(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2006 年8 月3 日 (03.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/080411 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 8/06 (2006.01) *H01M 8/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/301256

(22) 国際出願日: 2006 年1 月20 日 (20.01.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-018092 2005 年1 月26 日 (26.01.2005) JP
特願2005-236990 2005 年8 月17 日 (17.08.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 古河電気工業株式会社 (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内２丁目６番１号 Tokyo (JP). 国立大学法人東京大学 (The University of Tokyo) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 力久 弘昭 (RIKIHISA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内２丁目６番１号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 松永 善則 (MATSUNAGA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内２丁目６番１号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 濱口 哲也 (HAMAGUCHI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 大井 健 (OOI, Takeshi) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 飯田 敏三 (IIDA, Toshizo); 〒1050004 東京都港区新橋３丁目１番１０号 石井ビル３階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** FUEL MIXTURE FOR FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池用燃料混合物

(57) **Abstract:** A fuel mixture for a fuel cell which is a gel containing at least a fuel and a gelatinizing agent, wherein the above gel causes the re-liquefaction of the above fuel when it is allowed to be present together with a re-liquefying agent; and a method for drawing out a fuel which comprises adding a re-liquefaction inducing agent to a gel constitution having a fuel being taken within the network structure of a gelatinizing agent and a re-liquefying agent dispersed therein, to thereby allow the re-liquefying agent to disintegrate the above network structure of a gelatinizing agent and re-liquefy the above fuel.

(57) 要約: 燃料およびゲル化剤から少なくともなるゲル化物であって、該ゲル化物が再液化剤との共存下で前記燃料の再液化を起こす燃料電池用燃料混合物、また、ゲル化剤の網目構造に燃料を取込み再液化剤を分散したゲル構成体に、再液化誘発剤を添加して再液化剤に前記ゲル化剤の網目構造を崩させ、前記燃料を再液化して取出す燃料電池の燃料取出し方法。

WO 2006/080411 A1

明 細 書

燃料電池用燃料混合物

技術分野

本発明は、燃料電池用の燃料混合物に関する。また、本発明は、燃料電池用燃料再液化システム、それらを用いた燃料電池用燃料カートリッジ、および燃料電池の燃料取出し方法に関する。

背景技術

燃料電池は、燃料の電気化学反応を利用して電気エネルギーを直接取り出すことにより発電を可能とするものであり、発電効率が高く、有害物質の排出量が極めて少なく、軽量化や小型化が容易である等の利点から、特に最近注目されている。

一方、燃料電池に用いられる燃料として、従来、水素ガスやメタノールが用いられているが、それらは取扱いに注意を要するものである。水素ガスは空気中の水素濃度が４％～７５％のとき、一定温度以上の着火源があると、空気中の酸素と反応して発火する可燃性のある気体である。したがって、燃料電池内でセパレータ板の割れや電解質膜の破れ等が生じ水素ガスと空気とが燃料電池内で混合すると発火する可能性もあり、安全性の確保と慎重な取扱いが必要となる。また、メタノールも揮発性の可燃性物質であり、また人体に吸入されると影響を与える場合もある。さらに、メタノールは酸化反応中間体としてギ酸やホルムアルデヒドを生成することが知られており、これらも人体に影響する場合があり、フェイルセーフ機構を備えた燃料電池システムの開発が求められている。

この要望に応えるものとして、燃料をゲル化して貯蔵するという方法が最近提案されている。しかしながら、これらの開示するものは、燃料をゲル化して用いるものの、燃料を効率良く取り出すことには着目されておらず、発電時にゲル内部から取り出しきれない燃料が存在する等、燃料のロスが多く、発電効率が悪い。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、添付の図面とともに考慮することにより、下記

の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の燃料混合物を用いた燃料電池の好ましい構造例を模式的に示す断面図である。

図２は、本発明の燃料混合物を用いた燃料電池の別の好ましい構造例を模式的に示す断面図である。

図３は、一般的な燃料電池の構造例を模式的に示す断面図である。

発明の開示

本発明によれば、以下の手段が提供される：

（１）燃料およびゲル化剤から少なくともなるゲル化物であって、該ゲル化物が再液化剤との共存下で前記燃料の再液化を起こす燃料電池用燃料混合物。

（２）前記再液化剤がゲル状である（１）に記載の燃料電池用燃料混合物。

（３）前記再液化剤の平均分子量が１００以上である（１）または（２）に記載の燃料電池用燃料混合物。

（４）前記燃料および前記ゲル化剤から少なくともなる混合物がゲル化物をなし、該ゲル化物に前記再液化剤を作用させて前記燃料を再液化する（１）～（３）のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

（５）前記燃料および前記ゲル化剤から少なくともなり前記再液化剤を分散した混合物がゲル化物をなし、該ゲル化物に再液化誘発剤を作用させて前記燃料を再液化する（１）記載の燃料電池用燃料混合物。

（６）前記ゲル化剤の網目構造が前記燃料を取込み、前記再液化剤を分散したゲル構成体をなし、該ゲル構成体への再液化誘発剤の作用により再液化剤が前記ゲル化剤の網目構造を崩し、前記燃料を再液化する（５）に記載の燃料電池用燃料混合物。

（７）前記ゲル化剤の網目構造が前記燃料を取込み電解質からなる前記再液化剤を低電離状態で分散したゲル構成体をなし、該ゲル構成体への再液化誘発剤の作用により電離した電解質が前記ゲル化剤の網目構造を崩し、前記燃料を再液化する（５）に記載の燃料電池

用燃料混合物。

（8）前記再液化剤が、高分子電解質、アスコルビン酸、ステアリン酸、ペプチド、炭酸水素ナトリウム、固形もしくは液状の有機酸、または固形もしくは液状の有機酸塩である（5）～（7）のいずれか1項に記載の燃料電池用燃料混合物。

（9）無機金属微粒子または高分子ビーズを用いて前記再液化剤を微粒子化した（8）に記載の燃料電池用燃料混合物。

（10）前記ゲル化剤が、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、架橋型ポリアクリル酸、および架橋型ポリアクリルアミドよりなる群から選ばれる化合物、またはそこから導かれた化合物である（5）～（9）のいずれか1項に記載の燃料電池用燃料混合物。

（11）前記燃料がメタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ギ酸、ホルマリン、ヒドラジン、または水素化ホウ素ナトリウムを含む（5）～（10）のいずれか1項に記載の燃料電池用燃料混合物。

（12）前記再液化剤が、側鎖にノニオン基、カチオン基、またはその両者を備えた高分子電解質である（5）～（11）のいずれか1項に記載の燃料電池用燃料混合物。

（13）前記再液化剤が、金属イオン基を含む電解質塩である（5）～（12）のいずれか1項に記載の燃料電池用燃料混合物。

（14）前記再液化誘発剤が、水、アミノ酸溶液、ペプチド溶液、硫酸溶液、および有機酸溶液から選ばれる（5）～（13）のいずれか1項に記載の燃料電池用燃料混合物。

（15）前記ゲル構成体が電解質ゲルである（6）～（14）のいずれか1項に記載の燃料電池用燃料混合物。

（16）前記ゲル構成体が架橋されている（6）～（15）のいずれか1項に記載の燃料電池用燃料混合物。

（17）前記ゲル構成体が複数のゲル化剤による入れ子構造またはダブルネットワーク構造を有する（6）～（16）のいずれか1項に記載の燃料電池用燃料混合物。

（18）前記ゲル構成体にゲル化剤が分子インプリントで分散保存されている（6）～（17）のいずれか1項に記載の燃料電池用燃料混合物。

（19）前記燃料混合物に識別剤または高蒸気圧の助燃剤を加えた（1）～（18）のい

ずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

（２０）前記燃料混合物に界面活性剤を加えた（１）～（１９）のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

（２１）前記燃料混合物に不凍液化剤を加えた（１）～（２０）のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

（２２）燃料、ゲル化剤、再液化剤、および再液化誘発剤から少なくともなる燃料電池用燃料再液化システムであって、ゲル化した（５）～（２１）のいずれか１項に記載の燃料混合物への前記再液化誘発剤の添加により前記燃料を再液化する燃料電池用燃料再液化システム。

