

(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2005-507980
(P2005-507980A)

(43) 公表日 平成17年3月24日(2005.3.24)

(51) Int.Cl.⁷D06M 11/46
D03D 15/12
D06M 11/34
D06M 11/45
D06M 11/47

F 1

D06M 11/46
D03D 15/12
D06M 11/34
D06M 11/45
D06M 11/47

テーマコード(参考)

4 L031
4 L048

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-540435 (P2003-540435)
 (86) (22) 出願日 平成14年8月27日 (2002.8.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年4月27日 (2004.4.27)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/027366
 (87) 國際公開番号 WO2003/038180
 (87) 國際公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)
 (31) 優先権主張番号 09/999,561
 (32) 優先日 平成13年11月1日 (2001.11.1)
 (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 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭素纖維構造体の親水性処理

(57) 【要約】

a) i) 1 ~ 15 重量% の金属酸化物と、ii) 0.01 ~ 5 重量% の分散剤とを含む、1種以上の金属酸化物の水性分散体中に炭素纖維構造体を浸す工程、およびb) 続いて、炭素纖維構造体を十分に加熱して、分散剤のほぼ全てを除去する工程を含む、親水性の炭素纖維構造体を製造する方法を提供する。通常、20分未満で、全方法を完了することが可能である。さらに、典型的には炭素1グラムあたり20 ~ 50mgの金属に相当する金属酸化物の装填を有する、本発明の方法に従って製造される親水性の炭素纖維構造体を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) i) 1 ~ 15 重量% の金属酸化物と、

i i) 0.01% ~ 5 重量% の分散剤と

を含む、1種以上の金属酸化物の水性分散体中に炭素纖維構造体を浸漬する工程、および

b) 続いて、炭素纖維構造体を十分に加熱して前記分散剤のほぼ全てを除去する工程を含む親水性の炭素纖維構造体を製造する方法。

【請求項 2】

前記金属酸化物が、Sn、Si、Zr、Ti、Al、およびCeの酸化物からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記金属酸化物が、SnO₂である、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記水性分散体が、1 ~ 5 重量% の金属酸化物を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記水性分散体が、1 ~ 3 重量% の金属酸化物を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

前記水性分散体が、1.5 ~ 2.5 重量% の金属酸化物を含む、請求項1に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記水性分散体が、1.5 ~ 2.5 重量% の金属酸化物を含む、請求項3に記載の方法。

【請求項 8】

前記炭素纖維構造体が、織布および不織炭素纖維構造体からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 9】

前記炭素纖維構造体が、織布および不織炭素纖維構造体からなる群から選択される、請求項3に記載の方法。

【請求項 10】

前記分散剤が、非イオン分散剤である、請求項1に記載の方法。

【請求項 11】

前記加熱工程が、前記炭素纖維構造体を300 以上の温度まで5分間以上加熱することによって、達成される、請求項1に記載の方法。

30

【請求項 12】

前記浸漬工程が、30分以下の所要時間有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 13】

前記浸漬工程が、10分以下の所要時間有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 14】

前記浸漬工程が、1分以下の所要時間有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 15】

工程a) およびb) の所要時間が、20分以下である、請求項1に記載の方法。

40

【請求項 16】

工程a) およびb) の所要時間が、20分以下である、請求項11に記載の方法。

【請求項 17】

前記金属酸化物が、20nm未満の粒径有する粒子を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 18】

前記金属酸化物が、20nm未満の粒径有する粒子を含む、請求項3に記載の方法。

【請求項 19】

前記金属酸化物が、20nm未満の粒径有する粒子を含む、請求項7に記載の方法。

【請求項 20】

請求項1の方法に従って製造される前記親水性の炭素纖維構造体。

【請求項 21】

50

請求項 3 の方法に従って製造される前記親水性の炭素纖維構造体。

【請求項 22】

請求項 7 の方法に従って製造される前記親水性の炭素纖維構造体。

【請求項 23】

請求項 19 の方法に基づいて製造される前記親水性の炭素纖維構造体。

【請求項 24】

炭素 1 グラムあたり 20 ~ 50 mg に相当する SnO₂ の装填を有する、請求項 22 に記載の親水性の炭素纖維構造体。

【請求項 25】

炭素 1 グラムあたり 20 ~ 50 mg に相当する SnO₂ の装填を有する、請求項 23 に記載の親水性の炭素纖維構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、i) 1 ~ 15 重量 % の金属酸化物と、ii) 0.01 % ~ 5 重量 % の分散剤とを含む、金属酸化物の水性分散体中に炭素纖維構造体を浸漬した後、炭素纖維構造体を加熱して分散剤を除去して、親水性の炭素纖維構造体を製造する方法に関する。 10

【背景技術】

【0002】

米国特許第 5,840,414 号明細書は、金属酸化物を組み込んで親水性を付与した燃料電池系用の炭素板を開示する。該文献は、段落 5、31 ~ 52 行に可能性のある方法を列挙する。該文献は、金属塩化物での処理による 3 工程の方法（金属酸化物をグラファイト板に組み込む工程、金属塩化物を金属水酸化物に原位置において転化する工程、および金属水酸化物を金属酸化物に原位置において転化する工程）を詳細に記載し、例証する（段落 5、53 行目 ~ 段落 6、21 行目、および段落 7、7 行目 ~ 25 行目）。 20

【0003】

米国特許第 5,998,058 号明細書は、「親水性」および「疎水性」の両方の細孔を備えるように加工された炭素纖維基板で作製されたポリマー電解質膜の燃料電池用の電極拡散層を開示する。該文献は、四塩化スズ - 五水和物の溶液に浸漬した後に、アンモニアに浸漬して、細孔をさらに親水性にする方法を記載する。 30

【0004】

米国特許第 6,024,848 号明細書は、疎水性相および親水性相を含む電極に隣接した接触二分子層を含む電気化学電池用の多孔質支持板を開示する。該文献は、カーボンブラックとプロトン交換樹脂との混合物からなる親水性相を開示する。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

簡潔には、本発明は、a) i) 1 ~ 15 重量 % の金属酸化物と、ii) 0.01 % ~ 5 重量 % の分散剤とを含む、1 種以上の金属酸化物の水性分散体中に炭素纖維構造体を浸漬する工程、および b) 続いて、炭素纖維構造体を十分に加熱して、ほぼ全ての分散剤を除去する工程を含む、親水性の炭素纖維構造体を製造する方法を提供する。上記水性分散体は、通常 1 ~ 5 重量 % の金属酸化物、さらに典型的には 1 ~ 3 重量 % の金属酸化物、そしてさらに典型的には 1.5 ~ 2.5 重量 % の金属酸化物を含有する。 40

