

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



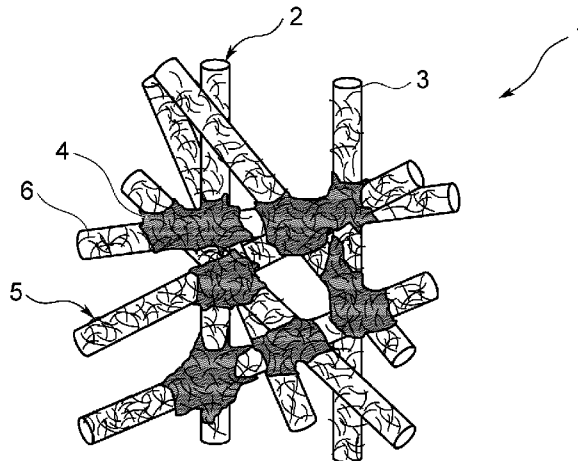
(10) 国際公開番号

WO 2016/159125 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/96 (2006.01) *H01M 8/16* (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) *H01M 4/133* (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060470
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 30 日(30.03.2016)
- (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 2015-073827 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) JP
- (71) 出願人: ニッタ株式会社(NITTA CORPORATION)
[JP/JP]; 〒5560022 大阪府大阪市浪速区桜川 4 丁
目 4 番 2 6 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小向 拓治(KOMUKAI Takuji); 〒5560022
大阪府大阪市浪速区桜川 4 丁目 4 番 2 6 号
ニッタ株式会社内 Osaka (JP). 鬼塚 麻季(ON-
IZUKA Maki); 〒5560022 大阪府大阪市浪速区桜川
4 丁目 4 番 2 6 号 ニッタ株式会社内 Osaka
(JP).
- (74) 代理人: 吉田 正義(YOSHIDA Tadanori); 〒
1600023 東京都新宿区西新宿六丁目 1 5 番 1 号
ラ・トゥール新宿 3 0 4 号 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LU, LY, MA, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ELECTRODE FOR CELLS AND BIOFUEL CELL

(54) 発明の名称: 電池用電極及びバイオ燃料電池



(57) Abstract: This electrode (1) for cells comprises: a skeleton (2) forming a three-dimensional mesh structure having a plurality of carbon fibers (3) overlapping therein; and a carbon nanotube structure (5) formed on the surface of the plurality of carbon fibers (3). When used in a cell, the carbon nanotube structure (5) can further improve cell output as a result of: the flow of electrolyte not being impeded, due to the plurality of carbon nanotubes (6) forming a network structure and being directly fixed to the surface of the carbon fibers (3), said network structure having the plurality of carbon nanotubes directly connected to each other, and, as a result, the skeleton (2) not being clogged by adhesive; the specific surface area of the cell electrode being able to be increased; and the increase in cell electrode resistance being suppressed more than conventionally possible, as a result of the carbon nanotubes being directly fixed to the carbon fibers (3) without having an insulating body therebetween.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/159125 A1



本発明の電池用電極（１）は、複数の炭素繊維（３）が重なり合って３次元網目構造を形成した骨格（２）と、複数の炭素繊維（３）の表面に形成されたカーボンナノチューブ構造体（５）とを備え、カーボンナノチューブ構造体（５）は、複数のカーボンナノチューブ（６）が、互いに直接接続されたネットワーク構造を形成していると共に、炭素繊維（３）表面に直接固定されているので、骨格（２）が接着剤によって目詰まりすることがないことから電解液の流通が阻害されることもなく、また、電池用電極の比表面積を増大でき、かつ、カーボンナノチューブが絶縁体を介さずに炭素繊維（３）に直接固定されることで電池用電極の抵抗の増加を従来よりも抑制できるので、電池に用いたとき、電池の出力をより向上できる。

明 細 書

発明の名称：電池用電極及びバイオ燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、電池用電極及びバイオ燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、白金等の金属触媒の代わりに酵素を触媒に用いた燃料電池としてバイオ燃料電池が注目されている。バイオ燃料電池では、酸化還元酵素によって、燃料を酸化し、酸素を還元して化学エネルギーを電気エネルギーに変換する。

[0003] このようなバイオ燃料電池では、出力を向上させるために種々の改良がなされている。

[0004] 例えば、特許文献１には、酸化ジルコニウムとケッチェンブラックとをポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）によってカーボンクロスに結着させ、電極の比表面積が増大された電極が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２０１２－２８１８１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１に開示されている電極には、接着剤であるＰＴＦＥがカーボンクロスの細孔にたまり、カーボンクロスがＰＴＦＥによって目詰まりしてしまい、バイオ燃料電池の電極に用いたときに、電解液の流通が阻害されてバイオ燃料電池の出力が向上し難いという問題がある。

[0007] また、特許文献１に開示されている電極には、カーボンクロスにケッチェンブラックを付着したことによって比表面積が増大したが、ケッチェンブラックとカーボンクロスとが絶縁体であるＰＴＦＥを介して固定されているので、ケッチェンブラックとカーボンクロスの間の抵抗が高く、バイオ燃料電

池の電極に用いると、バイオ燃料電池の内部抵抗が高くなり、バイオ燃料電池の出力が向上し難いという問題がある。

[0008] そこで本発明は、出力をより向上できる電池用電極及びバイオ燃料電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の電池用電極は、複数の炭素繊維が重なり合って３次元網目構造を形成した骨格と、複数の前記炭素繊維の表面に形成されたカーボンナノチューブ構造体とを備え、前記カーボンナノチューブ構造体は、複数のカーボンナノチューブが、互いに直接接続されたネットワーク構造を形成していると共に、前記炭素繊維表面に直接固定されていることを特徴とする。

