

(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
2018年2月1日(01.02.2018)



(10) 国際公開番号

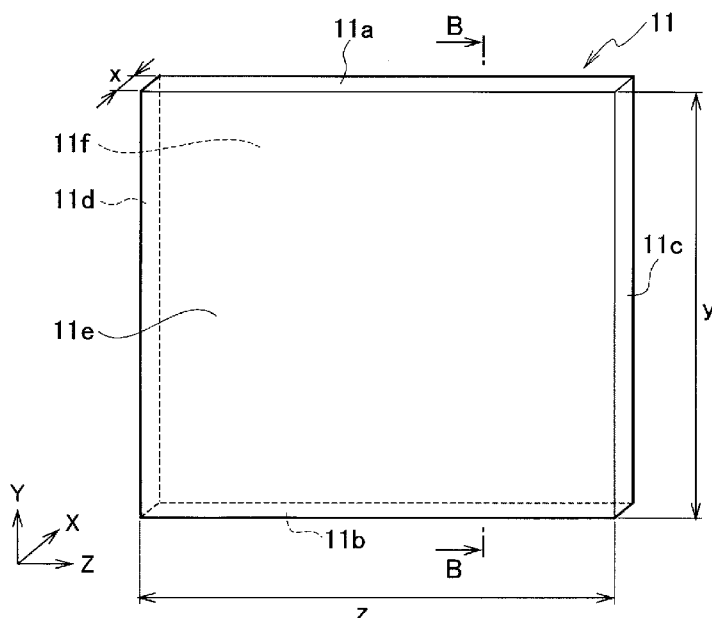
WO 2018/020807 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/16 (2006.01) H01M 8/02 (2016.01)
H01M 4/96 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/019489
- (22) 国際出願日: 2017年5月25日(25.05.2017)
- (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 2016-146195 2016年7月26日(26.07.2016) JP
- (71) 出願人: パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 吉川 直毅 (YOSHIKAWA Naoki).
倉畑 康太 (KURAHATA Kota). 釜井 亮 (KAMAI Ryo).
- (74) 代理人: 伊藤 正和, 外 (ITO Masakazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 三好内外国特許事務所内 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,

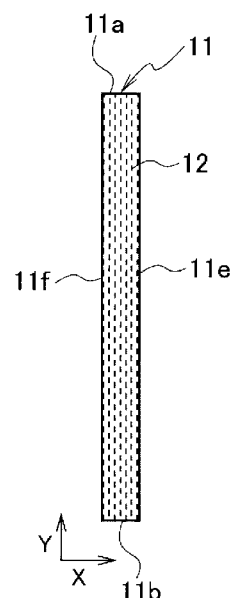
(54) Title: MICROBIAL FUEL CELL

(54) 発明の名称: 微生物燃料電池

(a)



(b)



(57) **Abstract:** A microbial fuel cell (1) comprises: a negative electrode (10) which is formed from a carbon material (11) obtained by laminating a plurality of graphenes (12), and in which the area of the surface exposed along the graphene layering direction (X) of the carbon material is 1.0×10^{-5} to $20 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ in terms of the carbon material volume; and a positive electrode (20) opposing the negative electrode. The negative electrode and positive electrode are immersed in an electrolyte (70) and at least a portion of the positive electrode is exposed to a

MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

gas phase (2).

(57) 要約: 微生物燃料電池(1)は、複数のグラフェン(12)が積層した炭素材料(11)からなり、炭素材料の体積に対する、炭素材料におけるグラフェンの積層方向(X)に沿った露出表面の面積が $1.0 \times 10^{-5} \sim 20 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ である負極(10)と、負極と対向する正極(20)と、を有する。そして、負極及び正極が電解液(70)に浸漬し、正極の少なくとも一部が気相(2)に露出する。

明 細 書

発明の名称：微生物燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、微生物燃料電池に関する。詳細には本発明は、廃水を浄化し、かつ、電気エネルギーを生成することが可能な微生物燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、持続可能なエネルギーとして、バイオマスを利用して発電をする微生物燃料電池が注目されている。微生物燃料電池は、微生物の代謝能力を利用して有機物などを電気エネルギーに変換する装置であり、有機物の処理をしながらエネルギーの回収ができるという優れたシステムである。ただ、微生物が発する電力が非常に小さく、出力される電流密度が低いため、更なる改良が必要である。

[0003] このような微生物燃料電池として、微生物付着量を増やす電極を備えたものが開示されている（特許文献1参照）。特許文献1では、電極基板内部又はその表面に、平均孔径が最も大きい孔の平均孔径が $50\mu\text{m} < R_{\text{max}} \leq 1.5\text{cm}$ であり、かつ、平均孔径が最も小さい孔の平均孔径が $10\mu\text{m} < R_{\text{min}} \leq 50\mu\text{m}$ である少なくとも2種の孔を有する電極が開示されている。また、電極基板として、セルローズ不織布を焼成して炭素化したものを用いることも開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-93185号公報

発明の概要

[0005] しかしながら、特許文献1の電極基板は不織布からなるため、炭素繊維同士の接点が多く、導電性が低いことから、微生物燃料電池の出力が低下する恐れがあった。

[0006] 本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものである

。そして、本発明の目的は、電極の導電性を高め、発電による出力を向上させることが可能な微生物燃料電池を提供することにある。

[0007] 上記課題を解決するために、本発明の態様に係る微生物燃料電池は、複数のグラフェンが積層した炭素材料からなり、炭素材料の体積に対する、炭素材料におけるグラフェンの積層方向に沿った露出表面の面積が $1.0 \times 10^{-5} \sim 20 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ である負極と、負極と対向する正極と、を有する。そして、負極及び正極が電解液に浸漬し、正極の少なくとも一部が気相に露出する。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本発明の実施形態に係る微生物燃料電池の一例を示す概略斜視図である。

[図2]図2は、図1中のA-A線に沿った断面図である。

[図3]図3は、本発明の実施形態に係る微生物燃料電池の一例を示す概略平面図である。

[図4]図4は、上記微生物燃料電池における燃料電池ユニットを示す分解斜視図である。

[図5]図5(a)は、上記微生物燃料電池における負極を構成する炭素材料の一例を示す斜視図である。図5(b)は、図5(a)中のB-B線に沿った断面図である。

[図6]図6(a)は、上記微生物燃料電池における負極を構成する炭素材料の他の例を示す斜視図である。図6(b)は、図6(a)中のC-C線に沿った断面図である。

[図7]図7は、炭素材料に設けられる貫通孔の形状の例を示す概略図である。

[図8]図8は、参考実施例及び参考比較例の試験片に対するサイクリックボルタンメトリーによる評価結果を示すグラフである。

[図9]図9は、実施例1及び比較例1の微生物燃料電池における出力密度と電流密度との関係を示すグラフである。

[図10]図10は、実施例2における露出表面積が $0.36 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 、開

口率が0%の黒鉛シートを示す写真である。

[図11]図11は、実施例2における露出表面積が $0.38\text{ cm}^2/\text{ cm}^3$ 、開口率が0.3%の黒鉛シートを示す写真である。

[図12]図12は、実施例2における露出表面積が $0.48\text{ cm}^2/\text{ cm}^3$ 、開口率が1.3%の黒鉛シートを示す写真である。

[図13]図13は、実施例2における露出表面積が $0.82\text{ cm}^2/\text{ cm}^3$ 、開口率が5.1%の黒鉛シートを示す写真である。

[図14]図14は、実施例2における露出表面積が $1.26\text{ cm}^2/\text{ cm}^3$ 、開口率が10%の黒鉛シートを示す写真である。

[図15]図15は、実施例2における露出表面積が $2.32\text{ cm}^2/\text{ cm}^3$ 、開口率が22%の黒鉛シートを示す写真である。

[図16]図16は、実施例2における露出表面積が $1.07\text{ cm}^2/\text{ cm}^3$ 、開口率が42%の黒鉛シートを示す写真である。

[図17]図17は、実施例2における露出表面積が $0.81\text{ cm}^2/\text{ cm}^3$ 、開口率が68%の黒鉛シートを示す写真である。

[図18]図18は、実施例2の微生物燃料電池における平均定常出力と露出表面積との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本実施形態に係る微生物燃料電池について詳細に説明する。なお、図面の寸法比率は説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[0010] [微生物燃料電池]

図1乃至図3に示すように、本実施形態に係る微生物燃料電池1は、負極10、正極20及びイオン移動層30からなる複数の電極接合体40を備えている。微生物燃料電池1では、図2に示すように、イオン移動層30の一方の面30aに負極10が接触するように配置されており、イオン移動層30の面30aと反対側の面30bに正極20が接触するように配置されている。

[0011] さらに図4に示すように、2枚の電極接合体40は、正極20同士が対向するように、カセット基材50を介して積層されている。カセット基材50は、正極20における面20aの外周部に沿うU字状の枠部材であり、上部が開口している。つまり、カセット基材50は、2本の第一柱状部材51の底面を第二柱状部材52で連結した枠部材である。そして、カセット基材50の側面53は、正極20の面20aの外周部と接合されており、正極20の面20aの外周部からカセット基材50の内部に、被処理液である電解液70が漏出することを抑制できる。

[0012] そして、図2及び図3に示すように、2枚の電極接合体40とカセット基材50とを積層してなる燃料電池ユニット60は、大気と連通した気相2が形成されるように、廃水槽80の内部に配置される。廃水槽80の内部には電解液70が保持されており、負極10、正極20及びイオン移動層30は、電解液70に浸漬されている。

[0013] 後述のように、正極20は、撥水性を有する撥水層21を備えている。そのため、廃水槽80の内部に保持された電解液70とカセット基材50の内部とは隔てられ、2枚の電極接合体40とカセット基材50とにより形成された内部空間は気相2となっている。そして、図2に示すように、負極10及び正極20は、それぞれ外部回路90と電氣的に接続されている。

[0014] (負極)

本実施形態における負極10は、図5(a)に示すように、複数のグラフェンが積層してなるシート状の炭素材料11を有している。図5(b)に示すように、炭素材料11において、グラフェン12は炭素材料11の厚さ方向(X方向)に沿って積層されており、グラフェンの炭素六角網面が炭素材料11の面方向(YZ方向)に沿って配列している。そして、グラフェンは炭素同士の結合が強いことから、炭素材料11は高耐食性を備えつつも、面方向(YZ方向)に高い導電性を有している。

[0015] 炭素材料11は黒鉛シートであることが好ましい。黒鉛シートは、黒鉛をシート状に加工したものであり、高い耐食性を有し、かつ、電気抵抗率が金

属材料と同等であるため、耐久性と導電性を両立している。このような黒鉛シートは、例えば、次のようにして得ることができる。まず、天然黒鉛を酸によって化学処理を施し、黒鉛のグラフェン12の層間へ挿入物を形成させる。次に、これを高温で急速加熱することで、層間挿入物の熱分解によるガス圧でグラフェン間が押し広がった膨張黒鉛が得られる。そして、この膨張黒鉛を加圧し、ロール圧延することにより、黒鉛シートが得られる。このようにして得られた黒鉛シートを用いた場合、図5（b）に示すように、黒鉛におけるグラフェンが厚さ方向（X方向）に垂直な面方向（YZ方向）に沿って配列している。そのため、炭素材料11と外部回路90との間の導電性を高め、電池反応の効率をより向上させることが可能となる。また、グラフェン12の層間に空隙が存在するため、黒鉛シートは可撓性を有している。なお、負極材料として炭素材料11を単独で使用してもよいが、他の材料と積層あるいは複合させて使用してもよい。他の材料は特に限定されないが、カーボンフェルトや金属メッシュなどの導電性の多孔質材料でもよく、織布や不織布などの絶縁性の多孔質材料でもよい。