【0006】

通常、金属酸化物は、Sn、Si、Zr、Ti、Al、および Ce の酸化物、最も典型的には、SnO₂ から選択される。通常、該分散剤は、アルコールアルコキシラート（例、トリトン（Triton）（商標）X100）等の非イオン分散剤である。通常、該浸漬工程は、30 分未満で、さらに典型的には 10 分未満で、またさらに典型的には 1 分未満で完了することが可能である。通常、全方法は、30 分未満で、さらに典型的には 20 分未満で、最も典型的には 5 分未満で完了することが可能である。 50

【0007】

別の態様において、本発明は、本発明の方法に従って製造され、通常、炭素1グラムあたり20～50mgの金属に相当する金属酸化物の装填を有する親水性の炭素纖維構造体を提供する。

【0008】

当技術分野においてまだ記載されておらず、本発明によって提供されることは、金属酸化物の均一な被膜に含浸した親水性の炭素纖維構造体を製造する簡潔かつ迅速な方法である。

【0009】

本明細書において、用語「界面活性剤」と「分散剤」を置き換えて使用してもよい。

10

【0010】

金属酸化物の均一な被膜に含浸した親水性の炭素纖維構造体を通常約15分で製造する簡潔でかつ迅速な方法を提供することは、本発明の利点であり、そのことは、電解槽（例、燃料電池等）内の電極拡散層またはガス拡散層として、有用である。処理基板を湿潤させる真空源を必要としないのは、本発明の利点である。単一の浸漬槽のみ必要とするのは、本発明の利点である。処理中に、化学薬品の監視や添加をする必要がないのは、本発明の利点である。いくつかの従来技術の工程に使用されている、四塩化スズ・五水和物のような有毒で腐食性の化学薬品の使用を回避できることは、本発明の利点である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明は、a) i) 1～15重量%の金属酸化物と、ii) 0.01～5重量%の分散剤とを含む、1種以上の金属酸化物の水性分散体中に炭素纖維構造体を浸漬する工程、およびb) 続いて、炭素纖維構造体を十分に加熱して分散剤のほぼ全てを除去する工程を含む親水性の炭素纖維構造体を製造する方法を提供する。

20

【0012】

通常、該金属酸化物は、Sn、Si、Zr、Ti、Al、およびCeの酸化物から選択される。最も典型的な金属酸化物は、SnO₂である。通常、上記の水性分散体は、1～5重量%の金属酸化物、さらに典型的には1～3重量%の金属酸化物、またさらに典型的には1.5～2.5重量%の金属酸化物を含有する。後に記載する実施例3は、処理分散体中の金属酸化物の重量%に対する親水性の炭素纖維構造体中の金属の装填量の相関は、0.5～2.5重量%の金属酸化物と2.5～15重量%の金属酸化物の範囲の分散体に対してほぼ一次関数であることを明示する。通常、本発明に係る親水性の炭素纖維構造体は、炭素1グラムあたり20～50mgの金属に相当する金属酸化物の装填を有する。具体的には、金属酸化物がSnO₂である場合、本発明に係る親水性の炭素纖維構造体は、通常、炭素1グラムあたり20～50mgのSnに相当するSnO₂の装填を有する。金属酸化物の粒径は、通常1000nm未満、さらに典型的には100nm、さらに典型的には40nm、最も典型的には20nm未満である。

30

【0013】

加熱工程において、除去不可能な適切な分散剤を用いてよい。有利には、該分散剤は、燃料電池の触媒（例、プラチナ触媒等）の活性に悪影響を及ぼさないことが可能である。非イオン、陰イオン、陽イオン、および両性の適切な分散剤を用いてよい。通常、該分散剤は、非イオンであるか、もしくは非金属系の対イオン（例、アンモニウムイオン等）のみを実質的に含有する。最も典型的には、該分散剤は、非イオンである。本発明の実施に有用であり得る非イオン分散剤には、アルコールアルコキシラート（例、トリトン（商標）X100、トマダイン（Tomadylene）（商標）101LF、アイカノール（Iconol）（商標）TDA6、アイカノール（商標）TDA9、トリトン（商標）DF-12等）、アミンアルコキシラート（例、ヴァロニック（Varonic）（商標）K-205等）、アルキルグルコシド（例、グルクポン（商標）（Glucpon）425等）、アルカノールアミド、アミン酸化物（例、トマプロダクト（Tomah Products）「AO-14-2」（ジヒドロキシエチルイソデシルオキシプロピルアミ

40

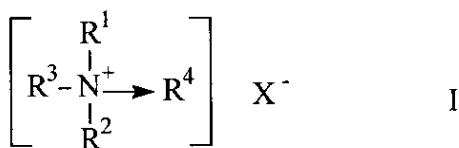
50

ン酸化物)、ニノックス(Ninox) (商標)M(ミリスチルアミン酸化物)、およびヴァロニック(商標)K-205(ココアミンエトキシレート)等)が含まれる。

【0014】

本発明の界面活性剤として有用な第4級アミンの塩は、以下の一般式(I)

【化1】



10

の塩である。

式中、R¹およびR²は、同一かまたは異なり、アルキル基と置換アルキル基からなる群から選択され、R³は、炭素数約10~20個の、直鎖アルキル、分岐鎖アルキル、直鎖ヘテロアルキル、分岐鎖ヘテロアルキルからなる群から選択され、R⁴は、炭素数1~約5個のアルキル基(好ましくはメチル)、およびXは、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子である。第4級アミンの塩の例には、「Q-17-5」(イソトリデシルオキシプロピルポリ(5)オキシエチレンメチル塩化アンモニウム、および「Q-S-80」(第4級のモノソーヤ塩化アンモニウム(mono soy ammonium chloride quaternary))が挙げられ、両方ともウィスコンシン州ミルトンのトマップロダクツ社(Tomah Products Inc. (Milton WI.))より入手可能である。

20

【0015】

両性界面活性剤には、アルキルアミドプロピルジメチルベタイン(例、テゴベタイン(Tego Betaine) (商標)L7ゴールドケミスト(Goldschmidt)等)、アルキルアミドベタイン(例、インクロナム(Incronam) (商標)30(クローダ(Croda)等)、イミダゾリン誘導体(例、キメキサン(Chimexane) (商標)HD(キメックス(Chimex))等)、N-アリル-ベータ-イミノジプロピオニ酸(例、モナテリック(Monateric) (商標)ISA35(モナ(Mona)等)が含まれる。

