

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-520311

(P2005-520311A)

(43) 公表日 平成17年7月7日(2005.7.7)

(51) Int.CI.<sup>7</sup>

H01M 4/88

H01M 8/02

H01M 8/10

F 1

H01M 4/88

H01M 8/02

H01M 8/10

テーマコード(参考)

5 H018

5 H026

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2004-500350 (P2004-500350)  
 (86) (22) 出願日 平成14年10月28日 (2002.10.28)  
 (85) 翻訳文提出日 平成16年6月21日 (2004.6.21)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/034526  
 (87) 國際公開番号 WO2003/092095  
 (87) 國際公開日 平成15年11月6日 (2003.11.6)  
 (31) 優先権主張番号 10/028,173  
 (32) 優先日 平成13年12月21日 (2001.12.21)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 599056437  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-  
 1000, セント ポール, スリーエム  
 センター  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敏  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100111903  
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電気化学電池用の事前圧縮されたガス拡散層

## (57) 【要約】

電気化学電池用のガス拡散層(GDL)を製造する方法が提供され、該方法は、平織り炭素纖維布の表面を、カーボン粒子および1種もしくはそれ以上の高度フッ素化ポリマーを含んでなる層で被覆して、被覆された平織り炭素纖維布を製造するステップと、被覆された平織り炭素纖維布を25%以上の圧縮まで圧縮するステップとを含んでなる。典型的には、本発明によるGDLを、MEAが圧縮下にある場合でもPEMを横断する短絡が増加せずに、典型的には50ミクロン以下の厚さを有する非常に薄いポリマー電解質膜(PEM)を含んでなる膜電極組立体(MEA)に組み込むことができる。また、膜電極組立体(MEA)が提供され、該膜電極組立体は、平織り炭素纖維布を含んでなるガス拡散層を含んでなり、かつ50ミクロン以下の厚さを有する高分子電解質膜(PEM)を含んでなり、該膜電極組立体(MEA)は、25%の圧縮まで圧縮した場合、400 ohm \* cm<sup>2</sup>以上の電気面積抵抗を有する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

電気化学電池用のガス拡散層を製造する方法であって、

a ) 平織り炭素纖維布を提供するステップと、

b ) 前記平織り炭素纖維布の表面を、炭素粒子および1種もしくはそれ以上の高度フッ素化ポリマーを含んでなる層で被覆して、被覆された平織り炭素纖維布を製造するステップと、

c ) 前記被覆された平織り炭素纖維布を25%以上の圧縮まで圧縮するステップと、を含んでなり、前記圧縮するステップが、前記平織り炭素纖維布を別の層に取り付けることを含まない、方法。

**【請求項 2】**

前記被覆された平織り炭素纖維布を圧縮する前記ステップが、前記被覆された平織り炭素纖維布を28%以上の圧縮まで圧縮するステップを含んでなる、請求項1に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記被覆された平織り炭素纖維布を圧縮する前記ステップが、前記被覆された平織り炭素纖維布を40%以上の圧縮まで圧縮することを含んでなる、請求項1に記載の方法。

**【請求項 4】**

請求項1に記載の方法に従い製造される電気化学電池用のガス拡散層。

**【請求項 5】**

請求項3に記載の方法に従い製造される電気化学電池用のガス拡散層。

**【請求項 6】**

請求項1に記載の方法に従い製造されるガス拡散層および50ミクロン以下の厚さを有するポリマー電解質膜(PEM)を含んでなる膜電極組立体(MEA)。

**【請求項 7】**

請求項3に記載の方法に従い製造されるガス拡散層および50ミクロン以下の厚さを有するポリマー電解質膜(PEM)を含んでなる膜電極組立体(MEA)。

**【請求項 8】**

請求項1に記載の方法に従い製造されるガス拡散層および35ミクロン以下の厚さを有するポリマー電解質膜(PEM)を含んでなる膜電極組立体(MEA)。

**【請求項 9】**

請求項3に記載の方法に従い製造されるガス拡散層および35ミクロン以下の厚さを有するポリマー電解質膜(PEM)を含んでなる膜電極組立体(MEA)。

**【請求項 10】**

25%の圧縮まで圧縮した場合、 $400\text{ ohm} * \text{cm}^2$ 以上の電気面積抵抗を有する、請求項7に記載の膜電極組立体(MEA)。

**【請求項 11】**

40%の圧縮まで圧縮した場合、 $400\text{ ohm} * \text{cm}^2$ 以上の電気面積抵抗を有する、請求項7に記載の膜電極組立体(MEA)。

**【請求項 12】**

25%の圧縮まで圧縮した場合、 $400\text{ ohm} * \text{cm}^2$ 以上の電気面積抵抗を有する、請求項9に記載の膜電極組立体(MEA)。

**【請求項 13】**

40%の圧縮まで圧縮した場合、 $400\text{ ohm} * \text{cm}^2$ 以上の電気面積抵抗を有する、請求項9に記載の膜電極組立体(MEA)。

**【請求項 14】**

膜電極組立体(MEA)であって、平織り炭素纖維布を含んでなるガス拡散層を含んでなり、かつ、50ミクロン以下の厚さを有するポリマー電解質膜(PEM)を含んでなり、前記膜電極組立体(MEA)が、25%の圧縮まで圧縮した場合、 $400\text{ ohm} * \text{cm}^2$ 以上の電気面積抵抗を有する、膜電極組立体(MEA)。

**【請求項 15】**

40 % の圧縮まで圧縮した場合、 $4000 \text{ ohm} * \text{cm}^2$  以上の電気面積抵抗を有する、請求項 14 に記載の膜電極組立体 (MEA)。

**【請求項 16】**

35 ミクロン以下の厚さを有するポリマー電解質膜 (PEM) を含んでなる、請求項 14 に記載の膜電極組立体 (MEA)。

**【請求項 17】**

35 ミクロン以下の厚さを有するポリマー電解質膜 (PEM) を含んでなる、請求項 15 に記載の膜電極組立体 (MEA)。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、共同契約 D E - F C 0 2 - 9 9 E E 5 0 5 8 2 の下で D O E から授与された政府の助成を受けてなされたものである。政府は、本発明において一定の権利を有する。

**【0002】**

本発明は、電気化学電池用の平織り炭素纖維布ガス拡散層 (GDL) に関する。該炭素纖維布ガス拡散層を、膜電極組立体 (MEA) が圧縮下にある場合でもポリマー (高分子) 電解質膜 (PEM) を横断する短絡が増加しない、非常に薄い PEM を含んでなる MEA に組み込むことができる。