（２３）前記再液化誘発剤と前記再液化剤との反応面積を拡張させる多孔質材を備えた（２２）に記載の燃料電池用燃料再液化システム。

（２４）（１）～（２１）のいずれか１項に記載の燃料混合物、または（２２）もしくは（２３）に記載の燃料再液化システムを用いた燃料電池用燃料カートリッジ。

（２５）ゲル化剤の網目構造に燃料を取込み再液化剤を分散したゲル構成体に、再液化誘発剤を添加して再液化剤に前記ゲル化剤の網目構造を崩させ、前記燃料を再液化して取出す工程を含んでなる燃料電池の燃料取出し方法。

（２６）ゲル化剤の網目構造に燃料を取込み電解質からなる前記再液化剤を低電離状態で分散したゲル構成体に、前記再液化誘発剤を添加して電離した前記電解質に前記ゲル化剤の網目構造を崩させ、前記燃料を再液化して取出す（２５）に記載の燃料電池の燃料取出し方法。

本発明によれば、高い安全性を有し取り扱い性に優れ、発電効率が良好な燃料電池用燃料混合物、燃料電池用燃料再液化システム、それらを用いた燃料電池用燃料カートリッジ、および燃料電池の燃料取出し方法を提供することができる。

本発明の燃料電池用燃料混合物は、高い安全性を有し、しかも発電効率が良好であり、燃料電池用の燃料として、ポータブル電源、自動車用電源、家庭内電源システム等に好適に用いることができる。さらに本発明の燃料電池は、燃料の固液変化を任意に制御でき、液漏れを改善し取り扱い性を高め、少量の燃料で高い起電力を実現しうる燃料電池用燃料

再液化システムとすることができ、また燃料電池の構造の簡素化、小型化、軽量化を可能とし、燃料カートリッジとするなど形態を多様化しうるものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、ゲル化して貯蔵した燃料を、再液化剤の作用により流動化して取り出すことにより、安全性を有するだけでなく、発電効率が良好な燃料電池用燃料混合物としうることを見出した。以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の燃料電池用燃料混合物において用いられる燃料は、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、１－プロパノール、ジメチルエーテル、ギ酸、ホルマリン、ヒドラジン等の有機系の液体燃料、水素、アンモニア、天然ガス、ナフサ、石炭ガス、バイオマスガス等の発電の際に気体状態である気体燃料等が挙げられ、その他水素化ホウ素ナトリウム等も用いることができる。これらの中でも、発電効率が良いことからメタノール、および水素ガスが好ましく、小型化、軽量化できることからメタノールが特に好ましい。

本発明の燃料電池用燃料混合物において、液体燃料はそのまま用いることができ、上述の水素をはじめとする気体燃料は流体化して用いることができる。気体燃料の流体化は、例えば、吸蔵物質にあらかじめ吸蔵させ、さらにこれを分散媒に分散させた分散流体燃料とすることが好ましい。気体燃料の吸蔵物質としては、例えば水素吸蔵合金、カーボンナノチューブ等の水素吸収剤や、ケミカルハイドライド（有機ハイドライド、ボロハイドライド、ナトリウムハイドライド）、金属錯体等が挙げられる。また、気体燃料を吸蔵させた水素吸蔵物質を分散する分散媒としては、例えば水や、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ギ酸、ホルマリン、ヒドラジン等の有機溶媒が挙げられる。

本発明の燃料電池用燃料混合物において、ゲル化剤は、少なくとも燃料と共にゲル化しうるものであり、有機高分子等に燃料を吸収させた化学ゲルとなるものであっても、流体燃料とゲル化剤との相互作用によるチキソトロピー性を示す物理ゲルとなるものであってもよく、ゲル化剤が単独で又は燃料等とともに架橋、水素結合、分子の絡まりあいなどにより網目構造を構成し、そこに前記燃料を取込んだ状態でゲル構成体を形成するものであることが好ましい。ゲル構成体の作成方法は、例えば下記がある。（１）ゲル化剤を前記

燃料に添加して、ゲル化剤を膨潤させ、ゲル構造体を得る。（2）モノマーと反応開始剤とを前記燃料に溶解させ、モノマーを重合させ、ゲル構造体を得る。（3）モノマーと反応開始剤と架橋剤とを前記燃料に溶解させ、モノマーを重合させ、架橋し、ゲル構造体を得る。

さらに均一な有機－無機ハイブリッドゲル（例えば、小田恵美子、永直文、豊田昭徳、古河英光：高分子学会予稿集,53(2),3263(2004)参照）、網目が滑車のように動作するトポロジカルゲル（例えば、Y. Okumura, K. Ito: Adv. Mater., 13, 485(2001) 参照）なども、ゲル化剤網目構造によるゲル構成体として挙げることができる。

本発明の燃料電池用燃料混合物に用いられるゲル化剤としては、例えば電解質ゲルを構成する電解質ゲル化剤が挙げられ、ゲル化剤が高分子化合物の場合、架橋型高分子ゲル化剤であっても、非架橋型高分子ゲル化剤であってもよい。架橋型高分子ゲル化剤とする場合、架橋密度を調節してゲル内に燃料を取り込もうとする吸収力（燃料となる物質との親和力、浸透圧等）と、吸収作用を止めようとする力（網目構造に基づく弾性力等）をバランスさせ、吸収量を制御してもよい。

非架橋型高分子ゲル化剤としては、例えば、酸性および／または塩基性の極性基を有する高分子化合物が挙げられ、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、またはその誘導体などが好ましく、ポリアクリル酸またはその誘導体がより好ましく、ポリアクリル酸が特に好ましい。

架橋型高分子ゲル化剤としては、上記の非架橋型高分子ゲル化剤を架橋したものやその誘導体（架橋型ポリアクリル酸やその誘導体、架橋型ポリアクリルアミド等）が挙げられ、架橋剤による網状化物、架橋性モノマー導入による網状化物、自己架橋による網状化物、光・放射線照射による網状化物、疎水性モノマーの共重合による不溶化（架橋）物、結晶性ポリマーブロックの導入による不溶化（架橋）物、多価金属陽イオンによる架橋物、水素結合等二次結合の導入による架橋物等が挙げられる。

その他高吸水性ポリマーを用いることも好ましく、例えば、デンプン系ポリマー（例えば、デンプン－アクリロニトリルグラフト重合体加水分解物、デンプン－アクリル酸グラフト重合体、デンプン－スチレンスルホン酸グラフト重合体、デンプン－ビニルスルホン酸グラフト重合体、デンプン－アクリルアミドグラフト重合体等）、セルロース系ポリ

マー（例えば、セルロース－アクリルニトリルグラフト重合体、セルロースースチレンスルホン酸グラフト重合体、カルボキシメチルセルロースの架橋体等）、多糖類系ポリマー（例えば、ヒアルロン酸、アガロース等）、タンパク質（例えば、コラーゲン、ゼラチン等）、ポリビニルアルコール系ポリマー（例えば、ポリビニルアルコール架橋重合体、ＰＶＡ吸水ゲル凍結・解凍エラストマー等）、アクリル系ポリマー（例えば、ポリアクリル酸ナトリウム架橋体、アクリル酸ナトリウム－ビニルアルコール共重合体ケン化物、アクリル酸メチル－酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリアクリロニトリル系重合体ケン化物、ヒドロキシエチルメタクリレートポリマー（ＨＥＭＡ）等）、付加重合体（例えば、無水マレイン酸（共）重合体、ビニルピロリドン系（共）重合体等）、ポリエーテル系ポリマー（例えば、ポリエチレングリコール・ジアクリレート架橋重合体等）、縮合系ポリマー（例えば、エステル系ポリマー、アミド系ポリマー等）等が挙げられる。

ゲル化剤の形状や形態に特に制限はなく、不定形（液状、アラビア糊状等）でも、粉末状、パウダー状、粒子状、微粒子状、パール状、ビーズ状、フレーク状、小ブロック状、バルク状、塊状、繊維状、フィルム状、シート状、不織布状、積層体、成形物、発泡体、多孔体等でもよい。