[0016] 負極10には嫌気性微生物が保持され、当該微生物の触媒作用により、電解液70中の有機物及び窒素含有化合物の少なくとも一方から水素イオン及び電子を生成している。具体的には、図2に示すように、負極10は、一方の面10aと、当該一方の面10aと反対側の他方の面10bとを有し、一方の面10aがイオン移動層30を介して正極20と対向し、他方の面10b上に嫌気性微生物が保持されている。つまり、負極10における他方の面10b上に嫌気性微生物を含むバイオフィームが重ねられて固定されることで、負極10に嫌気性微生物が保持される。なお、バイオフィームとは、一般に、微生物集団と、微生物集団が生産する菌体外重合体物質（extracellular polymeric substance、EPS）とを含む三次元構造体のことをいう。ただ、嫌気性微生物は、バイオフィームによらずに負極10に保持されていてもよい。また、嫌気性微生物は、負極10表面だけでなく、内部に保持されていてもよい。

- [0017] 負極 10 に保持される嫌気性微生物は、例えば細胞外電子伝達機構を有する電気生産細菌であることが好ましい。具体的には、嫌気性微生物として、例えば *Geobacter* 属細菌、*Shewanella* 属細菌、*Aeromonas* 属細菌、*Geothrix* 属細菌、*Saccharomyces* 属細菌が挙げられる。
- [0018] そして、本実施形態の負極 10 において、炭素材料 11 の体積に対する、炭素材料 11 におけるグラフェン 12 の積層方向 X に沿った露出表面の面積（〔露出表面の面積〕／〔炭素材料の体積〕）が $1.0 \times 10^{-5} \sim 20 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ である。「炭素材料 11 の体積」は、図 5（a）に示すように、炭素材料 11 の厚さ x、長さ y 及び幅 z を乗算することにより求めることができる。そして、本明細書において、炭素材料 11 におけるグラフェン 12 の積層方向 X に沿って、外部に露出した面を「露出表面」という。つまり、図 5（a）に示す炭素材料 11 では、上面 11a、下面 11b、右側面 11c 及び左側面 11d を露出表面という。そして、露出表面の面積を「露出表面積」といい、露出表面の面積は炭素材料 11 の厚さ x、長さ y 及び幅 z から求めることができる。つまり、上面 11a 及び下面 11b の露出表面積は厚さ x と幅 z とを乗算することにより求めることができ、右側面 11c 及び左側面 11d の露出表面積は厚さ x と長さ y とを乗算することにより求めることができる。
- [0019] 負極 10 において、炭素材料 11 の露出表面ではグラフェン 12 の積層面が露出している。そのため、露出表面に嫌気性微生物が担持されている場合、嫌気性微生物の作用により生成した電子が、炭素材料 11 の内部に存在するグラフェン 12 の端部に伝導し、グラフェン 12 の炭素六角網面を通じて外部回路 90 まで到達することができる。つまり、炭素材料 11 の露出表面が多いほど、嫌気性微生物からグラフェン 12 への電子伝導性が高まるため、微生物燃料電池 1 の出力を向上させることが可能となる。
- [0020] 炭素材料 11 の体積に対する露出表面の面積（〔露出表面の面積〕／〔炭素材料の体積〕）が $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 以上の場合には、露出表面による電子伝導性の向上効果を得ることが可能となる。また、炭素材料 11

の体積に対する露出表面の面積が $20 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 以下の場合には、後述のように、露出表面を増やすための貫通孔の大きさや数などを適切な値にすることができるため、炭素材料 11 の強度を維持することが可能となる。

[0021] 負極 10 において、炭素材料 11 の体積に対する、炭素材料 11 におけるグラフェン 12 の積層方向 X に沿った露出表面の面積が $0.4 \sim 7 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ であることがより好ましい。炭素材料 11 の体積に対する露出表面の面積が $0.4 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 以上であることにより、露出表面への嫌気性微生物の担持量が増加するため、電子伝導性をより高めることが可能となる。また、炭素材料 11 の体積に対する露出表面の面積が $7 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 以下であることにより、炭素材料 11 の電子伝導性を向上させつつも、高い強度を維持することが可能となる。

[0022] 図 6 に示すように、負極 10 は、グラフェンの積層方向 X に沿った貫通孔 13 を有することが好ましい。貫通孔 13 を形成することにより、炭素材料 11 の露出表面が増加するため、グラフェン 12 の積層面と嫌気性微生物との接触率が増加し、微生物燃料電池 1 の出力をより向上させることが可能となる。なお、炭素材料 11 が貫通孔 13 を有する場合、露出表面積は、上面 11a、下面 11b、右側面 11c 及び左側面 11d の面積に加えて、貫通孔 13 の内面 13a の面積の合計を指す。

[0023] 貫通孔 13 の形状は特に限定されず、図 6 に示すように、グラフェンの積層方向 X に沿って貫通した丸孔とすることができる。なお、貫通孔 13 の形状が丸孔の場合、貫通孔 13 の露出表面積は貫通孔 13 の円周の長さ $\times$ 炭素材料 11 の厚さ $\times$ とを乗算することにより求めることができる。

[0024] 図 7 に示すように、貫通孔 13 の形状は、丸孔、角孔、六角形孔、長丸孔、長角孔、菱孔、丸十文字孔及び十文字孔からなる群より選ばれる少なくとも一つとすることができる。また、貫通孔の配列は、 60° 千鳥型、角千鳥型又は並列型とすることができる。なお、貫通孔 13 は、炭素材料 11 に対して打ち抜き加工を施すことで形成することができる。

[0025] 貫通孔 13 は、図 7 に示すように、炭素材料 11 の面方向 (YZ 方向) に

略均一な間隔で形成されることが好ましい。隣接する貫通孔 13 の間隔が略一定であることにより、嫌気性微生物が炭素材料 11 の表面 11 e (図 6 中の YZ 面) 及び露出表面に略均一に担持されやすくなるため、電解液 70 中の有機物及び窒素含有化合物の分解効率を高めることが可能となる。

[0026] 負極 10 において、貫通孔 13 を有する炭素材料 11 の開口率は 1 ~ 70 % であることが好ましい。炭素材料 11 の開口率が 1 % 以上の場合には、図 2 に示す負極 10 の面 10 b で生成した水素イオンが貫通孔 13 を通過して正極 20 まで到達しやすくなるため、酸素還元反応を促進し、微生物燃料電池 1 の出力を向上させることが可能となる。炭素材料 11 の開口率が 70 % 以下の場合には、炭素材料 11 の強度低下を抑制することが可能となる。なお、例えば、貫通孔 13 が図 7 に示す 60° 千鳥型の丸孔の場合には、開口率は次の数式 (1) で求めることができる。また、貫通孔 13 が図 7 に示す 60° 千鳥型の六角形孔の場合には、開口率は次の数式 (2) で求めることができる。

$$\text{開口率 (\%)} = 90 \cdot 6 \times D^2 / P^2 \quad (1)$$

$$\text{開口率 (\%)} = W^2 / P^2 \times 100 \quad (2)$$

[0027] 上述のように、炭素材料 11 は、グラフェン 12 の積層方向 X に沿って完全に貫通した貫通孔 13 を設けることが好ましい。ただ、貫通孔 13 に限定されず、炭素材料 11 は、グラフェン 12 の積層方向 X に沿って完全に貫通していない凹部を設けることにより、露出表面を増加させてもよい。なお、凹部は、例えば炭素材料 11 の表面 11 e を部分的にくり貫くことにより、形成することができる。

[0028] ここで表 1 では、黒鉛シート及び不織布であるカーボンフェルトにおける表面 (図 5 中の YZ 面) の電気抵抗率の一例を示している。なお、これらの電気抵抗率は四端子法により測定した値である。表 1 に示すように、特許文献 1 に記載されているような炭素系の不織布材料は接触抵抗が高いことから、黒鉛シートに比べての 10 倍の電気抵抗率を有している。このような高い電気抵抗率は、微生物燃料電池の内部抵抗の増加、つまり出力の低下へと繋

がってしまう。そのため、炭素材料 11 として黒鉛シートを用いることにより、微生物燃料電池の内部抵抗を減少させ、出力を高めることが可能となる。

[0029] [表1]

炭素材料	電気抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)
カーボンフェルト	3.1×10^{-3}
黒鉛シート	3.5×10^{-4}

[0030] 本実施形態に係る負極 10 には、例えば、電子伝達メディエーター分子が修飾されていてもよい。あるいは、廃水槽 80 内の電解液 70 は、電子伝達メディエーター分子を含んでいてもよい。これにより、嫌気性微生物から負極 10 への電子移動を促進し、より効率的な廃水処理を実現できる。

[0031] 具体的には、嫌気性微生物による代謝機構では、細胞内又は最終電子受容体との間で電子の授受が行われる。電解液 70 中にメディエーター分子を導入すると、メディエーター分子が代謝の最終電子受容体として作用し、かつ、受け取った電子を負極 10 へと受け渡す。この結果、電解液 70 における有機物などの酸化分解速度を高めることが可能になる。このような電子伝達メディエーター分子は、特に限定されないが、例えばニュートラルレッド、アントラキノーン 2, 6-ジスルホン酸 (AQDS)、チオニン、フェリシアン化カリウム、及びメチルピオローゲンからなる群より選ばれる少なくとも一つを用いることができる。

[0032] (正極)

本実施形態における正極 20 は、気相 2 から供給される酸素と、負極 10 で生成した水素イオン及び電子と反応させ、水を生成する作用を有する。そのため、本実施形態の正極 20 は、このような作用を生じさせる構成ならば特に限定されないが、例えば図 2 に示すように、少なくとも撥水層 21 及びガス拡散層 22 を備える構成とすることが好ましい。

[0033] 撥水層 21 は、撥水性と気体透過性とを併せ持つ層である。撥水層 21 は

、微生物燃料電池 1 における電気化学系中の気相 2 と電解液 70 とを良好に分離しながら、気相 2 から電解液 70 へ向かう気体の移動を許容するように構成される。つまり、撥水層 21 は、気相 2 中における酸素を透過し、ガス拡散層 22 へ移動させるように構成されている。このような撥水層 21 は、多孔質であることが好ましい。この場合、撥水層 21 は、高い気体透過性を有することができる。

[0034] ガス拡散層 22 は、例えば多孔質な導電性材料と、この導電性材料に担持されている触媒とを備えることが好ましい。なお、ガス拡散層 22 が、多孔質かつ導電性を有する触媒から構成されてもよい。

[0035] 本実施形態では、正極 20 における撥水層 21 が気相 2 側に設けられている。そして、撥水層 21 の、ガス拡散層 22 とは反対側の面 20a は気相 2 に露出している。これより、撥水層 21 を通じて、気相中の酸素がガス拡散層 22 へ供給される。また、正極 20 におけるガス拡散層 22 は、イオン移動層 30 を介して負極 10 と対向するように、イオン移動層 30 と接触している。

[0036] より詳細に説明すると、撥水層 21 は、撥水性を有した多孔質体であることが好ましい。この場合、撥水層 21 は、高い気体透過性を有することができる。このような撥水層 21 は、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ジメチルポリシロキサン (PDMS)、ポリエチレン (PE) 及びポリプロピレン (PP) からなる群より選ばれる一種以上の材料から作製されることが好ましい。