**【背景技術】****【0003】**

米国特許第 6,127,059 号には、被覆されたガス拡散層を電気化学電池に使用することが記載されている。

**【発明の開示】****【0004】**

簡潔に述べると、本発明は、電気化学電池用のガス拡散層 (GDL) を製造する方法を提供し、該方法は、平織り炭素纖維布の表面を、炭素粒子および 1 種もしくはそれ以上の高度フッ素化ポリマーを含んでなる層で被覆して、被覆された平織り炭素纖維布を製造するステップと、被覆された平織り炭素纖維布を 25 % 以上の圧縮まで圧縮するステップとを含んでなる。典型的には本発明による GDL を、MEA が圧縮下にある場合でも PEM を横断する短絡が増加せずに、典型的には 50 ミクロン以下の厚さを有する、非常に薄いポリマー電解質膜 (PEM) を含んでなる膜電極組立体 (MEA) に組み込むことができる。

**【0005】**

別の態様では、本発明は、平織り炭素纖維布を含んでなるガス拡散層を含んでなり、および、50 ミクロン以下の厚さを有するポリマー電解質膜 (PEM) を含んでなる、膜電極組立体 (MEA) を提供し、該膜電極組立体 (MEA) が、25 % 圧縮まで圧縮した場合、 $4000 \text{ ohm} * \text{cm}^2$  以上の電気面積抵抗を有する。

**【0006】**

当技術分野では説明されたことがなく、かつ本発明により提供されるものは、電気化学電池に使用する平織り炭素纖維布ガス拡散層 (GDL) であって、該ガス拡散層は、MEA が圧縮下にある場合でも PEM を横断する短絡が増加しない、非常に薄いポリマー電解質膜 (PEM) とともに使用することができる。

**【0007】**

本明細書では、用語の意味は次の通りである。

「X % 圧縮」は、未圧縮の厚さより X % 小さい厚さに圧縮することを意味する。

「ビヒクル (vehicle)」は、分散液中の微粒子を運ぶ流体を意味し、これには、典型的には水またはアルコールが含まれる。

「高度フッ素化」は、40 重量 % 以上の、典型的には 50 重量 % 以上の、より典型的には 60 重量 % 以上の量のフッ素を含むことを意味する。

10

20

30

40

50

「高度剪断力混合」は、混合される流体が、 $200\text{ sec}^{-1}$ を超える、より典型的には $1,000\text{ sec}^{-1}$ を超える剪断速度を有する剪断力ゾーンに遭遇する、混合プロセスを意味する。これは、高速度ディスクディスパーサーまたはコールズブレード (Cowles blade) を用いて十分な rpm で混合されることにより代表される。

「超高度剪断力混合」は、混合される流体が、 $10,000\text{ sec}^{-1}$ を超える、より典型的には $20,000\text{ sec}^{-1}$ を超える剪断速度を有する剪断力ゾーンに遭遇する、混合プロセスを意味する。これは、十分な rpm で粒子摩碎または砂摩碎することにより代表される。

「低剪断力混合」は、混合される流体が、 $200\text{ sec}^{-1}$ を超える、より典型的には $100\text{ sec}^{-1}$ 以下の、より典型的には $50\text{ sec}^{-1}$ 以下の、より典型的には $10\text{ sec}^{-1}$ 以下の剪断速度を有する剪断力ゾーンに実質的に遭遇しない、混合プロセスを意味する。これは、パドル混合、手動攪拌または高速度ディスクディスパーサーを用いた低 rpm 混合により代表される。

「低剪断力被覆」は、被覆される流体が、 $2000\text{ sec}^{-1}$ を超える、より典型的には $1000\text{ sec}^{-1}$ 以下の、より典型的には $500\text{ sec}^{-1}$ 以下の、より典型的には $100\text{ sec}^{-1}$ 以下の剪断速度を有する剪断力ゾーンに実質的に遭遇しない、被覆プロセスを意味する。これは、3回ロール被覆により代表される。

「炭素ブリードスルー (bleed-through)」は、導電性多孔性基板の被覆されてない面上の炭素粒子の存在を指し、この炭素粒子は、典型的には肉眼で見えるような十分な量が、被覆された面から基板を通って移動したものである。

「置換」は、化学種が、所望の生成物またはプロセスを干渉しない慣用の置換基により置換されることを意味する。例えば、この置換基としては、アルキル、アルコキシ、アリール、フェニル、ハロ (F、Cl、Br、I)、シアノ、ニトロなどを挙げることができる。

#### 【0008】

本発明の利点は、膜電極組立体 (MEA) が圧縮下にある場合でもポリマー電解質膜 (PEM) を横断する短絡が増加しない、非常に薄い PEM を含んでなる MEA に組み込むことができる、電気化学電池用の平織り炭素纖維布ガス拡散層 (GDL) を提供することである。

#### 【0009】

簡潔に述べると、本発明は、電気化学電池用のガス拡散層 (GDL) を製造する方法を提供し、該方法は、平織り炭素纖維布の表面を、炭素粒子および1種もしくはそれ以上の高度フッ素化ポリマーを含んでなる層で被覆して、被覆された平織り炭素纖維布を製造するステップと、被覆された平織り炭素纖維布を 25% 以上の圧縮まで圧縮するステップとを含んでなる。

#### 【0010】

燃料電池は、水素などの燃料および酸素などのオキシダントの触媒的化合により有用な電気を発生させる電気化学電池である。典型的な燃料電池は、触媒作用のある反応部位に隣接する、ガス拡散層 (GDL) または拡散 / 集電板層 (DCC) として知られている層を含む。こうした層は、導電性でなければならないが、反応物流体および生成物流体の通過を可能にできなければならない。典型的なガス拡散層は、触媒に隣接した表面上に炭素粒子およびフルオロポリマーの層で被覆される。触媒作用のある反応部位は、ポリマー電解質膜 (PEM) の両側面上に触媒が分散した薄層である。薄い PEM を使用すると効率が増加するが、それはまた、PEM 絶縁破壊の危険を増加させることになる。本発明は、電気化学電池用の平織り炭素纖維布ガス拡散層 (GDL) に関し、該ガス拡散層を、MEA が圧縮下にある場合でも PEM を横断する短絡が増加しない、非常に薄いポリマー電解質膜 (PEM) を含んでなる膜電極組立体 (MEA) に組み込むことができる。

#### 【0011】

GDL は、任意の好適な平織り炭素布を含んでなることができる。本発明の実施に有用

10

20

30

40

50

な炭素布には、アブカーブ (A b c a r b) <sup>TM</sup> 1071 H C B (「H C B」) およびアブカーブ <sup>TM</sup> 1071 C C B (「C C B」) (テキストロン (T e x t r o n)、現在のバラードマテリアルプロダクト (B a l l a r d M a t e r i a l P r o d u c t s))、パネックス (P a n e x) <sup>TM</sup> PW03炭素布 (「P W 0 3」) (ゾルテック (Z o l t e k)) などが含まれ得る。炭素布は、被覆の前に処理してもよい。典型的な処理には、P T F Eなどのフルオロポリマーで処理するなどの、疎水性を増すまたは与える処理が含まれる。他の典型的な処理では、親水性を増すまたは与えてよい。