30

【0016】

最も典型的には、該分散剤が非イオン分散剤であり、最も典型的な例は、アルコールアルコキシラートである。

【0017】

通常、処理分散体は、0.01%~5重量%、さらに典型的には0.01%~1重量%、そして最も典型的には0.01%~0.1重量%の非イオン分散剤を含有する。

40

【0018】

適切ないかなる炭素纖維構造体を使用してもよい。通常、該炭素纖維構造体は、織布炭素纖維構造体と不織炭素纖維構造体からなる群から選択される。本発明の実施に有用であり得る炭素纖維構造体には、東レ(商標)カーボンペーパー(Toray Carbon Paper)、スペクトラカーブ(SpectraCarb) (商標)カーボンペーパー(Carbon Paper)、AFN(商標)不織炭素布、ゾルテック(Zoltek) (商標)カーボンクロス等が含まれる。

【0019】

通常、該浸漬工程は、30分未満で、さらに典型的には10分未満で、またさらに典型的には1分未満で完了する。通常、全方法は、30分未満で、さらに典型的には20分未満で、また最も典型的には15分未満で完了する。自動化された連続工程において、5分未

50

満が通常であり、2分未満で達成されうる。

【0020】

さらに、本発明は、本発明の方法に従って製造される親水性の炭素纖維構造体を提供する。本発明の方法に従って製造される親水性の炭素纖維構造体は、図1および2の比較によって例証されるように、金属酸化物の分布において、高度の均一性を有する。通常、本発明に従って製造される親水性の炭素纖維構造体は、炭素1グラムあたり20~50mgの金属に相当する金属酸化物の装填を有す。具体的には、該金属酸化物は、SnO₂であり、本発明に従って製造される親水性の炭素纖維構造体は、通常、炭素1グラムあたり20~50mgのSnに相当するSnO₂の装填を有する。

【0021】

本発明は、電解槽(例、燃料電池等)において、電極拡散層またはガス拡散層として有用な親水性の炭素纖維構造体を提供することにおいて有用である。

【0022】

本発明の目的および利点は、以下の実施例によってさらに例証されるが、実施例に列挙する特定の材料およびその量、さらに他の状態および詳細は、本発明を過度に制限するよう解釈されるべきでない。

【実施例】

【0023】

特に明記しない限り、全ての試薬は、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッヂ・ケミカル社(Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI))から取得したか、もしくは入手可能であり、或いは周知の方法で合成してもよい。

【0024】

処理方法

全てのSnO₂分散体に、ニヤコール(Nyacol)(登録商標)SN15CG SnO₂分散体(ニヤコール・ナノ・テクノロジー社、マサチューセッツ州アシュランド(Nyacol Nano Technologies, Inc. (Ashland MA))、を使用した。得たままの状態での分散体は、15重量%のSnO₂を含有する。該分散体のpHは、10.0であり、SnO₂の粒径は、10~15nmである。脱イオン水を添加して、SnO₂含有量の少ない分散体を作った。希釈後、各SnO₂分散体に微量の非イオン界面活性剤を加えた。非イオン界面活性剤は、トリトン(商標)X100(ユニオン・カーバイド社、コネチカット州ダンベリー(Union Carbide Corp. (Danbury, CT))である。

【0025】

東レ(商標)カーボンペーパー060(東レ株式会社、東京、日本)およびスペクトラカーブ(商標)カーボンペーパー(スペクトラ社、マサチューセッツ州ローレンス(Spectracorp (Lawrence, MA))から、多孔質炭素纖維基板を選択した。多孔質炭素纖維基板のサンプルをSnO₂/界面活性剤分散体に5秒間浸漬し、吊るして乾燥した。

【0026】

その後、基板を380まで10分間加熱して、炭素纖維基板を熱処理し、界面活性剤を除去した。

【0027】

実施例1

2種の分散体(2.5重量%のSnO₂と15.0重量%のSnO₂)を用いて、東レカーボンペーパー060のサンプルを上記のように処理し、未処理の東レカーボンペーパー060と比較した。未処理の東レカーボンペーパーのサンプルは、水を吸上げなかつた。SnO₂で処理したサンプルは、容易に水を吸上げた。

【0028】

実施例2

2.15重量%のSnO₂分散体を用いて、東レカーボンペーパー060のサンプルを上

記のように処理し、電子顕微鏡検査によって、未処理の東レカーボンペーパー060と比較した。

図1は、2.15重量%のSnO₂で処理したサンプルの500倍に拡大した電子顕微鏡写真であり、図2は、未処理のサンプルの500倍に拡大した電子顕微鏡写真である。

【0029】

実施例3

本実施例は、分散体中のSnO₂の重量%に対する炭素繊維基板上のSnO₂の最終装填量の関係を明らかにする。脱イオン水を添加して、以下の濃度の分散体のサンプルを作製した。0.5、1.0、1.5、1.9、2.0、2.5、3.6、7.2、および15重量%。

10

【0030】

東レカーボンペーパー060のサンプルを上記のように処理した後、直径5.10cmの円に型抜きし、計量した。図3および4は、処理分散体中のSnO₂の重量%の関数として、SnO₂装填量の関係を明示するグラフであり、そのグラフは、0.5~2.5重量%のSnO₂と2.5~15重量%のSnO₂の範囲における分散体に対してほぼ直線である。

【0031】

実施例4

スペクトラカーブのサンプルを以下の濃度のSnO₂分散体(2.0、4.0、8.0、および15重量%のSnO₂)で、上記のように処理した。脱イオン水およびファイブロ・ダット(Fibro Dat)接触角測定装置(ファイブロ・ダットモデル1100、ファイブロ・システムズ(Fibro Systems)AB、ヘーガースtein(Hagernstein)、スウェーデン)を用いて、各サンプルの水吸収率を測定した。以下の比較サンプル(未処理のスペクトラカーブ、未処理の東レカーボンペーパー060)も測定し、また高密度のアセタートも比較例として測定した。

20

【0032】

図5は、結果データを明示する。スペクトラカーブカーボンペーパーの水吸収率は、本発明に従って処理した後に、3~4桁速くなる。

【0033】

実施例5

30

東レカーボンペーパー060のシートを上記のように、2.5および15重量%のSnO₂分散体で処理した。2.5および15重量%のSnO₂で処理した東レとさらに未処理の東レカーボンペーパー060から直径20.3cmのサンプルを取り出した。任意の圧力で、圧縮率および電気抵抗率が同時に測定できるように、2つの絶縁板間のサンプルを圧縮するために備え付けられたプレスを含む抵抗/圧縮試験機を用いて、各サンプルを試験した。図6は、圧力データに対する圧縮率を明示する。図7は、圧力データに対する電気抵抗率を明示する。本発明に係る処理は、炭素繊維の物理特性を著しく損なうことにはなかった。

【0034】

本発明の様々な修正形態および変形態は、本発明の範囲および目的を逸脱することなく、当業者には明らかになるだろう。また本発明は、本明細書で上述した例証となる実施形態を過度に制限するものではないことを理解すべきである。

