

(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2004-504688

(P2004-504688A)

(43) 公表日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 B 1/24	H 0 1 B 1/24	4 D 0 0 6
B 0 1 D 69/06	B 0 1 D 69/06	4 L 0 5 5
B 0 1 D 71/02	B 0 1 D 71/02	5 G 3 0 1
D 2 1 H 13/50	D 2 1 H 13/50	5 H 0 1 7
D 2 1 H 15/02	D 2 1 H 15/02	5 H 0 1 8
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2001-577626 (P2001-577626)	(71) 出願人	502375493
(86) (22) 出願日	平成13年4月12日 (2001.4.12)		テクニカル、ファイバー、プロダクツ、リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成14年10月16日 (2002.10.16)		TECHNICAL FIBRE PRODUCTS LIMITED
(86) 国際出願番号	PCT/GB2001/001653		イギリス国カンブリア、ケンダル、バーンサイド、ミルズ
(87) 国際公開番号	W02001/080334	(74) 代理人	100062144
(87) 国際公開日	平成13年10月25日 (2001.10.25)		弁理士 青山 稔
(31) 優先権主張番号	0009319.5	(74) 代理人	100086405
(32) 優先日	平成12年4月17日 (2000.4.17)		弁理士 河宮 治
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)	(74) 代理人	100100158
			弁理士 鮫島 睦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性シート材料

(57) 【要約】

導電性微小孔質シート材料は、少なくとも1 μmの断面寸法を有する第1のカーボンファイバと、カーボンナノファイバの形態の第2のカーボンファイバと、該第1および第2のファイバを結合させるための結合剤とを含む。この材料は、ウェットレイ不織（抄紙）プロセスにより製造し得る。このシート材料は、燃料電池用のガス拡散層またはバッテリ用の電極材料として用い得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも $1\ \mu\text{m}$ の断面寸法を有する第 1 のカーボンファイバと、カーボンナノファイバの形態の第 2 のカーボンファイバと、該第 1 および第 2 のファイバを結合するための結合剤とを含む、導電性微小孔質シート材料。

【請求項 2】

第 1 のカーボンファイバが $4\sim 12\ \mu\text{m}$ の断面を有する、請求項 1 に記載のシート材料。

【請求項 3】

第 1 のカーボンファイバが $5\sim 10\ \mu\text{m}$ の断面を有する、請求項 2 に記載のシート材料。

【請求項 4】

第 1 のカーボンファイバが $3\sim 8\ \text{mm}$ の長さを有する、請求項 1、2 または 3 に記載のシート材料。

【請求項 5】

第 1 のカーボンファイバが約 $6\ \text{mm}$ の長さを有する、請求項 4 に記載のシート材料。

【請求項 6】

第 2 のカーボンファイバが $100\sim 500$ ナノメートルの断面を有する、請求項 1～5 のいずれかに記載のシート材料。

【請求項 7】

第 2 のカーボンファイバが $100\sim 250$ ナノメートルの断面を有する、請求項 6 に記載のシート材料。

【請求項 8】

第 1 のカーボンファイバがファイバ全重量の $10\sim 90$ 重量% を占める、請求項 1～7 のいずれかに記載のシート材料。

【請求項 9】

第 2 のカーボンファイバがファイバ全重量の $10\sim 90$ 重量% を占める、請求項 1～8 のいずれかに記載のシート材料。

【請求項 10】

結合剤がシート材料の 10 重量% 未満を占める、請求項 1～9 のいずれかに記載のシート材料。

【請求項 11】

結合剤がシート材料の 5 重量% 未満を占める、請求項 10 に記載のシート材料。

【請求項 12】

結合剤が、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂からなる群から選択される、請求項 1～11 のいずれかに記載のシート材料。

