

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6732218号

(P6732218)

(45) 発行日 令和2年7月29日(2020.7.29)

(24) 登録日 令和2年7月10日(2020.7.10)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/39 (2006.01)

H O 1 M 10/39

Z

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2015-198381 (P2015-198381)
(22) 出願日 平成27年10月6日(2015.10.6)
(65) 公開番号 特開2017-73250 (P2017-73250A)
(43) 公開日 平成29年4月13日(2017.4.13)
審査請求日 平成30年9月12日(2018.9.12)

(73) 特許権者 517256002
有限会社中勢技研
愛知県日進市南ヶ丘三丁目13番地8
(74) 代理人 100081776
弁理士 大川 宏
(72) 発明者 大川 宏
愛知県日進市南ヶ丘三丁目13番地8
審査官 小森 利永子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナトリウム-硫黄電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体電解質のβアルミナで形成された隔壁と、該隔壁の一方の側に形成された陽極室と、該隔壁の他方の側に形成された陰極室と、該陽極室に収納された硫黄と、該陰極室に収納された一部のナトリウムと、残りの大部分のナトリウムを収納するナトリウム容器と、該陰極室と該ナトリウム容器とを連通する細孔部からなる連通路と、を有するナトリウム-硫黄電池であって、

前記連通路は、細狭部及びナトリウムより密度が高く硫黄及び硫化ナトリウムより密度が低い該隔壁が破損し破損した部分から該連通路に浸入する硫黄又は硫化ナトリウムにより浮上して該細狭部を閉じるフロートを具備する閉止手段を有することを特徴とするナトリウム-硫黄電池。

【請求項 2】

前記細孔部は細管で構成されている請求項 1 に記載のナトリウム-硫黄電池。

【請求項 3】

前記隔壁は板状体であり、該板状体の内部に前記陰極室が形成されており、該板状体の外周側に前記陽極室が形成され、前記陽極室を区画する硫黄容器を具備する請求項 1 又は 2 に記載のナトリウム-硫黄電池。

【請求項 4】

前記隔壁は上端開口で下端が閉じた管状体であり、前記ナトリウム容器は少なくとも下方部分が該管状体の内側に位置し、該管状体の内周面と該ナトリウム容器の下方の外周面

との間に前記陰極室が形成され、前記隔壁を収納し前記陽極室を区画する硫黄容器を具備し、前記連通路は前記陰極室の上方に一端が開口し、前記連通路の他端は前記ナトリウム容器の下方に開口している請求項 1 又は 2 に記載のナトリウム-硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナトリウム-硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

大容量の二次電池として、ナトリウム-硫黄電池が知られている。ナトリウム-硫黄電池は、熔融硫黄を陽極活物質とし、熔融ナトリウムを陰極活物質とし、ナトリウムイオン Na^+ を透過する固体電解質の β アルミナを熔融硫黄と熔融ナトリウムとを隔離する隔壁としている。また、陽極活物質の熔融硫黄は陽極室に収納されており、陰極活物質の熔融ナトリウムは陰極室に収納されている。陽極室および陰極室は、それぞれナトリウム-硫黄電池の陽極端子および陰極端子に導通している。

【0003】

電池の放電時には、陰極室のナトリウム Na が電子とナトリウムイオン Na^+ に分かれ、電子は陰極端子から外部に流れ、ナトリウムイオン Na^+ は隔壁を透過し、陽極室に移動する。陽極室では、陽極端子から電子が供与され、供与された電子とナトリウムイオン Na^+ と熔融硫黄 S が化学反応し、多硫化ナトリウム Na_2S_x が生成される。充電時にはこれら放電時の反応と逆の反応が起こる。充電時には多硫化ナトリウム Na_2S_x からナトリウム Na および硫黄 S が生成し、その過程でナトリウムイオン Na^+ は隔壁を透過して陽極室から陰極室へ移動する。すなわち、ナトリウムイオン Na^+ は隔壁を透過して、放電時に陰極室から陽極室へ移動し、充電時に陽極室から陰極室へ移動する。ナトリウム-硫黄電池の活物質の熔融硫黄および熔融ナトリウムはいずれも熔融状態、つまり液体である必要があり、ナトリウム-硫黄電池は $290 \sim 350$ 度の高温で作動する。

