

(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
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/168558 A1

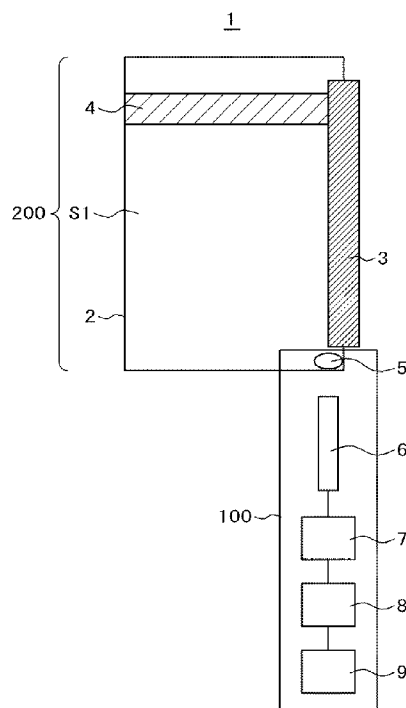
- (51) 国際特許分類:
G01N 15/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060099
- (22) 国際出願日: 2016年3月29日(29.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.)
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目
6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小林 泰子 (Yasuko KOBAYASHI); 〒
1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 山口 欣秀
(Yoshihide YAMAGUCHI); 〒1008280 東京都千代田
区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所
内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青稜特許業務法人 (SEIRYO I.P.C.); 〒
1040032 東京都中央区八丁堀二丁目24番2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, JP, 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,

[続葉有]

(54) Title: GAS PERMEABILITY MEASUREMENT METHOD AND SYSTEM THEREFOR

(54) 発明の名称: ガス透過性計測方法及びそのシステム

[図1]



(57) Abstract: In order to enable the gas permeability of a separation material, that separates a liquid phase and a gas phase, to be measured easily, quickly, and at low cost without consuming the gas component to be measured, the present invention provides a gas permeability measurement system that measures gas permeability from the atmosphere side to the liquid phase side of a separation material which is in contact at one surface with a liquid phase accommodated in a container and which is in contact at the other surface with the atmosphere outside of the container. The gas permeability measurement system comprises: a detection unit that detects information related to the concentration of a desired gas in the liquid phase accommodated in the container; a gas concentration calculation unit that calculates the gas concentration on the basis of the information related to the concentration of the desired gas in the liquid phase that was detected by the detection unit; a gas permeability determination unit that determines the gas permeability of the separation material on the basis of the information of the concentration of the desired gas in the liquid phase calculated by the gas concentration calculation unit; and an output unit that outputs information related to the gas permeability of the separation material determined by the gas permeability determination unit.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/168558 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

測定ガス成分を消費せずに、液相と気相を分離する分離材のガス透過性を簡便かつ低コスト、短時間に計測できるようにするために、一方の面を容器に收容された液相と接して他方の面が容器の外側の気相と接している分離材の気相側から液相側へのガス透過性能を計測するガス透過性計測システムを、容器に收容された前記液相中の所望のガスの濃度に関する情報を検出する検出部と、検出部で検出した液相中の所望のガスの濃度に関する情報に基づいてガス濃度を求めるガス濃度演算部と、ガス濃度演算部で求めた液相中の所望のガスの濃度に関する情報に基づいて分離材のガス透過性能を判定するガス透過性能判定部と、ガス透過性能判定部で判定した分離材のガス透過性能に関する情報を出力する出力部とを備えて構成した。

明 細 書

発明の名称： ガス透過性計測方法及びそのシステム

技術分野

[0001] 本発明は、液体と気相とを分離する材料のガス透過性計測方法及びそのシステムに関するものであり、特に、水処理等を目的とする設備の液中のガス濃度を計測することにより気液分離する材料のガス透過性を評価するシステムに関するものであり、材料の出荷検査や受入検査、および水処理の最適運転維持のためのガス透過性計測方法及びそのシステムに関するものである。

背景技術

[0002] 所望の材料のガス透過性能を調べる方法としては様々な技術がある。例えば、所望材料の酸素ガス透過性を計測する方法として、特許文献1の実施例に記載されている技術がある。

[0003] この特許文献1に記載されている測定法を使って気相と液相を分離する材料の酸素透過性を計測するには、液中のガス濃度を初期値と一定時間後の値とを比較しその差分から、その時間内に外部から透過侵入した酸素量を求め、その透過侵入値に基づいて対象とするガス透過性材料の透過性を算出する。

[0004] また、下水処理技術の一方法として、微生物を用いてエネルギー生成しながら下水を処理する微生物燃料電池（Microbial Fuel Cells：MFC）という手法がある。これは、下水処理を行いながら発電を行うもので、汚泥の発生量が少ないという特徴を有している。このMFCも用いるカソード電極には、酸素ガスの透過性と防水性という特性が求められる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第5424468号

非特許文献

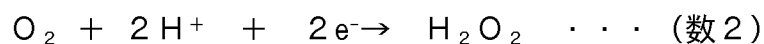
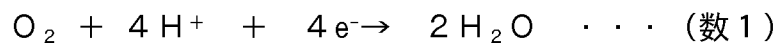
[0006] 非特許文献1: Oh, Sang Eun, Booki Min, and Bruce E. Logan. "Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells." *Environmental science & technology* 38.18 (2004): 4900-4904.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に記載されている方法では、ガス透過性能の測定に伴って、ガス成分を消費する原理に基づいた測定方法であるため、その消費分に相当する計測上の誤差が生じることは避けられない。特に、低濃度領域での計測を行う場合に、計測に伴うガス成分の消費により発生する誤差が大きくなってしまい、正確な測定を行うことができないという問題が生じる。

[0008] 一方、低濃度領域で正確にガス透過性能を測定するニーズとして例えば、嫌気条件で適正な酸素供給が必要な微生物燃料電池（MFC）がある。MFCの酸素に関わる反応は、カソードの電極反応で（数1）と（数2）の式に示される。酸素濃度は微生物燃料電池の発電性能に影響するため、カソードから適切な量の酸素が供給されることが必要である。



しかし、現状では、このMFCにおけるカソードから適切な量の酸素が供給されているかを正確に測定することが難しく、その技術開発が望まれている。

[0009] 本発明は、測定ガス成分を消費せずに、液相と気相を分離する分離材のガス透過性を簡便かつ低コスト、短時間に計測するという課題を解決するものである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記した課題を解決するために、本発明では、一方の面を容器に収容され

た液相と接して他方の面が容器の外側の大気と接している分離材の大気側から液相側へのガス透過性能を計測するガス透過性計測システムを、容器に収容された前記液相中の所望のガスの濃度に関する情報を検出する検出部と、検出部で検出した液相中の所望のガスの濃度に関する情報に基づいてガス濃度を求めるガス濃度演算部と、ガス濃度演算部で求めた液相中の所望のガスの濃度の情報に基づいて分離材のガス透過性能を判定するガス透過性能判定部と、ガス透過性能判定部で判定した分離材のガス透過性能に関する情報を出力する出力部とを備えて構成した。

[0011] また、上記した課題を解決するために、本発明では、一方の面を容器に収容された液相と接して他方の面が容器の外側の大気と接している分離材の大気側から液相側へのガス透過性能を計測するガス透過性計測方法において、検出器を用いて容器に収容された液相中の所望のガスの濃度に関する情報を検出し、検出器を用いて検出した液相中の所望のガスの濃度に関する情報に基づいて演算部でデータベースと比較してガス濃度を求め、演算部で求めた液相中の所望のガスの濃度の情報に基づいてガス透過性能判定部で予め設定したデータと比較して分離材のガス透過性能を判定し、ガス透過性能判定部で判定した分離材のガス透過性能に関する情報を出力部から出力するようにした。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、測定ガス成分を消費せずに、液相と気相を分離する分離材のガス透過性を簡便に、計測可能とする。これにより、気相と液相を分離する材料のガス透過性能を出荷検査や受け入れ検査として簡便に行うことができる。また、水処理設備での分離材の特性変化を計測可能とする。さらに、本発明の技術を応用すれば、微生物燃料電池の運転中に分離材（カソード）のガス透過特性を計測できるので、分離材の異物付着による閉塞状況や分離材の劣化状況診断、メンテナンス時期の予測をすることができる。これにより、より効率的な微生物燃料電池を利用した水処理設備の運転が可能となる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係る分離材のガス透過性計測システムの原理を説明する図で、ガス感受部にスポットセンサーを用いた場合のガス透過性計測システムのブロック図である。