[0010] 本発明のバイオ燃料電池は、請求項１～７のいずれか１項に記載の電池用電極を用いたことを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明の電池用電極は、３次元網目構造をした骨格が接着剤によって目詰まりすることがないので電解液の流通が阻害されることもなく、また、電池用電極の比表面積を増大でき、かつ、カーボンナノチューブが絶縁体を介さずに炭素繊維に直接固定されることで電池用電極の抵抗の増加を従来よりも抑制できるので、電池に用いたとき、電池の出力をより向上できる。

[0012] 本発明のバイオ燃料電池は、電解液の流通が阻害されないので、従来よりも効率的に電気エネルギーを生成でき、また、電池用電極の比表面積が大きいので、従来よりも電流密度を増加でき、電池の出力をより向上できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]電池用電極の一部を拡大して示す概略図である。

[図2]電池用電極の表面を撮影したSEM画像である。

[図3]図３Aは電池用電極の炭素繊維を拡大して示すSEM画像であり、図３Bは電池用電極の炭素繊維をさらに拡大して示すSEM画像である。

発明を実施するための形態

[0014] (1) 本実施形態のバイオ燃料電池

本実施形態に係るバイオ燃料電池は、アノード電極及びカソード電極として、後述する本実施形態の電池用電極を用いる点以外、公知のバイオ燃料電池の構成を用いることができる。

[0015] 例えば、本実施形態のバイオ燃料電池は、アノード電極及びカソード電極が、電解液中に配置された構成を有する。電解液には、酸化されて電子を放出する燃料と、アノード電極で燃料を酸化させると共に、カソード電極で酸素などを還元させる酸化還元酵素と、酵素及び電極間の電子の受け渡しを媒介する電子伝達メディエータとを含む。

[0016] 燃料としては、糖、アルコール、有機酸、アミン、水素及び無機化合物などの生物がエネルギー源として利用できるすべての還元物質を用いることができる。

[0017] より具体的には、燃料としては、メタノール、エタノール、プロパノール、グリセリン、ポリビニルアルコールなどのアルコール類、グルコース、フルクトース、ソルボースなどの糖類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、及びこれら混合物を用いることができる。

[0018] 酸化還元酵素としては、上記の燃料を酸化でき、酸素を還元できる酵素を用いることができ、使用する燃料に応じて選択される。

[0019] 例えば、酸化還元酵素として、ラッカーゼ、アスコルビン酸オキシダーゼ、ビリルビンオキシダーゼ (BOD)、グルコースデヒドロゲナーゼ (GDH)、アルコールデヒドロゲナーゼ (ADH)、アルデヒドデヒドロゲナーゼ、グルコースオキシダーゼ (GOD)、アルコールオキシダーゼ (AOD)、及びアルデヒドオキシダーゼなどを用いることができる。

[0020] 酸化還元酵素は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] 電子伝達メディエータとしては、例えば、Os、Fe、Ru、Co、Cu、Ni、V、Mo、Cr、Mn、Pt及びWなどの金属元素を中心金属とする金属錯体、キノン、ベンゾキノン、アントラキノン及びナフトキノン等の

キノン類、ビオローゲン、メチルビオローゲン及びベンジルビオローゲンなどの複素環式化合物などを用いることができる。電子伝達メディエータは、使用する酸化還元酵素に応じて選択される。また、電子伝達メディエータは用いたほうが好ましいが、用いなくてもよい。

[0022] (2) 本実施形態の電池用電極の構成

図1に示すように、電池用電極1は、骨格2と、骨格2の表面に形成されたカーボンナノチューブ（以下、CNTという）構造体5とを備えている。骨格2は、複数の炭素繊維3と、炭素繊維3同士を接着している接着部4とを有し、複数の炭素繊維3が重なり合って3次元網目構造を形成している。実際には、電池用電極1は、板形状をしているが、説明の便宜上、図1では電池用電極1の一部を拡大して示している。

[0023] 骨格2は、互いに交わる複数の炭素繊維3が接触する部分、隣接する炭素繊維3同士が接触する部分、及び複数の炭素繊維3によって形成された網目などの一部に樹脂など接着剤でなる接着部4が形成されており、炭素繊維3同士が接着部4によって接着されている。

[0024] 本実施形態の場合、接着部4は、炭化しており、導電性を有している。そのため、骨格2は、接着部4が樹脂などの絶縁体で形成されている場合と比較して、導電性が高い。接着部4は、例えば、テフロン（登録商標）などなる樹脂組成物を骨格2に付着させ、その状態で当該樹脂組成物を炭化して形成される。

[0025] 骨格2は、炭素繊維によって3次元網目構造が形成されていれば特に限定されず、接着部4を有していなくてもよい。骨格2としては、例えば、市販のカーボンペーパー、カーボン不織布及びカーボクロスなどを用いることができる。本実施形態の場合、骨格2はカーボンペーパーである。

[0026] また、本実施形態の場合、骨格2を形成する炭素繊維3及び接着部4の表面は酸化されており、炭素繊維3及び接着部4の表面の一部にはヒドロキシル基及びカルボキシル基などの官能基が形成されている。

[0027] 骨格2を形成する炭素繊維3の表面にはCNT構造体5が形成されている

。CNT構造体5は、均等に分散した複数のCNT6を含む。複数のCNT6は、互いに直接接続されており、ネットワーク構造を形成している。ここでいう直接接続とは、CNT6同士が、分散剤や界面活性剤、接着剤などで覆われておらず、互いに絡み合った状態で、CNT6同士の間に接着剤や分散剤、界面活性剤などの介在物を介さずに接続していることをいい、物理的な接続（単なる接触）と、化学的な接続とを含む。このようなCNT構造体5は、接着部4の表面にも形成されている。