【0004】

何らかの原因でナトリウム-硫黄電池が破壊されると、多量の熔融ナトリウムと熔融硫黄とが接触して反応し多量の反応熱が発生する。係る問題に対して、特許文献1には、量の熔融ナトリウムの流出を防止しうるナトリウム-硫黄電池が記載されている。このナトリウム-硫黄電池は、陰極室とは別に、大部分のナトリウムを収納し破断しにくい金属製のナトリウム容器を設け、さらに、ナトリウム容器と陰極室とはナトリウム通路として機能する長くて細い連通管で結ばれている。

【0005】

充放電反応の過程で、ナトリウムイオン Na^+ の移動による陰極室中のナトリウム量の増加及び減少はナトリウム容器内のナトリウムの増加及び減少となる。すなわち、陰極室は常にナトリウムで満たされるよう、ナトリウム容器から陰極室にナトリウムが移動する。陰極室には少量のナトリウムが収納されている。つまり、大部分のナトリウムは破断しにくい柔軟な金属で形成されたナトリウム容器に収納され、少量のナトリウムが陰極室に収納されている。さらに、ナトリウム容器と陰極室とは長くて細い連通管で結ばれている。

【0006】

このため、陰極室を区画する隔壁が破壊されても、陰極室から流出する熔融ナトリウムは少量で済む。そして、大部分の熔融ナトリウムは破断しにくい金属製のナトリウム容器に収納され、且つ、長くて細い連通管により外部への流出が制限され、外部に流出しない。このため大部分の熔融ナトリウムは熔融硫黄と接触せず熔融硫黄と反応しない。このため、隔壁が破壊されても多量の反応熱が発生しにくく、火災に至る可能性は低い。により機能を停止したナトリウム-硫黄電池は、温度低下により液体の熔融ナトリウム及び液体の多硫化ナトリウムは共に安定な固体になり、ナトリウムと硫黄の反応の可能性は確実に無くなる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開昭50-38030号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ナトリウム-硫黄電池が損傷を受けた場合にさらなる高い安全性が求められている。また、特許文献1のナトリウム-硫黄電池は、固体電解質からなる隔壁と溶融硫黄とを収納する正極容器とナトリウム容器とが長い連通路で結ばれている。電池をコンパクトにするため、正極容器とナトリウム容器とを近接させるとか正極室内にナトリウム容器を設ける場合、長い連通路の配置が問題になる。また、長い連通路が正極容器及びナトリウム容器の外にあると、ナトリウム-硫黄電池の組み付け時に長い連通路が損傷を受けることも考えられる。

【0009】

本発明は上記した実情に鑑みてなされたものであり、ナトリウムが一度に流出することはなく、かつ、損傷を受けにくい、安全なナトリウム-硫黄電池を提供する事を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明のナトリウム-硫黄電池は、固体電解質の β アルミナで形成された隔壁と、該隔壁の一方の側に形成された陽極室と、該隔壁の他方の側に形成された陰極室と、該陽極室に収納された硫黄と、該陰極室に収納された一部のナトリウムと、残りの大部分のナトリウムを収納するナトリウム容器と、該陰極室と該ナトリウム容器とを連通する細孔部からなる連通路と、を有するナトリウム-硫黄電池であって、

前記連通路は、細狭部及びナトリウムより密度が高く硫黄及び硫化ナトリウムより密度が低い該隔壁が破損し破損した部分から該連通路に浸入する硫黄又は硫化ナトリウムにより浮上して該細狭部を閉じるフロートを具備する閉止手段を有することを特徴とする。

【0012】

連通路が、ナトリウム容器内に延びナトリウム容器内に開口する細孔部を有するものとなれば、長い連通路の配置の問題がなくなると共に長い連通路が正極容器及びナトリウム容器の外にあることによる連通路の損傷も小さくできる。