[図2]本発明に係る分離材のガス透過性計測システムの原理を説明する、ガス感受部と感受部の光学式検出部が一体となった機器を用いた場合のガス透過性計測システムのブロック図である。

[図3]本発明に係る分離材のガス透過性計測システムの原理を説明する、ガス感受部が直接容器2に塗布された場合のガス透過性計測システムのブロック図である。

[図4]本発明に係るガス透過性計測システムを備えた微生物燃料電池を利用した水処理設備のブロック図である。

[図5]本発明に係るガス透過性計測システムを備えた微生物燃料電池を利用した水処理設備で、温度や気圧、水深などのモニタリング機能を備えた水処理設備のブロック図である。

[図6]本発明に係る分離材のガス透過性計測結果を示すグラフである。

[図7]本発明に係る分離材のガス透過性計測結果を示すグラフである。

[図8]本発明の実施例4に係る分離材のガス透過性計測システムで、分離材と溶液Sと栓4の配置の一例を示すガス透過性計測システムのブロック図である。

[図9]本発明の実施例5に係る分離材のガス透過性計測システムで、分離材と溶液Sと栓4の配置の別の例を示すガス透過性計測システムのブロック図である。

[図10]本発明の実施例6に係る微生物燃料電池を利用した水処理設備におけるガス透過性計測方法の処理の流れを示したフロー図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明は、気相と液相を分離する分離材を透過するガスの透過量、分離材以外から侵入するガスの量、液相内で消費されるガスの消費量などからなる

マスバランスを構成する全要素を制御することにより、液中のガス濃度計測値から気相と液相を分離する分離材のガス透過性を計測する方法及びそのシステムである。

[0015] 以下、本発明に係る分離材のガス透過性を計測するシステム及びその方法の原理について説明する。図1は本発明の原理を説明するガス透過計測システムの一例を示す模式図である。

[0016] 本発明の原理に係るガス透過計測システム1は、計測対象側200と、計測ユニット100を備えて構成されている。計測対象側200は、溶液S1を保持する容器2と、この容器2に対して、分離材3がこの溶液S1を収容した容器2の内部（液相）と容器2の外部（気相）を分離するように配置されている。さらに、栓4で溶液S1を収容した容器2の内部を密閉して溶液S1が蒸発しないようにする（液密）構造をとる。

[0017] また、計測ユニット100は、容器2内にはガス濃度を感受してガス濃度に応じて蛍光を発生する材料5、容器2外にはガスを感じ取る材料5がガス濃度に応じて発生した蛍光を検出する検出部6、検出部からの出力を受けてガス濃度を算出する演算部7、演算部7の演算結果を受けてガス透過量を判定する判定部8、判定部8の判定結果を出力する出力部9を備えている。

[0018] ここで、ガスの感受部5と検出部6は一体となっている場合、なっていない場合のどちらでもよい。ガスの感受部5と検出部6は一体となっている機器56を用いる場合は図2のような例がある。図2では、演算部7、判定部8、出力部9の図示を省略している。

[0019] 図2のようなガスの感受部と検出部を一体化した機器56を用いる場合は、容器2が大型の場合に便利である。また、図1に示したようなガスの感受部5と検出部6とを別体で用いる場合は、容器2が小型で溶液S1の量が少ない場合に便利である。

[0020] ガスを感じ取る材料5は、計測するガス成分に応じて適切に選択される。例えば、計測対象が酸素であればルテニウム錯体、ピレンなどの蛍光色素、二硫化炭素であればヒドロキシピレン3ス

ルフォン酸、硫化水素であれば2, 2'-ピリジルベンゼンイミダゾールや2, 4-ジニトロベンゼンスルフォニル基を有する蛍光物質等である。

[0021] なお、図3のように、ガス感受部材料5を容器2の下部52に直接塗布したものをを用いることにより、容器2の内部のガス濃度分布とその変動を詳しく計測できる。図3においても、演算部7、判定部8、出力部9の図示を省略している。また、容器2には、溶液S1を漏らすことなく分離材3を固定する必要がある。分離材3を容器2に固定する方法としては、Oリング、ワッシャー、ねじ類、接着剤を用いることができる。

[0022] 上記のようなガス透過計測システム1における、容器2内のガス成分総量に関するマスバランスは、下記の(数3)で表される。

[0023] ある時刻T1のときのガス濃度C1、溶液S1の液量L1、T1からある時間経過したときの時刻T2のときのガス濃度C2、溶液S1の液量L2とする。このときの溶液S1中のガス成分の総量は、
$$C1L1 + (\text{分離材を透過したガス}) + (\text{栓4と容器2などの隙間から侵入したガス}) - (\text{諸反応に伴い消費したガス}) = C2L2 \quad \dots (数3)$$
で表される。

[0024] ここで、分離材3として気体透過性を有する素材を用いた場合には、時刻T1～T2の間に分離材3を透過し溶液S1の溶剤成分（水溶液の場合は水蒸気）の蒸散が避けられず、従って $L1 \neq L2$ となる。

[0025] 一方、C1、C2はヘンリーの法則から容器2内の圧力に依存しているが、時刻T1～T2の間に液面が低下して、容器2内の圧力が変化する場合には、その圧力変化分を補正する必要がある。ここで、分離材3を透過したガス量は、

$$(\text{常圧におけるガス濃度}) \times (\text{容器2内の圧力変化により補正された酸素濃度}) \times (\text{圧力差})$$

により決まるため、圧力変動によるガス濃度誤差への影響が生じる。

[0026] この誤差は特に低濃度領域のガス濃度を測定する場合は評価値に大きな影響が生じる。しかし、液量変化と容器2内の圧力変化は、容器2の構成や構

造によっては影響を受け、一様に考えることができない。また、栓4の構造や配置によっては、栓4と容器2などの隙間から侵入するガス量が溶液S1中濃度C1やC2に影響を与えることになる。そのため、このような構成の計測システムで計測して得られたC1、C2を用いた場合、下記(数4)から求めたガス透過特性Kは真の値を示さない。

$$K = (L_2 C_2 - L_1 C_1) / (T_2 - T_1) \quad \cdots (数4)$$

これに対して本発明では、栓4自身がガス透過しない構造としたことに加えて、溶液S1の液量変動に応じて容器2との間口に隙間を作らない状態を維持するように、柔軟に変形できる材料を用いるようにした。単にガス透過しない材料を用いる場合、分離材3を透過して蒸散する分の液量変化は容器2の内部圧力変化となり、容器2の内側と外側の圧力差に変化が生じ、結果として、分離材3の見かけのガス透過特性に影響が現れる。

[0027] 本願発明では、栓4として、ガス不透過であって液量変化に応じて密閉性を保ったまま、柔軟に変形することが可能な材料を採用して、この圧力変化の影響を排除できるようにした。このような特性を有する栓4を採用することにより、本発明では、圧力変化によるガス濃度変化への影響を解決することができた。

[0028] 上記したような特性を有する栓4の材料としては、流動性のあるオイルで、例えば極性があり溶解度パラメータが10以上で水やメタノールに溶解しないシリコンオイルを用いた。具体的には、例えば、ジメチルシロキサン系の信越化学製のKF-96を用いることができる。また、このほか栓4としては、溶液S1の界面の変動に追従して上下するようにゲルやOリングを備えたガスケットなどを用いることもできる。

[0029] このような特性を有する栓4を備えたガス透過性評価計測システム1では、容器2を密閉構造とすることができるため、(数3)中の栓4と容器2などの隙間から侵入したガス濃度を0と近似することができる。更に、容器2内でガス成分を消費する反応がない場合には、諸反応で消費したガスは0なので、ガス量のマスバランスは(数5)で表される。

$$C1L1 + (\text{分離材を透過したガス濃度}) = C2L2 \quad \cdots (\text{数}5)$$

(分離材を透過したガス濃度) = $C2L2 - C1L1$ により求められ、ガス透過性 K では時間の影響を追加して、

$$\text{ガス透過性} K = (C2L2 - C1L1) / (T2 - T1)$$

の演算をすることにより求めることができる。

[0030] また、このガス透過性計測システム1を応用して、例えば、図1で説明した計測対象側200を微生物燃料電池を用いた水処理設備などに置き換えた場合、電極の諸反応に伴い酸素が消費される場合にも適用することができる。計測対象側200として微生物燃料電池250を用いた水処理システムに、本発明の計測ユニット100を応用してなるガス透過性計測応用システム300の一例を図4に示す。

