

19



Octrooi Centrum
Nederland

11 1031147

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1031147

51 Int.Cl.:
H01M8/16 (2006.01)

22 Ingediend: 14.02.2006

41 Ingeschreven:
16.08.2007 I.E. 2007/10

47 Dagtekening:
16.08.2007

45 Uitgegeven:
01.10.2007 I.E. 2007/10

73 Octrooihouder(s):
Magneto special anodes B.V. te Schiedam.

72 Uitvinder(s):
Annemiek ter Heijne te Heelsum.
Hubertus Victor Marie Hamelers te Heelsum.
Cees Jan Nico Buisman te Harich.

74 Gemachtigde:
Dr.Ir. H.W. Prins c.s. te 2502 EN Den Haag.

54 Inrichting omvattende een nieuw kathodesysteem en werkwijze voor het genereren van elektrische energie met behulp hiervan.

57 De uitvinding heeft volgens een eerste aspect betrekking op een inrichting omvattende een anode en een kathode. De anode en kathode zijn geplaatst in separate anode- en kathodecompartimenten. In de inrichting vindt elektronen overdracht van de kathode naar een terminale elektronenacceptor, plaats via een redoxmediator. De uitvinding wordt gekenmerkt, doordat de redoxmediator het Fe(II) / Fe(III) redoxkoppel omvat. Volgens een verder aspect heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het opwekken van elektrische energie met behulp van de inrichting volgens de uitvinding.

NL C 1031147

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).
Octrooi Centrum Nederland is het Bureau voor de Industriële Eigendom, een agentschap van het ministerie van Economische Zaken

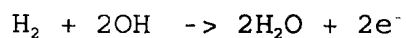
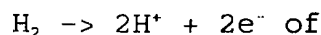
Inrichting omvattende een nieuw kathodesysteem en werkwijze voor het genereren van elektrische energie met behulp hiervan

De onderhavige uitvinding heeft volgens een eerste
 5 aspect betrekking op een inrichting, die voorzien is van een anode waaraan een oxidatiereactie kan worden uitgevoerd en een kathode waaraan een reductiereactie kan worden uitgevoerd. Een dergelijk inrichting kan bijvoorbeeld een brandstofcel zijn, waarmee elektrische energie kan worden
 10 opgewekt.

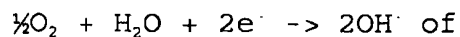
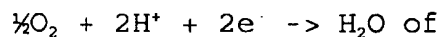
Volgens een verder aspect heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het genereren van elektrische energie, waarbij gebruik wordt gemaakt van de inrichting volgens de uitvinding.

15 Brandstofcellen, waarmee elektrische energie kan worden opgewekt, zijn bekend in het vakgebied. In een dergelijke brandstofcel wordt bijvoorbeeld door middel van de elektrochemische verbranding van waterstof (H_2) en zuurstof (O_2) elektrische energie opgewekt. De reacties, die hierbij
 20 kunnen plaatsvinden, zijn de navolgende:

(1) oxidatie aan de anode:



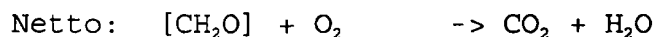
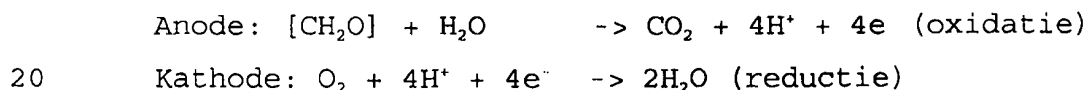
25 (2) reductie aan de kathode:



De reductie- en oxidatiereactie vinden plaats in twee
 30 gescheiden compartimenten. Doordat de anode en kathode elektrisch verbonden zijn vindt door deze reacties elektronentransport plaats tussen de anode en kathode, wat aldus een elektrische stroom opwekt. De ladingsbalans wordt

in stand gehouden doordat transport van kationen mogelijk is via een kation-geleidend materiaal, waarmee het anodecompartiment van het kathodecompartiment wordt gescheiden.