【0013】

また、連通路を閉じる閉止手段を設けることにより、隔壁が破損することにより生ずるであろう、溶融硫黄が連通路を通過してナトリウム容器内に流入するのを確実に阻止できる。このため、多量の溶融硫黄と多量の溶融ナトリウムの接触をより確実に阻止でき安全性が高くなる。連通路が、ナトリウム容器内に延びナトリウム容器内に開口する細孔部を有するもので、且つ、連通路を閉じる閉止手段を設ける場合には、長い連通路の配置の問題がなくなると共に長い連通路が正極容器及びナトリウム容器の外にあることによる連通路の損傷も小さくできさらに安全性が高くなる。

【0014】

連通路となる細孔部は細管で構成することができる。また、隔壁は板状体であり、その板状体の内部に陰極室が形成されており、その板状体の外周側に前記陽極室が形成され、さらに隔壁を収納するとともに陽極室を区画する硫黄容器を具備し、その硫黄容器の陽極室に硫黄が収納されているものとすることができる。

また、隔壁は上端開口で下端が閉じた管状体とし、ナトリウム容器は少なくとも下方部分はその管状体の内側に位置し、その管状体の内周面とナトリウム容器の下方の外周面との間に陰極室が形成され、隔壁を収納し陽極室を区画する硫黄容器を具備し、その硫黄容器の陽極室に硫黄が収納され、連通路の一端は陰極室の上方に開口し、連通路の他端はナトリウム容器の下方に開口するものとすることができる。

また、連通路はナトリウム容器を貫通して陰極室の上方に開口するとともにその開口からナトリウム容器の内部を下降しナトリウム容器の下方に開口する細管で形成されているものとすることができる。

本発明のナトリウム-硫黄電池は陰極室とナトリウム容器とを連通する連通路の改良に関するもので、電池を構成する、隔壁、容器等の他の構成部品は従来のもを用いることができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明のナトリウム-硫黄電池によれば、長い連通管の配置の問題がなくなると共に長い連通管が正極容器及びナトリウム容器の外にあることによる連通管の損傷も小さくできさらに安全性が高くなる。

【0016】

また、連通路を閉じる閉止手段を設けることにより、隔壁が破損することにより生ずるであろう、熔融硫黄が連通路を通過してナトリウム容器内に流入するのを確実に阻止できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施形態1に係るナトリウム-硫黄電池1の縦断面図である。

【図2】実施形態1に係るナトリウム-硫黄電池1の側面断面図である。

【図3】実施形態2に係るナトリウム-硫黄電池1の縦断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

【実施形態1】

本実施形態のナトリウム-硫黄電池の縦断面図を図1に、側面断面図を図2に示す。図1のA-A断面図が図2で、図2のB-B断面図が図1となる。図1および図2に示すように、本実施形態のナトリウム-硫黄電池は、電池本体部1とナトリウム容器2とを主な構成部品とする。

【0019】

電池本体部1は、金属製のケース（本発明の硫黄容器に相当する。）11と隔壁12とを有する。ケース11は上端が開口する直方体で、広い平方形状の表面と裏面、縦長の長方形形状の一对の側面及び長方形形状の底面を持つ。一方の側面の上部には正極端子111を持つ。

【0020】

隔壁12は β アルミナ製の隔壁本体121と α アルミナ製の蓋122とからなる。隔壁本体121は薄い板状の下方部とフランジ状の上方部とからなり、下方部には横方向一杯に等間隔に位置する上端開口で底を持つ細孔1211が形成されている。全ての細孔1211はフランジ状の上方部に位置する横方向に延びる大きな開口部に開口し、その開口部の上部分に蓋122が一体的に接合され、開口部の残った空間が細孔211を結ぶ通路空間1212となっている。なお、この細孔1211と通路空間1212が本発明の陰極室16となる。

【0021】

隔壁12はケース11に収納されている。カーボン繊維からなる厚い板状のフェルトからなる集電体13も隔壁の表面側と裏面側に位置するように共にケース11に収納されている。これら集電体13に陽極活物質となる硫黄3が含まれ保持されている。この状態で隔壁2のフランジ状の上方部の側周面とケース11の上方の内周面とが嵌合しその状態で気密的に接合されている。ケース11の内側の面と隔壁2の外側の面で区画され、集電体13及び硫黄3を保持する空間が本発明の陽極室15となる。