[0031] ここで、微生物燃料電池250の構成について述べる。微生物燃料電池250は、カソード槽とアノード槽とに隔離されていない一槽型微生物燃料電池であって、主に、水処理槽11と、アノード12と、エアカソードであるカソード13とを備えてなる。

[0032] この微生物燃料電池250は、水処理槽11に処理液S2が保持され、アノード12とカソード13との間に外部負荷14が接続されることによって、電池回路40が構成される。そして、水処理槽11に、供給口111から微生物S21による酸化分解の基質(燃料)S22が連続的に供給されると、微生物S21が基質S22を分解して電子を生成し、この電子がアノード12で集電されることによって、供給口111からの燃料供給に応じて持続的な発電を行う燃料電池として働く。

[0033] 電流計10から電流値を測定することにより発電状況を求めることができる。なお、計測ユニット100の検出部6が電子機器で電流を消費するため検出部自体が抵抗を持つことと同じなので、外部負荷14を検出部6に置き換えることもできる。

[0034] 水処理槽11は、アノード反応の反応場となるアノード槽として機能し、処理液S2と微生物S21と微生物S21による酸化分解の基質S22とを

電池反応が行われる間保持する役割を負う。

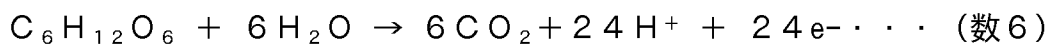
- [0035] 水処理槽 11 には、図 4 に示すように、アノード 12 が槽内部に保持される処理液 S2 に浸漬される状態で配置され、薄板状、膜状、筒状（中空糸状）等の形状を有するカソード 13 が、処理液 S2 を保持する槽体の一部分をなすように水処理槽 11 の槽体部に配置される。なお、カソード 13 が配置される槽体部は、槽体をなす壁部と底部いずれであってもよいが、カソード 13 よりも外側の槽外部は、例えば、空気等の含酸素ガス雰囲気とされる。
- [0036] 水処理槽 11 に保持される処理液 S2 は、プロトン伝導性を有し、微生物 S21 による酸化分解の基質 S22 を含有する水系の処理液からなる。実際の水処理設備に適用する場合は、処理液 S2 は実下水液などである。処理液 S2 は、電子受容体として働く酸素の溶存濃度が低い嫌気的条件とする。
- [0037] 酸化分解の基質 S22 としては、微生物が資化可能な有機物や無機物の一種以上であればよく、有機物としては、例えば、糖質、脂質、タンパク質、無機物としては、例えば、アンモニア、硫化水素等が例示される。すなわち、本実施形態に係る微生物燃料電池 250 を微生物廃水処理に適用する場合には、処理液 S2 は、生活廃水、産業廃水等の処理すべき廃水で構成すればよい。
- [0038] 水処理槽 11 は、処理液 S2 に含まれる酸化分解の基質の濃度が保持されるように、外部から処理液 S2 の供給を受ける供給口 111 と、処理液 S2 の外部への排出を行う排出口 112 とを有していてもよい。例えば、水処理槽 11 に保持する形態としては、処理液 S2 中に微生物 S21 を浮遊させる形態に限られるものではなく、水処理槽 11 の槽内部に固定化する形態や、槽内部のアノード 12 に固定化する形態としてもよい。
- [0039] 水処理槽 11 の材質は特に限定はないが、後ほど述べるが処理液 S2 中のガス濃度計測は光学式であるため、ガス感受部 5 と検出器 6 が一体型でない場合は、光透過性の容器を用いるが、少なくとも水処理槽 11 の一部に光透過部（の窓）を設けると検出部 6 を水処理槽 11 外に設置していても光学検出が容易である。

[0040] 微生物S21としては、基質S22の酸化分解により生成した電子を、アノード12へ直接的に電子伝達する微生物を含むことが望ましい。このような微生物S21としては、例えば、*Geobacter*属、*Shewanella*属に属する細菌が挙げられる。

[0041] 処理液S2には、微生物S21とアノード12との間の電子の伝達を媒介するメディエータを投入してもよい。処理液S2にメディエータを投入することにより、電極への直接的な電子伝達能を有しない微生物S21の電子伝達系とアノード12を共役することができる。

[0042] メディエータとしては、例えば、メチレンブルー、ニュートラルレッド、チオニン、フェノチアジノン、ガロシアニン、フタロシアニン、フェロセン等が挙げられるが、蛍光検出による光学式色素濃度検査の障害とならないように材料とその濃度を定める。

[0043] アノード12は、微生物S21による酸化分解で生成した電子を回収する集電体としての機能を有し、回収した電子を外部負荷14を通じてカソード13に供給する。アノードでの反応式は（数6）のように記載される。



そのため、アノード12と外部負荷14及びカソード13とは、導線41を介して電氣的に接続される。

[0044] アノード12は、電子伝導性を有し、電気化学的に安定であると共に、表面積が大きく、アノード反応の基質S22や生成物S23の拡散性に優れた材質からなることが好ましく、例えば、カーボンフェルト、カーボクロス、カーボンペーパー等の炭素繊維系材料や、白金、ステンレス等の金属材料で形成することができる。

アノード12には、基質S22を酸化分解する微生物S21やメディエータを固定化してもよい。

[0045] 本実施形態に係る微生物燃料電池用カソード13は、アノード12から外部負荷14を通じて供給される電子と、処理液S2中のプロトンと、水処理槽11の槽外部から供給される酸素とが反応するカソード反応の反応場とし

て機能する。

[0046] 本実施形態に係る微生物燃料電池用カソード１３は、ガス透過性を有するエアカソードであって、カソード基材１５と、止水層１６と、触媒層１７とを含んでなるが、触媒層１７は含まなくてもよい。

[0047] カソード１３は、薄板状、膜状、筒状（中空糸状）等の形状における一主面に形成された止水層１６が、水処理槽１１の外部の空気等と接触し、止水層１６が形成された面とは反対側の他主面に形成された触媒層１７が、水処理槽１１の内部の処理液Ｓ２と接触するように水処理槽１１の槽体部に配置される。そして、水処理槽１１の槽体部に配置されたカソード１３は、処理液Ｓ２を保持する槽体を水処理槽１１と共に構成して、槽外部から槽内部側への酸素の拡散を許容する一方で、槽内部から槽外部側への処理液Ｓ２の漏出を防止する。

[0048] カソード基材１５は、外部負荷１４と電子受容体である酸素との間の電子授受を行う電極本体である。そのため、外部負荷１４とカソード基材１５とは、導線４１を介して電氣的に接続される。

[0049] カソード基材１５は、電子伝導性を有し、電気化学的に安定であると共に、表面積が大きく、カソード反応の基質Ｓ２２や生成物Ｓ２３の拡散性に優れた材質からなることが好ましく、例えば、カーボンフェルト、カーボンクロス、カーボンペーパー、多孔質炭素等の炭素繊維系材料や、白金、ステンレス等の金属材料で形成することができる。

[0050] 止水層１６は、本実施形態に係る微生物燃料電池用カソード１３に耐水性を付与するために設けられる層であり、カソード基材１５の一主面をシリコン等の耐水性材料で被覆することによって形成される。なお、止水層１６が形成される面は、カソード基材１５の主面の片面（一面）であって、触媒層１７とは反対側の面である。

[0051] カソード１３は、止水層１６が形成された一主面が空気等と接触し、触媒層１７が形成された他主面が処理液Ｓ２と接触しているため、処理液Ｓ２の水位に応じた水圧を水処理槽１１の槽内部側から受けることになる。カソー

ド基材 15 や触媒層 17 は耐水圧を超える水圧を受けて漏出しないことが望ましい。

[0052] 微生物燃料電池 250 には、液相中のガス濃度を計測する計測ユニット 100 が取り付けられている。計測ユニット 100 は、図 1 で説明した構成と同様に、ガスを感じてガス濃度に応じて蛍光を発生する材料 5 と、ガスを感じた材料 5 から発生するガス濃度に応じた蛍光を検出する光学検出部 6 と、検出部からの出力を受けてガス濃度を算出する演算部 7、演算部 7 の演算結果を受けてガス透過量を判定する判定部 8、判定部 8 の判定結果を出力する出力部 9 とを備えている。

[0053] ガスを感じ取る材料部と光学検出部とは、図 2 で説明したように一体となっている場合と、図 1 で説明したように一体となっていない場合のどちらでもよい。また、水処理槽 11 は、処理液 S2 を漏らすことなくカソード 13 を固定する必要がある。固定方法としては Oリング、ワッシャー、ねじ類を用いたり、接着剤を用いたりすることができる。

