した後、この触媒層の前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基を結合し、得られたイオン交換基含有の触媒層を前記第1極及び前記第2極の少なくとも一方に用いるので、前記触媒物質への前記ポリフッ化ビニリデンの結着力は強く、経時出力劣化特性に優れた電気化学デバイスを製造することができ、更に前記触媒層の形成後に前記イオン交換基を結合させているために、目的とする触媒層自体を形成し易くなる。 10

【0053】

また、前記ポリフッ化ビニリデンはメタノール水溶液にも不溶であるので、例えばダイレクトメタノール燃料電池等の電気化学装置として構成しても、使用中に前記触媒層が剥離することはなく、また前記第1極と、前記第2極と、前記イオン交換膜とから構成されるMEA (Membrane & Electrode Assembly) 膜の破断を防止することができる。 20

【0054】

従って、出力効率の向上を図ることができ、また熱的耐久性、化学的耐久性及び強度的耐久性等の耐久性に優れた電気化学デバイスを作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態による電気化学デバイスの製造方法の一例の概略断面図である。

【図2】同、電気化学デバイスの概略断面図である。

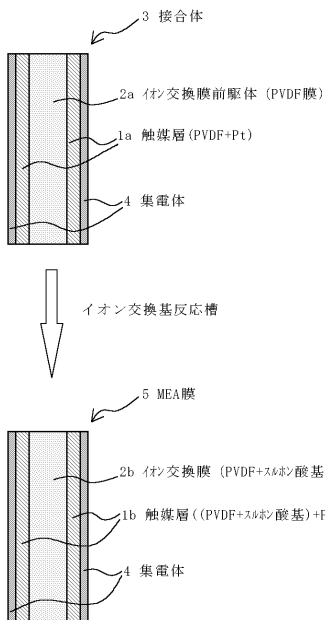
【図3】本発明の実施例における処理前MEAと処理後MEAのIRスペクトルを比較して示すグラフである。 30

【図4】同、経過時間と電流密度の関係を比較して示すグラフである。

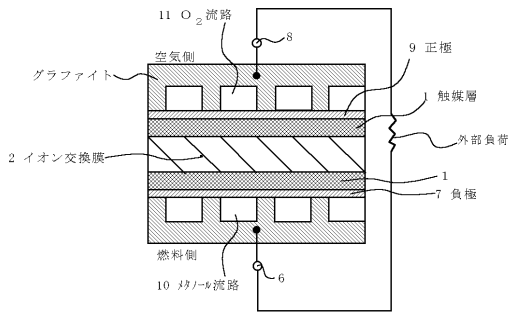
【符号の説明】

1 ... 触媒層、2 ... イオン交換膜、3 ... 接合体、4 ... 集電体、5 ... MEA膜、
6、8 ... 端子、7 ... 負極、9 ... 正極、10 ... メタノール水溶液流路、
11 ... O₂ 流路

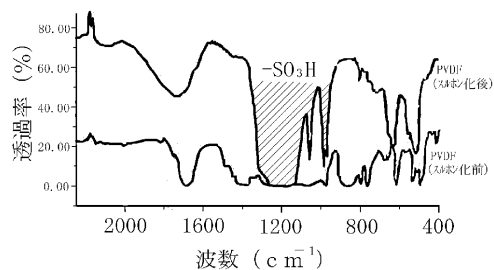
【 図 1 】



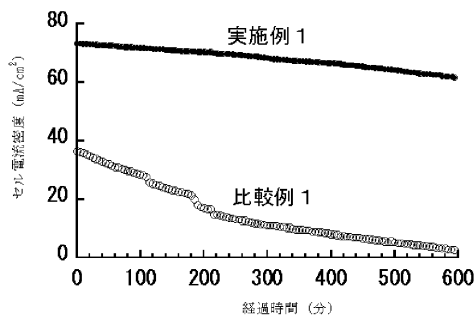
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 8/10