## 【0012】

事前圧縮の前に、平織り炭素纖維布は、ビヒクル中にカーボン粒子および1種もしくはそれ以上の高度フッ素化ポリマーを含んでなる被覆組成物で被覆される。通常平織り炭素纖維布は、M E Aの触媒層に面する片面だけに被覆される。10

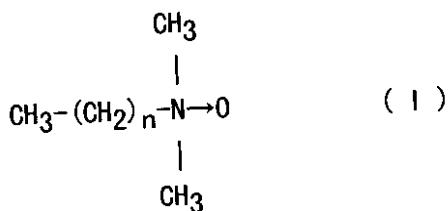
## 【0013】

被覆組成物には、任意の好適な水溶性ビヒクルを使用してよい。ビヒクルは水を含んでなり、アルコールをさらに含んでなるものでもよく、より典型的には水だけまたはアルコールだけを含んでなる。最も典型的にはビヒクルは水を単独で含んでなる。

## 【0014】

被覆組成物は、同時係属中の特許出願第10/027,608号に記載されているアミンオキシド界面活性剤を含めて、任意の好適な界面活性剤または分散剤を含んでなるものでよい。好適なアミンオキシド類は、式I I : R<sub>3</sub>N—Oで表されるものに属していてよい。ここで、各Rは、独立して1~20個の炭素を含むアルキル基から選択され、該アルキル基は、場合によりエーテルおよびアルコール基を含み、さらに置換されていてよい。上記引用文献で開示された、典型的なアミンオキシド界面活性剤は、20

## 【化1】



30

で表されるアルキルジメチルアミン酸化物である。

式中、nは、9~19またはより典型的には11~15である。最も典型的にはnは、11または13である。式(I)によるアミンオキシドは、場合により置換されていてよい。好適なアミンオキシド界面活性剤には、商品名ゲナミノックス (G e n a m i n o x) (登録商標)、アドモックス (A d m o x) (登録商標)、アムモニックス (A m m o n y x) (登録商標) およびニノックス (N i n o x) (登録商標)などの市販のものが含まれ得る。40

## 【0015】

他の好適な界面活性剤には、トリトン (T r i t o n) <sup>TM</sup> X 100などのアルコールアルコキシラート類が含まれ得る。

## 【0016】

被覆組成物は、典型的には0.1~1.5重量%の、より典型的には0.1~1.0重量%の、最も典型的には1~5重量%の界面活性剤を含んでなる。

## 【0017】

任意の好適な炭素粒子を使用することができる。用語「炭素粒子」は、本明細書で使用されるように、典型的には1~100nmの平均サイズを有する1次粒子、典型的には0.01~1ミクロンの平均サイズを有する、1次粒子の1次凝集体、典型的には0.1~50

10ミクロンの平均サイズを有する、1次凝集体の2次凝集体、および、典型的には10ミクロンを超える平均サイズを有する、凝集体の集塊、を指すことが理解されよう。最も典型的には、用語「炭素粒子」は、1次粒子または1次凝集体を指す。典型的には、カーボンブラック、例えば、バルカン(Vulcan)XC-72(キャボット社(Cabot Corp.))、スペシャルブラック(Special Blacks)部門、ビラリカ(Billerica)、マサチューセッツ州)、シャウニガンブラック(Shawinigan Black)グレードC55(シェブロン・フィリップスケミカル社(Chevron Phillips Chemical Company)、LP、アセチレンブラックユニット(Acetylene Black Unit)、ベイタウン(Baytown)、テキサス州)、または、ケジエンブラック(Ketjenblack)

EC300J(アクゾ・ノーベル・ケミカル社(Akzo Nobel Chemicals Inc.))、シカゴ、イリノイ州)が使用される。黒鉛粒子もまた使用してもよいが、典型的にはより大きい粒径を有する。水溶性被覆組成物は、典型的には1~50重量%の、より典型的には1~20重量%の、最も典型的には5~15重量%の炭素粒子を含んでなる。典型的には水溶性被覆組成物は、より小さい粒子が使用されている、より低重量パーセント含量の炭素粒子を含んでなる。炭素粒子の最も高い重量パーセント含量は、典型的にはより大きい粒径を有する黒鉛粒子の添加により達成される。

#### 【0018】

炭素粒子は、予備的組成物を形成するために、典型的には高度剪断力混合によりビヒクル中に懸濁される。高度剪断力混合により、ビヒクルで改良された炭素粒子のウェッティングアウト(wetting-out)、並びに、改良された分散液および非集塊化が都合よく得られる。加えて、予備的組成物は、静置することを含む任意の好適な方法により、脱ガスまたは消泡してもよい。予備的組成物は、典型的には、脱ガスまたは消泡した後に、超高度剪断力混合によりさらに混合することができる。

#### 【0019】

増粘剤を予備的組成物に加えてもよい。ポリアクリレート、例えば、カーボポール(Carbopol)(登録商標)EZ-2(B.F.グッドリッチスペシャリティケミカルズ(Goodrich Specialty Chemicals)、クリーブランド、オハイオ州)を含めて、任意の好適な増粘剤が使用できる。

#### 【0020】

消泡剤を予備的組成物に加えてもよい。マーズ(Mazu)(登録商標)DF-210SX(BASF社、マウントオリーブ(Mount Olive)、ニュージャージー州)などの任意の好適な消泡剤が使用できる。

#### 【0021】

任意の好適な高度フッ素化ポリマーが使用することができる。高度フッ素化ポリマーとしては、典型的にはペルフルオロ化ポリマーがあり、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、フッ素化エチレンプロピレン(FEP)、ペルフルオロアルキルアクリラート、ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/ビニリデンフルオリド三元重合体などがある。水溶性被覆組成物は、典型的には0.1~15重量%の、より典型的には0.1~10重量%の、最も典型的には1~5重量%の高度フッ素化ポリマーを含んでなる。高度フッ素化ポリマーは、典型的には水性またはアルコール性分散液として、最も典型的には水性として提供されるが、粉末として提供されてもよい。

#### 【0022】

任意の好適な被覆方法を使用することができる。典型的な方法には手動およびマシン方法が含まれ、手動ブラッシング、ノッチ棒被覆、巻線ロッド(wire-wound rod)被覆、流体担持被覆、スロットフェッド(slot-fed)へら被覆、および3回ロール被覆がある。最も典型的には3回ロール被覆が使用される。有利には、基板の被覆された面から被覆されてない面までの炭素ブリードスルーなしで、被覆が実施される。被覆は、ワンパスでまたは複数パスで実施してもよい。対応するマッドクラック(mud

