

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4076331号
(P4076331)

(45) 発行日 平成20年4月16日(2008.4.16)

(24) 登録日 平成20年2月8日(2008.2.8)

(51) Int. Cl.		F I		
HO 1M 4/80	(2006.01)	HO 1M 4/80		C
HO 1M 4/66	(2006.01)	HO 1M 4/66		A
HO 1M 10/39	(2006.01)	HO 1M 10/39		B

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-287750 (P2001-287750)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成13年9月20日 (2001.9.20)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2003-100304 (P2003-100304A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成15年4月4日 (2003.4.4)	(73) 特許権者	000003687
審査請求日	平成15年4月8日 (2003.4.8)		東京電力株式会社
			東京都千代田区内幸町1丁目1番3号
		(74) 代理人	100088616
			弁理士 渡邊 一平
		(72) 発明者	清水 征樹
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	日高 道孝
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極集電体及びこれを用いたナトリウム-硫黄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素繊維又はグラファイト繊維からなるフェルト状の基材の一方の表面から、繊維径が5～15μmのガラス繊維をニードルパンチにより打ち込んで形成した高抵抗層を有する正極集電体であって、

該基材に打ち込まれた該ガラス繊維の密度が、該基材の前記一方の表面から、該基材の他方の表面へと徐々に減少しているとともに、

打ち込まれた該ガラス繊維の最深部が、基材厚みの85～100%の深さであり、

該基材の前記一方の表面から1/4の深さまでの間における打ち込まれた該ガラス繊維の密度が5～25mg/cm³の範囲内であり、

該基材の1/4の深さから1/2の深さまでの間における打ち込まれた該ガラス繊維の密度が3～20mg/cm³の範囲内であることを特徴とする正極集電体。

【請求項2】

中空円筒状の正極容器の内部に有底円筒状の固体電解質管が配置され、固体電解質内部に負極活物質のナトリウム、外部に正極活物質の硫黄が隔離収納された構造を有するナトリウム-硫黄電池であって、

請求項1に記載の正極集電体を、高抵抗層を有する面が固体電解質管の外周面に当接するように配置したことを特徴とするナトリウム-硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ナトリウム - 硫黄電池等に好適に用いられる正極集電体、及び、当該正極集電体を用いたナトリウム - 硫黄電池に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

ナトリウム - 硫黄電池（以下、「NAS電池」という。）は、300～350 の高温で作動させる密閉型高温二次電池であって、負極活物質であるナトリウムと正極活物質である硫黄とを、ナトリウムイオンを選択的に透過させる機能を有する固体電解質（例えば - アルミナ、 - アルミナ等）により隔離収納した構造を有するものである。

【0003】

例えば図1に示すNAS電池1は、中空円筒状の正極容器9の内部に有底円筒状の固体電解質管13を配置し、固体電解質管13内部に負極活物質のナトリウム2を、外部には正極活物質の硫黄4を隔離収納したものである。

固体電解質管13は、 - アルミナ等からなる絶縁体リング3、円筒状金具5を介して正極容器9に接合され、正極側と負極側とが電氣的に絶縁されるように構成されている。

【0004】

NAS電池1は、放電時には負極活物質のナトリウム2が外部回路に電子を放出してナトリウムイオンとなり、固体電解質管13内を透過して正極側に移動し、正極活物質の硫黄4及び外部回路から供給される電子と反応して多硫化ソーダを生成することによって、2V程度の電圧を発生させる。

【0005】

一方、充電時には外部回路から電圧を印加することによって、多硫化ソーダが外部回路に電子を放出して硫黄とナトリウムイオンを生成し、固体電解質管13内を透過して負極側に移動したナトリウムイオンを、外部回路から供給する電子と反応させて電氣的に中性化することにより、電気エネルギーを化学エネルギーに変換する。