【0022】

ナトリウム容器2はステンレススチールとかアルミニウム合金製で直方体に形成され、その上面に陰極端子21が設けられている。このナトリウム容器2は電池本体部1の上側

に電気絶縁体 23 を介在させて保持されている。このナトリウム容器 2 には陰極活物質を構成するナトリウム 4 が保持されている。

【0023】

ナトリウム容器 2 の内部空間と電池本体部 1 の隔壁 12 の通路空間 1212 に両端が開く細管状の連通路 5 が設けられている。この連通路 5 はナトリウム容器 2 の底壁、電気絶縁体 23 及び隔壁 12 の蓋 122 を貫通する下方細管 51 と閉止手段 52 と上方細管 53 とからなる。下方細管 51 及び上方細管 53 は共に細いステンレススチール管でそれらの軸孔がナトリウムが流れる通路となる。

【0024】

閉止手段 52 は内部に球状の空間を持つ金属製のシェル部 521 と内部空間に入れられた中空球状の弁 522 とを持つ。シェル部 521 の下方に、下方細管 51 の開口がシェル部 521 の内部空間に開口する状態で接合され、シェル部 521 の上方に、上方細管 53 の開口がシェル部 521 の内部空間に開口する状態で接合されている。また、弁 522 はシェル部 521 の内面に設けられた座 533 の上に乗った位置、すなわちシェル部 521 の内部空間の中央部に位置し、弁 522 は下方細管 51 及び上方細管 53 の両開口から離れた位置にとどまる状態となっている。この弁 522 はその内部空間により密度が 1.5 程度に形成されている。このため溶融ナトリウムの密度 1 程度より高く、溶融硫黄及び溶融流化ナトリウムの密度 2 程度より低くなっている。

【0025】

上方細管 53 は比較的長い細管で、その一端はナトリウム容器 2 の内部空間の底の部分に開口するように逆 U 字状に曲げられている。上方細管 53 のシェル部 521 に結合している部分が本発明の細狭部を構成する。

【0026】

この閉止手段 52 は前記した構成からなり、連通路 5 内を溶融ナトリウムが流れる場合は閉止手段 52 の弁 522 は座 523 に着座した状態にとどまり、閉止手段 52 の内部空間に開口する下方細管 51 及び上方細管 53 の両開口が開いた状態となっており、溶融ナトリウムは閉止手段 52 内を流れる。

【0027】

連通路 5 はナトリウム容器 2 と隔壁 12 内の陰極室 16 とを空間でつなぎ、両者間の溶融ナトリウムの通路となるものである。連通路 5 はこの溶融ナトリウムの通路としての機能の以外に、隔壁 12 が破壊された時に生ずるであろう、陽極室 15 内の溶融硫黄 3 が連通路 5 を通ってナトリウム容器 2 内に流れ込む速度を弱くする機能を持つ。

【0028】

溶融ナトリウムが少しずつナトリウム容器 2 内に流れ込む場合、ナトリウム容器 2 内での溶融ナトリウムと溶融硫黄の反応もわずかで大きな反応にはならず、発生する反応熱も少なく溶融ナトリウムの温度を少し高める程度となる。そして、溶融硫黄の流入によりナトリウム容器 2 内の空間が減少し、ナトリウム容器 2 内の圧力が高くなる。ナトリウム容器 2 内の圧力の増加はナトリウム容器 2 内の温度が高くなることによってもたらされる。このようにして、少しずつナトリウム容器 2 内の圧力が高くなり、大気圧にまで高くなると連通路 5 の両端開口付近の圧力が等しくなり、溶融硫黄が連通路 5 内を通過してナトリウム容器 2 内に流れ込むことがなくなる。これによりナトリウム容器 2 内の発熱の高まりもなくなりナトリウム容器 2 内は安定し、ナトリウム容器 2 内の溶融ナトリウムは溶融硫黄と接触することなくナトリウム容器 2 内に保持される。