上述したゲル化剤の一部等は、例えば、者大森英三著、「機能性アクリル樹脂」、発行株式会社テクノシステム；長田義仁編、「ゲルハンドブック」、発行株式会社エヌ・ティー・エス；吉田亮著、「高分子ゲル（高分子先端材料ｏｎｅ　ｐｏｉｎｔ）」、編集高分子学会などにも挙げられておりその詳細に関して参考にすることできる。

さらに物理ゲル方式のゲル化剤という区別でいえば、燃料等と水素結合等の弱い結合によりゲル化する物質が挙げられ、上述したものの一部以外にも、例えば、活性炭、無定形コロイド状二酸化ケイ素などの無機酸化物、有機アミドの誘導体などが挙げられる。

また、ゲル化したときにゲル構成体が入れ子構造またはダブルネットワークを構築するように複数のゲル化剤を用いることも好ましい。入れ子構造またはダブルネットワーク構造とは、複数の種類のゲルによる絡み合い構造をいい、例えば、密に架橋された剛直な強電解質性のゲル（１ｓｔ網目）と緩く架橋された屈曲性に富んだ中性のゲル（２ｎｄ網目）がからみ合った構造が挙げられ、古川英光、「ゲルの複雑構造－網目の不均一性と力学物性－」、高分子、Ｖｏｌ．５４、４５８～４６１頁、２００５年７月等に記載された

ものも好ましく用いることができる。その他の増粘剤や高分子吸収剤等を用いることもできる。

ゲル化剤の分子量は特に制限されないが、１００以上であることが好ましく、１０００～８０００００がより好ましい（本発明において、分子量とは、特に断らない限り、重量平均分子量をいう。）。ただし架橋剤などを用いて架橋したさらに分子量の大きなゲル化剤を用いることもできる。

ゲル化剤の平均分子量が小さすぎると、再液化後に燃料のみを取出す場合、燃料等の低分子量化合物との分離が難しくなり、安価なフィルターが入手しにくくなる。分子量が大きすぎると、ゲル化剤で構成されたゲル化物に再液化剤が浸透しにくくなる場合がある。

流体の燃料はゲル化剤との相互作用により、燃料の蒸発速度が減少して粘性が大きく増加する。ゲル化剤の添加量は特に限定されないが、ゲル化した燃料の粘度（本発明において、特に断らない限り、粘度は室温（２５℃）における粘度を表す。）が０．０２Ｐａ・ｓｅｃ以上となるようにゲル化剤の種類に応じて適宜調整することが好ましく、例えばポリアクリル酸やポリアクリル酸の架橋体をゲル化剤として用いた場合、燃料１００質量部に対して、３～３０質量部であることが好ましく、３～１０質量部であることがより好ましい。ゲル化剤の添加量は燃料の含有割合を低めないよう少ないことが好ましいが、少なすぎるとゲル化・再液化の反応性を確保しにくくなる。ゲル化した燃料の粘度が０．０２Ｐａ・ｓｅｃ以上であれば、タンクが壊れた場合や持ち運びの際に、流体の飛散を低減することができるので、安全性を確保することができる。

燃料を再流動化させる方法としては、熱や紫外線、外部刺激、溶液の添加なしで再流動化する方法や、再液化剤により再流動化する方法が挙げられるが、本発明の燃料電池用燃料混合物においては、再液化剤を添加して（Ｉ）、または再液化剤を予め分散させておき再液化誘発剤を添加して（ＩＩ）、再流動化する。熱や紫外線、外部刺激、溶液の添加などで再流動化する方法では、燃料電池が利用される環境は広範囲であるため、例えばタンクが破損した際に、ゲル化した燃料に対して意図しない熱や紫外線、外部刺激の加わる場合があるため好ましくない。一方、再液化剤または再液化誘発剤を用いた場合は、不用意な再液化を防止することが可能となる。ただし、本発明の効果を妨げなければ、再液化剤の添加または再液化誘発剤の添加による液化と、その他の外部刺激による液化とを組み合

わせてもよい。

（Ｉ）本発明の好ましい態様として、ゲル化貯蔵した燃料に、再液化剤を添加して再液化する、再液化剤添加式の燃料再液化システムについて以下に詳しく説明する。

本発明の燃料電池用燃料混合物において、この態様に用いられる再液化剤は、特に限定されないが、ゲル化した燃料の一部と水素結合をする物質や、ゲル化した燃料混合物の一部とイオン結合をする物質が挙げられ、例えば、高分子電解質（側鎖にノニオン基、カチオン基、またはその両者を含むイオン性高分子化合物であることが好ましい。具体的には、例えば、ポリエチレンイミン、高分子凝集剤（両性、カチオン系またはアニオン系の各種高分子凝集剤など）、イオン交換樹脂（強酸性型または弱酸性型の陽イオン交換樹脂、強塩基性型（Ｉ型もしくはII型）または弱塩基性型の陰イオン交換樹脂など）などが挙げられる。）、タンパク質、ペプチド、コラーゲン、ゼラチン、カンテン等が挙げられる。なお、本発明において、再溶液化剤はゲル化剤と同一種の物質となることはない。

再液化剤は、燃料及びゲル化剤から少なくともなるゲル化物と作用して燃料の再液化を起こさせるものであり、ゲル化物中のゲル化剤との親和力（水素結合力、イオン結合力、ファンデルワールス力等）を通じ、後述する不溶塩の生成、ｐＨの変動、分子の絡まりあい、それらの組み合わせの作用により、ゲル化物中で燃料の拘束を解き再液化するものであることが好ましい。

再液化剤は、自己の有する極性基とゲル化剤の有する極性基との関係で定めることができ、再液化剤の極性（高分子化合物であれば側鎖極性）とゲル化剤の極性（高分子化合物であれば側鎖極性）とが逆極性であっても、どちらか一方が両性の極性を備えていても再液化を起こさせるものとして用いることができ、再液化剤の極性とゲル化剤の極性とが逆極性であることが好ましく、それらの極性基の反応性が高いことがより好ましい。例えば、ゲル化剤として酸性物質、例えばポリアクリル酸を用いる場合、再液化剤は逆極性のアルカリ性物質、例えばポリエチレンイミンを用いることが好ましい。

再液化剤の平均分子量は、１００以上であることが好ましく、１０００～８０００００がより好ましい。ただし架橋剤などを用いて架橋したさらに分子量の大きな再液化剤を用いることも可能である。

再液化剤の平均分子量が小さすぎると、再液化後に燃料のみを取出す場合、燃料等の低

分子量化合物との分離が難しくなり、安価なフィルターが入手しにくくなる。分子量が大きすぎると、ゲル化剤で構成されたゲル化物に再液化剤が浸透しにくくなる場合がある。

さらに再液化剤はゲル状であることが好ましい。再液化剤がゲル状である場合、再液化剤が液体の場合に比較して、ゲル化した燃料と再液化剤との分離保存が容易になる。また、再液化剤が顆粒の場合に比較して、ゲル化した燃料と再液化剤との混合が容易になる。すなわち、例えば、ゲル化した燃料とゲル状の再液化剤とを多数の小孔を備えた隔壁で隔てて分離保管し、ゲル状の再液化剤に圧力をかけることで両者を混合することが可能となる。

本発明の燃料電池用燃料混合物において、再液化剤を添加して再液化する場合（Ｉ）、再液化剤がゲル状であると、流体燃料カートリッジの最外壁の隙間や、流体燃料カートリッジを落下するなどして入ったヒビからの再液化剤の流失を好適に防ぐことができる。

なお、ゲル状の再液化剤は、ゲル化した燃料とゲル状の再液化剤とを隔てる前記隔壁の小孔を通り抜けることができない程度の粘度を有していることが好ましく、粘度が０．０１Ｐａ・ｓｅｃ以上であることがより好ましい。