【0006】

NAS電池の正極活物質である硫黄4は絶縁物であるため、正極と負極との間の導通を確保し、電池の内部抵抗を低減することを目的として、正極集電体11を配設することが一般的である。正極集電体11は、導電性を有する炭素繊維又はグラファイト繊維からなるフェルト材で構成された部材であり、正極活物質の硫黄4を含浸させ、正極容器9内周面と固体電解質管13外周面の双方に当接するように配置することにより、正極と負極との間の導通が確保され、電池の内部抵抗も低減される。

【0007】

更に、NAS電池1は、正極集電体11の固体電解質管13と当接する表面側に、 - アルミナ、ガラス等の絶縁性物質からなる高抵抗層を有している。高抵抗層は、固体電解質管13と正極集電体11との接触面近傍の導電性を低下させるため、充電時に固体電解質管13と正極集電体11との接触面近傍のみで電子の授受反応が行われることを回避できる。

従って、当該部分に絶縁物である硫黄が析出し、充電反応の進行とともに電池の内部抵抗が上昇することに起因する充電回復性の低下（多硫化ソーダが残存しているにも拘わらず充電反応が進行せず、充電が完結しない現象）を防止することが可能である。

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、高抵抗層を有する正極集電体を配設した場合でもなお、充電回復性が低下したり、或いは逆に電池の内部抵抗が上昇し、放電時におけるナトリウムイオンの正極側への移動が妨げられる場合が生じていた。特に、近年、NAS電池の大型化に伴って正極集電体の厚みが15mm程度にまで増加し、充電時の多硫化ソーダの移動距離も長くなっているため、充電回復性と電池の内部抵抗を高い次元で均衡させることが要求されている。

【0009】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、充電回復性に優れ、かつ、内部抵抗が低いNAS電池とすることが可能な正極集電体、及び、当該正極集電体を備えたNAS電池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、本発明によれば、炭素繊維又はグラファイト繊維からなるフェルト状の基材の一方の表面から、繊維径が5～15 μ mのガラス繊維をニードルパンチにより打ち込んで形成した高抵抗層を有する正極集電体であって、該基材に打ち込まれた該ガラス繊維の密度が、該基材の前記一方の表面から、該基材の他方の表面へと徐々に減少しているとともに、打ち込まれた該ガラス繊維の最深部が、基材厚みの85～100%の深さであることを特徴とする正極集電体が提供される。

10

【0011】

本発明の正極集電体は、基材の前記一方の表面から1/4の深さまでの間における打ち込まれたガラス繊維の密度が5～25mg/cm³の範囲内であり、基材の1/4の深さから1/2の深さまでの間における打ち込まれたガラス繊維の密度が3～20mg/cm³の範囲内である。

【0012】

また、本発明によれば、中空円筒状の正極容器の内部に有底円筒状の固体電解質管が配置され、固体電解質内部に負極活物質のナトリウム、外部に正極活物質の硫黄が隔離収納された構造を有するナトリウム-硫黄電池であって、上記の正極集電体を、高抵抗層を有する面が固体電解質管の外周面に当接するように配置したことを特徴とするナトリウム-硫黄電池が提供される。

20

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0014】

本発明の第1の側面は、炭素繊維又はグラファイト繊維からなるフェルト状の基材の一方の表面から、繊維径が5～15 μ mのガラス繊維をニードルパンチにより打ち込んで形成した高抵抗層を有する正極集電体であり、基材に打ち込まれたガラス繊維の密度が、基材の一方の表面から、基材の他方の表面へと徐々に減少しているとともに、打ち込まれたガラス繊維の最深部が、基材厚みの85～100%の深さであることを特徴とするものである。以下、本発明の詳細について説明する。

30

【0015】

本発明の第1の側面は、炭素繊維又はグラファイト繊維からなるフェルト状の基材の一方の表面側に、ガラス繊維をニードルパンチにより打ち込んで形成した高抵抗層を有する正極集電体（以下、単に「集電体」という。）を基礎とする。