- 5 In een brandstofcel kan aan de anode tevens een anaërobe biologische oxidatiereactie plaatsvinden. Een dergelijke reactie wordt gekatalyseerd door een biokatalysator, die de anode ofwel direct, ofwel via een redoxmediator kan gebruiken als terminale elektronenacceptor.
- 10 Voorbeelden van een dergelijke biokatalysator zijn anodofiele micro-organismen en redoxenzymen. Indien de anaërobe oxidatiereactie aan de anode wordt uitgevoerd door een micro-organisme, wordt ook wel verwezen naar een microbiële brandstofcel.
- 15 Indien O_2 wordt toegepast als terminale elektronenacceptor, kunnen de reacties, die plaatsvinden in een microbiële brandstofcel, als volgt worden weergegeven:



- 25 Een microbiële brandstofcel staat het toe om waterzuivering te combineren met elektriciteitsopwekking, aangezien de micro-organismen veel verschillende substraten kunnen omzetten, die voorkomen in afvalwater.

- 30 Bij het opwekken van elektrische energie met behulp van een brandstofcel, inclusief een microbiële brandstofcel, is de waarde van het elektrisch vermogen van belang. Het elektrisch vermogen van een microbiële brandstofcel is in feite gelijk aan de energie, die wordt vrijgegeven door de

chemische energie minus het inwendig energieverlies in de brandstofcel. Het belangrijkste verlies in een goed ontworpen brandstofcel is de energie, die vereist is om de reactie voort te drijven met een bepaalde snelheid. Dit energie
 5 verlies wordt de overpotentialaal genoemd. Bij een toenemende snelheid en een toenemend energieverlies wordt aldus een verlaging van de elektrische potentiaal van de brandstofcel waargenomen. Deze relatie wordt weergegeven door de zogenoemde V-I curve, die de celpotentiaal (V_{cel}) weergeeft
 10 als functie van de stroom (I). Gewoonlijk wordt deze stroom uitgedrukt per m^2 geometrisch elektrode oppervlak. Aangezien de vermogensdichtheid van de cel (P_{cel}) gelijk is aan $V_{cel} \cdot I$ en aangezien V_{cel} een sterke correlatie heeft met de stroomdichtheid (I), is het vermogen van de cel tevens een
 15 functie van I .

Een kathode is over het algemeen samengesteld uit twee elementen, te weten een ladingsverdeler en een katalysator, die de kathodereactie versnelt. Koolstof is een veel gebruikte ladingsverdeler, aangezien het een lage
 20 kostprijs, een hoge elektrische geleiding en een hoge chemische resistentie combineert.

Het vermogen van een microbiële brandstofcel met een koolstofkathode, zonder katalysator, ligt over het algemeen tussen 1-20 mW/m^2 . Dit is te laag voor een economische
 25 toepassing van een microbiële brandstofcel.

Algemeen wordt geaccepteerd, dat het voornaamste energieverlies van een microbiële brandstofcel het gevolg is van de kathode overpotentialaal. Een eerste aandachtspunt bij het ontwerpen van een kathode is aldus een lage
 30 overpotentialaal.

Een mogelijke oplossing voor dit probleem is het gebruik van platina als katalysator. Voor een microbiële brandstofcel, die gebruik maakt van afvalwater, is het

elektrisch vermogen van een cel met een Pt-kathode ongeveer 300 mW/m². Platina katalyseert de reductie van zuurstof tot water. Echter, platina is een kostbaar materiaal en de producties van platina kan erg vervuilend zijn. Dit levert
5 problemen op voor de economische toepassing van een microbiële brandstofcel, die platina toepast. Een tweede aandachtspunt bij het ontwerpen van een kathode is aldus, dat de kathode vervaardigd moet zijn van een betaalbaar materiaal.