10

20

30

40

50

cracking) の増加なしで被覆量を増加させるためには、複数パスでの被覆が有用であろう。

【0023】

次いで、被覆された基板は、ビヒクルおよび界面活性剤を除去するのに十分な温度に加熱することができる。被覆された基板は、高度フッ素化ポリマーを焼結させるのに十分な温度に加熱することができる。

【0024】

次いで、得られた被覆された平織り炭素纖維布は、任意の好適な方法により、25%以上、より典型的には28%以上、より典型的には40%以上、最も典型的には50%以上の圧縮まで圧縮される。しかし、60%以上の圧縮は、布の構造的整合性を損なうおそれがある。この圧縮ステップは、被覆平織り炭素纖維布を別の層に取り付けずに実施される。圧縮は、プラテン加圧成形およびより典型的にはカレンダー圧延を含めて、任意の好適な方法により実施することができる。

【0025】

得られたガス拡散層は、通常電気化学電池、例えば水素燃料電池に使用するために、任意の好適な方法により膜電極組立体に組み込まれる。通常、ポリマー電解質膜(PEM)の片側面上またはより典型的には両側面上に、白金含有触媒の分散液が被覆される。PEMは、任意の好適なポリマー電解質材料からなるものでよい。通常PEMは、酸官能性フルオロポリマーまたはその塩からなり、例えば、ナフィオン(Nafion)(登録商標)(デュポンケミカルズ(DuPont Chemicals)、ウィルミントン(Wilmington)、デラウェア州)およびフレミオン(Flemion)<sup>TM</sup>(旭硝子、東京、日本)がある。PEMのポリマー電解質は、典型的にはテトラフルオロエチレンと1種もしくはそれ以上のフッ素化酸官能性コモノマーとの共重合体であり、典型的にはスルホナート官能基を担持している。最も典型的なポリマー電解質はナフィオン<sup>TM</sup>である。ポリマー電解質は、好ましくは1200以下の、より好ましくは1100以下の、より好ましくは1050以下の、最も好ましくは約1000の酸当量を有する。本発明によるGDLは、有利には、典型的には厚さ50ミクロン以下、より典型的には厚さ35ミクロン以下、最も典型的には厚さ25ミクロン以下の非常に薄いPEM層とともに使用することができる。通常PEMの各側面上に、熱および圧力を加えることにより、GDLを積層する。あるいは、PEMの各側面ではなく、積層する前に白金含有触媒の分散液を、各GDLに塗布してもよい。

【0026】

本発明によるMEAは、有利なことに、改良された加圧下での耐電気的短絡性を示す。下記実施例の目的に対しては、面積20cm<sup>2</sup>のMEAの場合、200オーム未満の実測電気抵抗として、または、4000ohm\*cm<sup>2</sup>の電気面積抵抗として、短絡が定義される。しかし、実践では、1000ohm\*cm<sup>2</sup>までまたはさらに400ohm\*cm<sup>2</sup>までレベルダウンした電気面積抵抗が、「非短絡」として許容できる。本発明によるMEAは、通常厚さ50ミクロン以下の薄いPEMを用いて製造することができるが、その場合でも、20%以上の、より典型的には25%以上の、より典型的には35%以上の、より典型的には40%以上の圧縮でも短絡しないだろう。より典型的には、本発明によるMEAは、厚さ35ミクロン以下の薄いPEMを用いて製造することができるが、その場合でも、20%以上の、より典型的には25%以上の、より典型的には35%以上の、より典型的には40%以上の圧縮でも短絡しないだろう。

【0027】

加えて、本実施例によれば、短絡の減少特性の操作の有無にかかわらず、GDLのガーレー数を本発明に従って操作してもよいことが示される。一つの応用例では、GDL上の被覆厚さを増加させずに、ガーレー数を増加させることができる。

【0028】

本発明は、水素燃料電池などの電気化学電池に使用するためのガス拡散層の製造に有用である。

10

20

30

40

50

## 【0029】

本発明の目的および利点が次の実施例によりさらに例示されるが、これらの実施例において詳述される特定の材料およびその量並びに他の条件および詳細を、本発明を不当に制限するように解釈するべきではない。

## 【実施例】

## 【0030】

特に明記しない限り、すべての試薬は、アルドリッヂケミカル社 (Aldrich Chemical Co.) (ミルウォーキー、ウィスコンシン州) から入手した、または市販されている。あるいは既知の方法により合成してもよい。

## 【0031】

膜電極組立体 (MEA) の製造。

MEA を次のように製造した。

## 【0032】

GDL の製造：平織り炭素布を、下記表の各実施例に示したように、アブカーブ<sup>TM</sup> 1071HCB (「HCB」) およびアブカーブ<sup>TM</sup> 1071CCB (「CCB」) (テキストロン (Textron)、現在のバラードマテリアルプロダクツ (Ballard Material Products))、並びにパネックス<sup>TM</sup> PW03 炭素布 (「PW03」) (ゾルテック) から選択した。先ず、ダイネオン (Dyneon) TF 5235 PTFE 分散液 (販売された状態の 60 重量% PTFE、ここではDI水で希釈されている) (ダイネオン LLC、アストン (Aston)、ペンシルバニア州) の 1.0 重量% 溶液を使用して、該布を PTFE 中で浸液被覆し、空気乾燥し、次いで、下記表の各実施例に示したように、分散液で被覆した。ヒラノテクシード (Hirano Techseed) M200LC コーターを使用して、3 回ロール被覆方法により、該分散液を炭素布の上に被覆した。この 3 回ロール被覆方法は、普通 3 回ロール・ニップ供給・リバースロール・コーティング (three roll nip-fed reverse roll coater) と呼ばれる。(コイル (Coyle)、D.J.、「液体フィルム被覆 (Liquid Film Coating)」における「ナイフおよびロール被覆 (Knife and roll coating)」) 第 12 章、シュテファン F. キスラー (Stephan F. Kistler) およびピーター M. シュバイツァー (Peter M. Schweizer) 編集、チャップマン・アンド・ホール (Chapman & Hall)、大学出版局 (The University Press)、ケンブリッジ、1997 年、を参照されたい)。次いで、被覆された布を、380°で 10 分間焼結した。この布から、MEA 製造に使用するために 50 cm<sup>2</sup>サンプルをダイカットした。