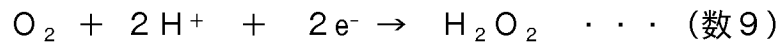
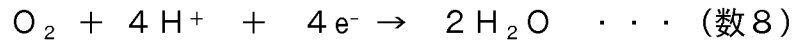
[0054] 次に、ガス透過性計測応用システム 300 の仕組みを述べる。ここでは酸素ガス量に関するマスバランスは（数 7）で表される。

$$C1L1 + (1 \text{ 日に流入した液量} \times \text{酸素濃度}) + (\text{気液界面から溶解した酸素量}) + (\text{分離材を透過した酸素量}) - (\text{反応により消費された酸素量}) - (1 \text{ 日に流出した液量} \times \text{酸素濃度}) = C2L2 \quad \dots \text{（数 7）}$$

ここで、「1 日に流入した液量 × 酸素濃度」と「1 日に流出した液量 × 酸素濃度」は、水処理設備が定常運転している間は流速一定であるため、流入量と流出量は同値と近似できる。また、「気液界面から溶解した酸素量」も、定常運転時には比較的狭い範囲の変動しかなく、しかも、水処理設備の場合は液量が数百 L 級と想定され莫大であるので、液量に対して溶解する酸素ガス量が少ないためにほぼ 0 と近似できる。従って、図 1 乃至 3 を用いて説明した液体の蒸散を防ぐための栓 4 は、ここではあってもなくてもどちらでもよく、取り扱い易さに応じて適宜設置することができる。

[0055] また、微生物燃料電池において、酸素はカソード（分離材）反応によって

消費される。カソードの反応は（数８）、（数９）により表される。



触媒層１７の反応活性によって（数８）によって消費される酸素の量と（数９）によって消費される酸素の量は決まるが、いずれの場合であっても反応によって電流が流れるために、その電流を計算・積算することによって、酸素消費量に関する情報が得られる。触媒層１７の種類とその反応活性、酸素消費量、電流値に関してあらかじめ計測してデータベース化しておく。

[0056] よって、（数７）は、以下のように変形される。

$\text{C 1 L 1} + (\text{分離材を透過した酸素量}) - (\text{電流値積算値から推算される酸素消費量})$

$= \text{C 2 L 2} \quad \dots \text{（数１０）}$

よって、分離材を透過した酸素量は、（数１１）となる。

(分離材を透過した酸素量)

$= [\text{C 2 L 2} - \text{C 1 L 1} + (\text{電流値積算値から推算される酸素消費量})] \quad \dots \text{（数１１）}$

時間の項を追加して、酸素ガス透過性Ｋは（数１２）で表される。

酸素ガス透過性Ｋ

$= [\text{C 2 L 2} - \text{C 1 L 1} + (\text{電流値積算値から推算される酸素消費量})] / (\text{T 2} - \text{T 1}) \quad \dots \text{（数１２）}$

[0057] より、正確な値を求める場合には、本発明では図５に示すように、気液界面から透過した酸素をさらに正確に見積もるための機構を備える。定常運転時にはほぼ一定であり、またその数値が小さいことが多いが、屋外に設置された比較的小規模の水処理設備の運転では天候の影響を少なからず受けるためである。

[0058] さらに、気体の液体中への溶解度はヘンリーの法則から考えれば、温度と圧力に依存（一般に溶解度は高温ほど小さく、圧力が高いほど大きい）するため、処理液Ｓ２へのガスの溶解性は、大気圧、処理液Ｓ２の温度が影響す

る。そこで、図5に示したガス透過性計測応用システム400の構成においては、計測ユニット500を、光学検出部6に加えて、気圧を計測する気圧計18、液中の温度を測定する温度計19を備えて構成した。また、大規模な水処理設備の場合は水圧もガス濃度に影響するため、水深計20を備え水圧を測定するようにした。

[0059] これらの光学検出部6で検出して演算部7で求めたガス濃度、気圧計18で計測した気圧、温度計19で計測した処理液S2の温度、水深計20で測定した水深のデータをそれぞれ一旦記録部21に記録し、この記録（記憶）したデータを用いて処理部22でカソード13のガス透過性を演算する。これにより、水処理設備におけるカソード13のガス透過性を求めることができる。処理部で処理した結果は、出力部22の表示時画面上に表示されるとともに、図示していない通信手段を介して、外部の記憶装置又は処理装置に送信される。

[0060] 以上より、ガス透過性計測応用システム400は、水処理設備などで稼働中の分離材（カソード）のガス透過性を、分離材の受入検査や出荷検査と同様の評価システムを用いて評価することが可能になる。

[0061] さらに、カソード13のガス透過性、大気圧、処理液S2の温度、水深のデータをメモリやPC等の記録部21に蓄積してデータベースを作成することによって、同一のカソード13を用いる場合には、カソード13の劣化度を見積もることができるため、カソードの交換、洗浄などメンテナンス時期の判断をすることが可能となる。また、計測する項目として、処理液S2のpHを追加してもよい。

[0062] さらに、データベースおよびデータ演算処理部22を含むガス透過性計測システム500を用いてインフラ水処理設備の監視システムを提供できる。

[0063] なお、本実施する形態では微生物燃料電池のカソードの例で記載したが、本発明のガス透過性計測システムに適用可能な気液分離材は微生物燃料電池の気液分離材には限らない。例えば、下水道管の管渠が劣化すると硫化水素、アンモニア、二酸化窒素、二酸化硫黄ガスなど人体へ有害であるガスが漏

れ出す危険性があり、それらの検出にも応用できる。

実施例 1

[0064] 実施例 1 として、分離材の受入検査または出荷検査を想定し、気相から液中へ多孔質炭素を透過した酸素ガス濃度を、スポット型の蛍光材料をシールで貼り付け、溶存酸素濃度を測定した例を示す。スポットセンサーには、例えば、BAS（株）の遮光性 O_2 スポットセンサ（商品番号 013460）を用い、検出部には Firesting 酸素モニターを用いたが、これに限らず酸素を感受する蛍光物質と検出部が一体となったものを用いることができる。

[0065] 蛍光物質と検出部が一体となった場合は、一体でない場合よりも測定したい領域を自由に選定できる。一体でない場合は光学式測定のため、正確な値を測定するためには感受部と検出部の距離に制限があるためである。検出部にはミニプローブタイプ、ニードルタイプ、スポットセンサー、フローセルタイプを用いることができる。実施例 1 ではミニプローブタイプを用いた。

[0066] 図 1 のような計測ユニット 100 を用いて、溶液 S 1 として電解質である過塩素酸リチウム溶液で容器 2 の内部を満たした。測定するカソード 3 には多孔質炭素板 A を、栓 4 にはシリコンオイルからなる液膜を用い、栓 4 から酸素が透過しないような十分な膜厚となるような液膜厚を確保した。溶液 S 1 である過塩素酸リチウム溶液を脱気して酸素ガス濃度 0.2 ppm 程度まで低下させてから脱気停止後の酸素ガス濃度の上昇を酸素ガス透過性として評価した結果を図 6 に示す。この結果から、この多孔質炭素板 A の初期特性としての酸素透過性を酸素濃度の時間変化から演算すると、約 7×10^{-3} ($mg/L/min$) と求まった。

実施例 2

[0067] 実施例 2 として、実際の水処理設備でのカソードの酸素透過性を求める例を示す。装置システム構成は図 5 に示したのものを用いた。微生物燃料電池 40 と処理水 S 3 の水温を測定する水温計 19、気圧計 18、水深計 29 を含む。水温計 19、気圧計 18、水深計 29 を備えたのは、処理水 S 3 中への

ガス溶存量が水温、気圧、水圧によって影響を受けるためである。これらの値からより正確なカソードのガス透過性を見積もることができる。

[0068] また、図5に示した計測ユニット500の記録部21にこれらの値をカソード種類毎に蓄積してデータベース化することにより、カソード13の劣化状況を予測可能となる。図5に示した計測ユニット500における計測データは、処理液S3中のガス濃度、計測時間、処理液S1の液温、外部の気圧、処理液のガス濃度測定部にかかる水圧等からなる。