[0028] CNT構造体5は、平均厚さが500nm以下であるのが好ましい。CNT構造体5の平均厚さが500nm超の場合、炭素繊維3表面を覆うCNT構造体5が過剰になる。そうするとCNT6が凝集する割合が高くなってしまい電気導電性や熱伝導性が低下すると共に、CNT構造体5が炭素繊維3由来の機能を制限してしまう。また、電池用電極1をバイオ燃料電池の電極として用いた場合、電解液や酸化還元酵素などの流通を阻害して、電池の出力性能が低下する恐れがある。

[0029] なお、CNT構造体5の平均厚さは、CNT構造体5形成前と形成後の炭素繊維3の走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）画像の比較によって測定した。具体的には、まず、CNT構造体5形成前の炭素繊維3のSEM画像中の30カ所において、CNT構造体5形成前の炭素繊維3の径を測定し、CNT構造体5形成前の炭素繊維3の平均径を算出する。次に、CNT構造体5形成後の炭素繊維3のSEM画像中の30カ所において、CNT構造体5形成後の炭素繊維3の径を測定し、CNT構造体5形成後の炭素繊維3の平均径を算出する。最後に、CNT構造体5形成後の炭素繊維3の平均径からCNT構造体5形成前の炭素繊維3の平均径を減算することで、CNT構造体5の平均厚さを算出した。

[0030] CNT構造体5の平均厚さは、5nm以上100nm以下であるのがより好ましい。CNT構造体5の厚さが上記範囲内であれば、CNT6が、炭素繊維3表面に分散して、互いに直接接続することで良好なCNT6のネットワーク構造を形成することができる。ここでネットワーク構造とは、炭素繊維

維3表面の全体で一つのネットワークを形成している場合に限らず、複数のネットワーク構造が独立して存在する構造、複数のネットワーク構造が部分的に直接接続されている構造、一の炭素繊維3表面のネットワーク構造が他の炭素繊維3や接着部4の表面のネットワーク構造と部分的に直接接続されている構造を含む。

[0031] CNT 6は、多層であるのが好ましい。またCNT 6は、長さが0.1 μm 以上50 μm 以下であるのが好ましい。CNT 6は長さが0.1 μm 以上であると、CNT 6同士が絡まり合って直接接続される。またCNT 6は長さが50 μm 以下であると、均等に分散しやすくなる。一方、CNT 6は長さが0.1 μm 未満であるとCNT 6同士が絡まりにくくなる。またCNT 6は長さが50 μm 超であると凝集しやすくなる。

[0032] CNT 6は、直径が30 nm以下であるのが好ましい。CNT 6は直径が30 nm以下であると、柔軟性に富み、炭素繊維3や表面の曲率に沿って変形するので、ネットワーク構造を形成し易い。一方、CNT 6は直径が30 nm超であると、柔軟性がなくなり、炭素繊維3表面に沿って変形しにくくなるので、ネットワーク構造を形成し難い。

[0033] CNT 6の直径は、20 nm以下であるのがより好ましい。なおCNT 6の直径は、以下で説明する方法によりCNT 6を炭素繊維3に付着させる前に、付着に用いるCNT 6の一部を取り出し、当該CNT 6を透過型電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）によって撮影し、撮影した画像を用いて測定した平均直径とする。

[0034] また、CNT 6の表面は酸化されており、CNT 6表面の一部にはヒドロキシル基及びカルボキシル基などの官能基が形成されている。このようにCNT 6表面にヒドロキシル基又はカルボキシル基が形成されていると、電池用電極1を電池の電極に用いたとき、電極での活物質等との電子の受け渡しがヒドロキシル基又はカルボキシル基を介して行われるようになり、より円滑に電子の受け渡しが行われるようになる。その結果、電池用電極1を電極に用いた電池では、効率的に電気エネルギーを発生させることができるよう

になり、電池の出力が向上する。電池用電極 1 をバイオ燃料電池の電極に用いた場合は、CNT 6 と電子伝達メディエータとの電子の受け渡しがヒドロキシル基やカルボキシル基を介しても行われるようになり、電子の受け渡しにより円滑になって電池の出力がより向上する。

[0035] このように構成された CNT 6 は、骨格 2 に対し 0.001 wt % 以上 2 wt % 以下の割合で、炭素繊維 3 及び接着部 4 の表面に固定されているのが好ましい。CNT 6 が上記範囲内の割合である場合、炭素繊維 3 表面において CNT 6 で覆われていない部分が形成される。この CNT 6 で覆われていない部分は、接着剤などで覆われておらず、炭素繊維 3 の表面が露出している。これにより骨格 2 は、CNT 6 によって機能が損なわれることがない。CNT 6 の割合は、骨格 2 に対し 0.005 wt % 以上 1 wt % 以下であるのが好ましく、さらに 0.01 wt % 以上 0.1 wt % 以下であるのがより好ましい。

[0036] このような CNT 構造体 5 は、炭素繊維 3 の表面に直接固定されている。すなわち、CNT 6 は、炭素繊維 3 の表面と共に接着剤や分散剤、界面活性剤などで覆われることで炭素繊維 3 の表面に固定されているのではなく、接着剤や分散剤、界面活性剤などを介して炭素繊維 3 に固定されているのでもなく、炭素繊維 3 の表面に直接固定されている。ここでいう固定とは、ファンデルワールス力による炭素繊維 3 と CNT 6 との結合、炭素繊維 3 の表面に形成されたヒドロキシル基又はカルボキシル基を介しての炭素繊維 3 と CNT 6 との化学的な結合、及び CNT 6 の表面に形成されたヒドロキシル基又はカルボキシル基を介しての炭素繊維 3 と CNT 6 との化学的な結合を含んでいる。