40

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明に従ってSnO₂で処理した東レカーボンペーパー060のサンプルの、500倍に拡大した電子顕微鏡写真である。

【図2】未処理の東レカーボンペーパー060の比較サンプルの、500倍に拡大した電子顕微鏡写真である。

【図3】処理分散体中のSnO₂の重量%の関数として、本発明に従って処理した炭素繊維基板に対するSnO₂装填量のグラフである。

50

【図4】処理分散体中の SnO_2 の重量%の関数として、本発明に従って処理した炭素纖維基板に対する SnO_2 装填量のグラフである。

【図5】本発明に従って処理した炭素纖維基板と対照制御基板に対する水の測定吸収率を示すグラフである。

【図6】本発明に従って処理した炭素纖維基板と対照制御基板の、圧力に対する圧縮率のグラフである。

【図7】本発明に従って処理した炭素纖維基板と対照制御基板の、圧力に対する電気抵抗率のグラフである。

【図3】

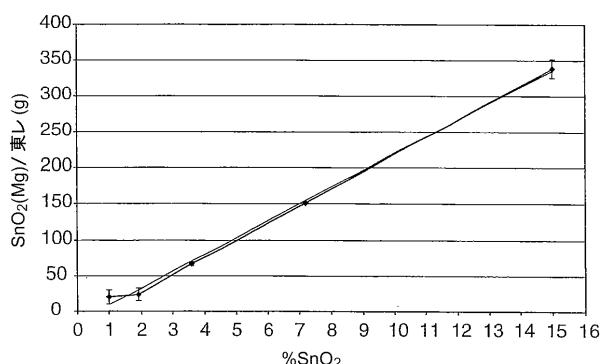


FIG. 3

【図4】

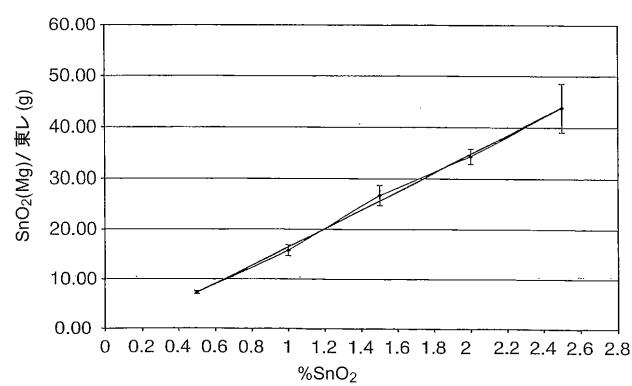


FIG. 4

【図5】

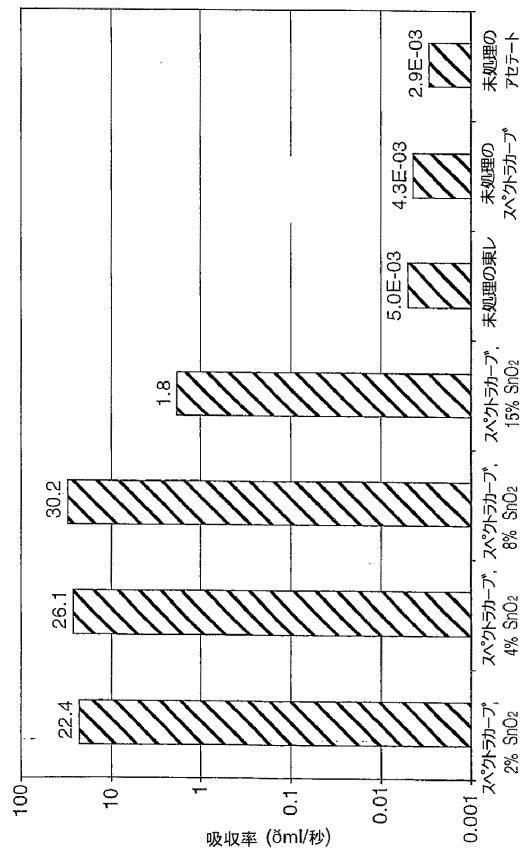


FIG. 5

【図6】

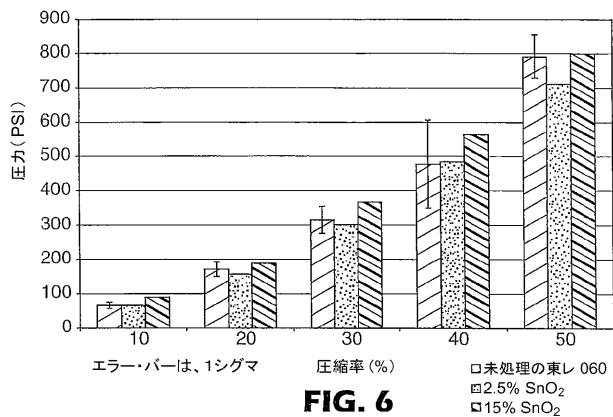


FIG. 6

【図7】

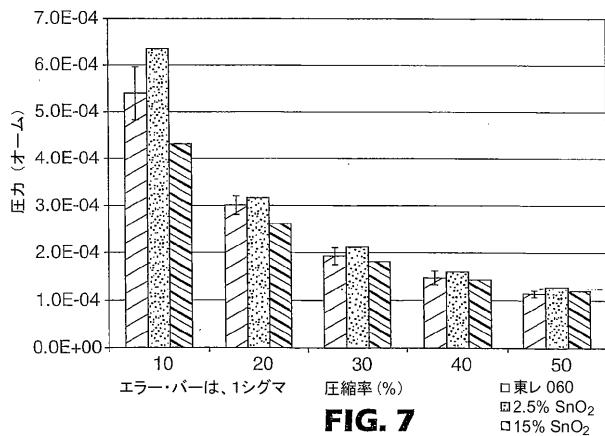


FIG. 7

【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
8 May 2003 (08.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/038180 A1(51) International Patent Classification⁵: D06M 11/32, 11/38, 11/45, 11/46, 11/79, 1101M 4/86

(21) International Application Number: PCT/US02/27366

(22) International Filing Date: 27 August 2002 (27.08.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/999,561 1 November 2001 (01.11.2001) US

(71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(72) Inventors: FRISK, Joseph, W.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). BOAND, Wayne, M.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(74) Agents: DAHL, Philip, Y. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, HU, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, IR, IS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, 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. AR IPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW). Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM). European 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, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Designations under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(iii)) for the following designations: AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, 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, IR, IS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, 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. AR IPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW). Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM). European 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, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

Published:
with international search report

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.