【0029】

一方、電池本体部 1 内では、隔壁 12 が破壊され隔壁 12 の細孔 1211 と通路空間 1212 とで構成される陰極室 16 内と隔壁 12 の外側の陽極室 15 内の溶融硫黄とが直接接触する。しかし、陰極室 16 の空間は細孔 1211 と通路空間 1212 とで形成されているだけで、極めて狭い。このため陰極室 16 内に保持されている溶融ナトリウムの量も少ない。従って、陰極室 16 内の全ての溶融ナトリウムが溶融硫黄と反応してもその発熱量は多くない。多くない発熱量が量の多い全ての溶融硫黄及び隔壁 12 の温度を高めても

、さほど高くはならない。従って、電池本体部1もわずかに加熱されるだけで、発火とか爆発とかは起こらない。隔壁12の破壊で、電池としての機能が失われ、300℃を超える温度を持つ本実施形態のナトリウム-硫黄電池も外部に熱を奪われて温度が低下し、電池の温度が100℃より低くなると、熔融硫黄も熔融ナトリウムも固化し、極めて安定な電池機能を持たない物体となる。

【0030】

連通路5内の閉止手段52は、連通路5の前記した安全機能をより高めるものである。すなわち、隔壁12が破壊され、陽極室15内の熔融ナトリウムが連通路5を通りナトリウム容器2内に流入するとき、閉止手段52で熔融ナトリウムを止め、ナトリウム容器2内への流入を阻止するものである。熔融硫黄が連通路5の下方細管52を通過して閉止手段52のシェル部521に流れ込むと、密度が2.0程度と高い熔融硫黄により密度が1.5程度と低いシェル部521内の中空球状の弁522を浮かび上がらせて持ち上げる。そして熔融硫黄は弁522をシェル部521に開口する上方細管53の開口に押しつけて塞ぐ。これにより上方細管53の開口を閉じ、熔融硫黄が上方細管53を通過してナトリウム容器2内に流れ込むのを阻止する。このため、ナトリウム容器2内に保持されている多量の熔融ナトリウムは陽極室15内の熔融硫黄と遮断され、両者は接触して反応することはない。

【0031】

このように、閉止手段52は熔融硫黄がナトリウム容器2内に流れ込む前に熔融硫黄の流れを止めるために、より確実にナトリウム容器2内の多量の熔融ナトリウムと陽極室15内の多量の熔融硫黄の接触、反応を阻止することができる。

【0032】

本実施形態のナトリウム硫黄電池は図に示したようにナトリウム容器2を上にした状態で使用される。また、ナトリウム容器2内及び陰極室16は減圧あるいは真空にした状態で使用される。一方、陽極室16は大気圧下あるいは陰極室より圧力の高い減圧下で使用され、隔壁12には外周面から陰極室16方向に押圧力がかかり、隔壁12に引っ張り応力が作用しないようにしてある。

【0033】

この実施形態では、ナトリウム硫黄電池の放電及び充電等の作用が十分に説明されていない。しかしナトリウム硫黄電池の放電及び充電等の作用は従来のナトリウム硫黄電池の放電及び充電等の作用と同じなので説明を簡単にしている。

【0034】

【実施形態2】

実施形態2のナトリウム-硫黄電池1の縦断面図を図3に示す。本実施形態のナトリウム-硫黄電池は、実施形態1と基本的には同様の作用効果を有する。従って、実施形態1と異なる部分を中心に説明する。

【0035】

図3に示すように、本実施形態のナトリウム-硫黄電池は、電池を取り囲む様に設けられた上端開口有底筒状の保護缶81と、保護缶81の上部の内周面に取り付けられたリング状の絶縁体リング82と、絶縁体リング82の内周面に保持される上端開口有底筒状のβアルミナで形成された隔壁83と、隔壁83の内周面側に保持された上下に閉じた筒状の金属製のナトリウム容器84と、ナトリウム容器84の底部とナトリウム容器84上部の外周壁に開口する連通路85と、陰極活物質である熔融ナトリウム86と陽極活物質である熔融硫黄87とを主な構成要素としている。