10 De V-I curve beschrijft enkel het verlies veroorzaakt door de weerstand ten gevolge van de stroom van elektronen en ionen in het systeem. Een tweede verlies vindt plaats ten gevolge van het feit, dat zuurstof penetreert door het protonen-geleidend materiaal, dat de scheiding vormt tussen
15 het anode- en kathodecompartiment. Algemeen wordt geaccepteerd, dat dit zuurstof in het anodecompartiment wordt gebruikt voor de oxidatie van het substraat. Dit substraat is aldus niet langer beschikbaar voor de productie van elektrische energie. De efficiëntie van een microbiële
20 brandstofcel wordt met betrekking tot dit aspect uitgedrukt in de coulomb efficiëntie. De coulomb efficiëntie is de fractie van de elektronen die beschikbaar zijn in het substraat, welke uiteindelijk belanden in de opgewekte elektrische stroom. Een derde aandachtspunt bij het ontwerpen van een
25 kathode is aldus het verkrijgen van een hoge coulomb efficiëntie.

Een vierde aandachtspunt bij het ontwerpen van een kathode is, dat de kathode geen vervuilende materialen dient te lekken. Materialen, die aanwezig zijn in de kathode,
30 kunnen in een microbiële brandstofcel langzaam lekken naar het anodecompartiment via het kation-geleidende materiaal, waarmee de anode- en kathodecompartimenten worden gescheiden. Aangezien de anode in een microbiële brandstofcel wordt

doorstroomd met afvalwater, zal elk materiaal, dat lekt vanuit het kathodecompartiment, worden verspreid in het milieu, tenzij hiertegen bijzondere maatregelen worden getroffen. Aangezien een voordeel van een microbiële brandstofcel is, dat deze kan worden toegepast voor de productie van schone energie, dient verspreiding van vervuilingen te worden voorkomen.

De onderhavige uitvinding beoogt een kathodesysteem te verschaffen, dat een verbetering biedt ten opzichte van platinakathodes met betrekking tot één of meer van de bovenstaande aandachtspunten.

In de stand der techniek hebben een aantal van de problemen, die gepaard gaan met het gebruik van een platina kathode aandacht gekregen in de internationale octrooiaanvraag WO 2004/015806. Hierin wordt een roestvrijstalen kathode beschreven, waarvan het oppervlak is gecoat met een biofilm, die bedoeld is om de reactie aan de kathode te katalyseren. De biofilm wordt gevormd door het kathodemateriaal onder te dompelen in een medium, dat in staat is om de groei van een biofilm te veroorzaken, en gelijktijdig een polarisatiepotentiaal aan te brengen op de kathode. Deze kathode wordt tevens beschreven in de publicatie "catalyses of oxygen reduction in PEM fuel cell by seawater biofilm" (Electro chemistry communications 7 (2005) 900-904) op naam van Bergel, A. et al..

Rhoads, A. et al. (Environmental Science & Technology, vol. 39, no. 12, 2005) beschrijven een microbiële brandstofcel, waarin gebruik wordt gemaakt van een koolstofkathode, die gekoloniseerd is met de mangaan-oxiderende bacterie *Leptotrix discophora*. Deze mangaan-oxiderende bacterie katalyseert de biologische oxidatie van mangaan tot onoplosbare mangaanoxides. Deze mangaanoxides slaan neer op de kathode, waar zij worden gereduceerd tot

Mn^{2+} . Het Mn^{2+} wordt vervolgens weer door *Leptotrix discophora* met behulp van zuurstof geoxideerd tot de onoplosbare mangaanoxides.

De onderhavige uitvinding beoogt een alternatief te
 5 bieden voor de kathodesystemen, die beschreven zijn in de stand der techniek, en doet dit met behulp van de inrichting volgens conclusie 1.

In de inrichting volgens de uitvinding wordt gebruik gemaakt van het $Fe(II)/Fe(III)$ redoxkoppel om elektronen over
 10 te dragen van de kathode naar de terminale elektronenacceptor. Hierbij wordt $Fe(III)$ aan de kathode, gereduceerd tot $Fe(II)$. De elektronen, die hiervoor benodigd zijn, kunnen vanuit een elektrisch systeem naar de kathode toe getransporteerd worden. Dit kan bijvoorbeeld door de
 15 kathode elektrisch te koppelen aan een anode, waar een oxidatiereactie plaatsvindt. De elektronenoverdracht van $Fe(II)$ naar de terminale elektronenacceptor wordt gekatalyseerd door een $Fe(II)$ oxiderende katalysator. Door $Fe(III)$ aan de kathode te reduceren tot $Fe(II)$ en vervolgens
 20 $Fe(II)$ te oxideren tot $Fe(III)$ wordt een kathodesysteem verkregen, dat zich onderscheidt van de systemen, die worden beschreven in de stand der techniek, en dat één of meer van de nadelen, die gepaard gaan met platinakathodes, overwint.