A1

WO 03/038180

(54) Title: HYDROPHILIC TREATMENT OF A CARBON FIBER CONSTRUCTION

(57) Abstract: A method is provided for making a hydrophilic carbon fiber construction comprising the steps of: a) immersing a carbon fiber construction in an aqueous dispersion of one or more metal oxides, comprising: i) 1-15 % by weight metal oxide; ii) 0.01 %-5 % by weight dispersant; and b) subsequently heating the carbon fiber construction sufficiently to remove substantially all of the dispersant. Typically the entire method can be completed in less than 20 minutes. In addition, a hydrophilic carbon fiber construction made according to the method of the present invention is provided, typically having a loading of metal oxide equivalent to 20-50 mg metal per gram of carbon.

Hydrophilic Treatment of a Carbon Fiber Construction

5

Field of the Invention

This invention relates to a method of making a hydrophilic carbon fiber construction by immersing a carbon fiber construction in an aqueous dispersion of a metal oxide comprising: i) 1-15% by weight metal oxide and ii) 0.01%-5% by weight dispersant; followed by heating the carbon fiber construction to remove the dispersant.

Background of the Invention

US 5,840,414 discloses a carbon plate for use in a fuel cell system which is rendered hydrophilic by incorporation of a metal oxide. The reference lists potential methods at col. 5, lines 31-52. The reference describes in detail and exemplifies a three-step method of incorporating metal oxide in a graphite plate by treatment with a metal chloride, in situ conversion of the metal chloride to metal hydroxide, and in situ conversion of the metal hydroxide to metal oxide. (col 5, line 53 – col. 6, line 21; and col. 7, lines 7-25).

US 5,998,058 discloses an electrode backing layer for a polymer electrolyte membrane fuel cell formed from a carbon fiber substrate treated so as to contain both “hydrophilic” and “hydrophobic” pores. The reference describes a method of making pores more hydrophilic by immersion in a solution of tin tetrachloride pentahydrate followed by immersion in ammonia.

US 6,024,848 discloses a porous support plate for an electrochemical cell which includes a contact bilayer adjacent to an electrode including a hydrophobic and a hydrophilic phase. The reference discloses a hydrophilic phase comprised of a mixture of carbon black and a proton exchange resin.

Summary of the Invention

Briefly, the present invention provides a method of making a hydrophilic carbon fiber construction comprising the steps of: a) immersing a carbon fiber construction in an aqueous dispersion of one or more metal oxides, comprising: i) 1-15% by weight metal oxide; ii) 0.01%-5% by weight dispersant; and b) subsequently heating the carbon fiber construction sufficiently to remove substantially all of the dispersant.

Typically the aqueous dispersion contains 1-5% by weight metal oxide, more typically 1-3% by weight metal oxide and more typically 1.5-2.5% by weight metal oxide.

Typically the metal oxide is selected from oxides of Sn, Si, Zr, Ti, Al, and Ce, most typically SnO₂. Typically the dispersant is a non-ionic dispersant such as an alcohol alkoxylate such as Triton™ X100. Typically the immersion step can be completed in less than 30 minutes, more typically in less than 10 minutes, and most typically in less than 1 minute. Typically the entire method can be completed in less than 30 minutes, more typically in less than 20 minutes, most typically in less than 5 minutes.

In another aspect, the present invention provides a hydrophilic carbon fiber construction made according to the method of the present invention, typically having a loading of metal oxide equivalent to 20-50 mg metal per gram of carbon.

What has not been described in the art, and is provided by the present invention, is a simple and speedy method of making a hydrophilic carbon fiber construction impregnated with a uniform coating of a metal oxide.

In this application the terms "surfactant" and "dispersant" are used interchangeably.

It is an advantage of the present invention to provide a simple and speedy method, typically taking approximately 15 minutes, for making a hydrophilic carbon fiber construction impregnated with a uniform coating of a metal oxide, which is useful as an electrode backing layer or gas diffusion layer in an electrolytic cell such as a fuel cell. It is an advantage of the present invention that it requires no vacuum source to wet out the treated substrate. It is an advantage of the present invention that it requires only a single liquid immersion tank. It is an advantage of the present invention that it requires no monitoring or addition of chemicals during treatment. It is an advantage of

WO 03/038180

PCT/US02/27366

the present invention that it avoids the use of chemicals as toxic and corrosive as tin tetrachloride pentahydrate, used in some prior art processes.

Brief Description of the Drawing

5 Fig. 1 is an electron micrograph at a magnification of 500x of a sample of Toray Carbon Paper 060 treated according to the present invention with SnO_2 .

Fig. 2 is an electron micrograph at a magnification of 500x of a comparative sample of untreated Toray Carbon Paper 060.

10 Figure 3 is a graph of SnO_2 mass loading for carbon fiber substrates treated according to the present invention as a function of wt % of SnO_2 in the treatment dispersion.

Figure 4 is a graph of SnO_2 mass loading for carbon fiber substrates treated according to the present invention as a function of wt % of SnO_2 in the treatment dispersion.

15 Figure 5 is a graph disclosing measured rates of water absorption for carbon fiber substrates treated according to the present invention and control substrates.

Figure 6 is a graph of compression vs. pressure for carbon fiber substrates treated according to the present invention and control substrates.

20 Figure 7 is a graph of electrical resistivity vs. pressure for carbon fiber substrates treated according to the present invention and control substrates.

Detailed Description of Preferred Embodiments

The present invention provides a method of making a hydrophilic carbon fiber construction comprising the steps of: a) immersing a carbon fiber construction in an aqueous dispersion of one or more metal oxides, comprising: i) 1-15% by weight metal oxide; ii) 0.01%-5% by weight dispersant; and b) subsequently heating the carbon fiber construction sufficiently to remove substantially all of the dispersant.

25 Typically the metal oxide is selected from oxides of Sn, Si, Zr, Ti, Al, and Ce. Most typically the metal oxide is SnO_2 . Typically the aqueous dispersion contains 1-5% by weight metal oxide, more typically 1-3% by weight metal oxide and more

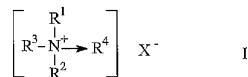
WO 03/038180

PCT/US02/27366

typically 1.5-2.5% by weight metal oxide. As Example 3 demonstrates, *infra*, the relationship of the mass loading of metal in the hydrophilic carbon fiber construction to the wt % of metal oxide in the treatment dispersion is an approximately linear function for dispersions in the regions of 0.5 to 2.5 weight % metal oxide and 2.5 to 15 weight % metal oxide. Typically the hydrophilic carbon fiber construction according to the present invention has a loading of metal oxide equivalent to 20-50 mg metal per gram of carbon. In particular, where the metal oxide is SnO_2 , the hydrophilic carbon fiber construction according to the present invention typically has a loading of SnO_2 equivalent to 20-50 mg Sn per gram of carbon. Metal oxide particle size is typically less 1000 nm, more typically less than 100 nm, more typically less than 40 nm, and most typically less than 20 nm.

