

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Februar 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2003/012905 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 8/04**,
8/02, 8/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2002/002754

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Juli 2002 (26.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 36 755.4 27. Juli 2001 (27.07.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BALDAUF, Manfred**

[DE/DE]; Haundorfer Str. 21, 91056 Erlangen (DE). **DEN-
NERLEIN, Klaus** [DE/DE]; Anna-Gös-Str. 14, 91058 Er-
langen (DE). **GEBHARDT, Ulrich** [DE/DE]; Zedernstr.
18, 91094 Langensendelbach (DE). **WAIDHAS, Manfred**
[DE/DE]; Schnieglinger Str. 285, 90427 Nürnberg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **SIEMENS AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; Postfach 22 16 34, 80506 München
(DE).

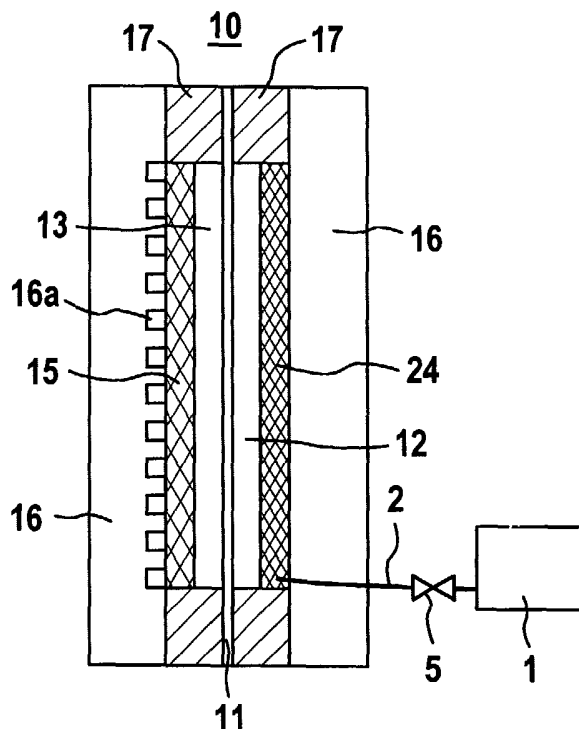
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PORTABLE DIRECT METHANOL FUEL CELL AND CORRESPONDING OPERATING METHOD

(54) Bezeichnung: PORTABLE DIREKT-METHANOL-BRENNSTOFFZELLE UND ZUGEHÖRIGES BETRIEBSVERFAH-
REN



(57) Abstract: A known DMFC comprises at least one fuel cell unit consisting of a membrane electrode unit (MEA) and a methanol reservoir. According to the invention, structures and/or materials having a capillary action are provided in the anode region or instead of the anode region, said structures or materials excluding a dead volume. According to the corresponding operating method, the fuel cell unit is reoperated for a short period with a closed CO₂ valve, after the fuel cell battery has been cut off, in such a way that the methanol/water mixture in the anode region is pushed back into the reservoir.

(57) Zusammenfassung: Bekannt ist eine DMFC mit wenigstens einer Brennstoffzelleneinheit aus einer Membranelektrodeneneinheit MEA und mit einem Vorratsbehälter für Methanol. Gemäß der Erfindung sind im Anodenraum oder statt des Anodenraums Strukturen und/oder Materialien mit Kapillarwirkung vorhanden, die ein Totvolumen ausschließen. Beim zugehörigen Betriebsverfahren wird nach dem Abschalten der Brennstoffzellenbatterie die Brennstoffzelleneinheit bei geschlossenem CO₂-Ventil für einen kurzen Zeitraum weiterbetrieben, so dass das im Anodenraum befindliche Methanol-/Wassergemisch in den Vorratsbehälter zurückgedrückt wird.

WO 2003/012905 A3



TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, 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, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts:

8. Juli 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 02/02754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M8/04 H01M8/02 H01M8/10

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)

EP0-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 432 023 A (HONGU AKINORI ET AL) 11 July 1995 (1995-07-11) column 38, line 35 - column 39, line 27 -----	1-4
X	US 6 054 228 A (WENG DACONG ET AL) 25 April 2000 (2000-04-25) column 11, lines 62-64 -----	1-4
P,X	WO 01/97314 A (CLARA FILBERTO ;FRANK HARVEY (US); VALDEZ THOMAS I (US); CALIFORNI) 20 December 2001 (2001-12-20) claims 1,2 -----	1-4
A	WO 00/35032 A (HOCKADAY ROBERT G ;COOPER MARTIN (US); MASLOW MARVIN (US); TURNER) 15 June 2000 (2000-06-15) page 22, lines 33-36 ----- -/--	7,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 2003

Date of mailing of the international search report

14.05.04

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reich, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 02/02754

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHANG H ET AL: "Materials and processes for small fuel cells" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 148, no. 3-4, 2 June 2002 (2002-06-02), pages 601-606, XP004361867 ISSN: 0167-2738 the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 02/02754

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:

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.:

1-14

Remark on Protest

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

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-14

Portable direct methanol fuel cell (DMFC) comprising at least one fuel cell unit consisting of a polymer membrane forming a membrane electrode unit, with anodes and cathodes and an anode region on one side and a cathode region on the other side and with a methanol reservoir, characterised in that the anode region has structures and/or materials that have a capillary effect and exclude a dead space.