実施例 3

[0069] 実施例3として、図2で説明したような、蛍光感受部と検出部が一体化した機器56として溶存酸素濃度計を用いた例を示す。例えば、東亜DKK製、型番HQ30dを用いることができるがこれに限らない。図2に示したように蛍光感受部と検出部が一体化した機器56として溶存酸素濃度計を設置して、分離材3として多孔質炭素板Bを用い、酸素透過性評価セルを組み立てた。実施例1と同様に溶液を脱気し、脱気停止後の分離材3として用いた多孔質炭素板Bの酸素ガス透過性を計測した結果を図7に示す。この結果から多孔質炭素板Bの初期特性としての酸素透過性を時間による酸素濃度から演算し、約 4×10^{-3} (mg/L/min)と求められた。

実施例 4

[0070] 実施例4として、ガス透過性を測定する装置中の、処理液S1、栓4、カソード(15~17)の配置構成としては、図1の配置に限らず、図8のように、カソード(15~17)と栓4が接することなく、処理液S1と気相が接している配置とした。

実施例 5

[0071] 実施例5として、ガス透過性を測定する装置中の、処理液S1、栓4、カソード13の配置構成としては、図1、図8の配置に限らず、図9のようにカソード13と栓4が接する構成とした。このとき、栓4が流動性を有する場合、カソードを伝って処理液S1に接するカソード13に濡れ広がらないことが必要である。

実施例 6

- [0072] 実施例 6 として、実施例 1 乃至 5 で説明した構成を用い、水処理場などで微生物燃料電池のカソードの酸素透過特性を評価して、データベースから分離材の劣化状況を診断する処理の流れを図 10 を用いて説明する。
- [0073] 本実施例では、説明を簡単にするために、図 5 で説明したガス透過性計測応用システム 400 を用いた場合の処理手順について説明する。
- [0074] 先ず、水処理層 11 に処理液 S3 を保持した状態で、光学検出部 6 で検出して演算部 7 で求めた処理液 S3 中の所望のガス成分のガス濃度、気圧計 18 で計測した気圧、温度計 19 で計測した処理液 S2 の温度、水深計 20 で測定した水深のデータを所得する (S1001)。次に、この取得してデータを記録部 21 に記録してあるデータベースを用いて分離材 13 のガス透過性を求める (S1002)。次に、この求めたガス透過性のデータを予め設定した基準値と比較して分離材 13 (カソード) のガス透過性が適正な範囲であるかを判定し、カソード劣化診断を行う (S1003)。
- [0075] カソード劣化診断の結果、ガス透過性が適正な範囲であると判定した場合には (S1003 で YES の場合)、分離材 13 (カソード) が正常であり、メンテナンスが不要であるとして (S1004)、S1001 の計測データの取得を行う。
- [0076] 一方、カソード劣化診断の結果、ガス透過性が適正な範囲外であると判定した場合には (S1003 で NO の場合)、分離材 13 (カソード) が異常であり、メンテナンスが必要であるとして出力部 23 から警告を発する (S1005)。分離材 13 (カソード) が異常となる原因としては、分離材 13 (カソード) 上にバイオフィームなどが付着して分離材 13 (カソード) が目詰まりして酸素の透過性が低下することが考えられる。
- [0077] 出力部 23 から警告が発せられた場合、分離材 13 (カソード) のバイオフィームを交換したり洗浄除去するなどのメンテナンスを行った後、再び S1001 に戻って、計測を再開する。
- [0078] このように、カソード劣化診断を行いながら微生物燃料電池を稼働させる

ことにより、分離材の異物付着による閉塞状況や分離材の劣化状況診断、メンテナンスを行う時期を適切に判断でき、微生物燃料電池の出力が大きく劣化する事象が発生する前に対策を行うことができ、より効率的な微生物燃料電池を利用した水処理設備の運転が可能となる。

符号の説明

[0079] 1・・・ガス透過計測システム 2・・・容器 3・・・分離材
4・・・栓 5・・・ガスを感じ取る材料 6・・・検出部 7・・・
・ガス濃度演算部 8・・・判定部 9・・・出力部 10・・・電流
計 11・・・水処理槽 12・・・アノード 13・・・カソード
14・・・外部負荷 15・・・カソード基材 16・・・止水層
17・・・触媒層 18・・・気圧計 19・・・温度計 20
・・・水深計 21・・・データを記憶する媒体 22・・・演算処理
機器 52・・・容器2内のガス感受材料塗布領域 56・・・ガスの
感受部と検出部が一体となっている機器 100, 500・・・計測ユニ
ット 200・・・計測対象側 250・・・微生物燃料電池 30
0、400・・・ガス透過性計測応用システム S1、S2、S3・・・
・処理液 S21・・・微生物 S22・・・基質 S23・・・生
成物

請求の範囲

- [請求項1] 一方の面を容器に収容された液相と接して他方の面が前記容器の外側の大気と接している分離材の大気側から液相側へのガス透過性能を計測するガス透過性計測システムであって、
- 前記容器に収容された前記液相中の所望のガスの濃度に関する情報を検出する検出部と、
- 前記検出部で検出した前記液相中の所望のガスの濃度に関する情報に基づいてガス濃度を求めるガス濃度演算部と、
- 前記ガス濃度演算部で求めた前記液相中の所望のガスの濃度の情報に基づいて前記分離材のガス透過性能を判定するガス透過性能判定部と、
- 前記ガス透過性能判定部で判定した前記分離材のガス透過性能に関する情報を出力する出力部と
- を備えたことを特徴とするガス透過性計測システム。
- [請求項2] 請求項1記載のガス透過性計測システムであって、前記検出部は、前記所望のガスの濃度に応じた強度の蛍光を発生するガス感受部材と、前記ガス感受部材から発生した蛍光を検出する検出器とで構成され、前記ガス感受部材は前記容器に収容された前記液相中に配置し、前記検出器は前記容器の外部で前記蛍光を検出できる位置に配置したことを特徴とするガス透過性計測システム。
- [請求項3] 請求項1記載のガス透過性計測システムであって、前記検出部は、前記所望のガスの濃度に応じた強度の蛍光を発生するガス感受部材と、前記ガス感受部材から発生した蛍光を検出する検出器とが一体に形成され、前記ガス感受部材は前記容器に収容された前記液相中に配置したことを特徴とするガス透過性計測システム。
- [請求項4] 請求項1記載のガス透過性計測システムであって、前記容器内の前記液相の表面が前記液相と溶け合わない材料の液体で覆われていることを特徴とするガス透過性計測システム。

- [請求項5] 請求項4記載のガス透過性計測システムであって、前記液相の表面を覆う前記液相と溶け合わない材料が流動性のあるオイルであることを特徴とするガス透過性計測システム。
- [請求項6] 請求項1記載のガス透過性計測システムであって、前記容器が微生物燃料電池の容器であって、前記分離材がカソード電極であることを特徴とするガス透過性計測システム。
- [請求項7] 請求項1乃至6の何れか記載のガス透過性計測システムであって、前記容器に収容された前記液相の温度を計測する温度計測部と、前記容器の周囲の気圧を計測する気圧計と、前記容器に収容された前記液相の水深を計測する水深計とを更に備え、前記ガス濃度演算部は、前記検出部で検出した前記液相中の所望のガスの濃度に関する情報に加えて、前記温度計測部で得た前記液相中の温度の情報と、前記気圧計で計測して得た前記容器周辺の気圧の情報と、前記水深計で計測して得た前記容器に収容された前記液相の水深の情報とを用いて前記容器に収容された前記液相中の所望のガスの濃度に関する情報を検出することを特徴とするガス透過性計測システム。
- [請求項8] 一方の面を容器に収容された液相と接して他方の面が前記容器の外側の大気と接している分離材の大気側から液相側へのガス透過性能を計測するガス透過性計測方法であって、
 検出器を用いて前記容器に収容された前記液相中の所望のガスの濃度に関する情報を検出し、
 前記検出器を用いて検出した前記液相中の所望のガスの濃度に関する情報に基づいて演算部でデータベースと比較してガス濃度を求め、
 前記演算部で求めた前記液相中の所望のガスの濃度の情報に基づいてガス透過性能判定部で予め設定したデータと比較して前記分離材のガス透過性能を判定し、
 前記ガス透過性能判定部で判定した前記分離材のガス透過性能に関する情報を出力部から出力する

ことを特徴とするガス透過性計測方法。

[請求項9] 請求項8記載のガス透過性計測方法であって、前記検出器を用いて前記液相中の所望のガスの濃度に関する情報を検出することを、前記所望のガスの濃度に応じた強度の蛍光を発生するガス感受部材を前記容器に収容された前記液相中に配置し、前記ガス感受部材から発生した蛍光を前記容器の外部で検出器で検出することにより行うことを特徴とするガス透過性計測方法。