[0037] また、CNT 構造体 5 は、同様にして接着部 4 の表面にも直接固定されている。なお、骨格 2 及び CNT 6 の機能を制限しない限り、電池用電極 1 は、炭素繊維 3 と接着剤や分散剤などを介して結合した CNT 6 を含んでもよい。

[0038] (3) 本実施形態の電池用電極の製造方法

続いて、電池用電極 1 の製造方法を説明する。電池用電極 1 は、(3-1) CNT 作製工程、(3-2) 作製した CNT を用いて CNT 分散液を生成する工程、(3-3) CNT 分散液を用いて炭素繊維表面に CNT 構造体を形成する工程からなる。以下、各工程について順に説明する。

[0039] (3-1) CNT 作製工程

CNT 6 は、例えば特開 2007-126311 号公報に記載されているような熱 CVD 法を用いて作製することができる。この場合、まず、シリコン基板上にアルミ、鉄からなる触媒膜を成膜し、触媒膜を熱処理して触媒膜表面に触媒粒子を形成する。次に、加熱雰囲気中で炭化水素ガスを触媒粒子に接触させて触媒粒子から CNT 6 を成長させることで、CNT 6 を作製できる。

[0040] このようにして作製された CNT 6 は、基板上において基板表面に対して垂直方向に直線的に配向しており、数百から数千という高いアスペクト比を有している。CNT 6 は、基板から刈り取って使用する。刈り取った CNT 6 には、触媒粒子やその欠片などの触媒残渣が含まれている場合がある。触媒残渣は、作製した CNT 6 を、不活性ガス中で高温アニールしたり、酸処理したりして、取り除かれることが望ましい。

[0041] なお、アーク放電法、レーザ蒸発法などその他の作製方法により、CNT 6 を得ることもできるが、CNT 6 以外の不純物（触媒残渣など）を極力含まないで CNT 6 を作製できる方法を用いるのが望ましい。この不純物についても、触媒残渣と同様に除去することが望ましい。

[0042] (3-2) 作製した CNT を用いて CNT 分散液を生成する工程

まず、上記の方法で作製した CNT 6 を所定温度の酸素雰囲気中で酸化する。このとき、CNT 6 表面の一部には、ヒドロキシル基やカルボキシル基などの官能基が CNT 6 表面に形成される。CNT 6 は、オゾン処理器を用いて酸化してもよく、例えば硝酸と硫酸を 1:1 の割合で含む混酸に CNT 6 を浸漬して酸化してもよい。

[0043] 次に、表面を酸化した CNT 6 を、所定の質量濃度となるように、分散溶

媒に投入し、ホモジナイザーや高圧せん断、超音波分散機などによりCNT 6を均一に分散させることで、CNT分散液を生成できる。このようにして作成したCNT分散液は、CNT 6が1本ずつ物理的に分離して絡み合っていない状態で分散溶媒中に分散しており、CNT 6の数に対する2以上のCNT 6が凝集した集合物の割合が10%以下である。CNT 6が凝集した集合物の割合は、TEM画像からCNT 6の本数と集合物の個数を測定して求めた。

[0044] 分散溶媒としては、水、アルコール類（エタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなど）、有機溶媒（トルエン、アセトン、THF、MEK、ヘキサン、ノルマルヘキサン、エチルエーテル、キシレン、酢酸メチル、酢酸エチルなど）を用いることができる。なお、分散液は、骨格2及びCNT 6の機能を制限しない限り、分散剤、界面活性剤、接着剤などを含有していてもよい。

[0045] (3-3) CNT分散液を用いて炭素繊維表面にCNT構造体を形成する工程

まず、骨格2として、所定の大きさに切断したカーボンナノペーパーなどを用意する。なお、本実施形態の場合、用意したカーボンペーパーは上述した接着部4を有している。

[0046] 次に、酸素雰囲気中において、骨格2を所定温度に加熱し、炭素繊維3の表面を酸化する。このとき、炭素繊維3の表面の一部には、ヒドロキシル基やカルボキシル基などの官能基が形成される。炭素繊維3の表面は、オゾン処理器を用いて酸化されてもよく、例えば硝酸と硫酸を1:1の割合で含む混酸に骨格2を浸漬することで酸化されてもよい。炭素繊維3の表面を酸化すると、同時に、接着部4の表面も酸化される。

[0047] 続いて、上記のようにして生成したCNT分散液に、炭素繊維3の表面を酸化せた骨格2を浸漬し、CNT分散液にせん断や超音波等の機械的エネルギーを付与することで、炭素繊維3表面にCNT構造体5を形成できる。

[0048] CNT分散液中にせん断や超音波等の機械的エネルギーが付与されると、

CNT分散液中では、CNT 6が分散する状態と凝集する状態とが繰り返される可逆的反応状態が生じる。この可逆的反応状態はCNT分散液中に骨格2が浸漬されているときも生じる。そのため、骨格2の炭素繊維3表面においてもCNT 6の分散状態と凝集状態との可逆的反応状態が生じ、CNT 6が分散状態から凝集状態へ移る際に、炭素繊維3表面にCNT 6が絡み合って付着し、炭素繊維3にCNT構造体5が形成される。

[0049] CNT 6が凝集する際、CNT 6は、炭素繊維3の表面に形成されたヒドロキシル基又はカルボキシル基を介して結合し、炭素繊維3とCNT 6との間に作用するファンデルワールス力により炭素繊維3の表面に付着する。

[0050] このとき、CNT 6は同様にして接着部4の表面にも付着し、接着部4にもCNT構造体5が形成される。

[0051] 最後に、骨格2をCNT分散液から引き出すことで、CNT 6が互いに直接接続されたネットワーク構造を有するCNT構造体5が炭素繊維3の表面に形成された電池用電極1を得ることができる。