## 【0033】

被覆分散液を、次のように製造した。

## 【0034】

分散液 XC-72：直径 22.9 cm の高速度ディスク搅拌機 (HSD) で混合しながら、19.20 kg のカーボンブラック・バルカン XC-72 (キャボット社 (Cabot Corp.))、スペシャルブラック部門、ビラリカ (Billerica)、マサチューセッツ州) を、プラスチックで裏張りした 208 L ドラム中の脱イオン水 123.6 kg に速やかに加えた。見掛け粘度の増加に伴い、HSD rpm を徐々に増加させた。混合物が、HSD がもはや混合物を流動させることができなくなった点に到達したとき、および / または、隆起部が表面に確認されたとき、ゲナミノックス CST (クラリアント社 (Clariant Corporation)、ファンクショナル・ケミカルズ (Functional Chemicals)、マウントホリー (Mt. Holly)、ノースカロライナ州) (水中の 30 重量% 界面活性剤) を、HSD により混合物を再び流動させることができるまで 1 L 刻みで加え、次に、ゲナミノックス CST の残りの追加合計 16.9 kg を、インクリメンタルに加えた。気泡が圧潰できるように一晩静置した後、直径 15.2 cm の 3 枚ブレード・プロペラミキサを、混合物をわずかに流

動させるのに十分なだけの低 rpmで使用して、沈降したすべての炭素を再懸濁し、次いで、超高度剪断力混合のために、0.8~1.9 mmのSEPR型セラミック媒体50容量%の仕込量を有する13 L水平媒体ミルを介して、0.95 L/分およびシャフト回転1200 rpmで、混合物をポンプによりくみ出した。排出された分散液には、有意ないかなる量の気泡も含まれていなかった。この分散液を、19 Lプラスチック容器に保存した。

#### 【0035】

ホリバ(Horiba)LA-910粒径分析器(ホリバインスツルメント社(Horiba Instruments Inc.)、アーヴィング(Irvine)、カリフォルニア州)を使用して、得られた予備的組成物の粒度分析を行った。数ベースでは、平均粒径は0.354ミクロンであり、10%が0.548ミクロンより大きく、90%が0.183ミクロンより大きかった。0.20%だけが1.000ミクロンより大きかった。

#### 【0036】

上記分散液16.229 kgに、ダイネオンTF 5235 PTFE分散液(60 PTFE重量%) (ダイネオンLLC、アストン、ペンシルバニア州) 813.5 gを加えることにより、炭素のPTFEに対する比80/20 w/wの被覆組成物を調製した。へらを用いた簡単な低剪断力手動混合で、混合するのに十分であった。

#### 【0037】

分散液T XC - 72 : 直径8.9 cmの高速度ディスクディスパーサー(HSDD)(直径11.4 cm(4.5インチ)コールズブレード(INDCO社)を備えたモデルHAS40A 4 hp空気攪拌機)を用いて、1000 rpmで混合しながら、13.2 gのカーボポールEZ-2(B.F.グッドリッチ)を、XC-72の予備的組成物13.000 kgの中にふるい分けた。

#### 【0038】

攪拌機が、分散液を増粘させて、1000 rpmで混合物をもはや流動させることができなくなるまで混合を継続しながら、601.5 gのダイネオン5235 PTFEに9.25 gの水酸化アンモニウムを加え、炭素分散液を含有するカーボポールEZ-2にこの混合物を加えることにより、被覆組成物を調製した。使用した水酸化アンモニウムの量が、EZ-2の酸性官能基を完全に中和するのに十分だったことに留意されたい。次いで、消泡を促進するために、0.20 gのマーズ(登録商標)DF 210 SX(BASF社、マウントオリーブ、ニュージャージー州)を加えた。

#### 【0039】

分散液C55 : 直径7.6 cmの高速度ディスクディスパーサー(HSDD)ブレード(直径7.6 cm(3インチ)デザインA・コールズ・ブレード(Design A Cowlies Blade)、INDCO社)を備えたモデルAS5AM 0.5 hp空気攪拌機)と、直径約2.5 cm(1インチ)のローターを有する空気駆動ローター-固定子(RS)攪拌機とを共に用いて混合しながら、7.6 Lステンレス鋼金属ビーカー(直径23 cm)中の5482 gの脱イオン水に、389 gのシャウィニガンブラック、グレードC55(シェブロン・フィリップスケミカル社、LP、アセチレンブラックユニット、ベイタウン、テキサス州)、並びに、687 gのゲナミノックスCSTを、カーボンブラックおよび界面活性剤の全量を交互にインクリメント添加する方法を使用して、加えた。初期のHSDD rpmは約1000であり、添加の間、RS攪拌機をその速度範囲の下方端で使用した。添加の間、HSDD rpmを徐々に約1800 rpmまで増加させた。添加が完了した後、RS攪拌機のrpmを最高値近くまで増加させ、両方の攪拌機を用いた混合を、これらの高剪断力の条件で2時間続けた。この時間をかけて、見掛け粘度が減少するのに伴い、HSDD rpmを約1600 rpmまで減少させた。一晩静置すると大部分の気泡が壊れ、へらで攪拌すると残留していた粗い気泡が即座に壊れた。

#### 【0040】

得られた分散液の粒径分析では、粒子数ベースで、平均粒径が0.317ミクロンであり、10%が0.555ミクロンより大きく、90%が0.138ミクロンより大きく、

10

20

30

40

50

1.4%だけが1.000ミクロンより大きかった。

#### 【0041】

上記分散液の追加のバッチを同じ方法により調製した。2つのバッチを混合した質量は11,449gであった。次いで、幅45cmのブレードを有するへらを用いて手動で混合することにより、305.3gのダイネオン5235 PTFE分散液を加えた。

#### 【0042】

分散液EC300J：この分散液は、C55の場合と同じ攪拌機を使用して調製した。7.6Lステンレス鋼金属ビーカー（直径23cm）中の5000gの脱イオン水に、352gのケジエンブラックEC300J（アクゾ・ノーベル・ケミカル社、シカゴ、イリノイ州）を加えた。すべてのEC300Jを水に加え、HSDDを100rpmおよびRSを低rpmで始めた。次いで、見掛け粘度が、HSDDが混合物をもはや流動させることができない近傍点まで増加するため、1049gのゲナミノックスCSTを、添加の間十分な時間をかけてインクリメンタルに加えた。初期のHSDD rpmは約1000であり、添加の間、空気駆動RS攪拌機をその速度範囲の下方端で使用した。EC300Jの添加の間、HSDD rpmを1500rpmまで徐々に増加させた。添加が完了した後、HSDD rpmを約1700まで増加させ、RS攪拌機のrpmを最高値近くにまで増加させた。両方の攪拌機を用いた混合を、これらの高剪断力の条件で2時間続けた。一晩静置すると大部分の気泡が壊れ、へらで攪拌すると残留していた粗い気泡が即座に壊れた。