[請求項10] 請求項8記載のガス透過性計測方法であって、前記所望のガスの濃度に応じた強度の蛍光を発生するガス感受部材と前記ガス感受部材から発生した蛍光を検出する検出部とが一体に形成された検出器を用いて前記液相中の所望のガスの濃度に関する情報を検出することを特徴とするガス透過性計測方法。

[請求項11] 請求項8記載のガス透過性計測方法であって、前記容器内の前記液相の表面が前記液相と溶け合わない材料の液体で覆った状態で前記検出器を用いて前記容器に収容された前記液相中の所望のガスの濃度に関する情報を検出することを特徴とするガス透過性計測方法。

[請求項12] 請求項11記載のガス透過性計測方法であって、前記液相の表面を覆う前記液相と溶け合わない材料が流動性のあるオイルであり、前記液相の表面を前記オイルで覆った状態で前記検出器を用いて前記容器に収容された前記液相中の所望のガスの濃度に関する情報を検出することを特徴とするガス透過性計測方法。

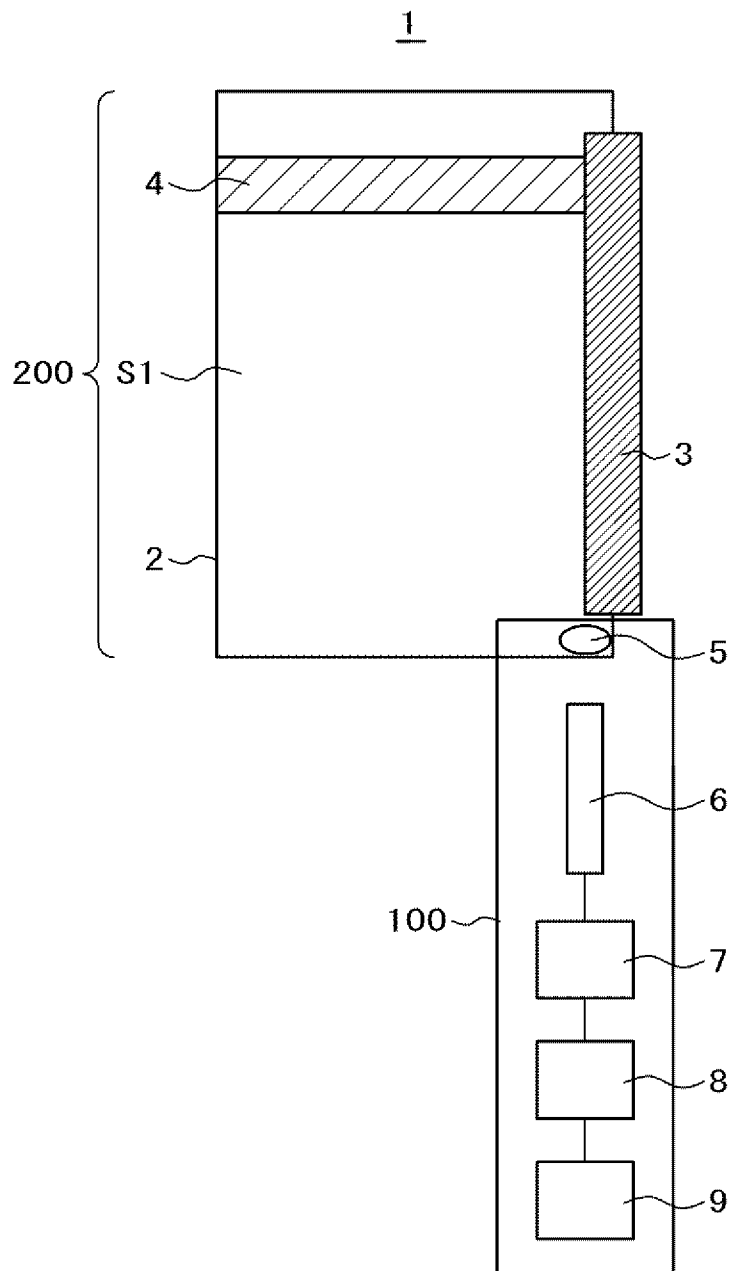
[請求項13] 請求項8記載のガス透過性計測方法であって、前記容器が微生物燃料電池の容器であって、前記分離材がカソード電極であり、前記カソード電極のガス透過性能を判定することを特徴とするガス透過性計測方法。

[請求項14] 請求項8乃至13の何れか記載のガス透過性計測方法であって、前記容器に収容された前記液相の温度を温度計で計測し、前記容器の周囲の気圧を気圧計で計測し、前記容器に収容された前記液相の水深を

水深計で計測し、前記ガス濃度を求めることを、前記検出器で検出した前記液相中の所望のガスの濃度に関する情報に加えて、前記温度計で計測して得た前記液相中の温度の情報と、前記気圧計で計測して得た前記容器周辺の気圧の情報と、前記水深計で計測して得た前記容器に収容された前記液相の水深の情報とを用いて前記容器に収容された前記液相中の所望のガスの濃度に関する情報を検出することを特徴とするガス透過性計測方法。

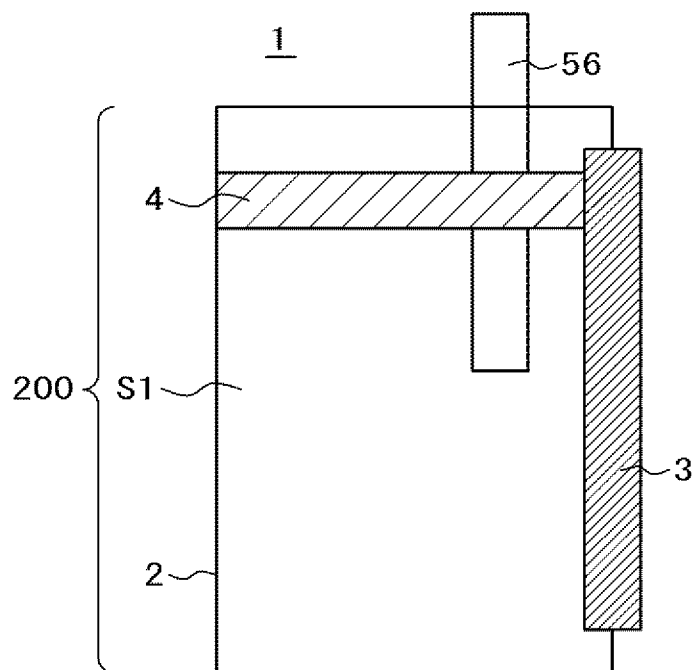
[図1]

図 1



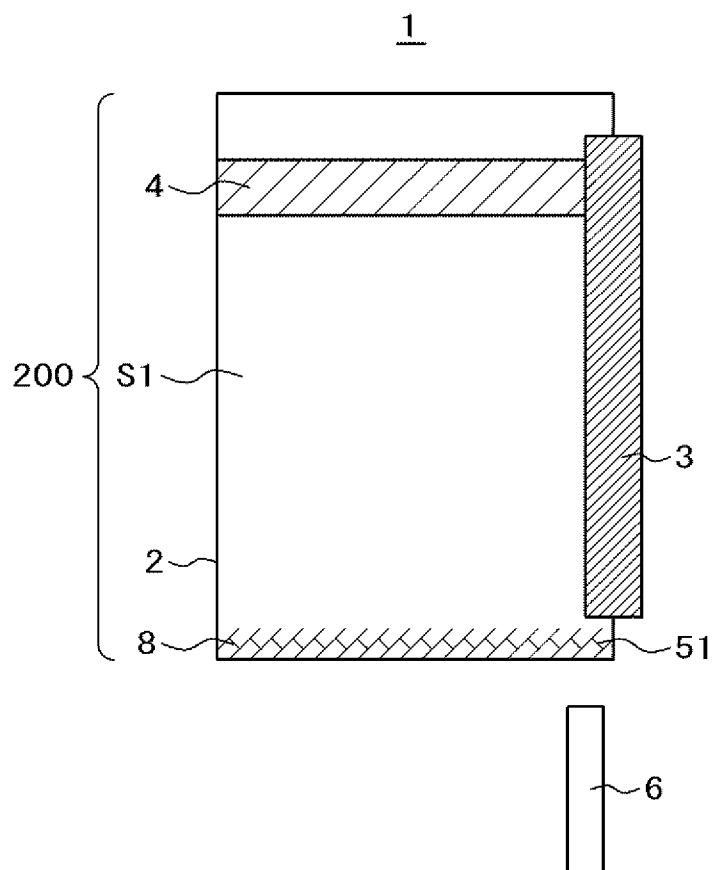
[図2]