【請求項 13】

結合剤がフェノール系バインダである、請求項 12 に記載のシート材料。

【請求項 14】

結合剤がカーボンである、請求項 1～13 のいずれかに記載のシート材料。

【請求項 15】

シートが $10\sim 200\ \text{g}/\text{m}^2$ の重量を有する、請求項 1～14 のいずれかに記載のシート材料。

【請求項 16】

シートが約 $50\ \text{g}/\text{m}^2$ の重量を有する、請求項 15 に記載のシート材料。

【請求項 17】

シートが $0.1\sim 2\ \text{mm}$ の厚さを有する、請求項 1～16 のいずれかに記載のシート材料。

【請求項 18】

シートが約 $0.3\ \text{mm}$ の厚さを有する、請求項 17 に記載のシート材料。

【請求項 19】

シートが $8\sim 50\ \text{秒}/300\ \text{cm}^3$ のガーレー透気度を有する、請求項 1～18 のいずれ

10

20

30

40

50

かに記載のシート材料。

【請求項 20】

シートが $22\ \mu\text{m}$ 未満の最大孔寸法を有する、請求項 1 ～ 19 のいずれかに記載のシート材料。

【請求項 21】

シートが $16\ \mu\text{m}$ 未満の最大孔寸法を有する、請求項 20 に記載のシート材料。

【請求項 22】

シートが $12\ \mu\text{m}$ 未満の最大孔寸法を有する、請求項 21 に記載のシート材料。

【請求項 23】

シートが $150\ \Omega/\text{cm}$ 未満の垂直抵抗を有する、請求項 1 ～ 22 のいずれかに記載のシート材料。 10

【請求項 24】

シートが $50\ \Omega/\text{cm}$ 未満の垂直抵抗を有する、請求項 23 に記載のシート材料。

【請求項 25】

シートが $0.7 \sim 1.3\ \text{kN/m}$ の引張強さを有する、請求項 1 ～ 24 のいずれかに記載のシート材料。

【請求項 26】

請求項 1 ～ 25 のいずれかに記載のシート材料の部分を含むバッテリー。

【請求項 27】

請求項 1 に記載の多孔質導電性シートを製造する方法であって、 20

(a) 第 1 および第 2 のカーボンファイバの水性スラリーであって、結合剤を併せて含む水性スラリーを調製すること；

(b) スラリーを抄紙スクリーンに適用（または供給）して、スラリーから成るシートを形成すること；および

(c) シートを乾燥することを含む、方法。

【請求項 28】

工程 (a) において、第 1 および第 2 のファイバならびに結合剤の総重量が、水性スラリーの $0.02 \sim 0.5$ 重量% を占める、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

乾燥工程が、熱風加熱または真空技術によって実施される、請求項 27 または 28 に記載の方法。 30

【請求項 30】

シート材料を炭化する追加の工程 (d) をも含む、請求項 27、28 または 29 に記載の方法。

【請求項 31】

炭化が不活性雰囲気中、昇温下にて実施される、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

ファイバ分配およびシート形成が、粘度調節剤、脱液助剤またはこれらの組み合わせにより助長される、請求項 27 ～ 31 のいずれかに記載の方法。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は電気デバイス、特にバッテリーおよびその関連デバイス（但しこれに限定されるものではない）に用いられる導電性（または伝導性）の微小孔質（または微孔性もしくはマイクロポラス）シート材料に関する。

【0002】

電気導電性および高水準の耐薬品性と共に微小孔構造を有するシート材料に対する需要が増大している。このような材料は、燃料電池用のガス拡散層およびバッテリー用の電極材料としての用途がある。本発明は、これら要請に適合する材用およびこのような材料の製造方法を提供することを企図したものである。 50

【0003】

本発明によれば、少なくとも1 μm の断面寸法（またはディメンション）を有する第1のカーボンファイバと、カーボンナノファイバの形態の第2のカーボンファイバと、該第1および第2のファイバを結合するための結合剤とを含む導電性微小孔質シート材料が提供される。

【0004】

本発明のシートは、主に第1および第2のファイバの相対割合（または組成比）によって決定される微小孔構造を有する。第2の（ナノファイバ）含量に応じた孔構造におけるバリエーションは、当業者であれば実験により容易に決定することができよう。従って、例えば、該シートはウェットレイ（wet lay；または湿式漉過もしくは湿式濾過）技術（以下を参照のこと）により製造することができ、実験室で製造した1枚のシート（硬質シート）を製造し、試験することによって実験的な決定をすることができる。また、この知見を用いて、所定の微小孔構造に適切な第1および第2のファイバから成るブレンドを選択することができる。