#### 【0043】

得られた分散液の粒径分析では、粒子数ベースで、平均粒径が0.317ミクロンであり、10%が0.555ミクロンより大きく、90%が0.138ミクロンより大きく、1.4%だけが1.000ミクロンより大きく、1.9%が1.000ミクロンより大きかった。

#### 【0044】

上記分散液の追加のバッチを同じ方法により調製した。2つのバッチを混合した質量は10,759gであった。次いで、幅45cmのブレードを有するへらを用いて手動で混合することにより、269.5gのダイネオン5235 PTFE分散液を加えた。

#### 【0045】

ELAT<sup>TM</sup> GDL：市販の被覆されたGDLを事前圧縮したものを示す実施例を行った：SS ELAT<sup>TM</sup>（片面被覆）およびDS ELAT<sup>TM</sup>（両面被覆）（イーテック（E-tek）、デ・ノラノースアメリカ・ディビジョン（Division of De Nora North America））。SS ELAT<sup>TM</sup>は、購入状態のPEM絶縁破壊（PEM Puncture）に対して9%の臨界%圧縮（Critical % Compression）を有し、これは、下記加圧方法を使用して事前圧縮した後は、26%まで増加することが判明した。DS ELAT<sup>TM</sup>は、購入状態のPEM絶縁破壊に対して20%の臨界%圧縮を有し、これは、下記加圧方法を使用して事前圧縮した後は、29%まで増加することが判明した。

#### 【0046】

GDL事前圧縮：事前圧縮は、カレンダー圧延または加圧成形により実行した。

#### 【0047】

GDLカレンダー圧延：固定された間隔の圧延カレンダーを使用して、被覆されたGDLをカレンダー圧延した。この場合、カレンダー圧延装置は、セット間隔の幅を維持するのに必要な力を供給する。カレンダー圧延ローラーは、直径25.4cmの硬化クロム表面処理されたハガネロールであった。カレンダー圧延は、下表に示した速度、温度および間隔幅で実行した。

#### 【0048】

GDL加圧成形：厚さ50ミクロンのポリイミド膜の2枚のシート間にサンプルをはさみ、カーヴァープレス（Carver Press）（フレッド・カーヴァー社（Fred Carver Co.）、ウォバッシュ（Wabash）、インディアナ州）のプラ

10

20

30

40

50

テン間にサンドイッチされたサンプルを1分間、圧力91kg/cm<sup>2</sup>、温度132で配置することにより、被覆されたGDLを圧縮した。加圧の終了は、テフロン(Teflon)<sup>TM</sup>を被覆したガラス・ファイバーガスケットにより制限を受け、圧縮を40%に制限された。

#### 【0049】

ポリマー電解質膜：ナフィオン<sup>TM</sup>1000(デュポン・ケミカル社(DuPont Chemical Co.))の水溶性分散液を、ポリ(塩化ビニル)を下塗りしたポリ(エチレンテレフタレート)(3M社、セントポール、ミネソタ州)支持体の上に、最終の乾燥したフィルムが厚さおよそ30.5μmであるような添着量で、ノッチ被覆することにより、ポリマー電解質膜(PEM)を調製した。キャストフィルムをまず50~60の乾燥器に通し(約3~4分の滞留時間)、次いで、空気衝突オーブン中で130で4分間乾燥して、溶媒の残りを除去し、ナフィオン<sup>TM</sup>フィルムをアニールした。乾燥したフィルムを、次に使用するため、支持体から剥離させた。  
10

#### 【0050】

触媒担持PEM：米国特許第5,879,828号にて説明されているように、ナノ構造白金触媒をPEMに押しつけた。

#### 【0051】

5層膜電極組立体：被覆されたGDLと触媒担持PEMを積層して、次のようにMEAを形成した。GDLの被覆面をPEMに向い合せて、PEMを2枚のGDLの間に挟み込んだ。また、テフロン<sup>TM</sup>を被覆したガラス繊維ガスケットを各面上に配置した。各GDLが各ガスケットの窓に嵌合するように、GDLの表面積をPEMより小さくした。組立体全体を圧縮した場合、30%のGDL圧縮を可能にするように、ガスケットの高さをGDLの高さの70%にした。組立体を、カーヴァーブレス(フレッド・カーヴァー社、ウォバッシュ、インディアナ州)で、10分間、圧力30kg/cm<sup>2</sup>、温度130で圧縮し、完成した膜電極組立体(MEA)を作成した。  
20

#### 【0052】

絶縁破壊試験のMEA：絶縁破壊試験に使用したMEAは触媒を含んでいない。したがって、これらのMEA試験はより厳密な試験を提供したと考えられる。

#### 【0053】

##### 物理的性質の測定

キャリパ：すべてのキャリパ測定は、TMI(テスティングマシン社(Testing Machines Inc.))から市販のゲージ、モデル49-701-01-0001を使用して行った。このゲージは、直径1.59cmの円形フートを有し、圧力55.2kPaで閉じる。  
30

#### 【0054】

ガーレー数：ガーレー数は、ガーレー精密計器(Gurley Precision Instruments)から市販のデンソーメータ、モデル4110を使用し、開口面上の開口0.90cmおよびシリンドラ重量142gを使用して、決定した。この測定は、単に計器中でサンプルを型締めし、シリンドラを落下させることを含むだけである。シリンドラが与えられた空気cc量をサンプルを通して押し出すのにかかる時間を決定した。得られたすべての結果は、300ccの空気を通すのにかかる時間に対するものである。ASTM D726-58の方法Aを参照されたい。  
40

#### 【0055】

坪量：平方メートルごとのg単位の坪量を、直径25.4mmまたは47mmの金属ダイを使用してサンプルをカットすることにより、決定した。そして、+/-0.1mgの精度機能を有する化学天秤を使用して質量を決定した。

#### 【0056】

Z軸電気面積抵抗：所与の圧力で圧縮および電気抵抗を同時に測定できるように、2個の電気的に絶縁されたプラテン間のサンプルを圧縮する能力があるプレスを含んでなる抵抗/圧縮試験機(Resistance/Compression Tester)を使  
50