【0016】

当該集電体は、絶縁性に優れることに加えて、多硫化ソーダとの親和性が高いガラス繊維を高抵抗層の材料とし、当該ガラス繊維を、高い導電性を有し、正極活物質の硫黄に対する耐食性に優れる炭素繊維又はグラファイト繊維をフェルト状とした基材の一方の表面側からニードルパンチにより打ち込んで高抵抗層を形成したものである。

40

【0017】

ニードルパンチは、不織布のフェルト加工等に用いられるニードルパンチ機を使用して行うことができる。ニードルパンチ機は、先端部や長手方向の中途にフックを有する金属針が多数突設された針ボードを、加工対象物に対して鉛直方向に打ち込み、引き抜くことを繰り返す操作が可能な装置である。

また、ニードルパンチ機には、針ボードの打ち込みに同期して加工対象物を水平方向に移動可能なベルトコンベア等の移動手段が併設されている。

50

【 0 0 1 8 】

このようなニードルパンチ機によれば、ガラス繊維からなる布状体（例えば不織布等）や綿状体を基材表面に積み重ね、ガラス繊維側から針ボードを打ち込むと、金属針のフック部分に係合されたガラス繊維が金属針とともに基材の厚み方向に打ち込まれる。更に、ベルトコンベア等で基材を水平方向へ移動させながら、針ボードを打ち込むことにより、基材全体に均一な間隔でガラス繊維を打ち込むことが可能となる。

【 0 0 1 9 】

上述のニードルパンチにおいて針ボードを継続的に打ち込むと、基材表面のガラス繊維が基材内に打ち込まれて徐々に減少し、基材内部と基材表面の双方にガラス繊維からなる高抵抗層が形成される。

10

更に打ち込みを継続すると最終的には基材を構成する炭素繊維等の一部が表面に露出するようになる。

【 0 0 2 0 】

このように高抵抗層を形成した集電体は、基材の一方の表面が高抵抗層で被覆され、当該部分の電気抵抗が高いため、充電時に固体電解質管と集電体との接触面近傍のみに絶縁層である硫黄が析出して絶縁層が形成されることを防止できる。従って、充電反応の進行とともに電池の内部抵抗が上昇することがなく、充電回復性が高い点において好ましいものである。

【 0 0 2 1 】

また、ガラス繊維をニードルパンチにより打ち込んで高抵抗層を形成しているため、ガラス繊維が基材の厚み方向に配向している。

20

多硫化ソーダに対する濡れ性に優れるガラス繊維が基材の厚み方向に配向していると、当該ガラス繊維に沿って多硫化ソーダが移動するため、集電体における多硫化ソーダの移動が促進される。従って、電池が大型化し集電体の厚みが増加した場合でも、円滑な充電が可能となり、充電回復性が高められるという効果がある。

【 0 0 2 2 】

本発明の第1の側面である集電体は、上述の集電体を基礎とし、更に、基材に打ち込まれたガラス繊維の密度が、ガラス繊維が打ち込まれた表面（以下、「打ち込み表面」と記す。）から、他方の表面（以下、「反対表面」と記す。）の方向へと徐々に減少しているとともに、ガラス繊維の最深部が、基材厚みの85～100%の深さまで打ち込まれているものである。

30

即ち、打ち込まれたガラス繊維の密度に、前述のような分布を持たせることによって、この集電体を用いて作製したNAS電池では、打ち込み表面の近傍だけでなく、その内部においても電池反応が起こり易くなり、電池回復性能が良好となる。また、電池の内部抵抗の上昇も抑制することができるために、電池効率に優れたNAS電池を提供することが可能となる。

【 0 0 2 3 】

高抵抗層を構成するガラス繊維は、集電体における多硫化ソーダの移動を促進する効果がある。これは、ガラス繊維が基材の厚み方向に対して深く打ち込まれているほどその効果が高いためである。本発明の集電体は、ガラス繊維の最深部が、基材厚みの85～100%の深さまで打ち込まれている。このことにより、多硫化ソーダの移動が更に促進され、充電回復性が向上する。一方、ガラス繊維が基材の他方の表面まで突出するように構成すると、正極容器と集電体との当接面における接触抵抗が高くなる点において好ましくないため、ガラス繊維の最深部は100%以下とする必要がある。