10

【0005】

本発明のシートは薄い、可撓性の（または柔軟な）材料であり得る。

【0006】

第1のファイバは、好ましくは1～15 μm 、より好ましくは4～12 μm 、更により好ましくは5～10 μm の断面を有する。代表的には、第1のファイバは、数ミリメートル、例えば3～8 mm（約6 mm）の長さを有する。第1のカーボンファイバの好ましい例

20

【0007】

第1のファイバは、アクリロニトリルまたはピッチから得ることができる。

【0008】

第2のファイバ（ナノファイバ）は、好ましくは100～500ナノメートル、より好ましくは100～250ナノメートルの断面を有する。ナノファイバは蒸着により製造することができる。カーボンナノファイバの好ましい例には、Pyrograph-III（ASIから入手可能）がある。

【0009】

好ましくは、第1のカーボンファイバは、ファイバ全重量の10～90重量%を占め、第2のカーボンファイバは、同基準で10～90重量%を占める。好ましくは、これらファイバは合わせて、シート材料の少なくとも90重量%にあたる。

30

【0010】

結合剤は、材料の結合強度を適切なものとするために必要である。結合剤は、通常、シート材料の10重量%未満、より一般的には同基準で5重量%未満を占める。

【0011】

結合剤には、例えば、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂があり得、その好適な例には、例えばGP5520などのフェノール樹脂がある。樹脂結合剤を用いることは全く申し分ないが、結合剤としてカーボンを用いることにより、概して、導電性の向上を果たすことができる。結合剤としてカーボンを用いたシートは、樹脂結合剤を含むシート材料を不活性雰囲気中で熱処理することにより製造でき、この樹脂結合剤のカーボンへの変換により、コントロールされた微小孔構造を保持しつつ導電性を増加させることができる。

40

【0012】

本発明によるシートは以下の特性のいずれか1つまたはいずれかの組み合わせを有し得る：

A. 10～200 g/m^2 、より好ましくは約50 g/m^2 の重量

B. 0.1～2 mm、より好ましくは約0.3 mmの厚さ

C. 8～50秒/300 cm^3 のガーレー（Gurley）透気度（または空気透過性）

50

D. 22 μm 未満、より好ましくは16 μm 未満、最も好ましくは12 μm 未満の最大孔寸法

E. 150 Ω/cm 未満、より好ましくは50 Ω/cm 未満の垂直抵抗 (through plane resistance; または厚さ方向の抵抗)

F. 0.7~1.3 kN/mの引張強さ

【0013】

本発明による導電性シート材料には以下の用途を含む種々の最終用途がある。

(1) 燃料電池用のガス拡散層

(2) バッテリ用の電極材料

【0014】

本発明による導電性シート材料は、好ましくはウェットレイ不織（抄紙または製紙）プロセスを用いて製造される。ウェットレイ製造プロセスを用いることにより、使用するカーボンファイバおよびカーボンナノファイバの割合の範囲を広げ、よって、非常に特異的な孔構造を有する材料の製造に役立つものとなる。

【0015】

好ましい製造方法では、材料を水中にて1重量%以下の濃度（例えば0.02~0.5重量%）で混合することにより、2種のファイバから成り、結合剤（またはバインダ）を併せて含むスラリーを形成する。混合は好ましくは高速攪拌器を用いて実施し、得られたスラリーは抄紙機（または製紙機）にかけて適切なシート材料に成形する。

【0016】

ファイバ分配およびシート形成（またはシート成形）は、粘度調節剤および／または脱液助剤によって助長（または補助）することができる。

【0017】

成形後、真空および／または熱風（空気）乾燥によりシートから液体を除去し得る。双方の液体除去方法を用いる場合、結合剤を溶融または硬化させるために熱風乾燥を用い得るので、熱風乾燥を終わりに適用することが好ましい。製造プロセスの最終段階は結合剤の炭化とすることが好ましい。

【0018】

炭化段階の後、より一層自動化された処理（プロセッシング）を容易にするために、シート材料は好ましくは連続ロールへと成形される。

【0019】

連続式およびバッチ式の双方のシート材料の処理が考えられる。

【0020】

製造プロセスにおいて、好ましくは、バインダは最初は粉末の形態であるが、他のいかなる物理的形態を有するバインダの使用を排除するものではない。

【0021】

次に、以下の実施例を参照して本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0022】

実施例1

以下の成分を水中にて0.5重量%の混合濃度で高速攪拌器を用いて混合することによりシートを形成した。

【0023】

【表1】

カーボンファイバ (SGL C25)、6mmチョップ長	24重量%
カーボンナノファイバ (Pyrograf-III、ASIから入手)	73重量%
フェノール樹脂 (GP 5520)	2重量%