De inrichting volgens de uitvinding omvat een aantal
 25 anodecompartiment voorzien van een anode, die geplaatst is in een anodefluidum en een aantal van de anodecompartimenten gescheiden kathodecompartimenten voorzien van een kathode, die geplaatst is in een kathodefluidum. Aldus zijn de anode- en kathodecompartiment geschikt om het anode- en
 30 kathodefluidum te houden. De term fluïdum omvat in het kader van de huidige uitvinding een medium, waarin moleculen met een laag moleculair gewicht ($MW < 300$) vrije diffusie beweging kunnen ondergaan, inclusief een gel. Het fluïdum omvat bij

voorkeur een waterig medium, inclusief een gel op water basis.

De onderdelen van de anode en kathode zijn vervaardigd van geschikte materialen. De keuze van geschikte materialen voor de onderdelen, zoals ladingsverdelers, voor de anode en kathode ligt binnen het bereik van de kennis van de deskundige. De ladingsverdeler kan bijvoorbeeld worden gekozen uit koolstof of een ander geleidend materiaal. Het gebruik van koolstof heeft bijzondere voorkeur vanwege de goede elektrische geleiding, de kostprijs en chemische inertie van dit materiaal.

Het anodefluidum omvat reagentia voor een oxidatie reactie, bij voorkeur een anaërobe oxidatiereactie, met meer voorkeur een anaërobe biologische oxidatiereactie. In algemene zin omvatten deze reagentia een oxideerbare verbinding, zoals een organische oxideerbare verbinding.

Het heeft verder de voorkeur indien in het anodecompartiment verder een katalysator aanwezig is, die de oxidatie van de oxideerbare verbinding en/of de overdracht van de bij de oxidatie reactie vrijgekomen elektronen naar de anode katalyseert. Een dergelijke katalysator kan platina omvatten. Echter, het gebruik van platina heeft niet de voorkeur vanwege de bovenbeschreven problemen, die betrokken zijn bij de toepassing van deze katalysator. Meer voorkeur heeft het om een biologische katalysator toe te passen. Geschikte biokatalysatoren omvatten bijvoorbeeld micro-organismen, die de anode hetzij direct hetzij via een redoxmediator kunnen gebruiken als terminale elektronen acceptor. Voorbeelden van micro-organismen, die de anode direct kunnen gebruiken als terminale elektronen acceptor zijn anodofiele microorganismen, zoals één of meer organismen, gekozen uit de groep van *Geobacter*

sulferreducens, *Geobacter metallireducens*, *Shewanella putretiaciens*, *Rhodospirillum rubrum*.

Om een hoge coulomb-efficiëntie te verkrijgen heeft het verder de voorkeur om de concentratie van de terminale elektronenacceptor, bijvoorbeeld zuurstof, in het anodecompartiment zo laag mogelijk te houden.

Om de reductie Fe(III) naar Fe(II) aan de kathode goed te laten verlopen dient de kathodepotentiaal een geschikte waarde te hebben. Deze kan op geschikte wijze liggen tussen 500-800mV (relatief ten opzichte van de standaard waterstofelektrode)

Afhankelijk van de pH vormen Fe(II) en Fe(III) slecht oplosbare oxides/hydroxides. Vergelijkbaar aan het systeem, dat wordt beschreven in de bovengenoemde publicatie van Rhoads, A. et al., kunnen derhalve Fe(II) oxides/hydroxides en/of Fe(III) oxides/hydroxides neerslaan op de kathode. De Fe(III)oxides/hydroxides kunnen aan de kathode worden gereduceerd tot vormen van ijzer, die geoxideerd kunnen worden door de Fe(II)-oxiderende katalysator.