本発明の燃料電池用燃料混合物おいて、再液化剤を添加して再液化する場合（Ｉ）、再液化剤を添加する量（複数の場合はその総量）に特に制限はないが、ゲル化物を再液化するのに十分な量とすることが好ましく、このため燃料の量、互いに作用するゲル化剤の量との関係で定めることができ、燃料１００質量部に対する量でいうと１～３０質量部であることが好ましく、１～１０質量部であることがより好ましい。再液化剤の添加量は、燃料の含有割合を低めないよう少ないことが好ましいが、少なすぎると再液化の反応性を確保しにくくなる。従って、燃料の含有割合と再液化反応性とを考慮して定めることが好ましい。

（ＩＩ）次に、本発明の別の好ましい態様である、ゲル化貯蔵した燃料に、再液化誘発剤を添加することにより再液化する、再液化誘発剤添加式の燃料再液化システムについて以下に説明する。

本発明の燃料電池用燃料混合物において、この態様では、再液化剤をゲル化剤および燃料から少なくともなる混合物中に予め分散させておくが、その再液化剤は該混合物に対して実質的に不溶な状態で分散させることができるものが好ましく、あるいは僅かながら溶解した状態で分散させることができるものが好ましい。さらに再液化剤は、再液化誘発剤

の添加により、該再液化誘発剤が再液化剤に作用して、つまりゲル化混合物中での再液化剤の溶解度を高める等して、ゲル化剤と再液化剤との間に生じる（Ｉ）の態様で述べた親和力を通じた作用を起こさせ、ゲル構成体の網目構造を崩してゲル構成体の網目構造から燃料を取出せるようにするものが好ましい。

また再液化剤は電解質からなるものであることが好ましく、再液化する前は電解質が低電離状態でゲル構成体に分散されていることが好ましい。ここで、再液化する前の電解質が低電離状態であるとは、該電解質が液化された状態に比較して相対的にイオン化度が低いことを意味する。この電解質の再液化剤は、再液化誘発剤の添加により、該再液化誘発剤が再液化剤に作用し、つまりゲル混合物中での電解質の電離度を高める等して、電解質を電離させ、ゲル化剤と再液化剤との間に生じる（Ｉ）の態様で述べた親和力を通じた作用を起こさせ、ゲル構成体の網目構造が崩れてゲル構成体の網目構造から燃料を取出せるようにするものが好ましい。

再液化剤が電解質からなるものであるとき、好ましくは、高分子電解質（好ましい範囲は再液化剤を添加して再液化する場合（Ｉ）で述べたものと同様である。）、アスコルビン酸類（例えば、Ｌ－アスコルビン酸（ビタミンＣ）、Ｄ－アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、エリソルビン酸、それらの酸化還元誘導体（デヒドロアスコルビン酸）等）、ステアリン酸、タンパク質、ペプチド、コラーゲン、ゼラチン、カンテン、その他の固形ないし液状の有機酸が挙げられる。また、これらの電解質は金属イオン基等を含む塩として用いることも好ましい。さらにまた、再液化剤として炭酸水素ナトリウムを用いることも好ましい。

上述した好ましい再液化剤は、単独で用いても２種類以上を組み合わせて用いてもよく、単独で用いる場合は、ペプチド、タンパク質、金属イオンを含む電解質、などが好ましく、２種類を組み合わせて用いる場合はアスコルビン酸類とタンパク質との組み合わせ、アスコルビン酸類とペプチドとの組み合わせなどが好ましい。

本発明の燃料電池用燃料混合物において、再液化剤を燃料混合物に予め分散させて用いるとき、再液化剤の形態は特に制限されないが、粉末状または微粒子状のものを用いることが好ましく、例えば、無機金属微粒子、高分子ビーズ等を用いて微粒子化してもよい。微粒子の粒径は特に制限されないが、平均粒径で０．０１ｍｍ～１ｍｍであることが好ま

しく、０．１mm～１mmであることがより好ましい。粒径が大きいほどフィルターにより燃料と分離することが容易であるが、大きすぎると再液化剤とゲルとの反応が遅くなり再液化しにくくなる。

前述した再液化剤を添加して再液化する場合（Ｉ）、ゲル化剤と再液化剤の組み合わせによっては、その界面にスキン層（膜）が形成されることがある。スキン層が形成されると以降の再液化剤とゲル化剤との反応が阻害され、再液化が進行しにくい。このような再液化剤においても、再液化機能を発現しない状態で再液化剤をゲル構成体中に分散させておけば、再液化誘発剤の添加によりその作用で再液化機能を発現させるため、効果的な再液化が可能となる。

また、再液化剤をゲル構成体中に予め分散させることにより、多くの場合、再液化反応速度を速めることができる。とくに再液化剤が（ａ）ゲルの網目構造への浸透性が低い物質（低浸透性物質）、（ｂ）ゲルとの反応でスキン層を形成する物質（スキン層形成物質）の場合に効果的である。

（ａ）低浸透性物質は、一般にゲルの網目構造に浸透しない物質をさすが、例えば、高分子化合物はゲルへ浸透させることが困難であり、ゲルの網目構造への進入が阻害される。一方、低浸透性物質であってもゲル化剤との反応性が高い物質があり、時間をかければ反応を最後まで完了させることができる。このような物質において、反応性と浸透性とを決める要因は異なるものとしてみることができ、例えば、浸透性は主鎖の長さに影響され、反応性は側鎖の構造に影響するためと考えることができる。この影響をゲル粘度の点からみれば、ゲル粘度が高い場合には反応時間がかかるといえる。

このように再液化に不利な物質や条件であっても、再液化が一部で進行してゲルに流動性が生じれば、その後は急速に反応が進行する。つまり粘度がいったん低下し始めると全体にわたって急速に粘度が低下する。このことから反応の阻害要因は反応の初期にあることがわかり、再液化剤を予め分散させておけば、これを改善することができる。このような挙動は、ゲルの流動性が増すことで、ゲルの網目構造全体と再液化剤との接触が容易になるためと考えられる。

したがって、再液化剤をゲルに予め分散させることにより、低浸透性物質を効果的に利用し、反応速度を高めることが可能となると考えられる。

（b）ゲルと接触することでスキン層を形成する物質としては、ペプチド等が挙げられる。また、メタノール中で電離する物質があるが、そのような物質は、通常再液化誘発剤の有無にかかわらずゲル化剤と反応してしまい、そのままでは再液化誘発剤と組み合わせて用いることができない。

しかしながら、そのような物質でも、他の再液化剤と併用することで利用可能である。例えば、他の再液化剤として有機酸（例えば、ビタミンC）を用い、該有機酸をゲル化剤中に予め分散させることで、スキン層を形成しやすい再液化剤を利用することができる。

つまり一方の再液化剤が再液化誘発剤の添加により液化しはじめ、ゲルの粘度が低下し、その後で反応性の高い物質が機能し、スキン層を形成せずに再液化反応が進行する構成とすることができる。

さらに、再液化剤として色などによる指標機能を有するものを用いることも好ましい。例えば、ビタミンCは、メタノールゲル中では酸化が抑制されるため白色であるが、水溶液中では酸化し黄色くなる。この性質を利用し、燃料（例えばメタノール）のゲル中の白色のビタミンCに、再液化誘発剤（例えば水）を加えて再液化して、黄色への変色により、再液化指標（開封指標）とすることができる。

ゲル構成体に再液化剤を分散させる方法は特に制限されないが、例えば、（a）アラビア糊状のゲル化物の場合、ゲル化剤と燃料とを混合しゲル構成体とした後に攪拌して分散させる方法、（b）架橋型ゲルを用いる場合、ゲル化剤を架橋する前（重合前）に再液化剤と混合して分散させる方法、（c）繊維状ゲルを用いる場合、繊維状ゲルとした後に温度をかけて埋め込み（ホットプレス）して再液化剤を分散させる方法、（d）ダブルネットワークゲルとする場合、再液化剤を含むゲルの周囲を別のゲルで被覆する方法、（e）分子インプリントによりゲル化剤をゲル構成体の所望の位置に、所望の分布で分散保存する方法などが挙げられる。

また再液化剤が燃料に不溶の場合は、ゲル化剤に分散させることが好ましい。このようにすることで、ゲル化剤の網目構造と再液化剤との緻密な接触状態が得られ、再液化反応の速度を向上することができる。