【0024】

得られた材料を抄紙機を用いてシート状とした。真空と熱風（または熱い空気）とを組み合わせ用いてシートを乾燥させ、その後、フェノール系バインダがカーボンに完全に変

10

20

30

40

50

わるまで不活性雰囲気中で加熱することによりこれを炭素化した。

【0025】

上記の混合物から形成したシートは以下の特性を有していた。

【0026】

【表2】

重量	50 g/m ²
厚さ	0.3 mm
引張強さ	0.7 kN/m
ガーレー透気度	50 秒/300 cm ³
最大孔寸法	12 μm
垂直抵抗	150 Ω/cm

10

【0027】

実施例2

以下の要素を実施例1と同じ手法で混合することによりシートを形成した。

【0028】

【表3】

カーボンファイバ (SGL C25)、6 mmチョップ長	49 重量%
カーボンナノファイバ (Pyrograf-III、ASIから入手)	49 重量%
フェノール樹脂 (GP 5520)	2 重量%

20

【0029】

上記の混合物から形成したシートは以下の特性を有していた。

【0030】

【表4】

重量	50 g/m ²
厚さ	0.3 mm
引張強さ	1.0 kN/m
ガーレー透気度	20 秒/300 cm ³
最大孔寸法	16 μm
垂直抵抗	150 Ω/cm

30

【0031】

実施例3

以下の要素を実施例1と同じ手法で混合することによりシートを形成した。

【0032】

【表5】

カーボンファイバ (SGL C25)、6 mmチョップ長	74 重量%
カーボンナノファイバ (Pyrograf-III、ASIから入手)	24 重量%
フェノール樹脂 (GP 5520)	2 重量%

40

【0033】

上記の混合物から形成したシートは以下の特性を有していた。

【0034】

【表6】

重量	50 g/m ²
厚さ	0.3 mm
引張強さ	1.3 kN/m
ガーレー透気度	8 秒/300 cm ³
最大孔寸法	22 μm
垂直抵抗	150 Ω/cm

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
25 October 2001 (25.10.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/80334 A2

- (51) International Patent Classification: **H01M 4/00**
- (21) International Application Number: **PCT/GB91/01653**
- (22) International Filing Date: **12 April 2001 (12.04.2001)**
- (25) Filing Language: **English**
- (26) Publication Language: **English**
- (36) Priority Data: **0009319.5** **17 April 2000 (17.04.2000)** **GB**
- (71) Applicant (for all designated States except US): **TECHNICAL FIBRE PRODUCTS LIMITED (GB/GB)**; Borside Mills, Kendal, Cumbria LA9 6PZ (GB).
- (74) Agents: **ATKINSON, Peter, Birch, Marks & Clerk, Sussex House, 83-85 Mosley Street, Manchester M2 3LG (GB)**.
- (81) Designated States (national): **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BD, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HT, 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, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW**.
- (84) Designated States (regional): **ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW); European patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)**.

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): **EDWARDS, Stephen, John (GB/GB)**; Fenfla, Meathop, Grange-over-Sands, Cumbria LA11 6RD (GB); **WALKER, Nigel, Julian (GB/GB)**; 5 Ivy Crescent, Barmeside, Kendal, Cumbria LA9 6PQ (GB).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 01/80334 A2

(54) Title: **CONDUCTIVE SHEET MATERIAL**

(57) Abstract: A conductive microporous sheet material comprises primary carbon fibres having a cross-sectional dimension of at least 1 µm, secondary carbon fibres in the form of carbon nanofibres and a binding agent for binding said primary and secondary fibres. The material may be produced by a wet laid non woven (paper making) process. The sheet material may be used as a gas diffusion layer for a fuel cell or an electrode material for a battery.

Conductive Sheet Material

The present invention relates to a conductive microporous sheet material for use in electrical devices, particularly but not exclusively for batteries and related devices.