[0037] 正極 20 において、ガス拡散層 22 に効率的に酸素を供給するために、撥水層 21 は、接着剤を介してガス拡散層 22 と接合していることが好ましい。これにより、ガス拡散層 22 に対し、拡散した酸素が直接供給され、酸素還元反応を効率的に行うことができる。接着剤は、撥水層 21 とガス拡散層 22 との間の接着性を確保する観点から、撥水層 21 とガス拡散層 22 との間の少なくとも一部に設けられていることが好ましい。ただ、撥水層 21 とガス拡散層 22 との間の接着性を高め、長期間に亘り安定的に酸素をガス拡

散層 2 2 に供給する観点から、接着剤は撥水層 2 1 とガス拡散層 2 2 との間の全面に設けられていることがより好ましい。

[0038] 接着剤としては酸素透過性を有するものが好ましく、ポリメチルメタクリレート、メタクリル酸-スチレン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴム及びシリコンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む樹脂を用いることができる。

[0039] ガス拡散層 2 2 は、例えば多孔質な導電性材料と、この導電性材料に担持されている触媒とを備えることが好ましい。なお、ガス拡散層 2 2 が、多孔質かつ導電性を有する触媒から構成されてもよい。

[0040] ガス拡散層 2 2 における導電性材料は、例えば炭素系物質、導電性ポリマー、半導体及び金属からなる群より選ばれる一種以上の材料から構成することができる。ここで、炭素系物質とは、炭素を構成成分とする物質をいう。炭素系物質の例としては、例えば、グラファイト、活性炭、カーボンブラック、バルカン（登録商標）XC-72R、アセチレンブラック、ファーネスブラック、デンカブラックなどのカーボンパウダー、グラファイトフェルト、カーボンウール、カーボン織布などのカーボンファイバー、カーボンプレート、カーボンペーパー、及びカーボンディスクが挙げられる。また、炭素系物質の例として、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノクラスターのような微細構造物質も挙げられる。

[0041] 導電性ポリマーとは、導電性を有する高分子化合物の総称である。導電性ポリマーとしては、例えば、アニリン、アミノフェノール、ジアミノフェノール、ピロール、チオフェン、パラフェニレン、フルオレン、フラン、アセチレン若しくはそれらの誘導体を構成単位とする単一モノマー又は二種以上のモノマーの重合体が挙げられる。具体的には、導電性ポリマーとして、例えば、ポリアニリン、ポリアミノフェノール、ポリジアミノフェノール、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン、ポリフルオレン、ポリフラン、ポリアセチレン等が挙げられる。金属製の導電性材料としては、例えば、ステンレスメッシュが挙げられる。入手の容易性、コスト、耐食性、

耐久性等を考慮した場合、導電性材料は炭素系物質であることが好ましい。

[0042] また、導電性材料の形状は、粉末形状又は繊維形状であることが好ましい。また、導電性材料は、支持体に支持されていてもよい。支持体とは、それ自身が剛性を有し、ガス拡散層 22 に一定の形状を付与することのできる部材をいう。支持体は絶縁体であっても導電体であってもよい。支持体が絶縁体である場合、支持体としては、例えば、ガラス、プラスチック、合成ゴム、セラミックス、耐水又は撥水処理した紙、木片などの植物片、骨片、貝殻などの動物片等が挙げられる。多孔質構造の支持体としては、例えば、多孔質セラミック、多孔質プラスチック、スポンジ等が挙げられる。支持体が導電体である場合、支持体としては、例えば、カーボンペーパー、カーボンファイバー、炭素棒などの炭素系物質、金属、導電性ポリマー等が挙げられる。支持体が導電体の場合には、後述する炭素系材料を担持した導電性材料が支持体の表面上に配置されることで、支持体が集電体としても機能し得る。

[0043] ガス拡散層 22 における触媒は、酸素還元触媒であることが好ましい。また、触媒は、結着剤を用いてガス拡散層 22 の表面及び細孔内部に担持されていてもよい。これにより、触媒がガス拡散層 22 の表面及び細孔内部から脱離し、酸素還元特性が低下することを抑制できる。このような結着剤としては、粒子同士を結着できれば特に限定されない。結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）及びナフィオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを用いることが好ましい。

[0044] 酸素還元触媒は、金属原子がドーブされている炭素系材料であることが好ましい。金属原子としては特に限定されないが、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、及び金からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属の原子であることが好ましい。この場合、炭素系材料が、特に酸素還元反応を促進させるための触媒として優れた

性能を発揮する。炭素系材料が含有する金属原子の量は、炭素系材料が優れた触媒性能を有するように適宜設定すればよい。

[0045] 炭素系材料には、更に窒素、ホウ素、硫黄及びリンから選択される一種以上の非金属原子がドーピングされていることが好ましい。炭素系材料にドーピングされている非金属原子の量も、炭素系材料が優れた触媒性能を有するように適宜設定すればよい。

[0046] 炭素系材料は、例えばグラファイト及び無定形炭素等の炭素源原料をベースとし、この炭素源原料に金属原子と、窒素、ホウ素、硫黄及びリンから選択される一種以上の非金属原子とをドーピングすることで得られる。

[0047] 炭素系材料にドーピングされている金属原子と非金属原子との組み合わせは、適宜選択される。特に、非金属原子が窒素を含み、金属原子が鉄を含むことが好ましい。この場合、炭素系材料は、特に優れた触媒活性を有することができる。なお、非金属原子が窒素のみであってもよい。また、金属原子が鉄のみであってもよい。

[0048] 非金属原子が窒素を含み、金属原子がコバルトとマンガンとのうち少なくとも一方を含んでもよい。この場合も、炭素系材料は特に優れた触媒活性を有することができる。なお、非金属原子が窒素のみであってもよい。また、金属原子がコバルトのみ、マンガンのみ、あるいはコバルト及びマンガンのみであってもよい。

[0049] 酸素還元触媒として構成される炭素系材料は、次のように調製することができる。まず、例えば窒素、ホウ素、硫黄及びリンからなる群より選ばれる少なくとも一種の非金属を含む非金属化合物と、金属化合物と、炭素源原料とを含有する混合物を準備する。そして、この混合物を、800℃以上1000℃以下の温度で、45秒以上600秒未満加熱する。これにより、酸素還元触媒として構成される炭素系材料を得ることができる。

[0050] 炭素源原料としては、上述の通り、例えばグラファイト又は無定形炭素を使用することができる。さらに、金属化合物としては、炭素源原料にドーピングされる非金属原子と配位結合し得る金属原子を含む化合物であれば、特に制

限されない。金属化合物は、例えば金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、臭化物、ヨウ化物、フッ化物などのような無機金属塩；酢酸塩などの有機金属塩；無機金属塩の水和物；及び有機金属塩の水和物からなる群より選ばれる少なくとも一種を使用することができる。例えばグラファイトに鉄がドーピングされる場合には、金属化合物は塩化鉄（III）を含有することが好ましい。また、グラファイトにコバルトがドーピングされる場合には、金属化合物は塩化コバルトを含有することが好ましい。また、炭素源原料にマンガンがドーピングされる場合には、金属化合物は酢酸マンガン含有することが好ましい。金属化合物の使用量は、例えば炭素源原料に対する金属化合物中の金属原子の割合が5～30質量%の範囲内となるように設定することが好ましく、更にこの割合が5～20質量%の範囲内となるように設定することがより好ましい。

[0051] 非金属化合物は、上記の通り、窒素、ホウ素、硫黄及びリンからなる群より選ばれる少なくとも一種の非金属の化合物であることが好ましい。非金属化合物としては、例えば、ペンタエチレンヘキサミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチレントトラミン、エチレンジアミン、オクチルボロン酸、1,2-ビス（ジエチルホスフィノエタン）、亜リン酸トリフェニル、ベンジルジサルフィドからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を使用することができる。非金属化合物の使用量は、炭素源原料への非金属原子のドーピング量に応じて適宜設定される。非金属化合物の使用量は、金属化合物中の金属原子と、非金属化合物中の非金属原子とのモル比が、1:1～1:2の範囲内となるように設定することが好ましく、1:1.5～1:1.8の範囲内となるように設定することがより好ましい。

[0052] 酸素還元触媒として構成される炭素系材料を調製する際の、非金属化合物と金属化合物と炭素源原料とを含有する混合物は、例えば次のようにして得られる。まず炭素源原料と金属化合物と非金属化合物とを混合し、更に必要に応じてエタノール等の溶媒を加えて全量を調整する。これらを更に超音波分散法により分散させる。続いて、これらを適宜の温度（例えば60℃）で加熱した後に、混合物を乾燥して溶媒を除去する。これにより、非金属化合

物と金属化合物と炭素源原料とを含有する混合物が得られる。

[0053] 次に、得られた混合物を、例えば還元性雰囲気下又は不活性ガス雰囲気下で加熱する。これにより、炭素源原料に非金属原子がドーピングされ、さらに非金属原子と金属原子とが配位結合することで金属原子もドーピングされる。加熱温度は800℃以上1000℃以下の範囲内であることが好ましく、加熱時間は45秒以上600秒未満の範囲内であることが好ましい。加熱時間が短時間であるため、炭素系材料が効率よく製造され、しかも炭素系材料の触媒活性が更に高くなる。なお、加熱処理における、加熱開始時の混合物の昇温速度は、50℃/s以上であることが好ましい。このような急速加熱は、炭素系材料の触媒活性を更に向上させる。

[0054] また、炭素系材料を、更に酸洗浄してもよい。例えば炭素系材料を、純水中、ホモジナイザーで30分間分散させ、その後この炭素系材料を2M硫酸中に入れて、80℃で3時間攪拌してもよい。この場合、炭素系材料からの金属成分の溶出が抑えられる。

[0055] このような製造方法により、不活性金属化合物及び金属結晶の含有量が著しく低く、かつ、導電性の高い炭素系材料が得られる。

[0056] (イオン移動層)

本実施形態の微生物燃料電池1は、負極10と正極20との間に設けられ、水素イオン透過性を有するイオン移動層をさらに有することが好ましい。図1乃至図4に示すように、負極10は、イオン移動層30を介して正極20と隔てられている。イオン移動層30は、負極10で生成した水素イオンを透過し、正極20側へ移動させる機能を有している。

[0057] イオン移動層30としては、例えばイオン交換樹脂を用いたイオン交換膜を使用することができる。イオン交換樹脂としては、例えばデュポン株式会社製のNAFION(登録商標)、並びに旭硝子株式会社製のフレミオン(登録商標)及びセレミオン(登録商標)を用いることができる。

[0058] また、イオン移動層30として、水素イオンを透過することが可能な細孔を有する多孔質膜を使用してもよい。つまり、イオン移動層30は、負極1

０と正極２０との間を水素イオンが移動するための空間（空隙）を有するシートであってもよい。そのため、イオン移動層３０は、多孔質のシート、織布状のシート及び不織布状のシートからなる群より選ばれる少なくとも一つを備えることが好ましい。また、イオン移動層３０は、ガラス繊維膜、合成繊維膜、及びプラスチック不織布からなる群より選ばれる少なくとも一つを用いることができ、これらを複数積層してなる積層体でもよい。このような多孔質のシートは、内部に多数の細孔を有しているため、水素イオンが容易に移動することが可能となる。なお、イオン移動層３０の細孔径は、負極１０から正極２０に水素イオンが移動できれば特に限定されない。

[0059] なお、上述のように、イオン移動層３０は、負極１０で生成した水素イオンを透過し、正極２０側へ移動させる機能を有する。また、例えば、負極１０と正極２０とが接触しない状態で近接していれば、水素イオンが負極１０から正極２０へ移動することができる。そのため、本実施形態の微生物燃料電池１において、イオン移動層３０は必須の構成要素ではない。ただ、イオン移動層３０を設けることにより、負極１０から正極２０へ水素イオンを効率的に移動させることが可能となるため、出力向上の観点からイオン移動層３０を設けることが好ましい。