40

【 0 0 2 4 】

なお、より多硫化ソーダの移動を促進するといった観点からは、ガラス繊維の最深部が、基材厚みの87.5～100%の深さまで打ち込まれていることが好ましく、87.5～97.5%の深さまで打ち込まれていることが更に好ましい。

【 0 0 2 5 】

打ち込まれたガラス繊維の最深部の位置は、基材にガラス繊維を打ち込む際に用いる金属

50

針に形成された、最先端部に位置するフックの打ち込み深さによって制御することが可能である。即ち、基材に対する金属針の打ち込み深さが浅いほど、打ち込まれたガラス繊維の最深部の位置はより打ち込み表面に近くなり、打ち込み深さが深いほど、ガラス繊維の最深部の位置は反対表面に近くなる。

【 0 0 2 6 】

更に、本発明の正極集電体は、基材の打ち込み表面から $1/4$ の深さまでの間における打ち込まれたガラス繊維の密度が $5 \sim 25 \text{ mg/cm}^3$ の範囲内であり、基材の $1/4$ の深さから $1/2$ の深さまでの間における打ち込まれたガラス繊維の密度が $3 \sim 20 \text{ mg/cm}^3$ の範囲内である。打ち込まれたガラス繊維の密度の分布が上記数値範囲に規定されている本発明に係る集電体を用いれば、より電池回復性能が良好、かつ、電池の内部抵抗の上昇も抑制された N A S 電池を提供することができる。

10

【 0 0 2 7 】

ここで、基材の打ち込み表面から $1/4$ の深さまでの間における打ち込まれたガラス繊維の密度が 5 mg/cm^3 未満である場合には、打ち込み表面の近傍でしか電池反応が起こらずに充電回復性が低下してしまい、電池特性が十分に発揮できなくなるために好ましくなく、一方、 25 mg/cm^3 超である場合には、電池の内部抵抗が高くなり、ひいては電池効率が低下するために好ましくない。なお、より電池回復性能が良好、かつ、電池の内部抵抗の上昇も抑制された N A S 電池を提供するといった観点からは、基材の打ち込み表面から $1/4$ の深さまでの間における打ち込まれたガラス繊維の密度が $6 \sim 23 \text{ mg/cm}^3$ であることが更に好ましく、 $8 \sim 20 \text{ mg/cm}^3$ であることが特に好ましい。

20

【 0 0 2 8 】

また、基材の $1/4$ の深さから $1/2$ の深さまでの間における打ち込まれたガラス繊維の密度が 3 mg/cm^3 未満である場合には、正極側に残存したナトリウムイオンが負極側へと戻り難くなり、充電回復性が低下するために好ましくなく、一方、 20 mg/cm^3 超である場合には、ニードルパンチ条件が過酷となることに起因して炭素繊維又はグラファイト繊維により構成されるフェルト状の基材が損傷して反発力が弱まり、集電体に要求される導電性を確保できなくなるとともに電池の内部抵抗が高くなるために好ましくない。なお、より電池回復性能が良好、かつ、電池の内部抵抗の上昇も抑制された N A S 電池を提供するといった観点からは、基材の $1/4$ の深さから $1/2$ の深さまでの間における打ち込まれたガラス繊維の密度が $5 \sim 18 \text{ mg/cm}^3$ であることが更に好ましく、 $6 \sim 16 \text{ mg/cm}^3$ であることが特に好ましい。

30

【 0 0 2 9 】

次に、本発明に係る集電体の製造方法について説明する。図 5 は本発明に係る集電体を製造するために用いる金属針の一例を示す側面図であり、図 6 は図 5 の A 部拡大図である。本発明の集電体を製造するためには、ブレード部 25 に複数箇所のフック部分 26 を有し、当該フック部分 26 が、ブレード部 25 の長手方向にらせん状に配置されている金属針 16 をニードルパンチの際に用いればよい。具体的には、ガラス繊維からなる布状体や綿状体を表面に積み重ねた基材を水平方向へ移動させるベルトコンベアーの運転速度、前述の金属針が突設された針ボードの打ち込み速度等を適当に設定することにより、打ち込まれたガラス繊維の密度分布が制御されている本発明の集電体を得ることができる。