【0036】

保護缶81は、金属製の有底筒状の形状で、その側面上部には陽極端子811が取り付けられている。

【0037】

隔壁84は、保護缶81の内周面側に保持されている。隔壁84は、ナトリウムイオン Na^+ を透過する固体電解質のβアルミナで形成された上端開口有底筒状のものである。

。隔壁84の内周面とナトリウム容器84の外周面で囲まれた空間が陰極室840となり、隔壁84の外周面側と保護缶81の内周面で囲まれた空間が陽極室810となる。

【0038】

ナトリウム容器84は、隔壁81の内周面側に保持されており、金属製で上下に閉じた筒状のものである。

【0039】

連通路85は、金属製で細管状のナトリウム容器84の上部壁面を貫通して陰極室840に開口する一端をもつ第一細管部851とこの第一細管部851の他端が開口する閉止部852とこの閉止部852に一端が開口し他端がナトリウム容器84の下方部に開口する第二細管部853とからなる。この連通路85は第1実施態様の連通路5と同じもので、第一細管部851、閉止部852及び第二細管部853はそれぞれ第1実施態様の連通路5の下方細管51、閉止手段52及び上方細管53と同じものである。

【0040】

ナトリウム容器84の上部空間に不活性ガスが封入されており、ガス圧により、熔融ナトリウム86の液面が押し下げられる力が働き、連通路85により熔融ナトリウム86は陰極室840へ押し出されるように付勢されている。

【0041】

絶縁体リング82は保持金具821によって保護缶81の上部にとりつけられている。また、絶縁体リング82の径方向内側の内周側面に隔壁84の上部が取り付けられ、絶縁体リング82の上面には陰極保持金具822が取り付けられている。この陰極保持金具822は隔壁83とナトリウム容器84の上部を覆う陰極蓋823を保持している。陰極蓋823中央には、ナトリウム容器84の上端面から陰極蓋823を突き出る棒状の陰極端子824が、ナトリウム容器84と導通するように設けられている。

【0042】

陰極室840の隔壁83の上端より上方の空間にはその空間を埋めるスペーサ825が設けられている。

【0043】

陽極室810にはカーボン繊維製フェルトで形成された集電体811が設けられている。

【0044】

ナトリウム86は、その大部分がナトリウム容器41に収納され、残りの少量部が陰極室840に収納されている。

【0045】

この実施形態2のナトリウム硫黄電池では、放電により陰極室840内のナトリウムが隔壁84を通過して陽極室810に入り、硫黄と反応して多硫化ナトリウムとなる。放電により減少した陰極室810内のナトリウムはナトリウム容器84内から連通路85を介して補充される。逆に、充電時には正極室810内の多硫化ナトリウムがナトリウムイオンとなり、隔壁84を通過して陰極室840に移動する。陰極室840内の増えた分のナトリウムは連通路85を介しかつナトリウム容器84内の保圧に抗してナトリウム容器84内に入る。

【0046】

なお、隔壁84が壊れた時の連通路85の機能、役割は実施形態1の連通路5と同じなので説明は省略する。

【0047】

本実施形態のナトリウム硫黄電池では、陰極室840を区画する隔壁83の内周面とナトリウム容器84のが外周面との間に特別な部品が存在しない。従って、ナトリウム容器84の外周面と隔壁83の内周面との間の間隙を狭くすることができ、狭くできることにより陰極室840の容積を少なくでき、陰極室840に保持されているナトリウムを少なくできる。このため、隔壁84が壊れた時に生ずる、陰極室840内に保持されているナトリウムが陽極室810内に保持されている硫黄との反応により生ずる反応熱も少なくな