[0060] 次に、本実施形態の微生物燃料電池１の作用について説明する。微生物燃料電池１の動作時には、負極１０に、有機物及び窒素含有化合物の少なくとも一方を含有し、被処理液である電解液７０を供給し、正極２０に空気又は酸素を含む気体を供給する。この際、空気は、カセット基材５０の上部に設けられた開口部を通じて連続的に供給される。なお、電解液７０も、廃水供給口８１及び廃水排出口８２を通じて連続的に供給されることが好ましい。

[0061] そして、正極２０では、撥水層２１を透過してガス拡散層２２により空気が拡散する。また、負極１０では、微生物の触媒作用により、電解液７０中の有機物及び窒素含有化合物の少なくとも一方から水素イオン及び電子を生成する。生成した水素イオンは、イオン移動層３０を透過して正極２０側へ移動する。また、生成した電子は負極１０の炭素材料１１を通じて外部回路

90へ移動し、さらに外部回路90から正極20のガス拡散層22に移動する。そして、ガス拡散層22に移動した水素イオン及び電子は、触媒の作用により酸素と結合し、水となって消費される。このとき、外部回路90によって、閉回路に流れる電気エネルギーを回収する。

[0062] このように、本実施形態に係る微生物燃料電池1は、複数のグラフェン12が積層した炭素材料11からなる負極10と、負極10と対向する正極20とを有する。負極10及び正極20が電解液に浸漬し、正極20の少なくとも一部が気相2に露出する。そして、負極10において、炭素材料11の体積に対する、炭素材料11におけるグラフェン12の積層方向Xに沿った露出表面の面積が $1.0 \times 10^{-5} \sim 20 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ である。本実施形態では、複数のグラフェン12が積層した炭素材料11を使用しているため、グラフェン12の積層方向Xに垂直な方向（YZ方向）の導電性を高めることができる。そして、炭素材料11におけるグラフェン12の積層方向Xに沿って露出表面を有することにより、嫌気性微生物の作用により生成した電子がグラフェン12に伝導されやすくなることから、微生物燃料電池1の出力を向上させることが可能となる。

[0063] 負極10は、グラフェンの積層方向Xに沿った貫通孔13を有することが好ましい。貫通孔13を形成することにより、炭素材料11の露出表面が増加するため、微生物燃料電池1の出力をより向上させることが可能となる。なお、貫通孔13は、図1乃至図3に示すように、負極10、イオン移動層30及び正極20が積層された構成の場合に特に有効である。つまり、貫通孔13を設けることにより、負極10の面10b及び貫通孔13内部の露出表面で生成した水素イオンが、貫通孔13を通じてイオン移動層30及び正極20へ移動しやすくなる。そのため、水素イオンの伝導性を向上させ、酸素還元反応の効率を高めることが可能となる。

[0064] また、負極10において、炭素材料11の露出表面を増加させるために、炭素材料11の上面11a、下面11b、右側面11c及び左側面11dを波形にしてもよい。

[0065] 図1乃至図4に示す燃料電池ユニット60は、2枚の電極接合体40とカセット基材50とを積層する構成となっている。しかし、本実施形態はこの構成に限定されない。例えば、カセット基材50の一方の側面53のみに電極接合体40を接合し、他方の側面は板部材で封止してもよい。また、カセット基材50は、上部の全体が開口しているが、内部に空気（酸素）を導入することが可能ならば部分的に開口していてもよく、また閉口していてもよい。

[0066] 廃水槽80は内部に電解液70を保持しているが、電解液70が流通するような構成であってもよい。例えば、図1乃至図3に示すように、廃水槽80には、電解液70を廃水槽80に供給するための廃水供給口81と、処理後の電解液70を廃水槽80から排出するための廃水排出口82とが設けられていてもよい。

[0067] なお、廃水槽80内は、例えば分子状酸素が存在しない、又は分子状酸素が存在してもその濃度が極めて小さい嫌気性条件に保たれていることが好ましい。これにより、廃水槽80内で、電解液70を酸素と殆ど接触しないように保持することが可能となる。

実施例

[0068] 以下、本実施形態を実施例、比較例及び参考例によりさらに詳細に説明するが、本実施形態はこれら実施例に限定されるものではない。

[0069] [参考例]

まず、黒鉛シートにおけるYZ面に平行な表面11e及び裏面11fをマスキングすることにより、グラフェン12の積層方向Xに沿った露出表面のみを露出させた参考実施例の試験片を作製した。なお、黒鉛シートは、日立化成株式会社製カーボフィット（登録商標）を用いた。

[0070] また、黒鉛シートにおけるX軸に平行な上面11a、下面11b、右側面11c及び左側面11dをマスキングすることにより、YZ面に平行な表面11e及び裏面11fのみを露出させた参考比較例の試験片を作製した。

[0071] そして、参考実施例及び参考比較例の試験片の電気化学特性（電気二重層

容量)を調べるために、サイクリックボルタンメトリー(CV)により評価を行った。具体的には、参考実施例及び参考比較例の試験片に対して、電解質として濃度が0.1 Mの HClO_4 を用い、参照電極として $\text{Ag}|\text{AgCl}$ を用い、対極としてPtメッシュを用い、掃引速度を10 mV/sとし、室温にてCV測定を実施した。測定結果を図8に示す。

[0072] 図8に示すように、参考実施例において、0.4 V (vs RHE.)での電流密度値の絶対値の和を求めると2.8となった。これに対し、参考比較例では、電流密度値の絶対値の和は0.24であった。以上より、グラフェン12の積層方向Xの露出表面は、YZ面に平行な表面11e及び裏面11fと比較して、電氣的に11.6倍ほど大きく反応することが示された。

[0073] [実施例1]

本例の負極を次のように作製した。まず、黒鉛シートに $\phi 5\text{ mm}$ の穴を複数開けることにより、黒鉛シートの体積に対する、グラフェンの積層方向に沿った露出表面の面積を $1.63\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ とし、YZ面に平行な表面及び裏面の面積を $50.7\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ とした。そして、得られた黒鉛シートの端部に、導電性エポキシ樹脂を用いて電線を接着することにより、本例の負極とした。なお、黒鉛シートは、日立化成株式会社製カーボフィットを使用した。導電性エポキシ樹脂は、Circuit Works社製の導電性エポキシ接着剤CW2400を使用した。

[0074] 本例の正極は、負極で使用した黒鉛シートに酸素還元触媒を担持させることにより、作製した。具体的には、黒鉛シート上に酸素還元触媒の分散液を滴下し、乾燥させることにより作製した。

[0075] なお、酸素還元触媒は次のように調製した。まず、容器内に、3 gのカーボンプラック、0.1 Mの塩化鉄(III)水溶液、及び0.15 Mのペンタエチレンヘキサミンのエタノール溶液を入れることで、混合液を調製した。なお、カーボンプラックとしては、ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製ケッチェンプラックECP600JDを使用した。0.1 M塩化鉄(III)水溶液の使用量は、カーボンプラックに対する鉄原子の割合が10質

量%になるように調整した。この混合液に更にエタノールを加えることで、全量を9 mLに調製した。そして、この混合液を超音波分散してから乾燥機で60℃の温度で乾燥させた。これにより、カーボンブラック、塩化鉄(III)、及びペンタエチレンヘキサミンを含有するサンプルを得た。

[0076] そして、このサンプルを、石英管の一端部内に詰め入れ、続いてこの石英管内をアルゴンで置換した。この石英管を、900℃の炉に入れてから45秒で引き抜いた。石英管を炉に挿入する際には、石英管を炉に3秒間かけて挿入することで、加熱開始時のサンプルの昇温速度を300℃/sに調整した。続いて、石英管内にアルゴンガスを流通させることでサンプルを冷却させた。これにより、酸素還元触媒を得た。また、酸素還元触媒の分散液は、粉末状の酸素還元触媒0.35g、PTFE分散液0.35mL、イオン交換水2mLを混合することにより調製した。

[0077] 次に、上述のようにして得られた負極及び正極を用いて、微生物燃料電池を作製した。なお、本例の微生物燃料電池は、図1に示すようなイオン移動層を用いず、負極と正極との間に5mm程度の間隔を設けた状態で廃水槽の内部にセットした。被処理液としての電解液は、全有機炭素(TOC)が800mg/Lのモデル廃液を使用し、液温は30℃とした。なお、プロトン供給性を安定させるため、バッファとして、炭酸水素ナトリウムを5mMとなるように電解液に加えた。また、廃水槽の容量は300ccとした。さらに、電解液の水理学的滞留時間が24時間となるように、廃水槽への流入量を調整した。

[0078] 得られた微生物燃料電池を1～2週間運転し、出力特性の変化を調べた。評価結果を図9に示す。図9に示すように、本例の燃料電池の最大出力は350mW/m²であり、良好な出力特性を得た。

[0079] [比較例1]

本例の負極を次のように作製した。まず、実施例1と同じ黒鉛シートに対して開孔処理を施さず、黒鉛シートにおけるX軸に平行な上面、下面、右側面及び左側面をマスキングすることにより、YZ面に平行な表面及び裏面の

みを露出させた。これにより、黒鉛シートの体積に対する、グラフェンの積層方向に沿った露出表面の面積を $0 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ とし、YZ面に平行な表面及び裏面の面積を $58.4 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ とした。そして、実施例1と同様に、得られた黒鉛シートの端部に、導電性エポキシ樹脂を用いて電線を接着することにより、本例の負極とした。

[0080] そして、実施例1と同じ正極、電解液及び廃水槽を用い、実施例1と同様にして、本例の微生物燃料電池を作製した。得られた微生物燃料電池を実施例1と同様に1～2週間運転し、出力特性の変化を調べた。図9に示すように、本例の燃料電池の最大出力は $300 \text{ mW} / \text{m}^2$ であり、実施例1よりも悪化する結果となった。

[0081] ここで、実施例1の負極における露出表面の面積及びYZ面に平行な表面及び裏面の面積の合計は $52.33 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ であるが、比較例1の負極における露出表面の面積及びYZ面に平行な表面及び裏面の面積の合計は $58.4 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ である。つまり、実施例1の負極の合計面積は比較例1よりも小さいにも関わらず、実施例1の微生物燃料電池は良好な出力特性となった。このことから、負極におけるYZ面に平行な表面及び裏面よりも露出表面の方が、嫌気性微生物で生成した電子の伝導性に優れていることが分かる。

[0082] [実施例2]

本例の負極を次のように作製した。まず、長さ 9 cm 、幅 8.5 cm の黒鉛シートを準備した。次に、黒鉛シートにおける貫通孔の数及び大きさを調整することにより、露出表面積及び開口率が異なる複数の負極を作製した。なお、図10では、露出表面積が $0.36 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 、開口率が0%の黒鉛シートを示す。図11では、露出表面積が $0.38 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 、開口率が0.3%の黒鉛シートを示す。図12では、露出表面積が $0.48 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 、開口率が1.3%の黒鉛シートを示す。図13では、露出表面積が $0.82 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 、開口率が5.1%の黒鉛シートを示す。図14では、露出表面積が $1.26 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 、開口率が10%の黒鉛シートを示す。

図15では、露出表面積が $2.32\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 、開口率が22%の黒鉛シートを示す。図16では、露出表面積が $1.07\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 、開口率が42%の黒鉛シートを示す。図17では、露出表面積が $0.81\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 、開口率が68%の黒鉛シートを示す。