一方、再液化剤が燃料に溶解する場合は、水あるいは有機溶剤に溶解して投入することが好ましい。あるいは、燃料に不溶の材質でコーティングを施した上で分散させることが

好ましい。コーティングとしてマイクロカプセル技術も好ましく用いることができる。

本発明の燃料電池用燃料混合物おいて、再液化剤を予め分散させておく場合（ＩＩ）、再液化剤を添加する量（複数の場合はその総量）に特に制限はないが、ゲル化物を再液化するのに十分な量とすることが好ましく、このため燃料の量、互いに作用するゲル化剤の量、場合によっては再液化誘発剤の量との関係で定めることができ、燃料１００質量部に対する量でいうと１～３０質量部であることが好ましく、１～１０質量部であることがより好ましい。再液化剤の添加量は、燃料の含有割合を低めないよう少ないことが好ましいが、少なすぎると再液化の反応性を確保しにくくなる。従って、燃料の含有割合と再液化反応性とを考慮して定めることが好ましい。

本発明の燃料電池用燃料混合物において、再液化誘発剤は再液化を促すことができるものであれば特に制限はないが、水または水性媒体が好ましく、水性媒体である場合は、低分子量（例えば、分子量１００から１０００）のｐＨ調整剤（例えば、アミノ酸溶液、ペプチド溶液、燃料電池電解質類似の酸物質あるいはアルカリ物質で、例えばパーフルオロスルホン膜のセパレータ等に対しては硫酸等）、有機酸溶液（例えば、ステアリン酸溶液、アスコルビン酸溶液等）などが好ましく、アスコルビン酸は燃料電池の種類によっては燃料としても機能するためより好ましい。

再液化誘発剤を添加する量に関して特に制限はないが、ゲル化物を再液化するのに十分な量とすることが好ましく、このため燃料の量、ゲル化剤の量、再液化誘発作用を促す再液化剤との関係で定めることができ、少量で再液化を促す場合、燃料１００質量部に対する量でいうと１～３０質量部であることが好ましく、１～１０質量部であることがより好ましい。再液化誘発剤の添加量は、燃料の含有割合を低めないよう少ないことが好ましいが、少なすぎると再液化誘発反応の反応性を確保しにくくなる。従って、燃料の含有割合と再液化反応性とを考慮して定めることが好ましい。

再液化誘発剤を添加する方法は、添加する量や燃料混合物の形態などに応じて適宜定めることができ、例えば、燃料に不溶の再液化剤を予め分散させたゲル化物に、燃料に溶解する再液化誘発剤を添加する方法、時間差を設けて添加する方法、すなわち、再液化誘発剤の添加後、反応が終了するまで時間を設け、その反応終了後に再液化剤を添加する方法、燃料に不溶の再液化誘発剤を予めゲル化物中に分散させ、燃料に溶解する再液化剤を添加

する方法などが挙げられる。

また、気体燃料を流体化して用いる場合、例えば、水素吸蔵物質等を分散した分散流体燃料を用いる場合、そのゲル化及び再液化は、これまで述べてきたものと同様にして行うことができ、さらに再液化した後に加水分解・脱水反応・脱水素反応によって吸蔵物質から気体燃料（例えば水素）を取出して発電に用いることができ、皿田孝史、柳瀬考応他、「金属水素化物を用いたパッシブ方小型燃料電池の開発」、セイコーインスツル、第１２回燃料電池シンポジウム講演予稿集；堤泰行、劉岩他、「脱水素反応型燃料電池」、第１２回燃料電池シンポジウム講演予稿集等を参考にすることができる。

本発明の燃料電池用燃料混合物においては、多孔質材に燃料混合物を吸収させて用いてもよい。このようにすることで、ゲル化剤と再液化剤とが接触する表面積を増加させることができ、再液化をより容易にすることができる。ただし、多孔質材の一部分または多孔質材内部に取り込まれた空気の部分がデッドスペースになるが、例えば、燃料混合物を多孔質材に含ませた状態でゲル化剤モノマーを重合すれば、このデッドスペースを減らしながら、効果的に接触面積を増やすことが可能である。

本発明の燃料混合物に用いられる多孔質材は、燃料混合物の吸収に適していればその形態に特に制限はないが、例えば、スポンジ状多孔質材、不織布状多孔質材（例えば、東洋紡社製：ランシールＦ（商品名）等）等が挙げられ、超吸収性繊維からなる不織布によればさらにデッドスペースを減らすことが可能となる。このように本発明の燃料混合物に用いられる多孔質材は、微細孔によるものに限られず、燃料混合物を分散させ、燃料混合物と再液化誘発剤あるいは再液化剤との反応面積を増加する機能を有するものであればよく、繊維の隙間によるものなども含まれる。

多孔質材の配置はゲル化燃料全体にまたがってもよいが、ゲル化燃料全体に対して分布を持って配置してもよい。例えば、再液化剤を添加する添加手段近傍に多孔質材を配置することにより、まず多孔質材の近位にて液化が進行し、ゲルに流動性が生じ、多孔質材の遠位における反応が促進されることとなる。また、再液化した燃料の取り出す取り出し手段近傍に多孔質材を配置することにより、多孔質材を濾過材として利用することが可能となる。このような濾過材を配置することにより、燃料電池への不純物の流出が低減される。濾過材に吸着・吸収される不純物としては、ゲル化剤、再液化剤、それらの反応生成物な

どがあげられる。

多孔質材の量は燃料混合物を吸収、移動分散できれば特に制限はないが、ゲル状燃料混合物に対して、体積比で１～２０％が好ましく、１～１０％がより好ましい。

本発明の燃料電池用燃料混合物は、ゲル状燃料混合物に再液化剤を添加することにより、または再液化剤を予め分散させておき、再液化誘発剤を添加することにより、ゲル構成体中で形成されている網目構造を崩して燃料を流動化させ、再液化した燃料を取出すことを可能とするものである。このような良好な再液化は、未解明の点を含むが、（ａ）不溶塩の生成、（ｂ）ｐＨの変動、（ｃ）分子の絡まりあい、（ｄ）それらの組み合わせという４種類の作用によりもたらされると考えられる。以下、それぞれの作用について説明するが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。

（ａ）不溶塩の生成

ゲル構成体中では、ゲル化剤と再液化剤とから塩が形成されていると考えられる。したがって燃料－ゲル化剤－再液化剤を適切に組み合わせることで、燃料に不溶な塩を得ることができ、このような塩を用いることで再液化の進行がより促進されると考えられる。

（ｂ）ｐＨの変動

高分子電解質は一般にｐＨによってその電離度が変わるが、例えば、高分子電解質をゲル化剤に用いた場合は、溶液のｐＨを制御することで再液化の進行がより促進されると考えられる。

（ｃ）分子の絡まりあい

ゲル化剤と再液化剤との双方が例えば高分子の場合、その両者を絡ませることで再液化の進行がより促進されると考えられる。これはゲル化剤の側鎖と再液化剤の側鎖とが電気的に引き合う場合にさらに効果が高くなると考えられる。

（ｄ）上記の組み合わせ

上記作用を適宜組み合わせることで、再液化の進行が相乗的に促進され効果が高まると考えられる。

ゲル化した燃料混合物に再液化剤を添加すると、または再液化剤を予め分散させておき再液化誘発剤を添加すると、再液化剤とゲル化剤の相互作用により、粘度が大きく低下し、燃料が再流動化するが、再流動化した燃料の粘度が、０．０２Ｐａ・ｓｅｃ未満となるよ