There is an increasing demand for sheet materials which have a microporous structure combined with electrical conductivity and a high level of chemical resistance. Such materials find application as gas diffusion layers for fuel cells and as electrode materials for batteries. The present invention seeks to provide materials which meet these requirements as well as a method for the manufacture of such materials.

According to the present invention there is provided a conductive microporous sheet material comprising primary carbon fibres having a cross-sectional dimension of at least 1 μm , secondary carbon fibres in the form of carbon nanofibres and a binding agent for binding said primary and secondary fibres.

The sheet of the invention has a microporous structure determined primarily by the relative proportions of the first and second fibres. The variation in pore structure with the secondary (nanofibre) content may readily be determined experimentally by a person skilled in the art. Thus, for example, the sheet may be produced by a wet-laying technique (see below) and the experimental determination may be effected by producing and testing laboratory produced single sheets (hard sheets). This information may then be used to select the appropriate blend of primary and secondary fibres for a given microporous structure.

The sheet of the invention may be a thin, flexible material.

The primary fibres preferably have a cross-section of 1 to 15 μm , more preferably 4 to 12 μm , even more preferably 5 to 10 μm . Typically the primary fibres

will have a length of a few millimetres, e.g. 3 to 8 mm (about 6 mm). A preferred example of primary carbon fibre is SGL C25 (available from Technical Fibre Products Ltd.).

The primary fibres may be obtained from acrylonitrile or pitch.

The secondary fibres (nanofibres) preferably have a cross section of between 100 and 500 nanometres, more preferably between 100 and 250 nanometres. The nanofibres may be produced by vapour deposition. A preferred example of a carbon nanofibre is Pyrograf-III (available from ASI).

Preferably the primary carbon fibre constitutes between 10 and 90wt% of the total weight of fibres and secondary fibres constitute between 10 and 90wt% on the same basis. Preferably the fibres together provide at least 90% by weight of the sheet material.

The binding agent is required for adequate bonding strength of the material. The binding agent will generally constitute less than 10% by weight of the sheet material, and more typically less than 5% on the same basis.

The binding agent may for example be a thermoplastic or thermosetting resin, a suitable example of which is a phenolic resin such as GP5520. Whilst the use of resin binding agent is perfectly satisfactory, improved conductivity can generally be achieved by use of carbon as the binding agent. Sheets utilising carbon as the binding agent may be produced by heat treatment in an inert atmosphere of a sheet material incorporating a resin binding agent, said conversion of the resin binding agent to carbon serving to increase conductivity whilst retaining the controlled microporous structure.

A sheet according to the present invention may have any one or any combination of the following properties: -

- A. A weight of between 10 and 200g/m², more preferably about 50g/m².
- B. A thickness of between 0.1 and 2mm, more preferably about 0.3mm.
- C. A Gurley air permeability of between 8 and 50 seconds / 300cm².
- D. A maximum pore size of less than 22µm, more preferably less than 16µm and most preferably less than 12µm.
- E. A through plane resistance of less than 150Ω/cm, more preferably less than 50Ω/cm.
- F. A tensile strength of between 0.7 and 1.3kN/m.

Conductive sheet material in accordance with the invention has a variety of end uses, including: -

- (1) Gas diffusion layers for fuel cells
- (2) Electrode materials for batteries.

The conductive sheet material, according to the invention is preferably produced using a wet-laid non-woven (papermaking) process. The use of a wet-laid production process allows a wide range of proportions of carbon fibres and carbon nanofibres to be used and thus lends itself to production of materials with highly specific pore structures.

The preferred method of manufacture is to form a slurry of the two fibre types with binder by mixing the materials in water at a concentration of up to 1% by weight (e.g. between 0.02 and 0.5wt%). Mixing is preferably carried out using a high speed agitator and the resulting slurry is formed into a suitable sheet material by passing through a papermaking former.

Fibre distribution and sheet forming may be aided by the use of viscosity modifiers and/or drainage aids.

After forming liquid may be removed from the sheet by vacuum and/or hot air drying. Where both liquid removal methods are used it is preferred that hot air drying

WO 01/80334

PCT/GB01/01653

4

is applied ultimately as it may be used to melt or cure the binder. It is preferred that the final stage of the production process is the carbonisation of the binding agent.