[0083] そして、得られた黒鉛シートの端部に、導電性エポキシ樹脂を用いて電線を接着することにより、本例の負極とした。なお、黒鉛シートは、日立化成株式会社製カーボフィットを使用した。導電性エポキシ樹脂は、Circuit Works社製の導電性エポキシ接着剤CW2400を使用した。

[0084] そして、実施例1と同じ正極、電解液及び廃水槽を用い、実施例1と同様にして、本例の微生物燃料電池を作製した。得られた微生物燃料電池を実施例1と同様に1～2週間運転し、出力特性の変化を調べた。測定結果を表2及び図18に示す。

[0085] [表2]

露出表面積 (cm^2/cm^3)	開口率 (%)	平均定常出力 (mW/cm^2)
0.36	0	46
0.38	0.3	66
0.48	1.3	116
0.81	68	133
0.82	5.1	173
1.07	42	214
1.26	10	191
2.32	22	273

[0086] 表2及び図18より、負極の露出表面積が大きくなるほど、微生物燃料電池の平均定常出力も向上することが分かる。このことから、炭素材料の露出表面が多いほど、嫌気性微生物からグラフェンへの電子伝導性が高まるため、微生物燃料電池の出力が向上することが分かる。また、負極の露出表面の面積が $0.4\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 以上の場合には、微生物燃料電池の出力がより向上することが分かる。

[0087] 以上、本実施形態を説明したが、本実施形態はこれらに限定されるものではなく、本実施形態の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。具体的には、図面において、負極 10、正極 20 及びイオン移動層 30 は、矩形状に形成されている。しかし、これらの形状は特に限定されず、燃料電池の大きさ、並びに所望の発電性能等により任意に変更することができる。また、各層の面積も所望の機能が発揮できるならば任意に変更することができる。

[0088] 特願 2016-146195 号（出願日：2016 年 7 月 26 日）の全内容は、ここに援用される。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明によれば、電極の導電性を高め、発電による出力を向上させることが可能な微生物燃料電池を得ることができる。

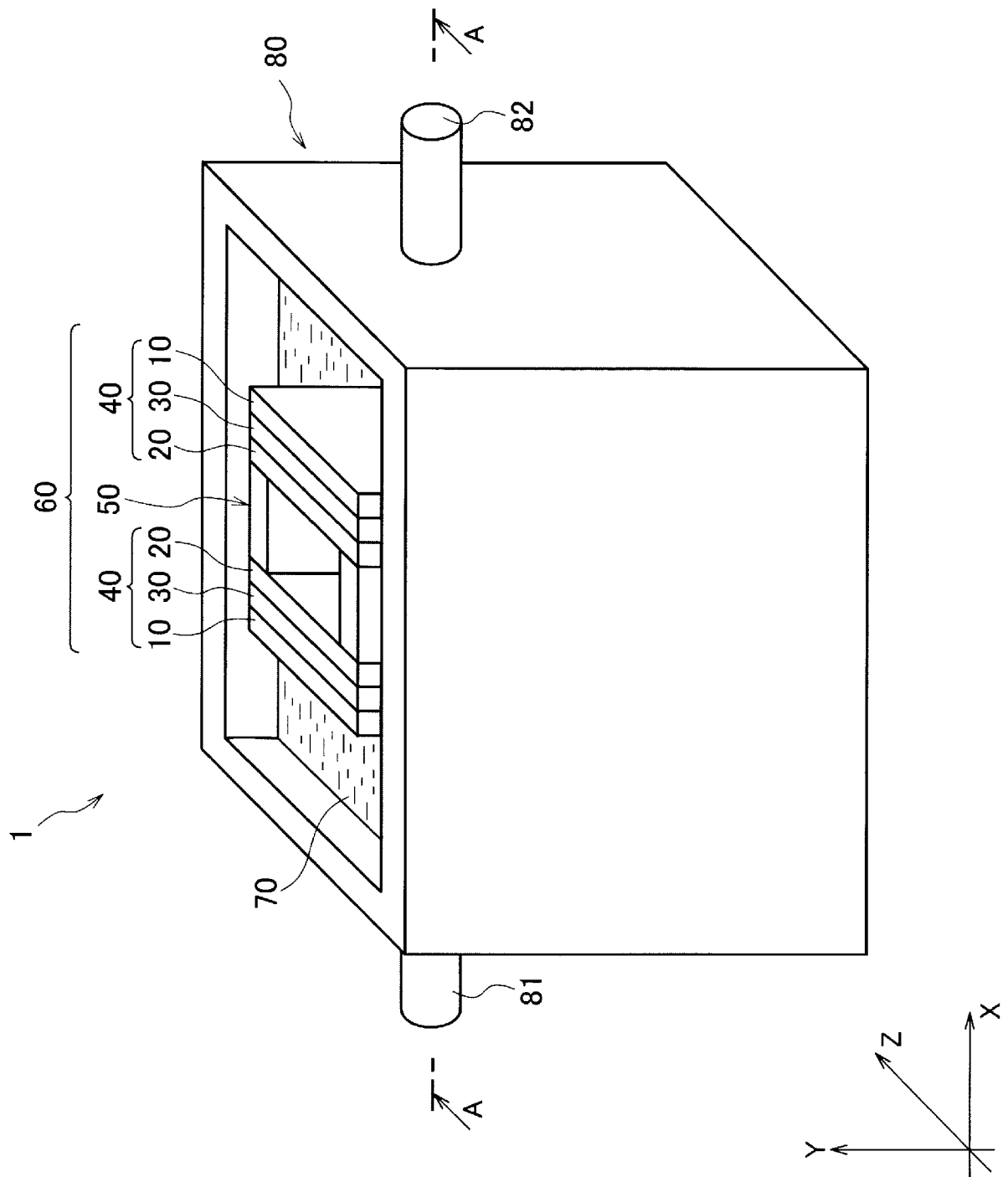
符号の説明

- [0090]
- 1 微生物燃料電池
 - 2 気相
 - 10 負極
 - 11 炭素材料
 - 12 グラフェン
 - 13 貫通孔
 - 20 正極
 - 30 イオン移動層
 - 70 電解液

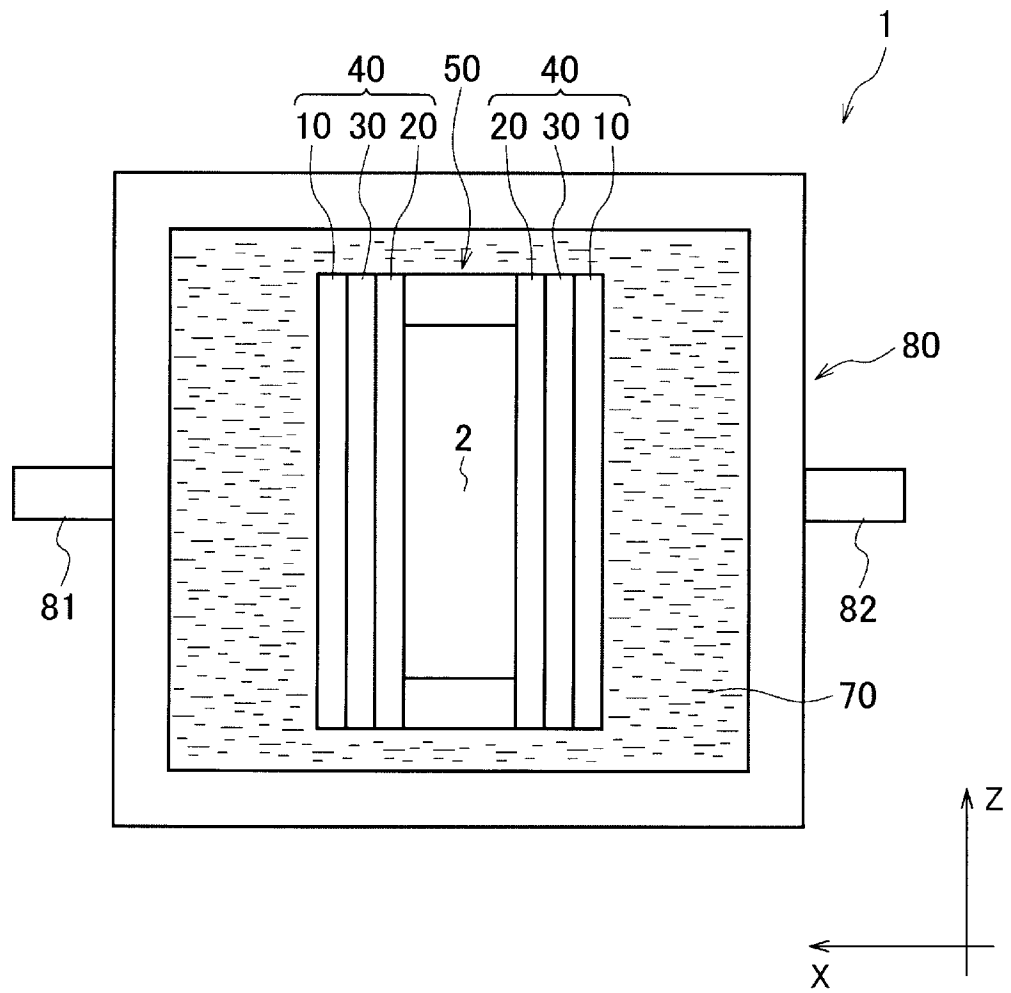
請求の範囲

- [請求項1] 複数のグラフェンが積層した炭素材料からなり、前記炭素材料の体積に対する、前記炭素材料における前記グラフェンの積層方向に沿った露出表面の面積が $1.0 \times 10^{-5} \sim 20 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ である負極と、
前記負極と対向する正極と、
を有し、
前記負極及び前記正極が電解液に浸漬し、前記正極の少なくとも一部が気相に露出する、微生物燃料電池。
- [請求項2] 前記負極において、前記炭素材料の体積に対する、前記炭素材料における前記グラフェンの積層方向に沿った露出表面の面積が $0.4 \sim 7 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ である、請求項1に記載の微生物燃料電池。
- [請求項3] 前記負極は、前記グラフェンの積層方向に沿った貫通孔を有する、請求項1又は2に記載の微生物燃料電池。
- [請求項4] 前記貫通孔を有する前記炭素材料の開口率が $1 \sim 70\%$ である、請求項3に記載の微生物燃料電池。
- [請求項5] 前記炭素材料は黒鉛シートである、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の微生物燃料電池。
- [請求項6] 前記負極と前記正極との間に設けられ、水素イオン透過性を有するイオン移動層をさらに有する、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の微生物燃料電池。