[0052] なお、上記(3-3)CNT分散液を用いて炭素繊維表面にCNT構造体を形成する工程を繰り返すことにより、CNT構造体5の厚さを厚くした電池用電極1を形成することとしてもよい。この場合、2回目以降において使用するCNT分散液は、その都度、CNT 6を所定量追加してCNT 6の濃度を調整すると共に、機械的エネルギーを付与しCNT 6を分散させる。

[0053] (4) 作用及び効果

本実施形態の電池用電極1は、複数の炭素繊維3が重なり合って3次元網目構造を形成した骨格2と、複数の炭素繊維3の表面に形成されたCNT構造体5とを備えるように構成した。さらに、CNT構造体5は、複数のCNT 6が、互いに直接接続されたネットワーク構造を形成していると共に、炭素繊維3表面に直接固定されているように構成した。

[0054] よって電池用電極1は、従来と異なり、接着剤を用いずにCNT 6を炭素繊維3に直接固定するため、3次元網目構造をした骨格2が接着剤によって目詰まりすることがないので電解液の流通が阻害されることもなく、電池に

用いたとき、電池の出力をより向上できる。

[0055] また、電池用電極 1 は、炭素繊維 3 の表面に形成された CNT 構造体 5 を備えることで比表面積を増大でき、かつ、CNT 6 が絶縁体を介さずに炭素繊維 3 に直接固定されることで電池用電極 1 の抵抗の増加を従来よりも抑制できるので、電池に用いたとき、電池の出力をより向上できる。

[0056] 本実施形態のバイオ燃料電池は、本実施形態の電池用電極 1 を用いるように構成した。

[0057] よってバイオ燃料電池は、電解液や酵素の流通が阻害されないので、従来よりも効率的に電気エネルギーを生成でき、また、電池用電極 1 の比表面積が大きいので、従来よりも電流密度を増加でき、電池の出力をより向上できる。

[0058] (5) 実施例

上記「(3) 本実施形態の電池用電極の製造方法」に示す手順にしたがって、実施例 1 の電池用電極 1 を作製した。実施例 1 では、CNT 6 として、上述した熱 CVD 法によりシリコン基板上に直径 10～15 nm、長さ 100 μ m 以上に成長させた多層カーボンナノチューブを用いた。

[0059] また実施例 1 では、作製した CNT 6 を硝酸と硫酸を 3:1 の割合で含む混酸に浸漬し、洗浄後に濾過乾燥して触媒残渣を除去した。なお実施例 1 では、触媒残渣を除去するために CNT 6 を混酸に浸漬したときに、CNT 6 の表面も酸化されているので、別途、CNT 6 の酸化工程を行っていない。

[0060] さらに実施例 1 では、作製した CNT 6 の長さが 100 μ m 以上と長いいため、CNT 6 を分散溶媒としてのメチルエチルケトンに投入した後、CNT 6 が 0.5～10 μ m の長さになるまで超音波ホモジナイザーで CNT 6 を粉砕しつつ、CNT 6 を均一に分散させた。CNT 分散液における CNT 6 の濃度は 0.01 wt% とした。

[0061] 加えて実施例 1 では、骨格 2 として東レ株式会社製カーボンペーパー（型番:TGP-H-120）を 100×100 mm のサイズにカットしたものをを用い、密閉容器内（容積 1000 cc 中に 1 cc の酸素を含む）で当該骨格 2 を 50

0℃で10分加熱した。

[0062] 当該骨格2を浸漬したCNT分散液に対して28kHz及び40kHzの超音波を10秒間付与し続け、炭素繊維3表面にCNT6を付着させて電池用電極1を作製した。その後、CNT分散液から骨格2を取り出して80℃のホットプレート上で乾燥し、骨格2に対して約0.1wt%の割合でCNT6を含む実施例1の電池用電極1を得た。

[0063] 実施例1の電池用電極1の表面を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）により観察した。図2に示すように、骨格2は、互いに交わる複数の炭素繊維3が接触する部分、隣接する炭素繊維3同士が接触する部分、及び複数の炭素繊維3によって形成された網目の一部に接着部4を有していることが確認できる。当該接着部4は、CNT構造体5が炭素繊維3表面に形成される以前から骨格2が有しているものである。接着部4を除くと、電池用電極1の骨格2には目詰まりは見られなかった。よって、電池用電極1は、骨格2を形成する炭素繊維3の表面にCNT構造体5を形成しても、骨格2に目詰まりを生じさせないことが確認できた。

[0064] また、図3Aに示すように、炭素繊維3の表面には、複数のCNT6が互いに直接接続されたネットワーク構造を形成したCNT構造体5が形成されていることが確認できた。

[0065] さらに、図3Bに示すように、CNT6が炭素繊維3表面に直接固定されていることが確認できた。

[0066] 対電極として白金、参照電極としてAg-AgCl電極、試料電極として実施例1の電池用電極1、電解液としてpH7のリン酸緩衝液（0.1mol/L）、酵素としてBODを用いて電解液中で酸素を還元し、酸素還元電流を測定した。また、比較例1として、試料電極をカーボンペーパーにPTFEによってケッチェンブラックを接着させて作製した従来の電極に変えて、同様の条件で酸素還元電流を測定した。その結果、実施例1の電池用電極1を試料電極として用いることで、従来の電極を用いた場合よりも、酸素還元電流が向上することが確認できた。

[0067] (6) 変形例

なお、本発明は、上述した実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形実施が可能である。

[0068] 上記実施形態では、電子伝達メディエータ及び酸化還元酵素が電解液中に存在している場合について説明したが、本発明はこれに限られず、電子伝達メディエータ及び酸化還元酵素が電池用電極 1 に固定されていてもよい。