40

【 0 0 3 0 】

なお、図 5、6 に示す形状的な特徴を有する金属針 16 等を使用することにより、高抵抗層を形成するガラス繊維にも切断、曲がり等の損傷が生じ難いために、固体電解質管に接する部分が一樣な U 字形になり易く、均一な抵抗値を示す高抵抗層を有する正極集電体を提供することができる。

【 0 0 3 1 】

上述したいずれの正極集電体も、図 1 に示すような中空円筒状の正極容器 9 の内部に有底円筒状の固体電解質管 13 が配置され、固体電解質管 13 内部に負極活物質のナトリウム 2、外部に正極活物質の硫黄 4 が隔離収納された構造を有する N A S 電池 1 において、高抵抗層を有する面が固体電解質管 13 の外周面に当接するように配置することにより、充

50

電回復性に優れ、内部抵抗が低く、更には長期耐久性に優れた本発明の第2の側面であるNAS電池を構成することが可能となる。

【0032】

【実施例】

以下、本発明の具体的な実施結果を説明する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、目付重量とは、シート状材料（フェルト材、布状体、綿状体など）の単位面積当たりの質量（ g/m^2 ）を示すものであり、シート状材料の全質量をその面積で除することにより算出する。

【0033】

1. 集電体

1 基材：基材としては、直径数 $\mu m \sim 10$ 数 μm の炭素繊維からなり、幅50cm、長さ300cm、厚さ15mm、目付重量1800 g/m^2 のフェルト材を使用した。基材の厚さは、厚板直径30mm、負荷加重200gのダイヤル式シックネスゲージを用い、基材の幅方向、長手方向の数点について測定した厚さの平均値を使用した。

【0034】

2 高抵抗層：高抵抗層の材料としては、直径10 μm のガラス繊維からなる不織布を、基材と同一の幅及び長さに切断したものを使用した。目付重量については60～420 g/m^2 の範囲内で適宜選択して使用した。

【0035】

高抵抗層の形成にはニードルパンチ機を使用し、前記の不織布を基材に積み重ね、不織布側から、金属針の先端部が基材の打ち込み表面から87.5%の深さまで到達するようにニードルパンチすることにより行った。針ボードの針密度、金属針の種類、基材送り速度等のニードルパンチ条件を適宜変更することにより、ガラス繊維密度の分布が異なる種々の集電体を作製した（実施例1～4、比較例1～3）。

【0036】

2. ガラス繊維密度の測定方法

上述のように作製した集電体について、ガラス繊維密度を以下に示す方法により評価した。

まず、ニードルパンチで基材にガラス繊維を打ち込んだ集電体を直径50mmの円形に切り出し、厚みを測定した後に水平方向に4分割して試料を作製した。次いで、当該試料をアルミナ製磁器るつぼに入れ重量を測定し、有酸素雰囲気下800℃、3時間の条件で熱処理することにより基材部分を焼失させ、再び重量測定することにより基材の打ち込み表面から1/4深さ、基材の1/4から1/2深さ、基材の1/2から3/4深さ、及び、基材の3/4から他方の表面までの各深さにおけるガラス繊維密度（ mg/cm^3 ）を測定した。

【0037】

実施例1～4、比較例1～3の各集電体について、基材の打ち込み表面からの深さ（%）に対してガラス繊維密度（ mg/cm^3 ）をプロットしたグラフを図2に示す。

【0038】

3. 電池特性の評価方法

実施例1～4、比較例1～3の各集電体を組み込んで図1に示す構造のNAS電池1を構成し、集電体特性と電池特性との相関を調査した。正極容器9は外径92mmのものを、固体電解質管13は全長474mm、外径59mm、肉厚1.7mmのものを、集電体11は厚さ13.2mm、長さ400mmのものを使用した。なお、電池特性（充電回復率、内部抵抗比）については以下の方法により評価した。