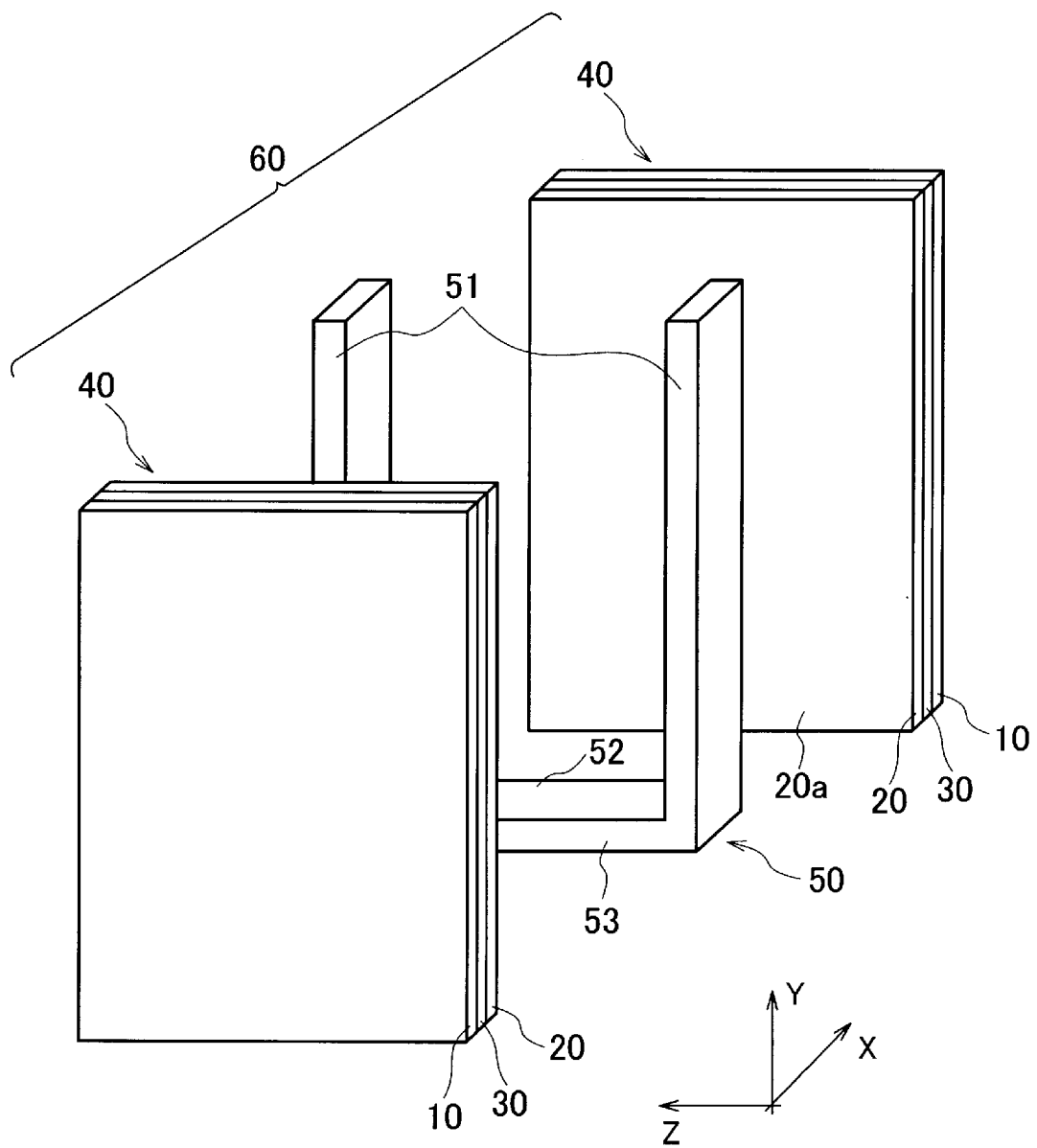
[図1]



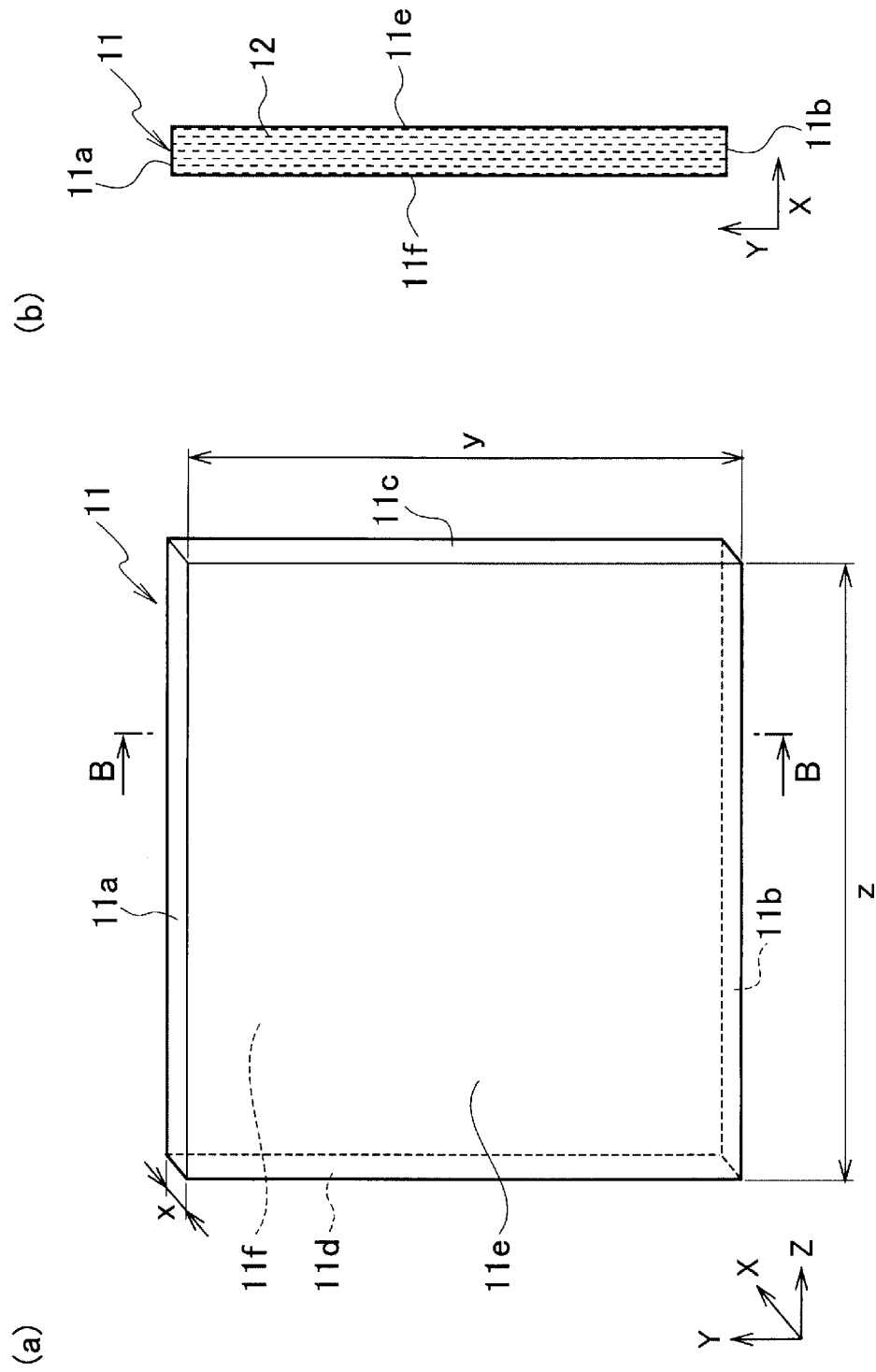
[図3]



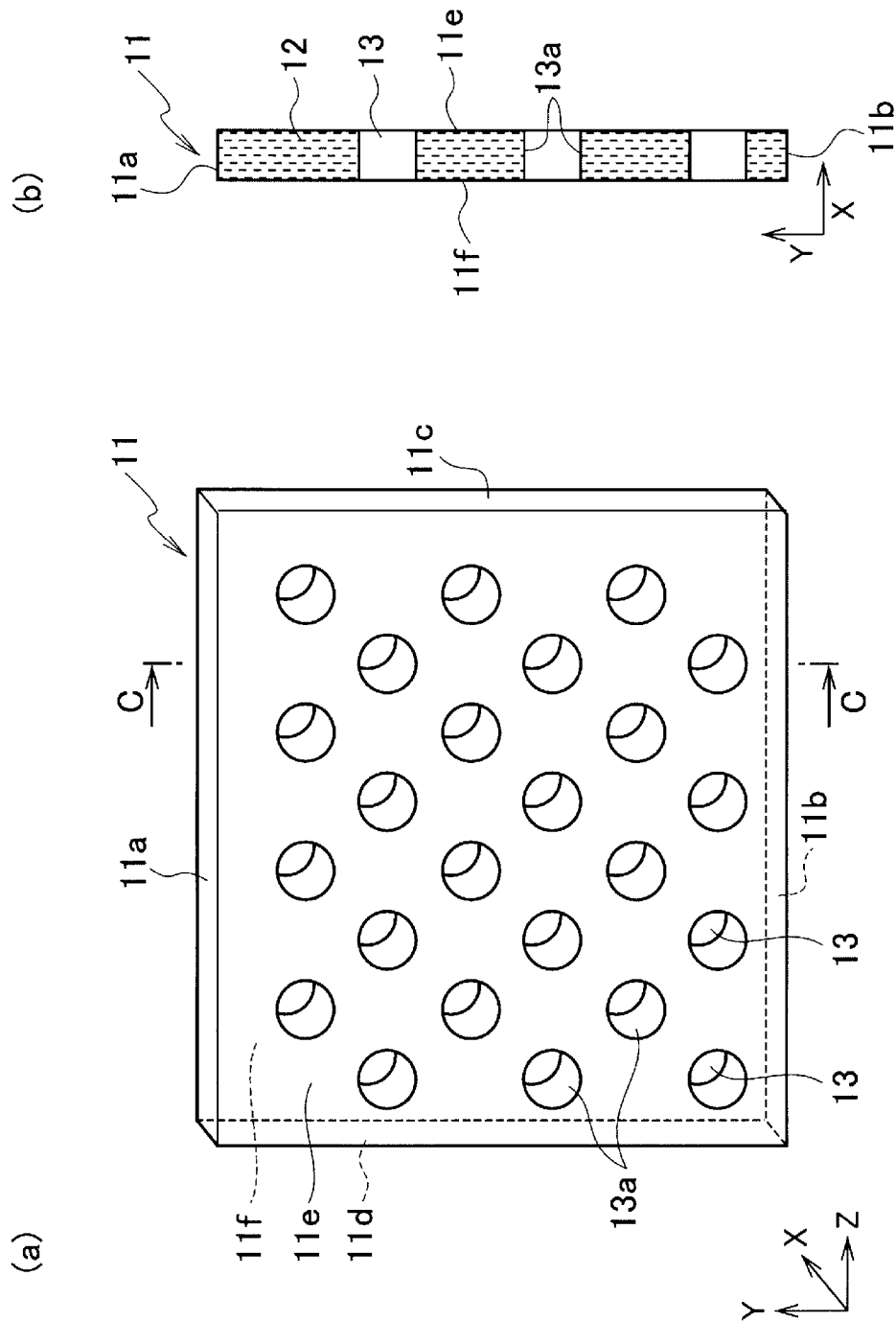
[図4]