[0069] 上記実施形態では、バイオ燃料電池のアノード電極とカソード電極との両方に本発明の電池用電極 1 を用いた場合について説明したが、本発明はこれに限られず、アノード電極又はカソード電極のどちらか一方にのみ電池用電極 1 を用いてもよい。

[0070] 上記実施形態では、本発明の電池用電極 1 をバイオ燃料電池の電極として用いた場合について説明したが、本発明はこれに限られず、燃料電池、リチウムイオン二次電池などの電池の電極として用いることができる。

[0071] また、上記の実施形態では、複数の CNT 6 が、炭素繊維 3 表面に直接固定されている場合について説明したが、本発明はこれに限らず、複数の CNT 6 が、炭素繊維 3 表面に、CNT 6 表面の一部を付着部分として直接固定されているとともに、付着部分以外の少なくとも一部に設けられた結着部材により、物理的に固定されていてもよい。

[0072] この場合、変形例の電池用電極は、CNT 6 の付着部分に隣接して結着部材がさらに設けられている。結着部材は、熱硬化性樹脂の硬化物で形成されたものであり、例えばエポキシ樹脂や樹脂エマルジョン系のバインダーなどが用いられる。結着部材は、濡れ接着によって、CNT 6 を炭素繊維 3 に物理的に固定する。

[0073] このようにすることで、変形例の電池用電極は、CNT 6 が、付着部分周辺において CNT 6 の付着部分以外の少なくとも一部が結着部材で補強されることになるので、炭素繊維 3 により強固に固定されることができ、電池に用いたとき、CNT 6 の剥離に伴う電池出力の低下や電極間のショートを抑制でき、電池の耐久性を向上できる。

[0074] このような変形例の電池用電極では、C N T 6 が、炭素繊維 3 と共に結着部材で覆われることで炭素繊維 3 の表面に固定されているのではなく、結着部材を介して炭素繊維 3 に固定されているのでもないので、結着部材を設けたことによる電極面積の低下及び C N T 6 と炭素繊維 3 との間の抵抗の増加を抑制でき、電池に用いたとき、電池の出力と耐久性を向上できる。

符号の説明

- [0075]
- | | |
|---|---------------|
| 1 | 電池用電極 |
| 2 | 骨格 |
| 3 | 炭素繊維 |
| 4 | 接着部 |
| 5 | カーボンナノチューブ構造体 |
| 6 | カーボンナノチューブ |

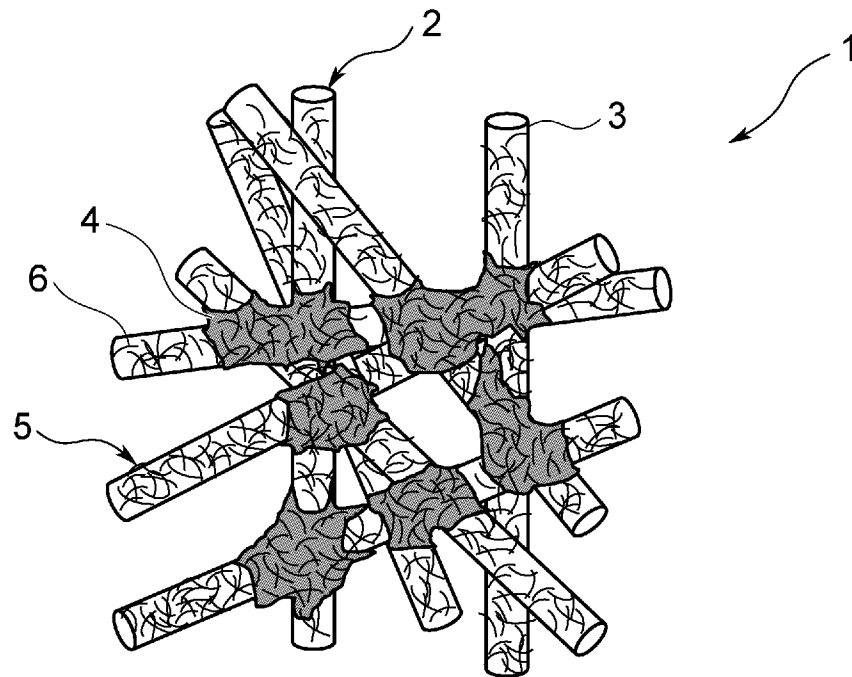
請求の範囲

- [請求項1] 複数の炭素繊維が重なり合って3次元網目構造を形成した骨格と、
複数の前記炭素繊維の表面に形成されたカーボンナノチューブ構造体と
を備え、
前記カーボンナノチューブ構造体は、
複数のカーボンナノチューブが、互いに直接接続されたネットワーク構造を形成していると共に、前記炭素繊維表面に直接固定されている
ことを特徴とする電池用電極。
- [請求項2] 前記カーボンナノチューブ構造体の平均厚さが500nm以下である
ことを特徴とする請求項1に記載の電池用電極。
- [請求項3] 前記カーボンナノチューブの表面にヒドロキシル基及びカルボキシル基の少なくとも一方が形成されている
ことを特徴とする請求項1又は2に記載の電池用電極。
- [請求項4] 前記炭素繊維の表面が酸化している
ことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の電池用電極。
- [請求項5] 前記炭素繊維の表面にヒドロキシル基及びカルボキシル基の少なくとも一方が形成されている
ことを特徴とする請求項4に記載の電池用電極。
- [請求項6] 前記炭素繊維と前記カーボンナノチューブとが前記ヒドロキシル基及び前記カルボキシル基の少なくとも一方を介して結合している
ことを特徴とする請求項5に記載の電池用電極。
- [請求項7] 前記骨格は複数の前記炭素繊維同士が接着部によって接着されており、前記接着部が炭化している
ことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の電池用電極。