Indien Fe(II) en/of Fe(III) in substantiële mate aanwezig zijn als Fe(II) oxides/hydroxides en/of Fe(III) oxides/hydroxides heeft het de voorkeur, dat de Fe(II)-oxiderende biokatalysator aanwezig is in de nabijheid van het kathodeoppervlak en met meer voorkeur aanwezig is op het oppervlak van de kathode.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding heeft het echter bijzondere voorkeur, indien Fe(II) en Fe(III) in hoofdzaak in opgeloste vorm aanwezig zijn in het kathodefluidum, dat wil zeggen in de vorm van al dan niet gecomplexeerde ionen. Dit is bijvoorbeeld mogelijk door de pH van het kathodefluidum dusdanig te selecteren, dat de vorming van Fe(II) en Fe(III) oxides/hydroxides wordt tegengegaan. Over het algemeen zijn lage pH waarden hiervoor

geschikt. Derhalve voorziet de uitvinding volgens een voorkeursuitvoeringsvorm in een inrichting waarbij het kathodefluidum een pH waarde heeft van 0-5, bij voorkeur van 0-3, met meer voorkeur van 2-3.

5 De totale concentratie opgeloste ijzerspecies (Fe(III) ionen en Fe(II) ionen) ligt in een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding binnen de spreiding van 0,05-0,2 M met meer voorkeur 0,01-0,1 M, zoals 0,05-0,1 M. Fe(II) en Fe(III) kunnen in het systeem worden
10 geïntroduceerd in de vorm van oplosbare zouten, zoals FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$, $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$, of combinaties hiervan.

In de inrichting volgens de uitvinding kan gebruik worden gemaakt van elke geschikte terminale elektronenacceptor. Vanwege de goede beschikbaarheid hiervan
15 en de grote mate van compatibiliteit met biologische redox-katalysatoren heeft het echter bijzondere voorkeur, indien de terminale elektronenacceptor zuurstof is.

De Fe(II) oxiderende katalysator kan elke willekeurige katalysator zijn, die op efficiënte wijze in
20 staat is om Fe(II) om te zetten in Fe(III), waarbij de vrijkomende elektronen worden doorgegeven aan de terminale elektronenacceptor. Hieronder vallen tevens biokatalysatoren die Fe(II) naar Fe(III) oxideren. Binnen de term biokatalysator vallen zowel delen van organismen, zoals
25 enzymen, als gehele organismen. Een Fe(II)-oxiderend organisme kan geselecteerd worden uit Fe(II)-oxiderende micro-organismen, zoals *Acidithiobacillus ferrooxidans* of *Leptospirillum ferrooxidans* of *Gallionella ferruginea*, of organismen uit het genus *sulfolobus*. Het is echter mogelijk
30 om andere Fe(II)-oxiderende micro-organismen te selecteren, zoals uit het genus *chlorobium*.

De Fe(II)-oxiderende katalysator kan vrij in oplossing aanwezig zijn, of kan op alternatieve wijze

geïmmobiliseerd zijn in een geschikte drager. Indien de Fe(II)-oxiderende katalysator aanwezig is in een geïmmobiliseerde drager heeft het de voorkeur, dat Fe(III) en Fe(II) in opgeloste vorm aanwezig zijn in het kathodefluidum.

5 De immobilisatiedrager voor de Fe(II)-oxiderende katalysator staat penetratie van Fe(III) en Fe(II) in voldoende mate toe.

Volgens een verdere voorkeursuitvoeringsvorm van de inrichting volgens de uitvinding omvat het kathodefluidum voor de katalyse van de Fe(II) oxiderende katalysator

10 benodigde reagentia, zoals nutriënten voor een Fe(II) oxiderend organisme. Hierdoor wordt de activiteit van Fe(II)-oxiderende katalysator verzekerd. De selectie van geschikte reagentia zal afhangen van de geselecteerde katalysator en een keuze voor deze reagentia, zoals voor een Fe(II)

15 oxiderend organisme geschikte nutriënten, kan door de deskundige gemaakt worden op basis van zijn kennis van de katalysator.