うに再液化剤の種類に応じて適宜調整することが好ましい。再流動化した燃料の粘度が高すぎると効率良く燃料を取り出すことができない。

本発明の燃料電池用燃料混合物は、特性に影響を及ぼさない範囲で、上述した成分に加えて、香料、色素、腐食防止剤、識別剤、助燃剤、界面活性剤などを添加してもよい。

香料としては、例えば蟻酸イソアミル、エチルバニリン、シトラール、プロピオン酸イソアミル、１－メントール、トランス－２－ブテン、シス－２－ブテン等を用いることができる。ただし、一般的な香料であるメルカプタン類やサルファイド類は、硫黄分を含んでいるため、環境汚染の一因となるだけでなく、燃料電池に使用されている触媒を劣化させる等の問題点を有するため好ましくない。色素は有機顔料、無機顔料および染料のいずれでもよく、蛍光色素を配合してもよい。腐食防止剤としては、例えばダイマー酸、ポリオキシエチレンアルキルアミン、カルボキシベタイン型両性界面活性剤等を用いることができる。助燃剤としては、高蒸気圧（例えば、燃料より高い蒸気圧）のものであることが好ましく、燃料と同一の機構や触媒で発電が可能であることがより好ましく、例えば、有機酸、ビタミンC、水素化ホウ素ナトリウム、蟻酸等を用いることができる。界面活性剤や識別剤として、例えば、特開２００１－９３５５８に記載の物質を利用することができる。

次に、燃料電池の構造例を挙げ、本発明の好ましい実施態様を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

図３は一般的な燃料電池の構造例を模式的に示す断面図である。図３では、セパレータ３を介して両側に燃料極１と酸化剤極２が設置され、さらにその外側にそれぞれ燃料室４と酸化剤室５が設置されている。そして燃料（例えば、水素、メタノール等）の酸化は酸化剤室５に酸化剤（例えば酸素等）が流通（矢印６ａ、６ｂ）され、それによって行われるとともに、その酸化剤は還元され、直接発電が行われ電流が流れる（矢印７）。なおセパレータ３には電解質を含有し、かつイオン（例えば、水素イオン等）を良く透過し、反応物質（例えば、水素、メタノール、酸素など）を透過しないものが好適に用いられる。

本発明の燃料電池用燃料混合物は、このような一般的な構成の燃料電池にも使用することができ、例えば、燃料室４に燃料混合物をいれ、使用する際に再液化剤または再液化誘発剤を供給口（図示せず）から添加して再液化して使用することができる。このとき後述

するフィルターを用いたものと異なり、液化した燃料と分離した固形成分（ゲル化剤、再液化剤等）が燃料電池にともに流入しうるが、通常は液化燃料と電極との接触が十分に確保され良好な発電を行うことができる。

図１は、本発明の燃料電池用燃料混合物を用いた燃料電池の好ましい構造例を模式的に示す断面図である。この燃料電池においては燃料極１の外側に濾過材９を設け、燃料混合物中の燃料以外の物質（例えば、ゲル化剤、再液化剤、その他の添加剤）が燃料極１に接触しないようにしたものである。本発明の燃料電池用燃料カートリッジにおいては、濾過材９と燃料混合物が入れられた燃料室４を、その他の燃料電池の構成部と分割できるようにして、交換カートリッジとすることもできる。本発明の燃料電池用燃料カートリッジにおいては、上述の構成のように濾過材を用いることが好ましく、濾過材を有することで、流体の燃料を電池本体に選択的に注入し、電池本体の出力が劣化するのを防ぐことができる。

図２は、本発明の燃料電池用燃料混合物を用いた燃料電池の別の好ましい構造例を模式的に示す断面図である。この燃料電池においては、図１の構成の燃料電池に、さらに燃料室内の燃料電池用燃料混合物を、濾過材で少なくとも２以上の区画（セル）に区分けして貯蔵することで、多数のセル構造とし、必要に応じて個々のセルに再液化剤または再液化誘発剤を注入して徐々に発電することができる。

濾過材の材料に特に制限はないが、分画分子量は１００００以上のものであることが特に好ましい。濾過材の分画分子量が１００００以上であると、濾過材の目詰まりを起こすことがなく、燃料電池の発電効率が良好となる。

上述した構成以外にも、燃料をゲル化して貯蔵し、該ゲル化した燃料を再液化剤により再流動化する態様として、例えば、（ｉ）燃料電池使用前はゲル化剤と再液化剤を別容器に保管しておき、発電時に混合するもの、（ｉｉ）ゲル化剤と再液化剤を同一容器内に仕切りを隔てて注入するもの、（ｉｉｉ）ゲル化剤と、予めマイクロカプセルに内包した再液化剤とを同一容器内にいれ、発電時の燃料消費による体積変動に伴ってマイクロカプセルが破裂し、中の再液化剤が流出するものなどが挙げられる。なお、マイクロカプセルとしては、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）架橋膜、ナイロン膜、スチレンージビニルベンゼン共重合膜、ゼラチンーアラビアゴム膜、シリカ（ＴＥＯＳ）重合膜などが挙げられ、

再液化剤を内包したマイクロカプセルの周囲には、ゲル化した流体の燃料と接着する接着剤層を形成することが好ましい。

実施例

以下に本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、各物性値の測定には下記の装置を用いた。

(粘度)

粘度計（Ｙａｍａｉｃｈｉ　Ｅｌｅｃｔｒｉｃ社製　Ｄｉｇｉｔａｌ　Ｖｉｓｃｏｍａｔｅ　ＶＭ－１００（ＰＲ－１００－Ｌ）（商品名））を用いて、高周波振動法に従って測定した。

(電流測定)

マルチメータ（ＡＤＶＡＮＴＥＳＴ　Ｄｉｇｉｔａｌ　Ｍｕｌｔｉｍｅｔａｒ　ＴＲ６８４５（商品名））を用いて、可変抵抗を用いて電流電圧曲線を測定し、また固定抵抗を用いて総発電量（測定時の瞬間起電力（ｍＷ））と積算電力を測定した。

(燃料電池作動確認)

Ｈｅｌｉｏｃｅｎｔｒｉｓ社製のＨｙｄｏｒ－Ｇｅｎｉｕｓ　Ｓｃｉｅｎｃｅ　Ｋｉｔに組み込み、燃料電池として機能するか確認した。なお、その際、セパレータにはＮａｆｉｏｎ　１１５（商品名、デュポン社製）に白金触媒を２ｍｇ／ｃｍ^{2}担持したものを用いた。

(実施例１)

粘度０．００５９Ｐａ・ｓｅｃのメタノール４ｍｌ、ポリアクリル酸（和光純薬工業(株)社製　平均分子量１，０００，０００）０．２ｇを混合してゲル状燃料混合物とした。メタノールはポリアクリル酸によりゲル化し安全性が確保された。

得られたゲル状燃料混合物を図１に示す構成を有する燃料電池（濾過材：０．４５μｍのセルロースアセテートメンブレンフィルター）の燃料室に収納し、そこにペプチド（和光純薬工業（株）社製、平均分子量２，０００）０．０５８ｇを添加して燃料混合物を再液化した。このときの燃料電池の作動確認をし、総発電量を測定したところ、発電効率は

７０％以上であった（以下、発電効率とは、再液化燃料により得られた総発電量を、同質量のメタノールのみを用いたときの総発電量で除した値（％）をいう。）。

（実施例２）

ポリアクリル酸の代わりにポリアクリル酸架橋体（和光純正化学（株）社製　型番：ハイビスワコー１０３（商品名））０．０３ｇを用いた以外は実施例１と同様にしてゲル状燃料混合物とした。メタノールはポリアクリル酸架橋体によりゲル化し安全性が確保された。

次いで、実施例１と同様にして燃料を再液化し、燃料電池の作動確認および総発電量の測定を行ったところ、発電効率は７５％以上であった。

（実施例３）

流体燃料カートリッジの燃料室を、分画分子量１０００の濾過材（ＭＩＬＬＩＰＯＲＥ社製ＰＢＴＫ０４３１（ＮＭＷＬ３０Ｋ）（商品名））により図２に示すように分割した燃料電池を用い、分割した燃料室それぞれに実施例１で調製した燃料混合物を収納した。メタノールはポリアクリル酸によりゲル化し、安全性が確保された。

次いで実施例１と同様にして燃料を再液化し、燃料電池の作動確認および総発電量の測定を行ったところ、発電効率は５０％以上であった。

（比較例１）

粘度０．０００５９Ｐａ・ｓｅｃのメタノール４ｍｌ、ポリアクリル酸（和光純薬工業（株）社製　平均分子量１，０００，０００）０．２ｇを混合してゲル状燃料混合物とした。得られたゲル状燃料混合物を図１に示す構成を有する燃料電池（濾過材：０．４５μｍのセルロースアセテートメンブレンフィルター）の燃料室に収納し、作動確認および総発電量の測定を行ったところ、発電効率は３０％であった。この結果からゲル内部に取り出せない燃料が多く存在することが分かる。また、圧力を印加しない状態での発電効率は２５％で、この場合の燃料の濾過材への浸透速度は、再液化した場合と比べ遅かった。