Any suitable dispersant that can be removed in the heating step may be used. Advantageously the dispersant is one which will not adversely affect the activity of a fuel cell catalyst such as a platinum catalyst. Suitable non-ionic, anionic, cationic and amphoteric dispersants may be used. Typically the dispersant is non-ionic or contains substantially only non-metallic counterions such as ammonium ions. Most typically the dispersant is non-ionic. Non-ionic dispersants which may be useful in the practice of the present invention may include: alcohol alkoxylates such as TritonTM X100, TomadyneTM 101LF, IconolTM TDA6 IconolTM TDA9 TritonTM DF-12; amine alkoxylates such as VaronicTM K-205; alkyl glucosides such as GlucponTM 425; alkanolamides; amine oxides such as Tormah Products "AO-14-2" (dihydroxyethylisodecyloxypropyl amine oxide), NinoxTM M (myristyl amine oxide) and VaronicTM K-205 (cocoamine ethoxylate).

Quaternary amine salts useful as surfactants of this invention are those within general formula (I):



wherein R1 and R2 are the same or different and are selected from the group consisting of alkyl and substituted alkyl groups, R3 is selected from the group consisting of straight chain alkyls, branched chain alkyls, straight chain heteroalkyls, and branched

WO 03/038180

PCT/US02/27366

chain heteroalkyls having from about 10 to 20 carbon atoms, R4 is selected from the group consisting of alkyl groups having from 1 to about 5 carbon atoms (preferably methyl), and X is a halogen atom, preferably atomic chlorine. Examples of quaternary amine salts are "Q-17-5" (isotridecyloxypropyl poly(5) oxyethylene methyl ammonium chloride, and "Q-S-80" (mono soya ammonium chloride quaternary), both available from Tomah Products, Inc., Milton, WI.

5 Amphoteric surfactants include alkylamidopropyl dimethylbetaines such as Tego Betaine™ L 7 (Goldschmidt), alkylamidobetaines such as Incronam™ 30 (Crona), imidazoline derivatives such as Chimexane™ HD (Chimex), N-allyl-beta-10 iminodipropionates such as Monoteric™ ISA 35 (Mona).

Most typically the dispersant is a non-ionic dispersant, most typically an alcohol alkoxylate.

15 Typically the treatment dispersion contains 0.01%-5% by weight non-ionic dispersant, more typically 0.01%-1% by weight and most typically 0.01%-0.1% by weight.

Any suitable carbon fiber construction may be used. Typically the carbon fiber construction is selected from woven and non-woven carbon fiber constructions. Carbon fiber constructions which may be useful in the practice of the present invention may include: Toray™ Carbon Paper, SpectraCarb™ Carbon Paper, AFN™ non-woven carbon 20 cloth, Zoltek™ Carbon Cloth, and the like.

Typically the immersion step is completed in less than 30 minutes, more 25 typically in less than 10 minutes, and more typically in less than 1 minute. Typically the entire method is completed in less than 30 minutes, more typically in less than 20 minutes, and most typically about 15 minutes. In an automated, continuous process times of less than 5 minutes are typical and times of less than 2 minutes can be achieved.

In addition, the present invention provides a hydrophilic carbon fiber construction made according to the method of the present invention. Hydrophilic carbon fiber constructions made according to the method of the present invention 30 advantageously have a high degree of uniformity in distribution of metal oxide, as illustrated by comparison of Figs. 1 and 2. Typically the hydrophilic carbon fiber

WO 03/038180

PCT/US02/27366

construction made according to the present invention has a loading of metal oxide equivalent to 20-50 mg metal per gram of carbon. In particular, where the metal oxide is SnO_2 , the hydrophilic carbon fiber construction made according to the present invention typically has a loading of SnO_2 equivalent to 20-50 mg Sn per gram of

5 carbon.

This invention is useful in providing a hydrophilic carbon fiber construction useful as an electrode backing layer or gas diffusion layer in an electrolytic cell such as a fuel cell.

Objects and advantages of this invention are further illustrated by the following 10 examples, but the particular materials and amounts thereof recited in these examples, as well as other conditions and details, should not be construed to unduly limit this invention.

Examples

15 Unless otherwise noted, all reagents were obtained or are available from Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, or may be synthesized by known methods.

Treatment method

Nyacol® SN15CG SnO_2 dispersion (Nyacol Nano Technologies, Inc., Ashland, 20 MA) was used for all SnO_2 dispersions. The dispersion as received contains 15 weight % SnO_2 . Dispersion pH is 10.0 and SnO_2 particle size is 10-15 nm. Lower SnO_2 content dispersions were made by the addition of deionized water. After dilution, a trace amount of non-ionic surfactant was added to each SnO_2 dispersion. The non-ionic surfactant was Triton™ X100 (Union Carbide Corp., Danbury, CT).

25 The porous carbon fiber substrate was selected from Toray™ Carbon Paper 060 (Toray International Inc., Tokyo, Japan) and SpectraCarb™ Carbon Paper (Spectracorp, Lawrence, MA). Samples of the porous carbon fiber substrate were immersed in a SnO_2 /surfactant dispersion for 5 seconds and hung up to dry.

The carbon fiber substrate was then heat treated to remove surfactant by heating 30 the substrate to 380 °C for 10 minutes.

WO 03/038180

PCT/US02/27366

Example 1

Samples of Toray Carbon Paper 060 were treated as described above using two different dispersions, 2.5 weight % SnO₂ and 15.0 weight % SnO₂, and compared to 5 untreated Toray Carbon Paper 060. The sample of untreated Toray paper did not wick water. The sample that were treated with SnO₂ readily wicked water.

Example 2

A sample of Toray Carbon Paper 060 was treated as described above using a 10 2.15 weight % SnO₂ dispersion and compared with untreated Toray Carbon Paper 060 by electron microscopy. Fig. 1 is an electron micrograph of the sample that treated with 2.15 weight % SnO₂ at a magnification of 500x and Fig. 2 is an electron micrograph of the untreated sample at a magnification of 500x.

15 Example 3

This Example demonstrates the relationship of final loading of SnO₂ on the carbon fiber substrate to the weight % of SnO₂ in the dispersion. Samples of dispersion were made at the following concentrations by the addition of DI water: 0.5, 1.0, 1.5, 1.9, 2.0, 2.5, 3.6, 7.2, and 15 wt %.