Following the carbonisation stage the sheet material is preferably formed into a continuous roll in order to facilitate further automated processing.

Both continuous or batch processing of the sheet material are envisaged.

Preferably in the production process the binder is initially the form of a powder although the use of a binder in any other physical form is not precluded.

The invention will now be described further with reference to the following non-limiting Examples.

Example 1

A sheet was formed by mixing the following elements in water using a high speed agitator at a combined concentration of 0.5wt%.

Carbon fibre (SGL C25), 6mm chopped length	24wt%
Carbon nanofibre (Pyrograf - III, ex ASI)	73wt%
Phenolic resin (GP 5520)	2wt%

The resulting material was converted into sheet form using a papermaking former. The sheet was dried using a combination of vacuum and hot air and then carbonised by heating in an inert atmosphere until the phenolic binder was completely converted to carbon.

Sheets formed from the above mixture had the following characteristics :-

Weight	50g/m ²
Thickness	0.3mm

WO 01/80334

PCT/GB01/01653

5

Tensile strength	0.7kN/m
Gurley air permeability	50seconds / 300cm ²
Maximum pore size	12µm
Through plane resistance	150Ω/cm

Example 2

A sheet was formed by mixing the following elements using the same technique as in Example 1.

Carbon fibre (SGL C25), 6mm chopped length	49wt%
Carbon nanofibre (Pyrograf - III, ex ASI)	49wt%
Phenolic resin (GP 5520)	2wt%

Sheets formed from the above mixture had the following characteristics :-

Weight	50g/m ²
Thickness	0.3mm
Tensile strength	1.0kN/m
Gurley air permeability	20 seconds / 300 cm ²
Maximum pore size	16µm
Through plane resistance	150 Ω/cm

Example 3

A sheet was formed by mixing the following elements using the same technique as in Example 1.

Carbon fibre (SGL C25), 6mm chopped length	74wt%
Carbon nanofibre (Pyrograf - III, ex ASI)	24wt%
Phenolic resin (GP 5520)	2wt%

WO 01/80334

PCT/GB01/01653

6

Sheets formed from the above mixture had the following characteristics :-

Weight	50g/m ²
Thickness	0.3mm
Tensile strength	1.3kN/m
Gurley air permeability	8 seconds / 300 cm ³
Maximum pore size	22 µm
Through plane resistance	150 Ω/cm

CLAIMS

- 1) A conductive microporous sheet material comprising primary carbon fibres having a cross-sectional dimension of at least 1 μm , secondary carbon fibres in the form of carbon nanofibres and a binding agent for binding said primary and secondary fibres.
- 2) A sheet material according to claim 1, wherein the primary carbon fibres have a cross section of between 4 and 12 μm .
- 3) A sheet material according to claim 2, wherein the primary carbon fibres have a cross section of between 5 and 10 μm .
- 4) A sheet material according to claim 1, 2 or 3, wherein the primary carbon fibres are between 3 and 8mm in length.
- 5) A sheet material according to claim 4, wherein the primary carbon fibres are about 6mm in length.
- 6) A sheet material according to any one of claims 1 to 5, wherein the secondary carbon fibres have a cross section of between 100 and 500 nanometres.
- 7) A sheet material according to claim 6, wherein the secondary carbon fibres have a cross section of between 100 and 250 nanometres.
- 8) A sheet material according to any one of claims 1 to 7, wherein the primary carbon fibres constitute between 10 and 90wt% of the total weight of fibres.
- 9) A sheet material according to any one of claims 1 to 8, wherein the secondary carbon fibres constitute between 10 and 90wt% of the total weight of fibres.

WO 01/80334

PCT/GB01/01653

8

- 10) A sheet material according to any one of claims 1 to 9, wherein the binding agent constitutes less than 10wt% of the sheet material.
- 11) A sheet material according to claim 10, wherein the binding agent constitutes less than 5wt% of the sheet material.
- 12) A sheet material according to any one of claims 1 to 11, wherein the binding agent is selected from the group comprising thermoplastic resins and thermosetting resins.
- 13) A sheet material according to claim 12, wherein the binding agent is a phenolic binder.
- 14) A sheet material according to any of the preceding claims, wherein the binding agent is carbon.
- 15) A sheet material according to any one of claims 1 to 14, wherein the sheet has a weight of between 10 and 200g/m².
- 16) A sheet material according to claim 15, wherein the sheet has a weight of about 50g/m².
- 17) A sheet material according to any one of claims 1 to 16, wherein the sheet has a thickness of between 0.1 and 2mm.
- 18) A sheet material according to claim 17, wherein the sheet has a thickness of about 0.3mm.
- 19) A sheet material according to any one of claims 1 to 18, wherein the sheet has a Gurley air permeability of between 8 and 50 seconds / 300cm³.