（実施例４）

ポリアクリル酸（和光純薬工業（株）社製、平均分子量１，０００，０００）３００ｍｇに、メタノール８ｍｌを混入し、２９℃で１晩静置して、粘度０．３０３Ｐａ・ｓｅｃのゲル状燃料混合物を作製した。メタノールはポリアクリル酸によりゲル化し、安全性が

確保された。

得られたゲル状燃料混合物を図１に示す構成を有する燃料電池（濾過材：０．４５μｍのセルロースアセテートメンブレンフィルター）の燃料室に収納し、そこに、ゼラチン（ゼラチンリーフ、MARUHA社製）３００ｍｇを８０℃に加温した１ｍｌの水に溶解した湯煎溶液を添加し、攪拌した。燃料混合物は液体部と沈殿部とに分離し、液体部は白濁していた。湯煎溶液を添加して２分後の液体部の粘度は０．０２５Ｐａ・ｓｅｃであり、このときの燃料電池の作動確認および総発電量の測定を行ったところ、発電効率は６５％以上であった。

（実施例５）

ポリアクリル酸（和光純薬工業（株）社製　平均分子量１，０００，０００）３００ｍｇに、粉末状のビタミンＣ（アスコルビン酸原末、岩城製薬（株）社製）１０００ｍｇを攪拌混合して分散させ、そこにメタノール８ｍｌを混入し、２９℃で１晩静置して粘度０．３０３Ｐａ・ｓｅｃのゲル状燃料混合物を作製した。メタノールはポリアクリル酸によりゲル化し、安全性が確保された。

得られたゲル状燃料混合物を図１に示す構成を有する燃料電池（濾過材：ろ紙）の燃料室に収納し、そこに水１ｍｌを添加した。燃料混合物は粘性の残る状態で流動化していた。水を添加して１時間後の粘度は０．０５８Ｐａ・ｓｅｃであり、このときの燃料電池の作動確認および総発電量の測定を行ったところ、発電効率は４０％以上であった。

（実施例６）

アスコルビン酸に代えて、粉末状の炭酸水素ナトリウム（純度９９．５％、和光純薬工業（株）社製）３００ｍｇを用いた以外、実施例５と同様にしてゲル状燃料混合物を作製した。メタノールはポリアクリル酸によりゲル化し、安全性が確保された。

得られたゲル状燃料混合物を図１に示す構成を有する燃料電池（濾過材：０．４５μｍのセルロースアセテートメンブレンフィルター）の燃料室に収納し、そこに水１ｍｌを添加した。燃料混合物は液体部と沈殿部とに分離し、液体部は白濁していた。水を添加して１０分後の液体部の粘度は０．００８Ｐａ・ｓｅｃであり、このときの燃料電池の作動確認および総発電量の測定を行ったところ、発電効率は８０％以上であった。ただし、長期駆動後、燃料電池の出力低下がみられた。

（実施例７）

アスコルビン酸に代えて、粉末状のペプチド（コラーゲンペプチド酵素分解品、和光純薬工業（株）社製、平均分子量２０００）３００ｍｇを用いた以外、実施例５と同様にしてゲル状燃料混合物を作製した。メタノールはポリアクリル酸によりゲル化し、安全性が確保された。

得られたゲル状燃料混合物を図１に示す構成を有する燃料電池（濾過材：０．４５μｍのセルロースアセテートメンブレンフィルター）の燃料室に収納し、そこに水１ｍｌを添加した。燃料混合物から透明の液体部が分離した。水を添加して５分後に、燃料電池の作動確認および総発電量の測定を行ったところ発電効率は７０％以上であった。

（実施例８）

実施例５で作製したゲル状燃料混合物内に２０ｍｍ四方のスポンジ状多孔質材を投入した。得られた燃料混合物を含む多孔質材を図１に示す構成を有する燃料電池（濾過材：０．４５μｍのセルロースアセテートメンブレンフィルター）の燃料室に収納し、そこに水１ｍｌを添加した。このようにすることにより、多孔質材中の燃料混合物の流動性が高まり、スポンジ状多孔質材に吸収され、スポンジ状多孔質材に圧力をかけると燃料が放出された。水を添加して５分後に放出された燃料を用い、燃料電池の作動確認および総発電量の測定を行ったところ、発電効率は４０％以上であった。

産業上の利用の可能性

本発明の燃料電池用燃料混合物は、例えば、ポータブル電源、自動車用電源、家庭内電源システム等に好適に用いることができる。また、本発明の燃料電池用燃料再液化システム、燃料電池用燃料カートリッジ、および燃料電池の燃料取出し方法は、燃料電池の構造の簡素化、小型化、軽量化を可能とする手段として好適に用いることができる。

本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

本願は、2005年1月26日に日本国で特許出願された特願2005-18092、及び2005年8月17日に日本国で特許出願された特願2005-236990に基づく優先権を主張するものであり、これらはいずれもここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

請 求 の 範 囲

1．燃料およびゲル化剤から少なくともなるゲル化物であって、該ゲル化物が再液化剤との共存下で前記燃料の再液化を起こす燃料電池用燃料混合物。

2．前記再液化剤がゲル状である請求項１に記載の燃料電池用燃料混合物。

3．前記再液化剤の平均分子量が１００以上である請求項１または２に記載の燃料電池用燃料混合物。

4．前記燃料および前記ゲル化剤から少なくともなる混合物がゲル化物をなし、該ゲル化物に前記再液化剤を作用させて前記燃料を再液化する請求項１～３のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

5．前記燃料および前記ゲル化剤から少なくともなり前記再液化剤を分散した混合物がゲル化物をなし、該ゲル化物に再液化誘発剤を作用させて前記燃料を再液化する請求項１記載の燃料電池用燃料混合物。

6．前記ゲル化剤の網目構造が前記燃料を取込み、前記再液化剤を分散したゲル構成体をなし、該ゲル構成体への再液化誘発剤の作用により再液化剤が前記ゲル化剤の網目構造を崩し、前記燃料を再液化する請求項５に記載の燃料電池用燃料混合物。

7．前記ゲル化剤の網目構造が前記燃料を取込み電解質からなる前記再液化剤を低電離状態で分散したゲル構成体をなし、該ゲル構成体への再液化誘発剤の作用により電離した電解質が前記ゲル化剤の網目構造を崩し、前記燃料を再液化する請求項５に記載の燃料電池用燃料混合物。

8．前記再液化剤が、高分子電解質、アスコルビン酸、ステアリン酸、ペプチド、炭酸

水素ナトリウム、固形もしくは液状の有機酸、または固形もしくは液状の有機酸塩である請求項５～７のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

９．無機金属微粒子または高分子ビーズを用いて前記再液化剤を微粒子化した請求項８に記載の燃料電池用燃料混合物。

１０．前記ゲル化剤が、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、架橋型ポリアクリル酸、および架橋型ポリアクリルアミドよりなる群から選ばれた化合物、またはそこから導かれた化合物である請求項５～９のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

１１．前記燃料がメタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ギ酸、ホルマリン、ヒドラジン、または水素化ホウ素ナトリウムを含む請求項５～１０のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

１２．前記再液化剤が、側鎖にノニオン基、カチオン基、またはその両者を備えた高分子電解質である請求項５～１１のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

１３．前記再液化剤が、金属イオン基を含む電解質塩である請求項５～１２のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

１４．前記再液化誘発剤が、水、アミノ酸溶液、ペプチド溶液、硫酸溶液、および有機酸溶液から選ばれる請求項５～１３のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

１５．前記ゲル構成体が電解質ゲルである請求項６～１４のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

１６．前記ゲル構成体が架橋されている請求項６～１５のいずれか１項に記載の燃料電池

用燃料混合物。

１７．前記ゲル構成体が複数のゲル化剤による入れ子構造またはダブルネットワーク構造を有する請求項６～１６のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