2. Claim 15

Method for operating a portable direct methanol fuel cell (DMFC) which forms part of a fuel cell battery, in which, during operation of the fuel cell, methanol is fed from a reservoir to the anode region, characterised in that when the fuel cell battery is switched off, the fuel cell unit continues to be operated for a short period with the CO₂ valve closed so as to force the methanol in the anode region back into the tank.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/02754

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5432023	A	11-07-1995	JP 6188008 A	08-07-1994
			US 5364711 A	15-11-1994

US 6054228	A	25-04-2000	US 5709961 A	20-01-1998
			AT 245311 T	15-08-2003
			AU 9485898 A	19-07-1999
			DE 69816468 D1	21-08-2003
			DE 69816468 T2	29-01-2004
			EP 1339120 A2	27-08-2003
			EP 1025605 A2	09-08-2000
			ES 2198754 T3	01-02-2004
			WO 9934467 A2	08-07-1999
			US 2002195335 A1	26-12-2002
			US 2002192523 A1	19-12-2002
			US 6410180 B1	25-06-2002

WO 0197314	A	20-12-2001	CA 2412558 A1	20-12-2001
			EP 1293007 A1	19-03-2003
			WO 0197314 A1	20-12-2001
			US 2001051293 A1	13-12-2001

WO 0035032	A	15-06-2000	US 6326097 B1	04-12-2001
			AU 2050000 A	26-06-2000
			TW 445661 B	11-07-2001
			WO 0035032 A1	15-06-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/02754

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M8/04 H01M8/02 H01M8/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 432 023 A (HONGU AKINORI ET AL) 11. Juli 1995 (1995-07-11) Spalte 38, Zeile 35 - Spalte 39, Zeile 27 -----	1-4
X	US 6 054 228 A (WENG DACONG ET AL) 25. April 2000 (2000-04-25) Spalte 11, Zeilen 62-64 -----	1-4
P,X	WO 01/97314 A (CLARA FILBERTO ;FRANK HARVEY (US); VALDEZ THOMAS I (US); CALIFORNI) 20. Dezember 2001 (2001-12-20) Ansprüche 1,2 -----	1-4
A	WO 00/35032 A (HOCKADAY ROBERT G ;COOPER MARTIN (US); MASLOW MARVIN (US); TURNER) 15. Juni 2000 (2000-06-15) Seite 22, Zeilen 33-36 ----- -/--	7,8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14.05.04

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Reich, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/02754

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHANG H ET AL: "Materials and processes for small fuel cells" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 148, Nr. 3-4, 2. Juni 2002 (2002-06-02), Seiten 601-606, XP004361867 ISSN: 0167-2738 das ganze Dokument -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 02/02754

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
1-14

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-14

Portable Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) mit wenigstens einer Brennstoffzelleneinheit aus einer Membranelektrodeneinheit bildenden Polymermembran mit Anode und Kathode sowie einem Anodenraum einerseits und einem Kathodenraum andererseits und mit einem Vorratsbehälter für Methanol, dadurch gekennzeichnet, dass der Anodenraum Strukturen und/oder Materialien mit Kapillarwirkung aufweist, die ein Totvolumen ausschließen.

2. Anspruch: 15

Verfahren zum Betrieb einer portablen Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), die Teil einer Brennstoffzellenbatterie bilden, wobei beim Betrieb Methanol aus einem Vorratsbehälter zum Anodenraum gefördert wird, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Abschalten der Brennstoffzellenbatterie die Brennstoffzelleneinheit bei geschlossenem CO₂-Ventil für einen kurzen Zeitraum weiter betrieben wird, so dass das im Anodenraum befindliche Methanol in den Tank zurückgedrückt wird.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/02754

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5432023 A	11-07-1995	JP 6188008 A	08-07-1994
		US 5364711 A	15-11-1994
US 6054228 A	25-04-2000	US 5709961 A	20-01-1998
		AT 245311 T	15-08-2003
		AU 9485898 A	19-07-1999
		DE 69816468 D1	21-08-2003
		DE 69816468 T2	29-01-2004
		EP 1339120 A2	27-08-2003
		EP 1025605 A2	09-08-2000
		ES 2198754 T3	01-02-2004
		WO 9934467 A2	08-07-1999
		US 2002195335 A1	26-12-2002
		US 2002192523 A1	19-12-2002
		US 6410180 B1	25-06-2002
WO 0197314 A	20-12-2001	CA 2412558 A1	20-12-2001
		EP 1293007 A1	19-03-2003
		WO 0197314 A1	20-12-2001
		US 2001051293 A1	13-12-2001
WO 0035032 A	15-06-2000	US 6326097 B1	04-12-2001
		AU 2050000 A	26-06-2000
		TW 445661 B	11-07-2001
		WO 0035032 A1	15-06-2000