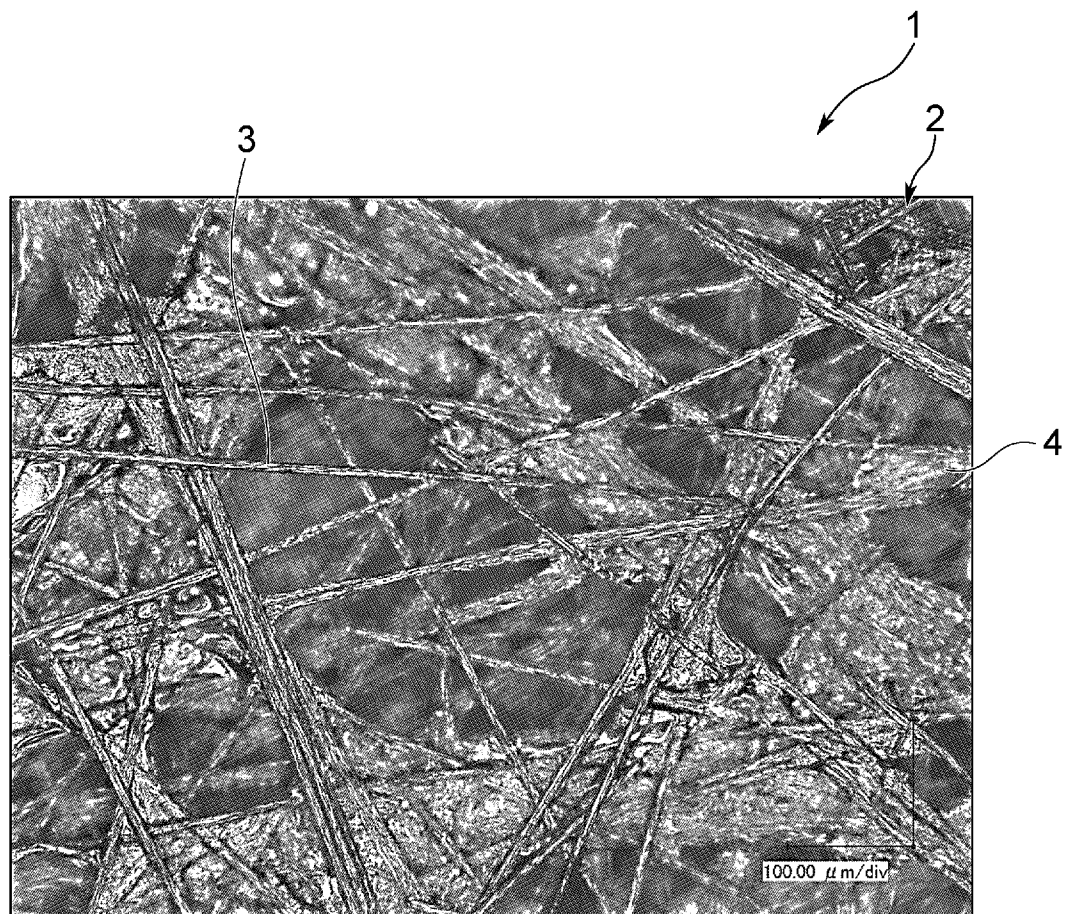
。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の電池用電極を用いたことを特徴とするバイオ燃料電池。

[図1]



[図2]



[図3]