20 Samples of Toray Carbon Paper 060 were treated as described above and then die cut to 5.10 cm diameter circles and weighed. Figs. 3 and 4 are graphs demonstrating the relationship of SnO₂ mass loading as a function of wt % of SnO₂ in the treatment dispersion, which is approximately linear for dispersions in the regions of 0.5 to 2.5 weight % SnO₂ and 2.5 to 15 weight % SnO₂.

25

Example 4

Samples of SpectraCarb Carbon Paper were treated as described above with SnO₂ dispersions at the following concentrations: 2.0, 4.0, 8.0 and 15 weight % SnO₂. Each sample was measured for rate of water absorption using deionized water and a 30 Fibro Dat contact angle instrument (model Fibro Dat 1100, Fibro Systems AB,

WO 03/038180

PCT/US02/27366

Hagersten, Sweden). The following control samples were also measured: untreated SpectraCarb, untreated Toray Carbon Paper 060, and a dense piece of acetate was also measured as a control.

- Fig. 5 demonstrates the resulting data. The rate of water absorption for 5 SpectraCarb Carbon Paper is 3 to 4 orders of magnitude faster after treatment according to the present invention.

Example 5

- Sheets of Toray Carbon Paper 060 were treated as described above with SnO_2 10 dispersions at 2.5 and 15 weight % SnO_2 . Samples 20.3cm in diameter were taken of the 2.5 and 15 weight % SnO_2 treated Toray as well as untreated Toray Carbon Paper 060. Each sample was tested using a Resistance/Compression Tester comprising a press equipped to compress a sample between two electrically isolated platens so as to allow simultaneous measurement of compression and electrical resistivity at a given 15 pressure. Fig. 6 demonstrates compression vs. pressure data. Fig. 7 demonstrates resistivity vs. pressure data. It can be seen that the treatment according to the invention did not significantly compromise the physical properties of the carbon paper.

- Various modifications and alterations of this invention will become apparent to 20 those skilled in the art without departing from the scope and principles of this invention, and it should be understood that this invention is not to be unduly limited to the illustrative embodiments set forth hereinabove.

WO 03/038180

PCT/US02/27366

We claim:

1. A method of making a hydrophilic carbon fiber construction comprising the steps of:
 - a) immersing a carbon fiber construction in an aqueous dispersion of one or more metal oxides, said aqueous dispersion comprising:
 - i) 1-15% by weight metal oxide;
 - ii) 0.01%-5% by weight dispersant; and
 - b) subsequently heating said carbon fiber construction sufficiently to remove substantially all of said dispersant.
- 10 2. The method according to claim 1 wherein said metal oxides are selected from the group consisting of oxides of Sn, Si, Zr, Ti, Al, and Ce.
- 15 3. The method according to claim 1 wherein said metal oxide is SnO_2 .
4. The method according to claim 1 wherein said aqueous dispersion comprises 1-5% by weight metal oxide.
- 20 5. The method according to claim 1 wherein said aqueous dispersion comprises 1-3% by weight metal oxide
6. The method according to claim 1 wherein said aqueous dispersion comprises 1.5-2.5% by weight metal oxide.
- 25 7. The method according to claim 3 wherein said aqueous dispersion comprises 1.5-2.5% by weight metal oxide.
8. The method according to claim 1 wherein said carbon fiber construction is selected from the group consisting of woven and non-woven carbon fiber constructions.

30

WO 03/038180

PCT/US02/27366

9. The method according to claim 3 wherein said carbon fiber construction is selected from the group consisting of woven and non-woven carbon fiber constructions.

10. The method according to claim 1 wherein said dispersant is a non-ionic dispersant.

11. The method according to claim 1 wherein said heating step is accomplished by heating said carbon fiber construction to a temperature of 300 °C or higher for 5 minutes or longer.

10 12. The method according to claim 1 wherein said immersion step has a duration of not more than 30 minutes.

13. The method according to claim 1 wherein said immersion step has a duration of 15 not more than 10 minutes.

14. The method according to claim 1 wherein said immersion step has a duration of not more than 1 minute.

20 15. The method according to claim 1 wherein the duration of steps a) and b) is not more than 20 minutes.

16. The method according to claim 11 wherein the duration of steps a) and b) is not more than 20 minutes.

25 17. The method according to claim 1 wherein said metal oxide comprises particles having a particle size of less than 20nm.

18. The method according to claim 3 wherein said metal oxide comprises particles 30 having a particle size of less than 20nm.

WO 03/038180

PCT/US02/27366

19. The method according to claim 7 wherein said metal oxide comprises particles having a particle size of less than 20nm.

20. The hydrophilic carbon fiber construction made according to the method of
5 claim 1.

21. The hydrophilic carbon fiber construction made according to the method of
claim 3.

10 22. The hydrophilic carbon fiber construction made according to the method of
claim 7.

23. The hydrophilic carbon fiber construction made according to the method of
claim 19.

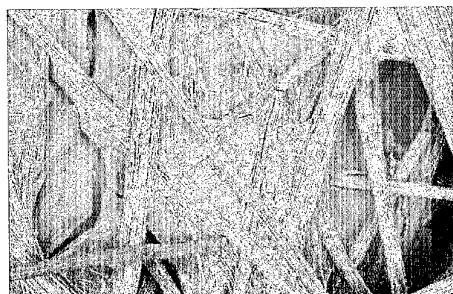
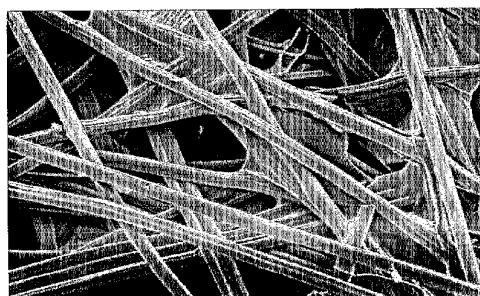
15 24. The hydrophilic carbon fiber construction according to claim 22 having a
loading of SnO_2 equivalent to 20-50 mg Sn per gram of carbon.

20 25. The hydrophilic carbon fiber construction according to claim 23 having a
loading of SnO_2 equivalent to 20-50 mg Sn per gram of carbon.