１８．前記ゲル構成体にゲル化剤が分子インプリントで分散保存されている請求項６～１７のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

１９．前記燃料混合物に識別剤または高蒸気圧の助燃剤を加えた請求項１～１８のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

２０．前記燃料混合物に界面活性剤を加えた請求項１～１９のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

２１．前記燃料混合物に不凍液化剤を加えた請求項１～２０のいずれか１項に記載の燃料電池用燃料混合物。

２２．燃料、ゲル化剤、再液化剤、および再液化誘発剤から少なくともなる燃料電池用燃料再液化システムであって、ゲル化した請求項５～２１のいずれか１項に記載の燃料混合物への前記再液化誘発剤の添加により前記燃料を再液化する燃料電池用燃料再液化システム。

２３．前記再液化誘発剤と前記再液化剤との反応面積を拡張させる多孔質材を備えた請求項２２に記載の燃料電池用燃料再液化システム。

２４．請求項１～２１のいずれか１項に記載の燃料混合物、または請求項２２もしくは２３に記載の燃料再液化システムを用いた燃料電池用燃料カートリッジ。

２５．ゲル化剤の網目構造に燃料を取込み再液化剤を分散したゲル構成体に、再液化誘発剤を添加して再液化剤に前記ゲル化剤の網目構造を崩させ、前記燃料を再液化して取出す工程を含んでなる燃料電池の燃料取出し方法。

２６．ゲル化剤の網目構造に燃料を取込み電解質からなる前記再液化剤を低電離状態で分散したゲル構成体に、前記再液化誘発剤を添加して電離した前記電解質に前記ゲル化剤の網目構造を崩させ、前記燃料を再液化して取出す請求項２５に記載の燃料電池の燃料取出し方法。

Fig. 1

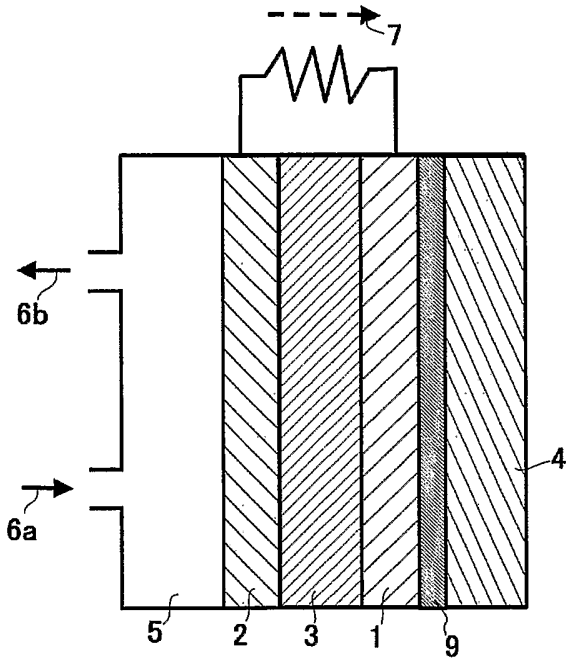


Fig. 2

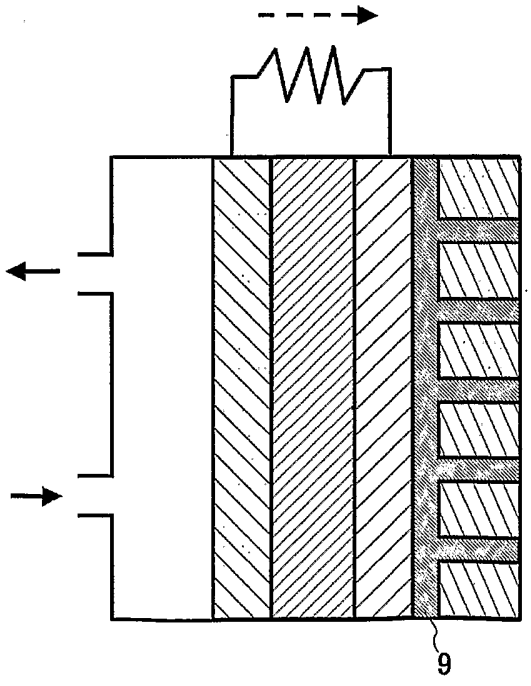
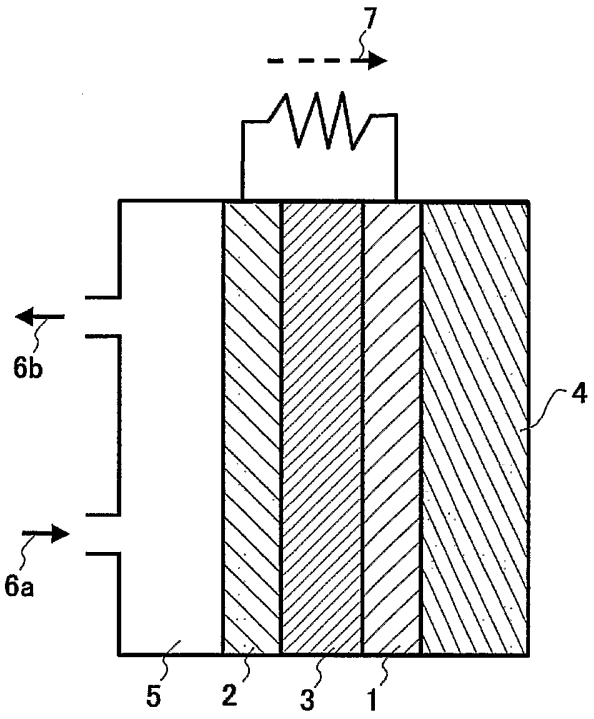


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/301256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M8/06(2006.01), ***H01M8/04***(2006.01)

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)
H01M8/06(2006.01), ***H01M8/04***(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-93558 A (Toshiba Corp.), 06 April, 2001 (06.04.01), Full text (Family: none)	1,3-4,19-21, 24 2,5-18, 22-23,25-26
Y A	JP 2004-127659 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 22 April, 2004 (22.04.04), Full text & US 2005/136247 A & EP 1462460 A1 & WO 03/57745 A1	1,3-4,19-21, 24 2,5-18, 22-23,25-26
Y A	JP 2004-158304 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 03 June, 2004 (03.06.04), Full text (Family: none)	1,3-4,19-21, 24 2,5-18, 22-23,25-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
27 April, 2006 (27.04.06)	16 May, 2006 (16.05.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/301256

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 11-315753 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 16 November, 1999 (16.11.99), Full text (Family: none)	1,3-4,19-21, 24 2,5-18, 22-23,25-26
Y A	JP 2004-206885 A (TDK Corp.), 22 July, 2004 (22.07.04), Full text (Family: none)	1,3-4,19-21, 24 2,5-18, 22-23,25-26

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３０１２５６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*H01M8/06(2006.01), H01M8/04(2006.01)*

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*H01M8/06(2006.01), H01M8/04(2006.01)*

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2001-93558 A（株式会社東芝）2001.04.06, 全文（ファミリーなし）	1,3-4,19-21,24
A		2,5-18,22-23,25-26
Y	JP 2004-127659 A（三洋化成株式会社）2004.04.22, 全文&US 2005/136247 A&EP 1462460 A1&WO 03/57745 A1	1,3-4,19-21,24
A		2,5-18,22-23,25-26

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２７．０４．２００６	国際調査報告の発送日 １６．０５．２００６
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９０６２ 原　賢一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2004-158304 A（日立マクセル株式会社）2004.06.03，全文（ファミリーなし）	1,3-4,19-21,24
A		2,5-18,22-23,25-26
Y	JP 11-315753 A（石川島播磨重工業株式会社）1999.11.16，全文（ファミリーなし）	1,3-4,19-21,24
A		2,5-18,22-23,25-26
Y	JP 2004-206885 A（ＴＤＫ株式会社）2004.07.22，全文（ファミリーなし）	1,3-4,19-21,24
A		2,5-18,22-23,25-26