用して、電気面積抵抗 ( $\text{ohm} * \text{cm}^2$  単位) を試験した。デバイスのすべての面がコンピュータ制御されていた。プレートを一緒にするのに必要な力を測定するために、ロードセルを使用した。試験の予備的部分では、所与の設定圧力 (345 kPa) に到達したとき、プレートが停止した。この初期データからおよび圧縮前のサンプルのキャリパから、材料の圧縮率を決定した。サンプルの圧縮量だけサンプルが圧縮され、すでに生じていた圧縮量に対して、より高い圧縮における以降のデータを補正した。この手順により、計器が、圧縮を始める前のプレート間の間隔がどれほどかを決定できるようになる。また、このことにより、電流を印加し、電圧降下を測定できる十分な電気的接触を確立した。電気回路は、この測定点の前には、導通することができない。この初期手順の後に、デバイスの最高圧力、約 13,800 kPa に到達するまで、底プレートが上部プレートの方へ進み続ける。こうした実験の結果には、% 圧縮の関数として、オーム単位の抵抗および  $\text{psi}$  単位の圧力が含まれる。次いで、これらのデータをプロットし、短絡のしきい値として、200 オームまで急速に低下するまたは全体的に低下する % 圧縮を採取した。

#### 【 0 0 5 7 】

P E M を介して短絡する場合の % 圧縮：厚さ約 30.5 ミクロンのペルフルオロスルホン酸プロトン交換膜 (キャストナフィオン<sup>TM</sup> 1000) を介して電気的短絡を生ずるのに必要な % 圧縮は、上記方法によって決定したが、絶縁状態から短絡状態にまで進行する際の抵抗変化が、標準オーム計を用いて決定することができるような差異で決定した。印加された電流 / 電圧降下法は、適切ではなかった。約  $20 \text{ cm}^2$  の面積を有する M E A 円形サンプルをカットし、これらの試験に使用した。所与サイズのサンプル抵抗が 200 オーム未満に低下したときに短絡が生じたものと定義し、この短絡が生ずる % 圧縮を、短絡を回避するための圧縮限界として採用した。

#### 【 0 0 5 8 】

燃料電池分極実験：燃料電池テクノロジー社 (Fuel Cell Technology) (アルバカーキ (Albuquerque)、ニューメキシコ州) により製造されたテストステーションを使用した。ステーションの操作は、コンピュータおよび 3M 社により開発されたソフトウェアにより制御した。 $50 \text{ cm}^2$  の活性面積を有する單一セルを使用した。流れ場は、黒鉛ブロックに機械加工された、4重蛇行設計であった。テストセルおよび流れ場用黒鉛ブロックも燃料電池テクノロジー社から入手した。セルの圧縮は、ガスケットにより制御した。特に断りのない限り上記方法により事前圧縮する前の D C C の厚さを基準にして、D C C を約 30 % だけ圧縮するように、ガスケット厚さを選択した。

#### 【 0 0 5 9 】

開放電圧 (Open Circuit Voltage)：電流が流れないようにカソードの高電流リードの接続を断った状態で、テストステーションの負荷ボックスに示された電圧を観察することにより、セルを完全にコンディショニングした後、開放電圧を決定した。O C V を決定する因子およびその O C V 値を低下させる原因となり得る因子が多くあるが、電気短絡が一つの原因である。短絡が存在する場合、短絡により生ずる抵抗加熱に起因して、短絡部まわりの P E M の劣化の為に、電圧が時間とともに低下し続ける。一旦ホールが形成されると、水素と酸素が直接混合する為に、一般に O C V および電圧が急激に低下することになる。これは通常クロスオーバー (cross-over) と呼ばれる。この時点で、該セルは、欠陥があり、もはや効率のよいまたは安全な電気発生には適さない。クロスオーバーの量並びに  $\text{ohm} * \text{cm}^2$  単位のセル面積抵抗は、実験評価の際のあらゆる時点で、セルについての標準の電気化学測定から決定することができる。時間の経過に伴うクロスオーバーの増加量により、最初から P E M に存在していたホールと短絡の結果として時間の経過に伴い発現したホールの間の識別が可能になる。同様に、時間の経過に伴って抵抗が減少することは、突起部が徐々に P E M を貫通して作用する状態に一致するだろう。

#### 【 0 0 6 0 】

下表は、多数の実施例の結果を報告する。表 I I の実施例の全てに対し、布が H C B で

10

20

30

40

50

あり、分散液が XC - 72 である。

【0061】

【表1】

実施例番号	分散液の型	カレンダー圧延の条件				PEM 絶縁破壊の臨界%圧縮				キャリパ、ミクロン	ガーレー数(所与の方法毎の単位)
		合計 坪量, g/m <sup>2</sup>	温度、 °C	速度、 m s <sup>-2</sup>	間隔、 ミクロン	% 事前圧縮	事前圧縮 なし	加圧成 形方法	カレンダー 圧延方法	カレンダー 一圧延前	カレンダー 一圧延後
1	HCB	XG-72	136	21	0.010	152	52	26 (0)	34 (6)	318 (3)	302 (3)
2	HCB	XG-72	136	21	0.031	152	52		26 (5)	318 (3)	300 (5)
3	HCB	XG-72	136	21	0.051	152	52		30 (7)	318 (3)	297 (5)
4	HCB	XG-72	152*	21	0.010	152	54	19 (3)	40 (5)	24 (7)	333 (3)
5	HCB	TXC-72	146	21	0.010	178	50	20 (11)	37 (5)	40 (2)	356 (5)
6	HCB	C55	130					16 (4)	29 (7)		328 (3)
7	HCB	C55	130	21	0.031	152	53			27 (11)	325 (3)
8	HCB	C55	130	99	0.051	152	53			20 (9)	325 (3)
9	HCB	C55	130	99	0.051	229	53			32 (5)	325 (3)
10	HCB	EC300J	130					21 (13)	24 (12)		340 (5)
11	PW03	XG-72	150	21	0.0025	178	52	27 (3)	39 (3)	33 (5)	376 (13)
12	PW03	XG-72	150	21	0.010	178	52			30 (9)	376 (13)
13	PW03	XG-72	150	21	0.020	178	52			36 (4)	376 (13)
14	PW03	XG-72	150	21	0.046	178	52			29 (1)	376 (13)
15	PW03	TXC-72	165	21	0.010	203	50	27 (22)	32 (10)	23 (3)	401 (10)
16	PW03	C55	140	21	0.010	178	50	20 (11)	32 (5)	35 (4)	356 (8)
17	PW03	EC300J	146	21	0.010	178	51	14 (4)	28 (12)	24 (8)	363 (8)