WO 01/80334

PCT/GB01/01653

9

- 20) A sheet material according to any one of claims 1 to 19, wherein the sheet has a maximum pore size of less than 22 μ m.
- 21) A sheet material according to claim 20, wherein the sheet has a maximum pore size of less than 16 μ m.
- 22) A sheet material according to claim 21, wherein the sheet has a maximum pore size of less than 12 μ m.
- 23) A sheet material according to any one of claims 1 to 22, wherein the sheet has a through plane resistance of less than 150 Ω /cm.
- 24) A sheet material according to claim 23, wherein the sheet has a through plane resistance of less than 50 Ω /cm.
- 25) A sheet material according to any one of claims 1 to 24, wherein the sheet has a tensile strength of between 0.7 and 1.3kN/m.
- 26) A battery which includes a portion of sheet material according to any one of claims 1 to 25.
- 27) A method of producing a porous conductive sheet according to claim 1 comprising:-
- (a) forming an aqueous slurry of the primary and secondary carbon fibres with a binding agent;
 - (b) applying the slurry to a paper forming screen to produce a sheet thereof; and
 - (c) drying the sheet.
- 28) A method according to claim 27, wherein in step (a) the combined weight of the primary and secondary fibres and the binding agent constitutes between 0.02 and 0.5wt% of the aqueous slurry.

WO 01/80334

PCT/GB01/01653

10

- 29) A method according to claim 27 or 28, wherein the drying step is carried out by hot air heating or vacuum technique.
- 30) A method according to claim 27, 28 or 29, which also includes an additional step (d) of carbonising the sheet material.
- 31) A method according to claim 30 wherein the carbonisation is carried out at an elevated temperature in an inert atmosphere.
- 32) A method according to any one of claims 27 to 31, wherein the fibre distribution and sheet forming is aided by the use of viscosity modifiers, drainage aids or a combination of both.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
25 October 2001 (25.10.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/80334 A3

- (51) International Patent Classification⁷: H01M 4/36. (81) Designated States (*national*): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, 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, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/GB01/01653
- (22) International Filing Date: 12 April 2001 (12.04.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 0009719.5 17 April 2000 (17.04.2000) GB
- (71) Applicant (*for all designated States except US*): TECHNICAL FIBRE PRODUCTS LIMITED (GB/GB); Burnside Mills, Kendal, Cumbria LA9 6HZ (GB).
- (72) Inventor; and
(75) Inventor/Applicants (*for US only*): EDWARDS, Stephen, John (GB/GB); Fornica, Meshego, Grange-over-Sands, Cumbria LA11 6RB (GB). WALKER, Nigel, Julian (GB/GB); 5 Ivy Crescent, Burnside, Kendal, Cumbria LA9 6QQ (GB).
- (74) Agent: ATKINSON, Peter, Birch; Marks & Clerk, Sussex House, 83-85 Mosley Street, Manchester M2 3LG (GB).
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
- (88) Date of publication of the international search report: 28 March 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 01/80334 A3