図 2



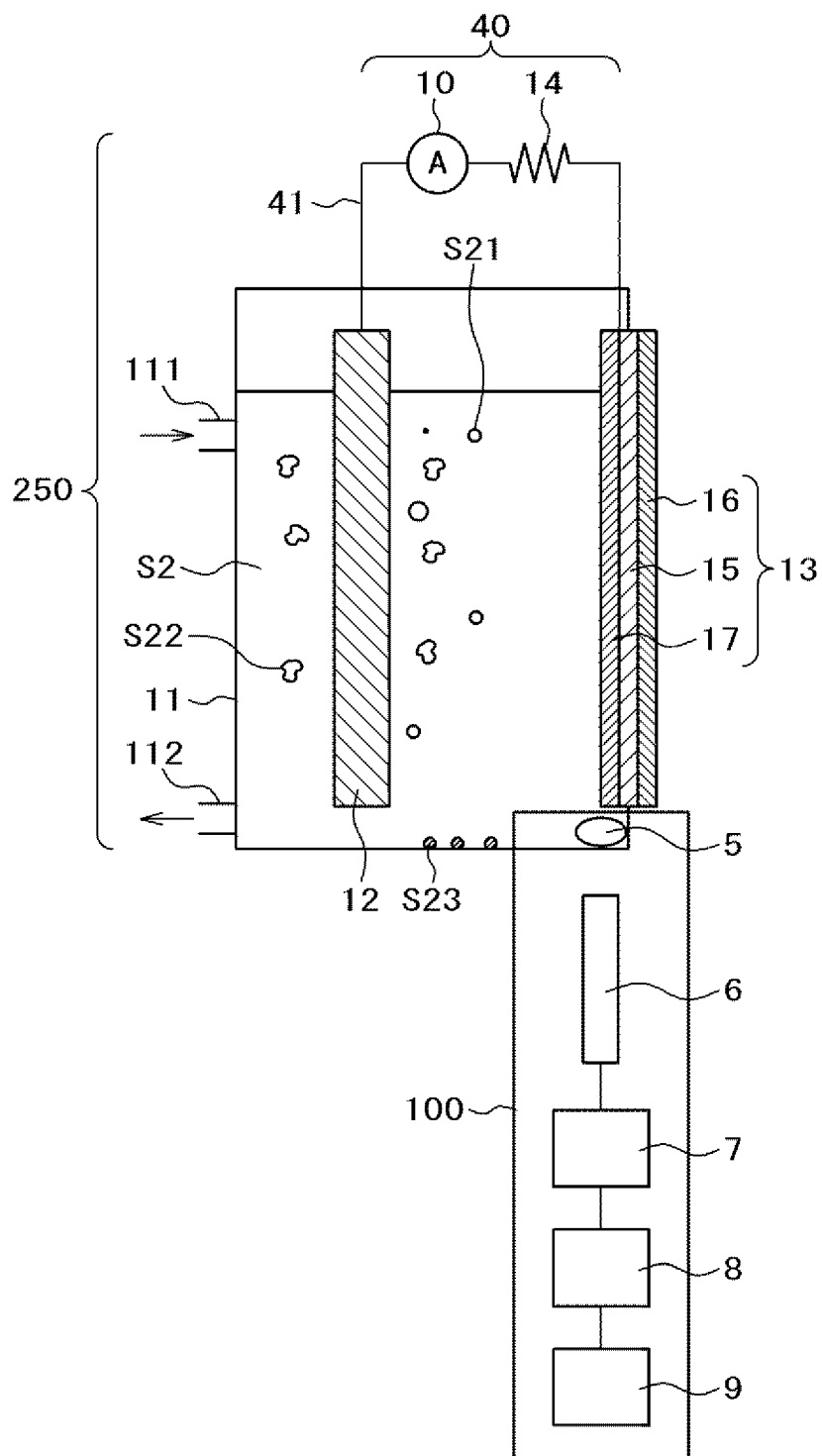
[図3]

図 3



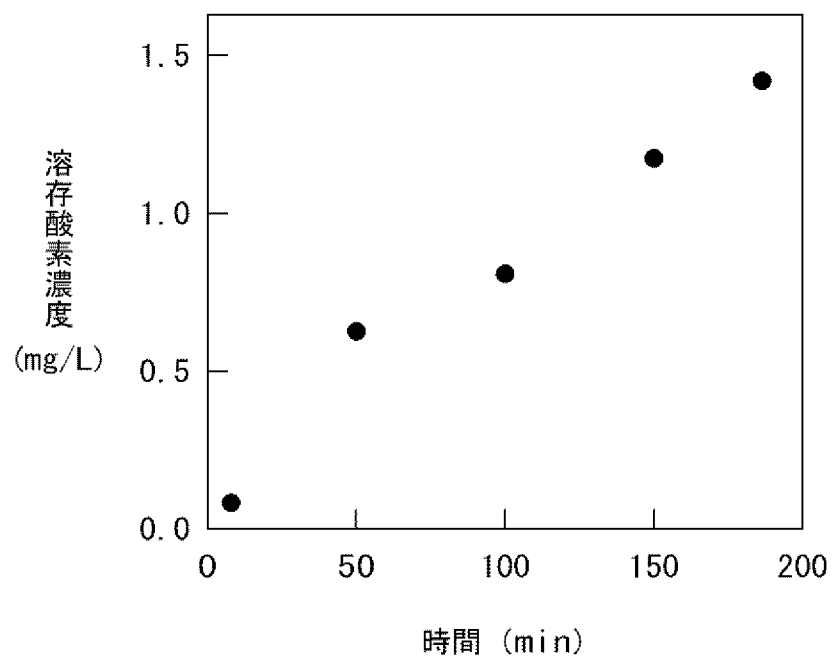
[図4]

図 4



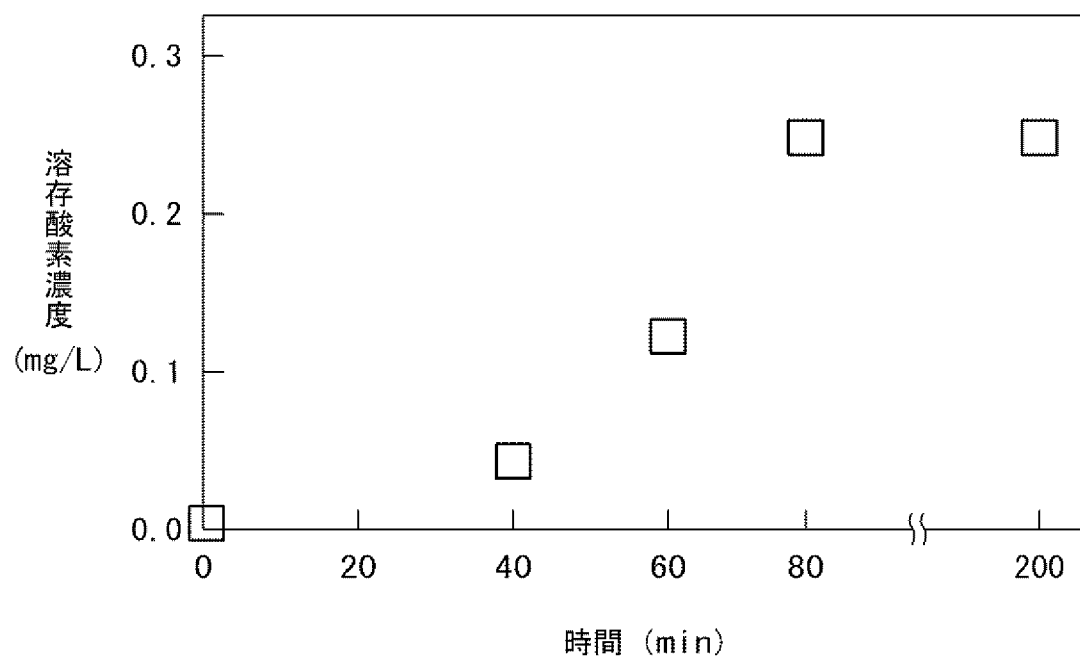
[図6]