【0039】

1 充電回復率：電池の充電時の終了条件を一定電圧とした場合の未充電容量 C_r （Ah）と電池の設計容量 C_f （Ah）とから、下記式（1）により充電回復率を計算した。

【0040】

10

20

30

40

50

【数 1】

$$\text{充電回復率 (\%)} = 100 \times (1 - C_r / C_f) \quad \dots (1)$$

【0041】

2 内部抵抗比：まず、各電池の内部抵抗値を測定した。具体的には、電池の正極及び負極に電流、電圧端子を付けた後、320 の高温槽に入れ、定格電流による充放電を実施した。放電、充電の各状態において充放電途中の電池電圧と通電電流から抵抗値を換算し、放電全域、充電全域にわたる平均抵抗を計算し、平均放電抵抗と平均充電抵抗を求め、これらの平均放電抵抗、平均充電抵抗の相加平均から内部抵抗値を算出した。

次いで、前記内部抵抗値を用いて内部抵抗比を算出した。具体的には、実施例 1 の集電体を用いて作製した電池の初期（充放電サイクル 1 回目）内部抵抗値を 100 として、各電池の内部抵抗比を算出した。

10

【0042】

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 3 の集電体を用いて作製した各電池の初期、及び充放電サイクル 2500 回経過後（劣化後）における充電回復率（%）と内部抵抗比を表 1 に示す。また、充放電サイクル（回）に対して充電回復率（%）をプロットしたグラフ、充放電サイクル（回）に対して内部抵抗比をプロットしたグラフを図 3、4 に示す。

【0043】

【表 1】

		充電回復率 (%)	内部抵抗比
実施例 1	初期	94.9	100
	劣化後	87.3	148
実施例 2	初期	94.6	102
	劣化後	87.0	150
実施例 3	初期	94.9	98
	劣化後	87.0	148
実施例 4	初期	94.8	104
	劣化後	86.9	153
比較例 1	初期	93.0	111
	劣化後	84.6	163
比較例 2	初期	94.4	101
	劣化後	84.5	163
比較例 3	初期	93.9	101
	劣化後	83.9	163

20

30

【0044】

(考察)

表 1、図 3、及び図 4 に示す結果から明らかなように、本発明に係る実施例 1 ~ 4 の集電体を用いて作製した N A S 電池は、比較例 1 ~ 3 の集電体を用いて作製した N A S 電池に比して充電回復率が高く、内部抵抗比、即ち内部抵抗も低いことが判明し、本発明の優れた優位性を確認することができた。

40

【0045】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の正極集電体は、基材に打ち込まれたガラス繊維の密度の分布、及び、打ち込まれたガラス繊維の最深部を所定の深さとしているため、内部抵抗が低く、充電回復性に優れた N A S 電池を構成することが可能となる。

また、本発明の N A S 電池は前記正極集電体を用いて構成されているため、内部抵抗が低く、充電回復性に優れているといった特性を示す。

50

【図面の簡単な説明】

【図1】 ナトリウム - 硫黄電池の一般的態様を示す概略断面図である。

【図2】 基材の打ち込み表面からの深さ(%)に対してガラス繊維の密度(mg/cm³)をプロットしたグラフである。

【図3】 充放電サイクル(回)に対して充電回復率(%)をプロットしたグラフである。

【図4】 充放電サイクル(回)に対して内部抵抗比をプロットしたグラフである。

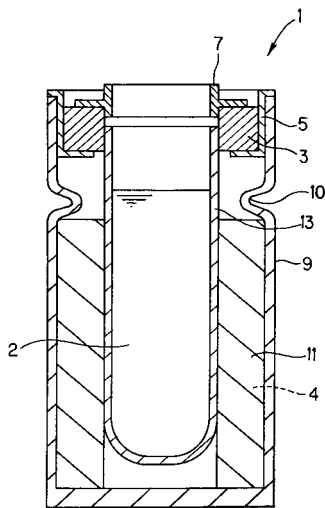
【図5】 本発明に係る正極集電体を製造するために用いる金属針の一例を示す側面図である。