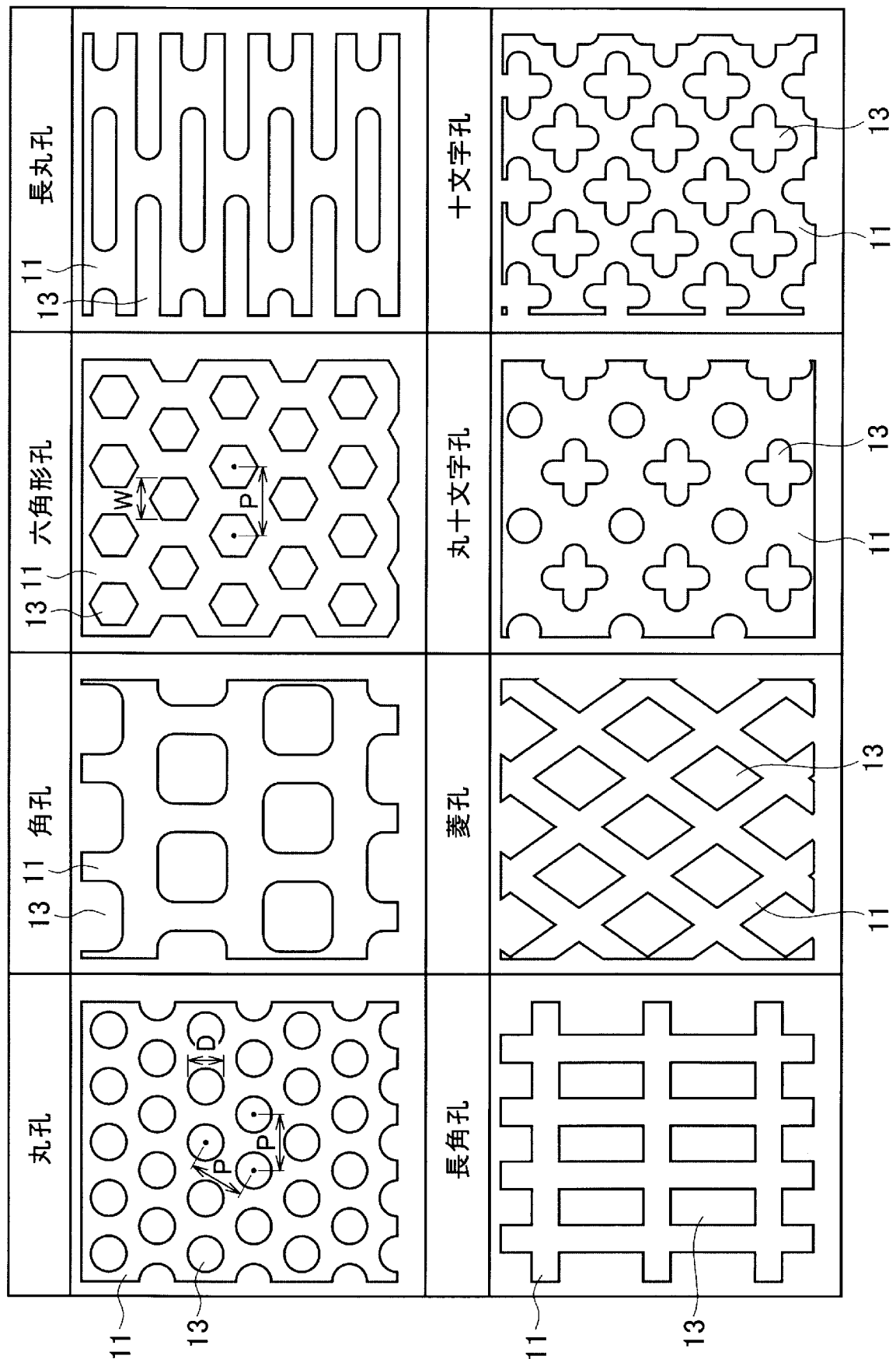
[図5]



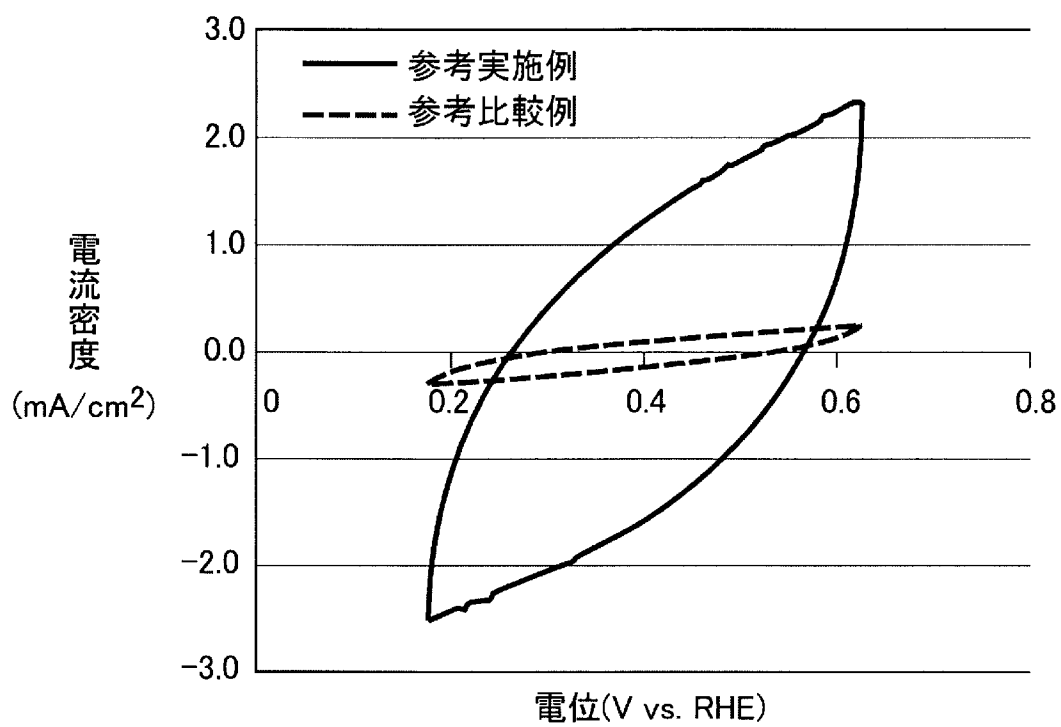
[図6]



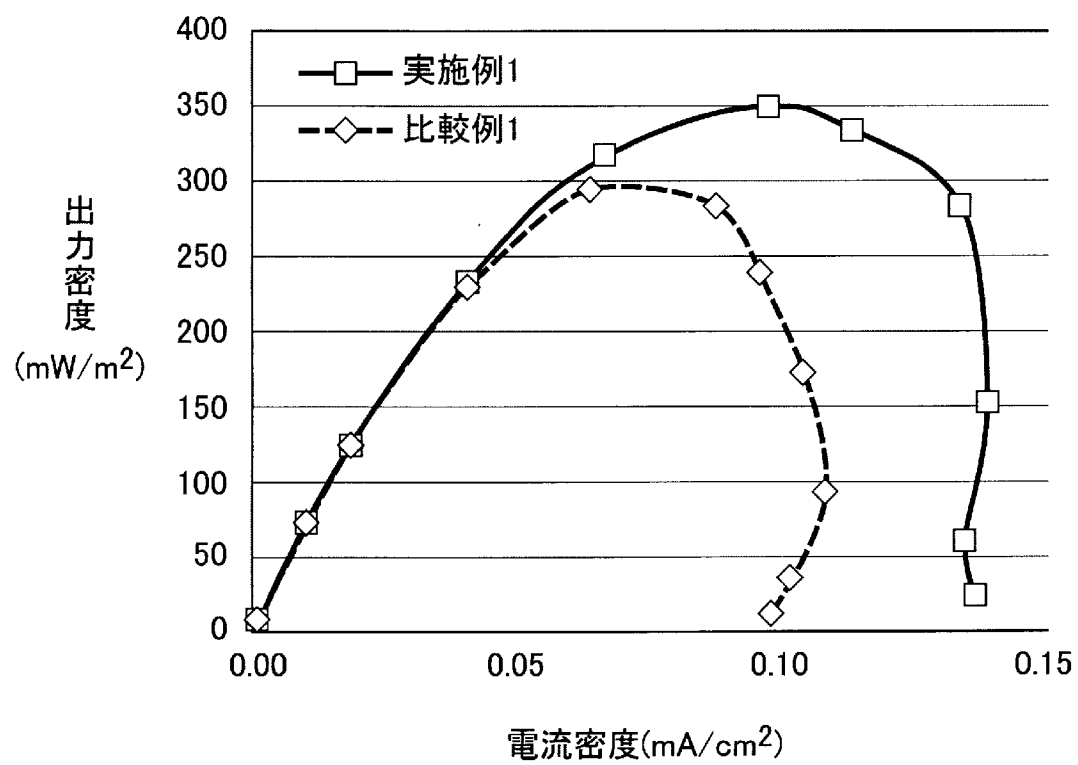
[図7]



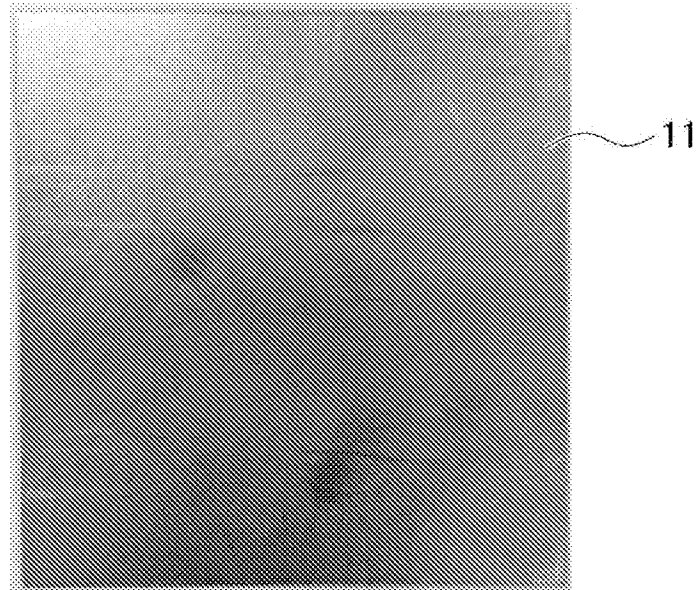
[図8]



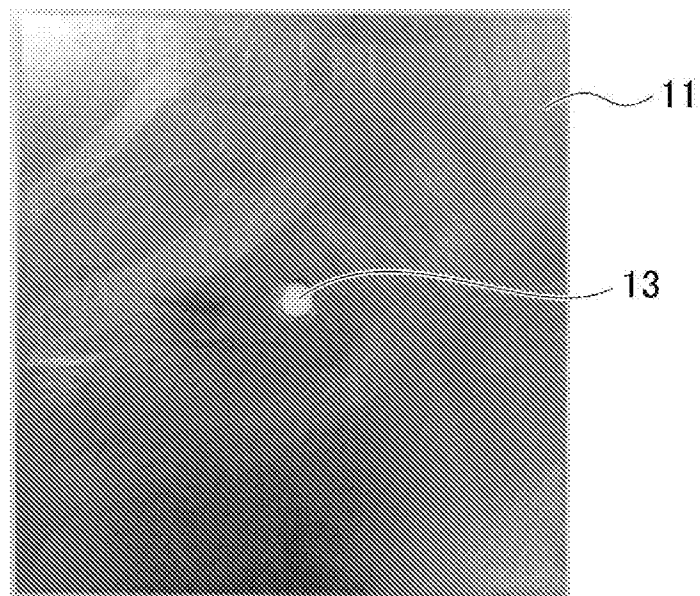
[図9]