WO 03/038180

PCT/US02/27366

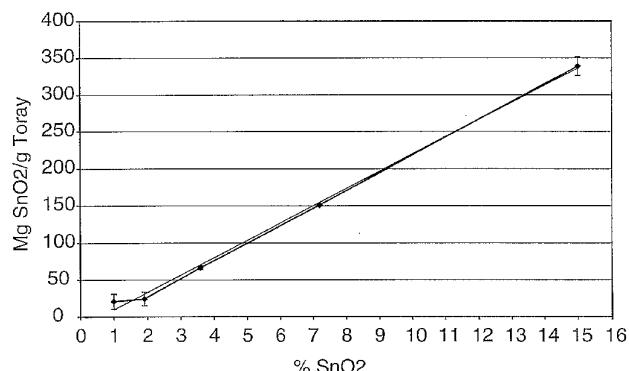
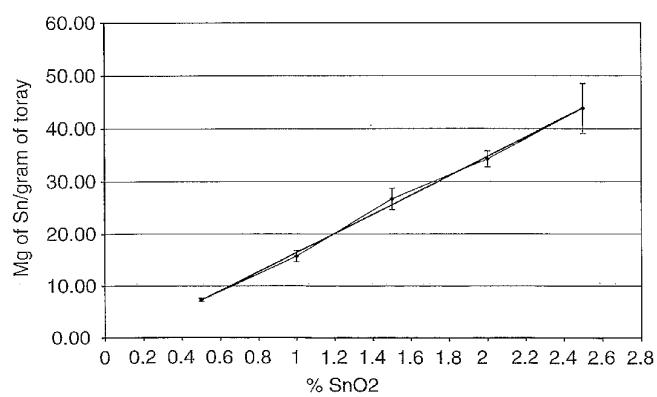
1/4

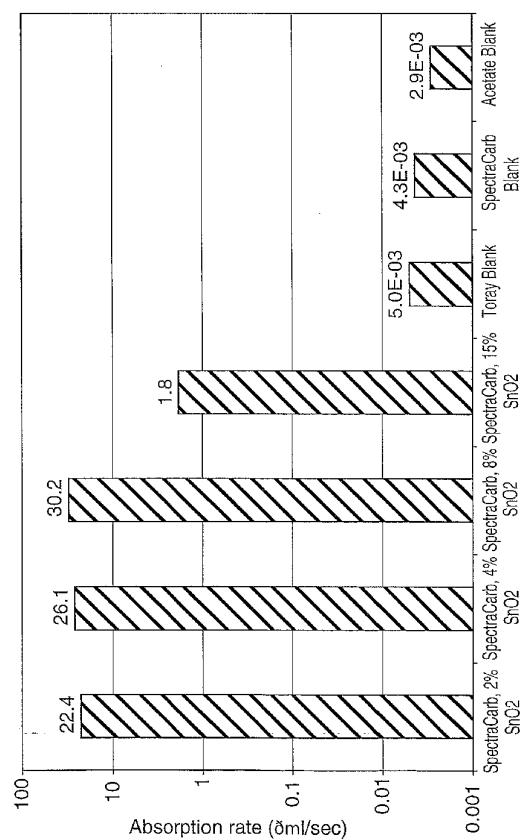
**FIG. 1****FIG. 2**

WO 03/038180

PCT/US02/27366

2/4

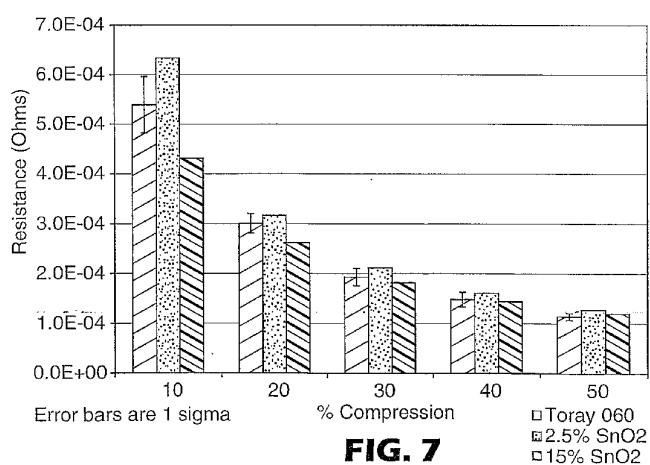
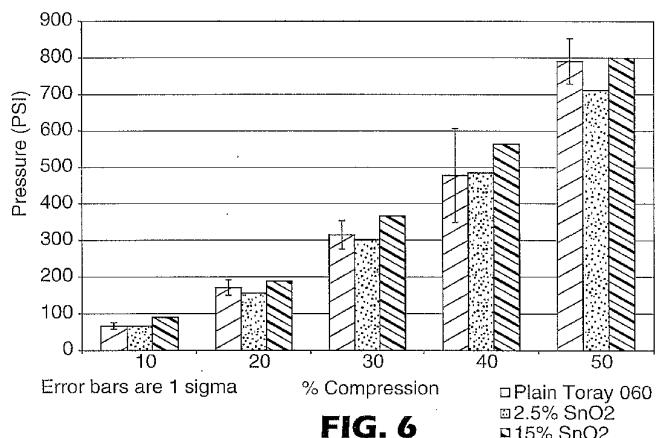
**FIG. 3****FIG. 4**

**FIG. 5**

WO 03/038180

PCT/US02/27366

4/4



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l. Application No. PCT/US 02/27366
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 D06M11/32 D06M11/38 D06M11/45 D06M11/46 D06M11/79 H01M4/86		
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 D06M 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) WPI Data, EPO-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 5 998 058 A (FREDLEY ROBERT RAYMOND) 7 December 1999 (1999-12-07) column 6, line 17 -column 7, line 46	20-24
X	WO 94 29640 A (SIAD ;CALEGARI FERRUCCIO (IT)) 22 December 1994 (1994-12-22) page 5, line 19 -page 6, line 11	20-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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		
B earlier document but published on or after the international filing date		
C 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)		
D document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
E document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actus: completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
4 December 2002	11/12/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentzaan 2 NL - 2290 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Koegler-Hoffmann, S	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/US 02/27366

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5998058	A	07-12-1999	AU 3769399 A CA 2330322 A1 DE 19983182 T0 JP 2002513200 T WO 9956335 A1	16-11-1999 04-11-1999 28-06-2001 08-05-2002 04-11-1999
WO 9429640	A	22-12-1994	IT 1271563 B AT 163469 T AU 6930094 A DE 69408667 D1 DE 69408667 T2 DK 701672 T3 WO 9429640 A1 EP 0701672 A1 ES 2113107 T3	30-05-1997 15-03-1998 03-01-1995 02-04-1998 02-07-1998 23-09-1998 22-12-1994 20-03-1996 16-04-1998

Form PCT/ISA/210 (Patent family search) (July 1992)

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 0 6 M 11/79 D 0 6 M 11/79
// D 0 6 M 101:40 D 0 6 M 101:40

(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,N 0,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

(72)発明者 フリスクリュ , ジョセフ ダブリュ .

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

(72)発明者 ボーンド , ウェイン 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) 4L031 AA27 BA09 BA20 CA00 CA02 DA08
4L048 AA05 CA07 DA24 EB00