Van Fe(II) oxiderende micro-organismen is bijvoorbeeld bekend dat deze chemolitho-autotroof of

20 fototroof kunnen zijn. Chemolitho-autotrofe Fe(II) oxiderende microorganismen verkrijgen hun energie uit de oxidatie van Fe(II). Om te voorzien in hun volledige nutriëntenbehoefte hebben zij naast Fe(II), zuurstof nodig als terminale elektronenacceptor, CO₂ nodig als koolstofbron, en daarnaast

25 water en essentiële mineralen om te kunnen voorzien in hun verdere elementenbehoefte. Fototrofe-organismen hebben daarnaast ook licht van een geschikte golflengte nodig.

In de inrichting volgens de uitvinding zijn de anode- en kathodecompartimenten gescheiden van elkaar. Deze

30 scheiding is aanwezig om uitwisseling van de reagentia in de anode- en kathode compartimenten te voorkomen, daar waar dit niet gewenst is. Over het algemeen verstoren de reagentia van de oxidatiereactie in het anodecompartiment de reductie

reactie in het kathode compartiment en visa versa. Het is bijvoorbeeld ongewenst, dat zuurstof (of een andere terminale elektronenacceptor) in het anodecompartiment beland. Dit heeft nadelige effecten op de coulombefficientie. Voor een
5 goede werking van een brandstof cel is het echter wel noodzakelijk dat er een netto transport is van elektronen en protonen van het anodecompartiment naar het kathodecompartiment.

Het elektronen transport vindt plaats door de anode
10 en kathode elektrisch te verbinden. Om het transport van protonen mogelijk te maken en de verdere uitwisseling van reagentia te minimaliseren dienen echter bijzondere maatregelen genomen te worden voor een efficiënte werking van een brandstofcel. Dergelijke maatregelen kunnen genomen
15 worden door de anode en kathodecompartimenten te scheiden door middel van een protonen geleidend materiaal, zoals bekend is voor de vakman. Voorbeelden van protonen geleidende materialen zijn bijvoorbeeld kationselectieve membranen, zoals Nafion®.

20 Het is echter ook mogelijk dat protonen door een kationselectief membraan terug stromen van het kathodecompartiment naar het anodecompartiment. Dit is met name het geval indien een lage pH in stand wordt gehouden in het kathodecompartiment, bijvoorbeeld om de kans op vorming
25 van Fe(II) en/of Fe(III) oxides/hydroxides te verkleinen. Dit kan nadelige gevolgen hebben voor de anode reactie, met name in een microbiële brandstofcel vanwege de pH daling in het anode compartiment.

Om een protonenstroom van de kathode naar de anode te
30 voorkomen hebben de uitvinders van de huidige uitvinding gevonden, dat een anionuitwisselingsmembraan tevens geschikt is om te worden toegepast als scheiding tussen het anode- en kathodecompartimen. Hoewel het op het eerste gezicht niet

logisch lijkt om een anionuitwisselingsmembraan toe te passen om protonen (kationen) door te laten, is gebleken, dat een dergelijke membraan onder bepaalde omstandigheden netto transport van protonen mogelijk maakt.

5 Gebleken is namelijk dat onder invloed van de membraanpotentialiaal in een anionuitwisselingsmembraan water spitsing kan optreden, waarbij water moleculen worden gesplitst in hydroxide anionen en protonen. Onder invloed van deze membraanpotentialiaal zullen namelijk negatief geladen
10 groepen richting de anode en positieve groepen richting de kathode worden getrokken. Deze membraanpotentialiaal is het gevolg van de verplaatsing van elektronen van de anode naar de kathode, waardoor de anode een positieve en de kathode een negatieve potentialiaal krijgt. De water splitsing kan een netto
15 protonen transport naar het kathodecompartiment toe opleveren, doordat tengevolge van de membraanpotentialiaal hydroxide anionen richting het anode compartiment bewegen en protonen richting het kathodecompartiment.