図 6



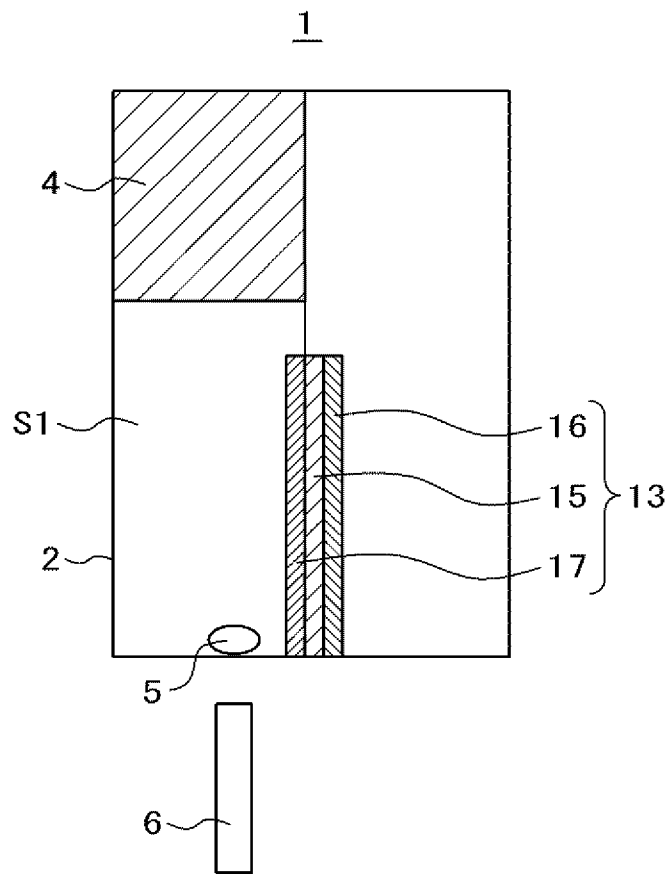
[図7]

図 7



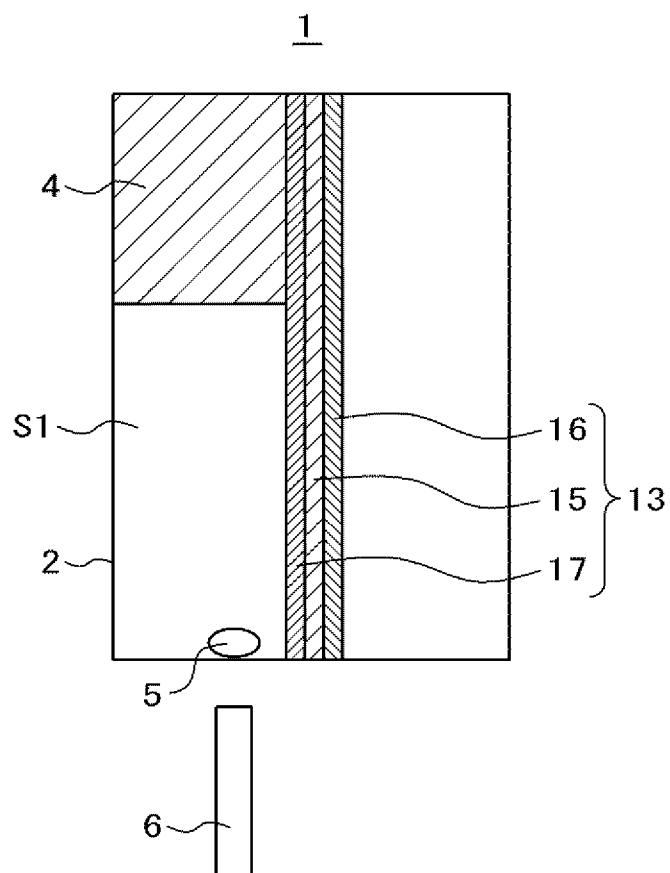
[図8]

図 8



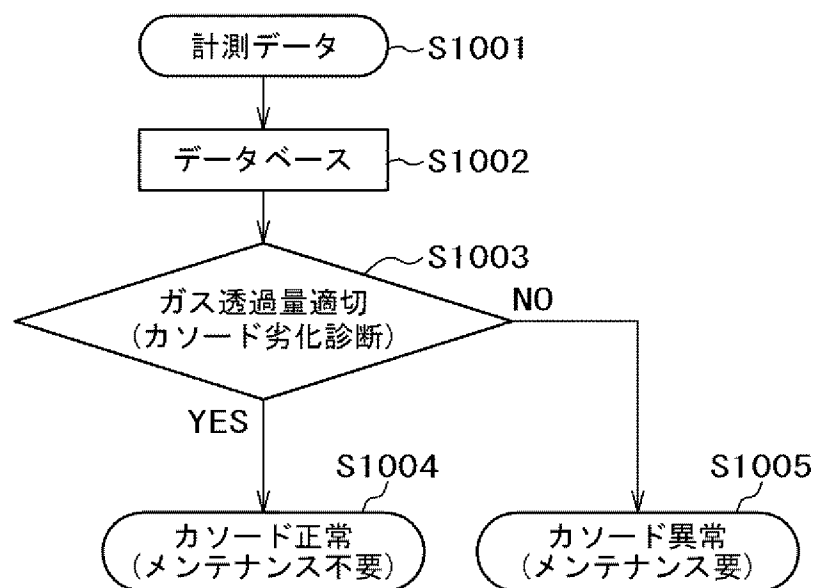
[図9]

図 9



[図10]

図 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060099

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N15/08(2006.01) 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)

G01N15/08, 33/18, 21/77

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.
X Y A Y	JP 2007-511772 A (SIG Technology Ltd.), 10 May 2007 (10.05.2007), entire text; all drawings & US 2007/0215046 A1 & WO 2005/052555 A1 & DE 10354625 A1 US 4557900 A (HEITZMANN, Harold A.), 10 December 1985 (10.12.1985), column 2, lines 11 to 16; column 3, line 58 to column 4, line 2; column 5, line 63 to column 6, line 20; fig. 4 (Family: none)	1, 8 2-3, 6, 9-10, 13 4-5, 7, 11-12, 14 2, 9

☒ 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
13 June 2016 (13.06.16)

Date of mailing of the international search report
21 June 2016 (21.06.16)

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/JP2016/060099

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 60-8748 A (AVL AG.), 17 January 1985 (17.01.1985), page 7, lower left column, lines 4 to 8; fig. 1 to 2 & US 4580059 A column 7, lines 7 to 12; fig. 1 to 2 & DE 3420947 A1	3, 10
Y	JP 2015-46361 A (Hitachi, Ltd.), 12 March 2015 (12.03.2015), paragraphs [0028] to [0030]; fig. 1 (Family: none)	6, 13
A	US 2015/0354352 A1 (HALLIBURTON ENERGY SERVICES INC.), 10 December 2015 (10.12.2015), paragraph [0049] & WO 2015/034463 A1	7, 14
A	JP 2003-166930 A (Kunitaka MIZOBE), 13 June 2003 (13.06.2003), paragraphs [0005], [0023] (Family: none)	7, 14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N15/08(2006.01)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. G01N15/08, 33/18, 21/77

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 Y A Y	JP 2007-511772 A (エスアイジー テクノロジー リミテッド) 2007.05.10, 全文、全図 & US 2007/0215046 A1 & WO 2005/052555 A1 & DE 10354625 A1 US 4557900 A (HEITZMANN, Harold A.) 1985.12.10, 第2欄第11-16行、第3欄第58行-第4欄第2行、 第5欄第63行-第6欄第20行、第4図 (ファミリーなし)	1, 8 2-3, 6, 9-10, 1 3 4-5, 7, 11-12, 14 2, 9

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

13.06.2016

国際調査報告の発送日

21.06.2016

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)

北川 創

2 J

9804

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

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	JP 60-8748 A (アー・ファウ・エル アー・ゲー) 1985.01.17, 第7頁左下欄第4-8行、第1-2図 & US 4580059 A 第7欄第7-12行、第1-2図 & DE 3420947 A1	3, 10
Y	JP 2015-46361 A (株式会社日立製作所) 2015.03.12, 段落[0028]-[0030]、第1図 (ファミリーなし)	6, 13
A	US 2015/0354352 A1 (HALLIBURTON ENERGY SERVICES INC.) 2015.12.10, 段落[0049] & WO 2015/034463 A1	7, 14
A	JP 2003-166930 A (溝部 都孝) 2003.06.13, 段落[0005], [0023] (ファミリーなし)	7, 14