(54) Title: CONDUCTIVE SHEET MATERIAL

(57) Abstract: A conductive microporous sheet material comprises primary carbon fibres having a cross-sectional dimension of at least 1 µm, secondary carbon fibres in the form of carbon nanofibres and a binding agent for binding said primary and secondary fibres. The material may be produced by a wet-laid non-woven (paper-making) process. The sheet material may be used as a gas diffusion layer for a fuel cell or an electrode material for a battery.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PC1/GB 01/01653
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M4/86 H01M4/88 H01M4/96 H01B1/24 According to International Patent Classification (IPC) and to both national classification systems		
B. FIELDS SEARCHED Maximum documentation searched (classification system to which the classification symbols) IPC 7 H01M H01B Documentation excluded other than numerical documentation is the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data bases consulted during the international search phase and, where practical, search terms used EPO-Internal, WPI Data, PAD		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim no.
E	WO 01 80342 A (GASCOYNE JOHN MALCOLM; HARDS GRAHAM ALAN (GB); WALKER NIGEL JULIAN) 25 October 2001 (2001-10-25) the whole document	1-32
A	US 5 800 706 A (FISCHER ALAN B) 1 September 1998 (1998-09-01) example 8 claims	1-32
A	US 5 985 112 A (FISCHER ALAN B) 16 November 1999 (1999-11-16) claims	1-32
A	US 5 576 162 A (PAPADOPOULOS KIMON) 19 November 1996 (1996-11-19) column 10, line 56 - column 11, line 43 column 13, line 42 - line 49	1-32
-/-		
☒ Further documents are reported in the comparative table of ☒ Patent family members are listed in annex		
* Special categories of documents *A* documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *C* earlier documents published on or after the international filing date *L* documents which may involve, directly or indirectly, claims or aspects of other documents (as specified) *P* documents relating to an application, use, invention or other process *R* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual search of the international search 12 December 2001		
Date of mailing of the international search report 20/12/2001		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 1, 8118 Palisade 2 NL 3720 BA Bilthoven Tel: +31-(0)346-2046, fax: +31-(0)346-2046 Fax: +31-(0)346-2046		
Authorized official Riba Vilanova, M		

Form PCT/ISA/210 (September 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

INTERNATIONAL APPLICATION No.	
PC1/68 01/01653	
C/Continuation DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Relevant to claim No.
A	WO 00 19461 A (HYPERION CATALYSIS INT) 6 April 2000 (2000-04-06) page 1, line 29 - line 37 examples 2-5 claims

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 information on patent family members

 International Application No.
 PCT/GB 01/01653

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0180342	A	25-10-2001	WO	0180334 A2	25-10-2001
			WO	0180342 A1	25-10-2001
US 5800706	A	01-09-1998	AT	197557 T	15-12-2000
			AU	2196697 A	22-09-1997
			DE	69703546 D1	21-12-2000
			DE	69703546 T2	28-06-2001
			EP	0902716 A1	24-03-1999
			JP	2000507382 T	13-06-2000
			US	5985112 A	16-11-1999
			WO	9732646 A1	12-09-1997
US 5985112	A	16-11-1999	US	5800706 A	01-09-1998
			AT	197557 T	15-12-2000
			AU	2196697 A	22-09-1997
			DE	69703546 D1	21-12-2000
			DE	69703546 T2	28-06-2001
			EP	0902716 A1	24-03-1999
			JP	2000507382 T	13-06-2000
			WO	9732646 A1	12-09-1997
US 5576162	A	19-11-1996	EP	0785464 A1	23-07-1997
			JP	9244182 A	19-09-1997
WO 0019461	A	06-04-2000	WO	0019461 A1	06-04-2000
			AU	9671398 A	17-04-2000
			EP	1118090 A1	25-07-2001

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
D 2 1 H 17/48	D 2 1 H 17/48	
D 2 1 H 21/14	D 2 1 H 21/14	A
H O 1 B 13/00	H O 1 B 13/00	Z
H O 1 M 4/96	H O 1 M 4/96	B
// H O 1 M 4/80	H O 1 M 4/80	C

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,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,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,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 スティーブン・ジョン・エドワーズ
イギリス、エルエイ 1 1・6 アールビー、カンブリア、グランジーオーバーサンズ、ミーソップ、ファーンリー

(72)発明者 ナイジェル・ジュリアン・ウォーカー
イギリス、エルエイ 9・6 キューキュー、カンブリア、ケンドール、バーンサイド、アイビー・クレセント 5 番

F ターム(参考) 4D006 GA41 MA03 MC05X NA50 NA62 PA01 PC80
4L055 AF03 AF50 AG79 AH37 EA07 EA08 EA12 EA16 EA32 EA34
FA19 GA02
5G301 DA20 DA55 DD08
5H017 BB01 CC25 EE06 HH00 HH01 HH03
5H018 AA02 EE05 HH00 HH01 HH06