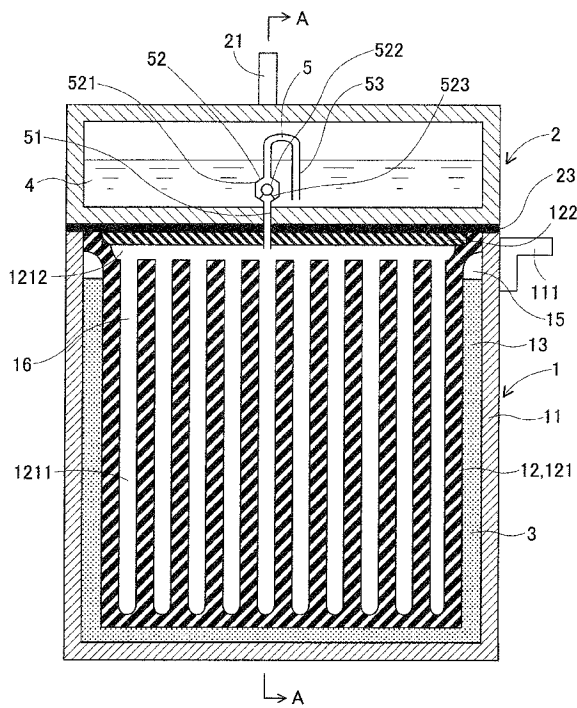
る。これにより隔壁 8 4 が壊れることに起因する発火等の可能性も少なくなる。

【符号の説明】

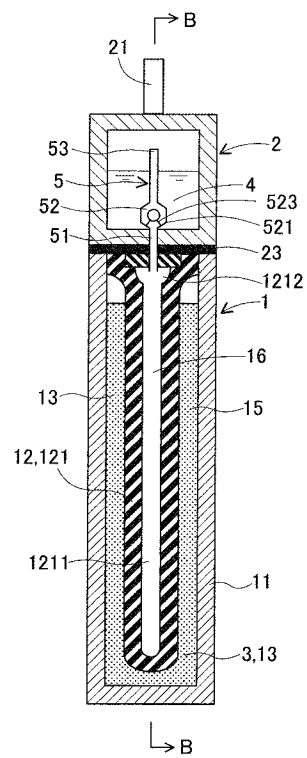
【0048】

- | | | |
|-----------|-------------|----------|
| 1・・・電池本体部 | 2・・・ナトリウム容器 | 3・・・硫黄 |
| 4・・・ナトリウム | 5・・・連通路 | 11・・・ケース |
| 12・・・隔壁 | 15・・・陽極室 | 16・・・陰極室 |
| 13・・・集電体 | 15・・・陽極室 | 52・・・閉止部 |

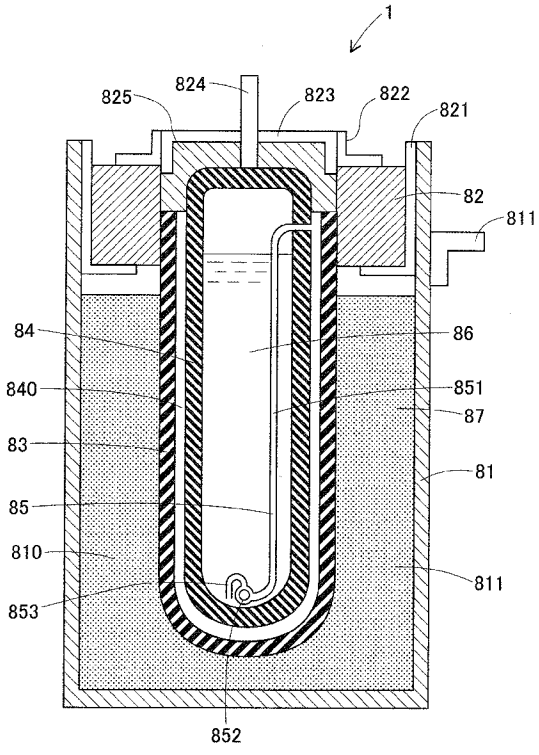
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

参考文献 実開昭59-158273 (JP, U)
特開昭60-012681 (JP, A)
特開昭50-038030 (JP, A)
特開昭50-154733 (JP, A)
国際公開第2011/152028 (WO, A1)
特開昭50-33420 (JP, A)
特開昭53-32333 (JP, A)

調査した分野 , DB名
H01M 10/39