【図6】 図5のA部拡大図である。

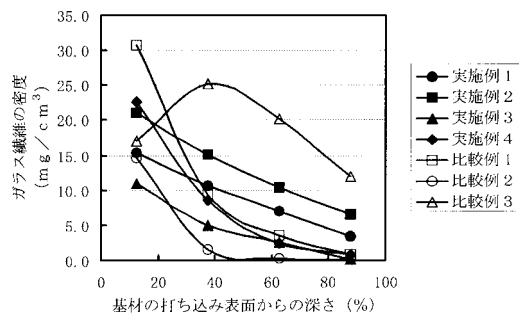
【符号の説明】

1...NAS電池、2...ナトリウム、3...絶縁体リング、4...硫黄、5...円筒状金具、7...陰極金具、9...正極容器、10...くびれ部、11...正極集電体、13...固体電解質管、16...金属針、25...ブレード部、26...フック部分、27...中間ブレード、28...シャンク、29...クランク、30...先端部。

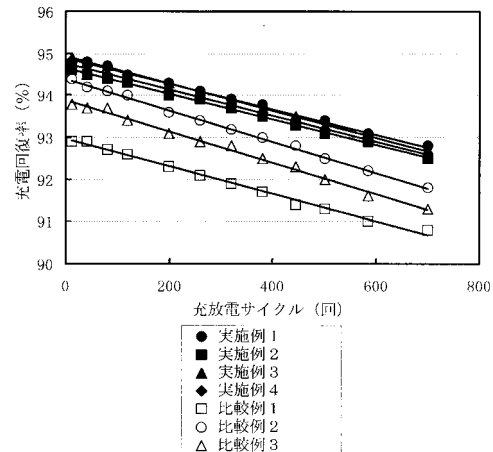
【図1】



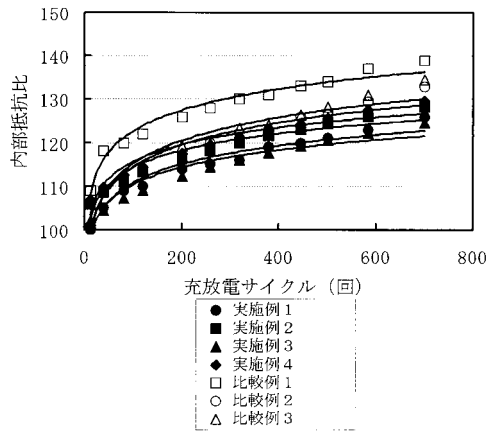
【図2】



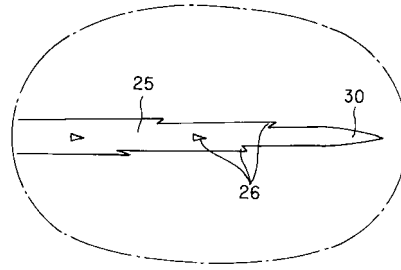
【図3】



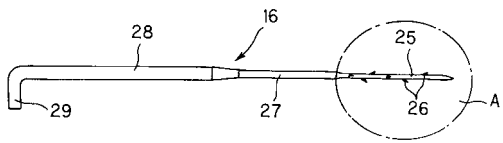
【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 古田 一人

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

(72)発明者 奥野 晃康

神奈川県横浜市鶴見区江ヶ崎町4番1号 東京電力株式会社 エネルギー・環境研究所内

(72)発明者 良知 秀樹

神奈川県横浜市鶴見区江ヶ崎町4番1号 東京電力株式会社 エネルギー・環境研究所内

審査官 小川 進

(56)参考文献 特開平08-130032(JP,A)

特開平10-188998(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/80

H01M 4/66

H01M 10/39