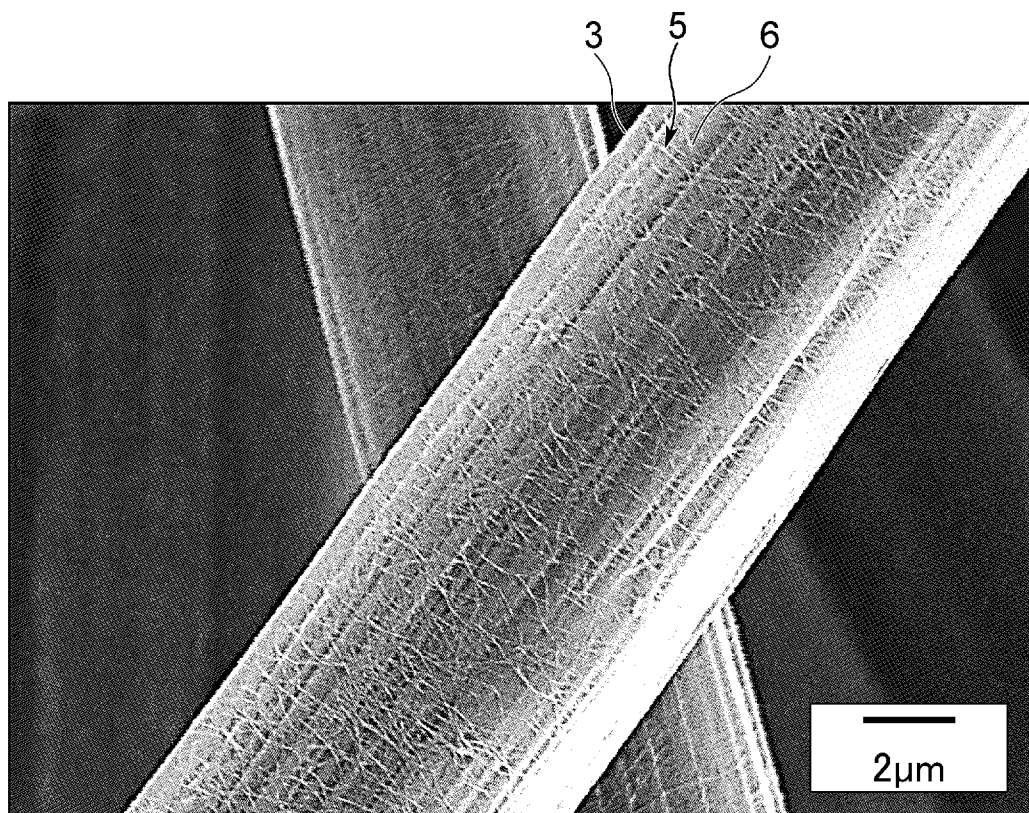


図3A

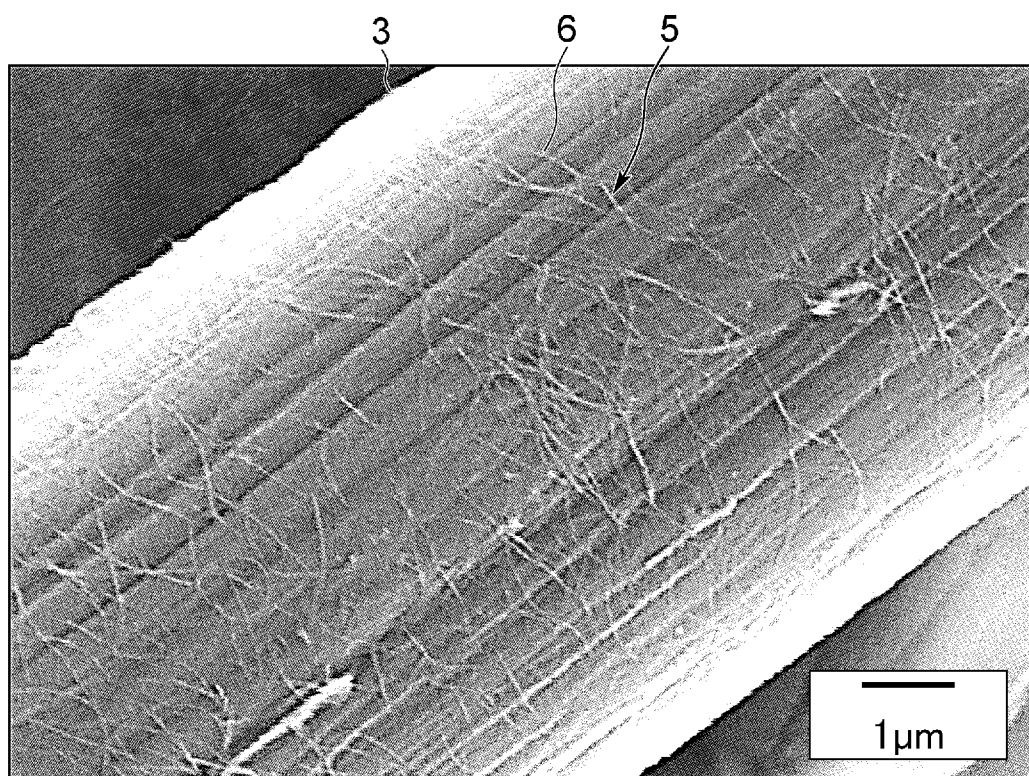


図3B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/96(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M8/16(2006.01)i, H01M4/133(2010.01)n

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)

H01M4/96, C01B31/02, H01M4/66, H01M8/16, H01M4/133

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	WO 2012/066806 A1 (Japan Science and Technology Agency), 24 May 2012 (24.05.2012), paragraphs [0030], [0033] to [0034], [0049] to [0050] & US 2013/0230744 A1 paragraphs [0028], [0031] to [0032], [0047] to [0048]	1-8
Y	JP 2013-11495 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 17 January 2013 (17.01.2013), paragraphs [0043] to [0045], [0051]; example 3 (Family: none)	1-8

☒ 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
21 June 2016 (21.06.16)

Date of mailing of the international search report
28 June 2016 (28.06.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060470

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/175319 A1 (Nitta Corp.), 30 October 2014 (30.10.2014), paragraphs [0021] to [0023], [0027], [0042] to [0044], [0046]; fig. 1 to 2 & US 2016/0083899 A1 fig. 1 to 2; paragraphs [0039] to [0041], [0045], [0063] to [0065], [0067] & EP 2990380 A1 & CN 105121339 A & KR 10-2016-0002785 A	1-8
Y	JP 2006-40886 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), claims & US 2008/0038589 A1 claims & WO 2005/124907 A1 & EP 1788651 A1 & CN 101002354 A	7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/96(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M8/16(2006.01)i,
H01M4/133(2010.01)n

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（I P C））

Int.Cl. H01M4/96, C01B31/02, H01M4/66, H01M8/16, H01M4/133

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
Y	WO 2012/066806 A1（独立行政法人科学技術振興機構）2012.05.24, 段落 0030, 0033-0034, 0049-0050 & US 2013/0230744 A1, 段落 0028, 0031-0032, 0047-0048	1-8
Y	JP 2013-11495 A（三井造船株式会社）2013.01.17, 段落 0043-0045, 0051, 実施例 3 （ファミリーなし）	1-8

☒ 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

2 1 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

藤原 敬士

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

5 0 7 9

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 請求項の番号
Y	WO 2014/175319 A1 (ニッタ株式会社) 2014. 10. 30, 段落 0021-0023, 0027, 0042-0044, 0046, 図 1-2 & US 2016/0083899 A1, 図 1-2, 段落 0039-0041, 0045, 0063-0065, 0067 & EP 2990380 A1 & CN 105121339 A & KR 10-2016-0002785 A	1-8
Y	JP 2006-40886 A (三菱レイヨン株式会社) 2006. 02. 09, 特許請求の範囲 & US 2008/0038589 A1, 特許請求の範囲 & WO 2005/124907 A1 & EP 1788651 A1 & CN 101002354 A	7