Opgemerkt dient te worden dat een
20 anionuitwisselingsmembraan het toestaat dat andere negatieve ionen vanuit het kathodecompartiment naar het anodecompartiment bewegen. Om dit te voorkomen verdient het de voorkeur om, indien een anionuitwisselingsmembraan wordt toegepast, dat de negatieve ionen in het kathodecompartiment
25 een dusdanige eigenschappen hebben, dat zij moeilijk worden doorgelaten door het anionuitwisselingsmembraan. Dit kan bijvoorbeeld door gebruik te maken van anionen met een dusdanige dimensie, dat zij moeilijk worden doorgelaten door het anionuitwisselingsmembraan. Voorbeelden van dergelijke
30 anionen omvatten citroenzuur en gesulfoneerde PEEK (polyetheretherketon) monomeren. Verder kan gebruik gemaakt worden van moleculen, die naast anionogene functionaliteiten

tevens kationogene functionaliteiten bevatten,
(zwitterionen).

Op alternatieve wijze kan de scheiding tussen het
anode- en kathodecompartiment gevormd worden door een
5 bipolaire membraan. Een bipolaire membraan is een membraan
met zowel een anion-uitwisselend gedeelte, als een kation-
uitwisselend deel, aldus omvat een bipolair membraan een
anionuitwisselingsmembraan en een
kationuitwisselingsmembraan. Door een dergelijke bipolaire
10 membraan dusdanig te plaatsen dat het
anionuitwisselingsmembraan grenst aan het anodecompartiment
en het kationuitwisselingsmembraan grenst aan het
kathodecompartiment wordt tevens voorkomen dat kationen van
het anodecompartiment naar het kathodecompartiment kunnen
15 bewegen en anionen van kathodecompartiment naar
anodecompartiment kunnen bewegen. Uitzondering hierop vormen
protonen. Tengevolge van water splitsing in het bipolaire
membraan vindt nog steeds netto transport van protonen van
het anodecompartiment naar het kathodecompartiment plaats.
20 Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de
inrichting volgens de uitvinding worden de kathode- en
anodecompartimenten derhalve gescheiden door een aantal
ionselectieve membranen. Deze ionselectieve membranen kunnen
anionuitwisselingsmembranen, kationuitwisselingsmembranen of
25 bipolaire membranen omvatten. Het heeft verder voorkeur
indien het aantal ionselectieve membranen een aantal
anionuitwisselingsmembranen omvat. Voorbeelden van
anionuitwisselingsmembranen zijn Aciplex A201 (Asahi Chemical
industry Co., Japan), Selemion ASV (Asahi Glass Co.Ltd,
30 Japan), FAS (Fuma-tech, GMBH, Duitsland), AR204szra (Ionics,
Inc, Verenigde Staten van Amerika), Neosepta AM-1 (Tokuyama
Co., Japan).

Volgens een verdere voorkeursuitvoeringsvorm omvat het aantal ionselectieve membranen aan de zijde van het anodecompartiment een anionuitwisselingsmembraan. Met meer voorkeur is het anionuitwisselingsmembraan opgenomen in een
5 bipolaire membraan, die is samengesteld uit een aantal anionuitwisselingsmembranen en een aantal kationuitwisselingsmembranen. Het gebruik van een kationuitwisselingsmembraan is mogelijk in bepaalde uitvoeringsvormen van de uitvinding. Bij gebruik van een
10 kation uitwisselingsmembraan heeft het de voorkeur indien dit onderdeel uit maakt van een bipolaire membraan. Voorbeelden van bipolaire membranen zijn Fuma-tech FT-FBI (Fuma-tech, GMBH, Duitsland), Neosepta BP-1 (Tokuyama Co., Japan).

Het anode- en kathodefluidum kan de vorm hebben van
15 een vrij stromend fluidum, zoals een gas of een vrij stromende vloeistof of in de vorm van een gemobiliseerde vloeistof, zoals een gel, worden toegepast. Over het algemeen heeft het gebruik van een vrij stromend fluidum de voorkeur. Echter, in bepaalde uitvoeringsvormen is het gebruik van een
20 gel van nut.