\*2被覆パス

【0062】

【表2】

実施例番号.	カレンダー圧延の条件			カレンダー圧延後の CPCPP (標準偏差)		キャラリバ、ミクロン		ガーレー数	
	温度、°C	間隔 %	事前圧縮	速度 m s <sup>-2</sup>		カレンダー圧延前	カレンダー圧延後	カレンダー圧延前	カレンダー圧延後
18	82	178	44	0.051	41 (13), one value > 50	312 (3)	305 (3)	12 (2)	46 (8)
19	116	152	56	0.010	39 (18), two values > 50	345 (5)	325 (3)	8 (1)	62 (10)
20	116	152	56	0.051	24 (9)	345 (3)	320 (5)	8 (1)	48 (6)
21	116	152	56	0.102	47 (5), two values > 50	345 (3)	325 (3)	8 (1)	62 (2)
22	116	203	41	0.010	26 (20)	345 (3)	330 (3)	8 (1)	51 (11)
23	116	203	41	0.051	28 (7)	345 (3)	333 (3)	8 (1)	35 (4)
24	116	254	27	0.010	28 (0)	345 (3)	343 (3)	8 (1)	17.0 (0.4)
25	116	254	27	0.051	13 (11)	345 (3)	351 (3)	8 (1)	15.8 (1)
26	132	178	56	0.051	44 (10), two values > 50	345 (3)	320 (2)	8 (1)	54 (7)
27	132	178	56	0.102	26 (21), one value > 50	345 (3)	325 (3)	8 (1)	62 (4)
28	132	203	41	0.051	42 (5)	345 (3)	333 (3)	8 (1)	37 (3)
29	132	254	27	0.051	30 (11)	345 (3)	345 (3)	8 (1)	17 (1)
30	132	305	12	0.051	13 (3)	345 (5)	345 (5)	8 (1)	14 (1)
31	149	127	60	0.051	36 (8)	312 (3)	297 (3)	12 (2)	92 (26)
32	149	127	60	0.102	28 (20), one value > 50	312 (3)	290 (3)	12 (2)	151 (56)
33	149	178	44	0.051	50 (0), two values > 50	312 (3)	305 (3)	12 (2)	55 (15)
34	149	178	44	0.102	15 (10)	312 (3)	305 (3)	12 (2)	53 (20)
35	149	229	28	0.051	41 (15), two values > 50	312 (8)	318 (8)	12 (2)	29 (6)

表11

## 【0063】

当業者であれば、本発明の範囲および趣旨から逸脱することなく、本発明の様々な変更形態および改変形態が明らかであろう。本発明は、上記本明細書に記載された例示的な実施形態に不当に限定されるべきではないことが理解されよう。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/34526
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M4/88 H01M4/66		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 399 184 A (HARADA HIROYUKI) 21 March 1995 (1995-03-21) abstract column 6, line 61 -column 7, line 13 column 9, line 11 -column 10, line 21 claim 1; example 5	1-17
A	US 6 232 010 B1 (WENG DA CONG ET AL) 15 May 2001 (2001-05-15) column 3, line 50 -column 4, line 7	1-17
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>*&amp;* document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
8 December 2003	19/12/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Gosselein, D	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/US 02/34526
---

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LEE W-K ET AL: "The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, no. 84, 1999, pages 45-51, XP002208984 ISSN: 0378-7753 the whole document ---	1-17
P, X	WO 02 059989 A (GAS TECHNOLOGY INST) 1 August 2002 (2002-08-01) page 5, line 15 - line 28 page 7, line 15 - line 23 page 12, line 10 - line 19 figure 2 ---	1-4
E	DE 102 22 090 A (AISIN SEIKI ;AI SHIN KAKO KK (JP)) 27 February 2003 (2003-02-27) paragraphs '0021!, '0029!, '0030!, '0033!, '0042!, '0043!, '0051! ---	1-5
E	EP 1 341 251 A (OMG AG & CO KG) 3 September 2003 (2003-09-03) paragraphs '0013!, '0016!, '0023!, '0028!, '0029! claim 1 ---	1-17
E	EP 1 365 464 A (UMICORE AG & CO KG) 26 November 2003 (2003-11-26) abstract paragraphs '0006!, '0015!, '0020!, '0030! claims ----	1-17

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/US 02/34526
--

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
  
  
2.  Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:  
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
  
  
  
3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
  
  
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
  
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 02 /84526

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

## Continuation of Box I.2

The claims do not meet the requirements of Article 6 PCT.

The subject-matter of all claims is defined, either directly (claim 1) or indirectly by reference to claim 1, by means of relative terms "compressing said coated plain-weave carbon fiber cloth to a compression of 25 (28 or 40) or greater,...". In view of the description, these terms should mean that the thickness of the cloth after coating (impregnation) is reduced by 25 (28 or 40) %. However, neither the initial nor the final thickness of said layer are defined. It is furthermore doubtful that the reduction of thickness alone should be sufficient to define the process and the different products of the present application.

In fact the coated cloth is a bulk material and the reduction of thickness means an increase of the density of said cloth. The electrical and mechanical properties depend essentially upon the density of the material (improved contact between carbon particles and fibres by higher density). Starting from a cloth having a very low material (high bulk), the coated cloth compressed according to claim 1 can still present a lower density and still have properties which are not substantially improved by comparison to an uncompressed coated cloth of higher density. By the way, the application being silent about density, the application does not apparently disclose the invention in a manner that it can be reproduced by a skilled man.

Claims 10, 11, 12 and 13 seem respectively to have the same subject-matter as claims 14, 15, 16 and 17. Claims 14 to 17 differs solely from the former ones because they do not refer to the preparation method of claim 1, which method should be the core of the invention. Superfluous claims 14 to 17 should be deleted (Rule 6.1 PCT).

Claims 10 and 12 should be respectively dependent upon claims 6 and 8.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

 International Application No  
 PCT/US 02/34526

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5399184	A	21-03-1995	JP	3378028 B2	17-02-2003
			JP	6020709 A	28-01-1994
			JP	6020710 A	28-01-1994
US 6232010	B1	15-05-2001	AU	4816500 A	21-11-2000
			EP	1214749 A2	19-06-2002
			TW	475293 B	01-02-2002
			WO	0069003 A2	16-11-2000
			US	2003124411 A1	03-07-2003
			US	6562507 B1	13-05-2003
WO 02059989	A	01-08-2002	US	2002134501 A1	26-09-2002
			WO	02059989 A2	01-08-2002
DE 10222090	A	27-02-2003	JP	2002343379 A	29-11-2002
			DE	10222090 A1	27-02-2003
			US	2002197525 A1	26-12-2002
EP 1341251	A	03-09-2003	EP	1341251 A1	03-09-2003
			JP	2003257469 A	12-09-2003
			US	2003175575 A1	18-09-2003
EP 1365464	A	26-11-2003	EP	1365464 A2	26-11-2003

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ラーソン , ジェイムズ エム .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 - 3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック  
ス 33427

F ターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB01 BB03 BB05 BB06 BB08 BB12 DD05 DD06  
DD08 EE05 EE06 EE08 EE17 EE18 HH02 HH03 HH05 HH06  
HH09  
5H026 AA06 BB02 BB04 CX02 CX03 CX04 EE05 EE19 HH02 HH03  
HH05 HH06