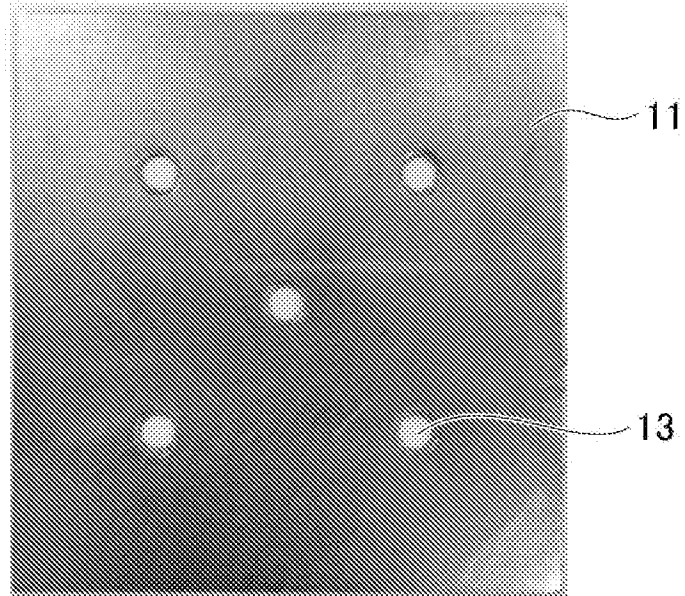
[図10]



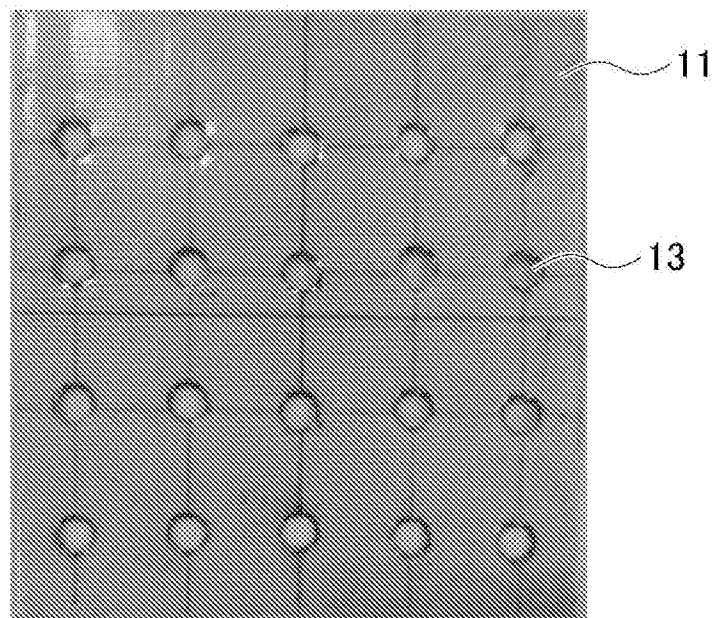
[図11]



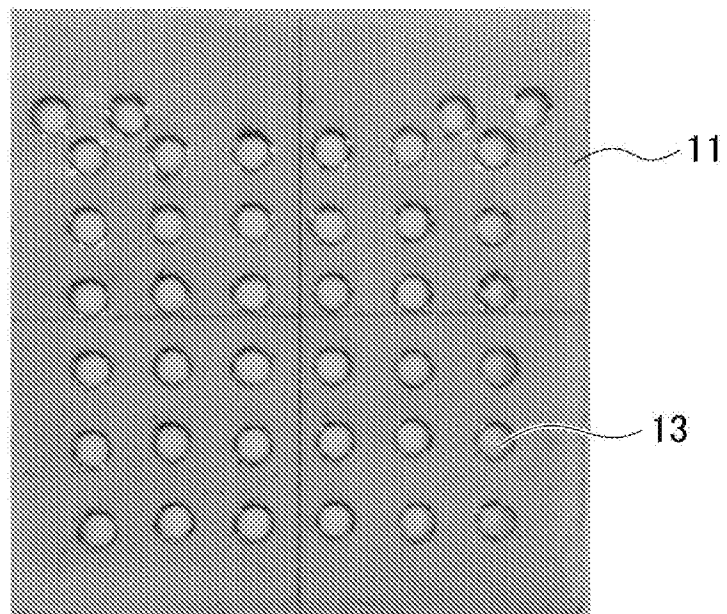
[図12]



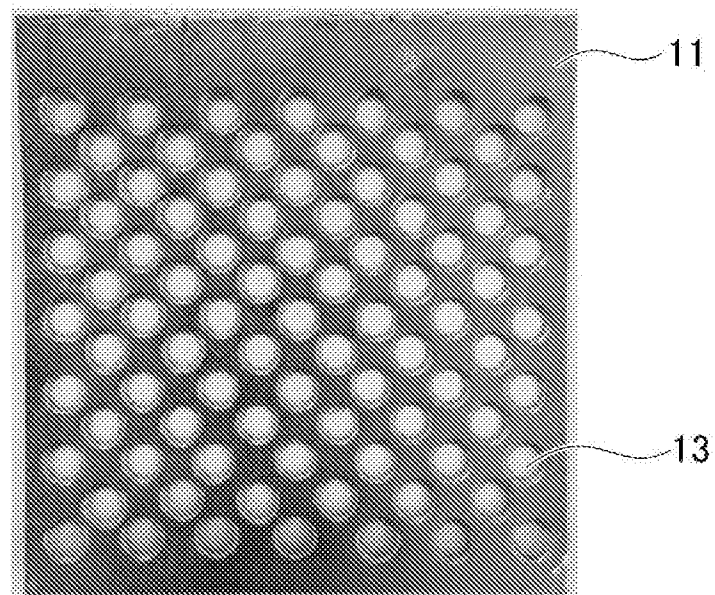
[図13]



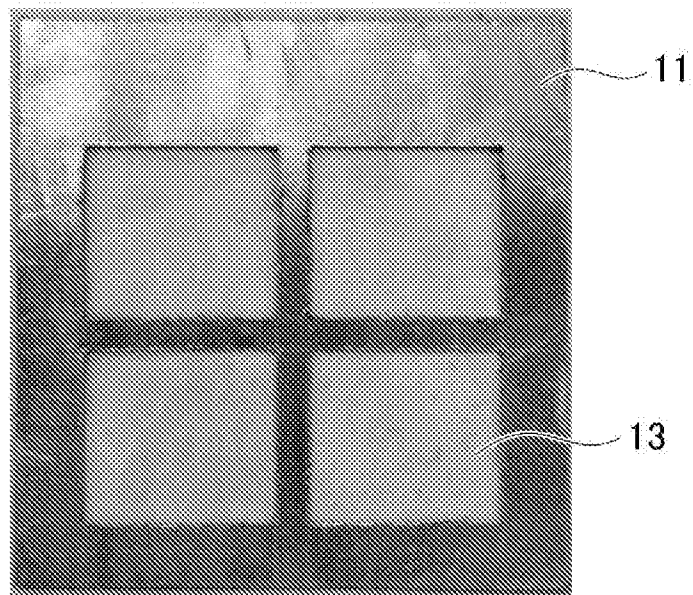
[図14]



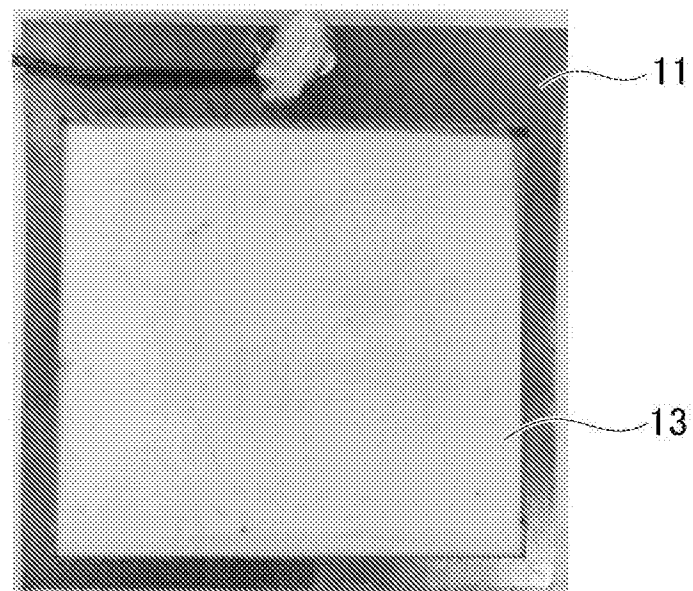
[図15]



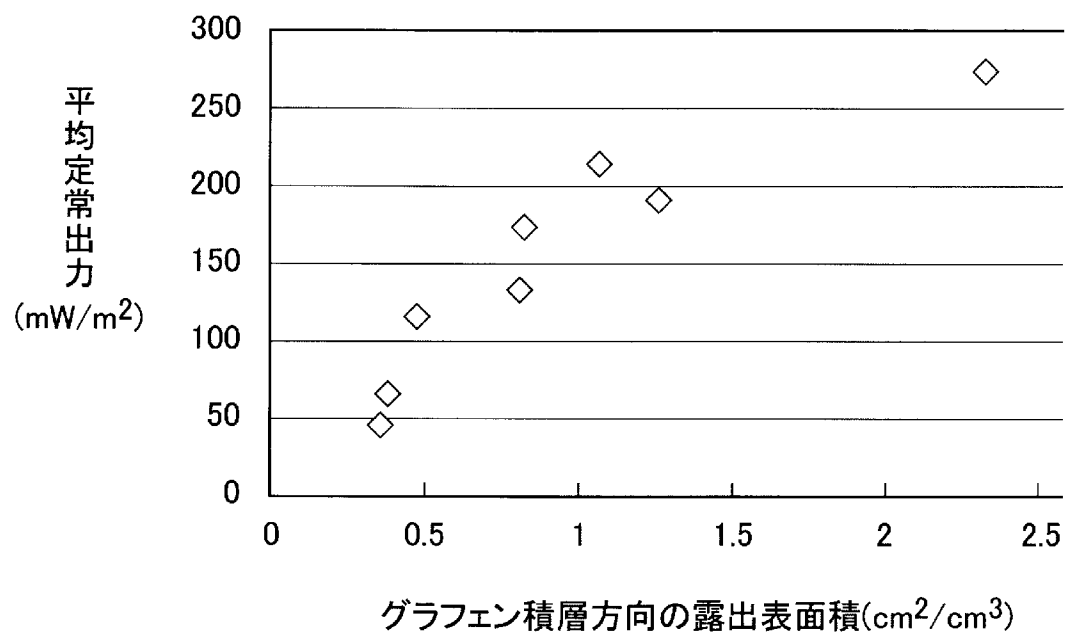
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/16(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i

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)

H01M8/16, H01M4/96, H01M8/02

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X A	WO 2016/063455 A1 (Panasonic Corp.), 28 April 2016 (28.04.2016), paragraphs [0021] to [0023], [0047], [0048], [0050], [0056], [0060]; fig. 5 & CN 106575772 A	1, 2, 5, 6 3, 4
A	JP 2011-65875 A (Kurita Water Industries Ltd.), 31 March 2011 (31.03.2011), (Family: none)	1-6
A	WO 2013/073284 A1 (National University Corporation Toyohashi University of Technology), 23 May 2013 (23.05.2013), & US 2014/315046 A1 & EP 2782180 A1 & CN 103931037 A	1-6

☐ 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
28 July 2017 (28.07.17)

Date of mailing of the international search report
08 August 2017 (08.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M8/16(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i

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. H01M8/16, H01M4/96, H01M8/02

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 請求項の番号
X A	WO 2016/063455 A1（パナソニック株式会社）2016.04.28, [0021]～[0023], [0047], [0048], [0050], [0056], [0060], [図5] & CN 106575772 A	1, 2, 5, 6 3, 4
A	JP 2011-65875 A（栗田工業株式会社）2011.03.31, （ファミリーなし）	1-6
A	WO 2013/073284 A1（国立大学法人豊橋技術科学大学）2013.05.23, & US 2014/315046 A1 & EP 2782180 A1 & CN 103931037 A	1-6

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

28.07.2017

国際調査報告の発送日

08.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

渡部 朋也

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 6 4 1