Zo kan in een uitvoeringsvorm van de inrichting volgens de uitvinding het kathodefluidum bijvoorbeeld als een dunne gellaag aangebracht zijn op de scheiding tussen het anode en kathode compartiment. In deze gellaag zijn naast de
25 kathode tevens de terminale elektronenacceptor, de redoxmediator (het Fe(II)/Fe(III) redoxkoppel), de Fe(II) oxiderende katalysator en eventuele andere benodigde reagentia aanwezig.

De dikte van de gellaag en de kathode tezamen is
30 dusdanig, dat de toevoer van de terminaleelektronenacceptor kan geschieden doormiddel van diffusie vanuit het oppervlak van de gellaag. De kathode heeft in deze uitvoeringsvorm bij voorkeur een dusdanige vorm, dat een zo groot mogelijk

kathode oppervlak wordt verkregen, met een zo klein mogelijke diffusie afstand tot een bepaald volume element van de gel en een minimale diffusie beperking van de terminale-elektronenacceptor vanuit het geloppervlak. Een

- 5 hongiingraatstructuur is bijvoorbeeld geschikt om toegepast te worden als kathode in deze uitvoeringsvorm van de inrichting.

Voordeel van de bovengenoemde uitvoeringsvorm van de inrichting volgens de uitvinding is bij voorbeeld dat beluchting van een vrij stromende vloeistof, om zuurstof als terminale elektronenacceptor te introduceren, niet
10 noodzakelijk is. Om zuurstof te introduceren is het simpel weg voldoende om een zuurstof bevattende gasstroom langs het gel oppervlak te leiden. Het elimineren van de noodzaak voor beluchting van een vrij stromende vloeistof levert hierbij
15 een energie besparing op. Daarnaast kan in deze uitvoeringsvorm de concentratie van de terminale elektronen acceptor in de nabijheid van de scheiding tussen de anode- en kathodecompartimenten laag gehouden worden. Dit kan leiden tot een verbetering van de coulombefficientie.

- 20 In de inrichting volgens de uitvinding kan het kathodecompartiment opgedeeld zijn in een ijzer reductiecompartiment, waarin Fe(III) aan de kathode wordt gereduceerd en een ijzer oxidatiecompartiment, waarin Fe(II) wordt geoxideerd onder toevoer van de terminale elektronen
25 acceptor. In een dergelijke uitvoeringsvorm zijn verder middelen aanwezig om het kathodefluidum ten minste gedeeltelijk van het ijzerreductiecompartiment naar het ijzeroxidatiecompartimenten en visa versa over te brengen. Hierdoor kunnen de reductie van Fe(III) naar Fe(II) en de
30 oxidatie van Fe(II) naar Fe(III) in separate compartimenten worden uitgevoerd. Dit heeft als voordeel, dat de concentratie van de terminale elektronenacceptor in de nabijheid van de als scheiding toegepaste ion selectieve

membranen kan worden beperkt. Hierdoor wordt de kans verkleint, dat de terminale elektronenacceptor in het anode compartiment geraakt, omdat de ionselectieve membranen in enige mate ook zuurstof en andere ongeladen moleculen doorlaten. Het doordringen van zuurstof in het kathodecompartiment heeft een ongunstig effect op de coulombefficientie van een brandstofcel.

De middelen voor het over brengen van het kathodefluidum van het ijzerreductiecompartiment naar het ijzeroxidatiecompartimenten en visa versa kunnen alle middelen zijn die geschikt zijn om een fluidum over te brengen, zoals reguliere leiding- en pompsystemen, indien het fluidum een vrij stromend fluidum is.

In een verdere voorkeursuitvoeringsvorm omvat de inrichting volgens de uitvinding verder een terminale-elektronenacceptorverwijderingscompartiment, waarin middelen aanwezig zijn om de terminale elektronenacceptor te verwijderen. In deze uitvoeringsvorm zijn verder de middelen om het kathodefluidum ten minste gedeeltelijk van het ijzerreductiecompartiment naar het ijzerreductiecompartimenten over te brengen geschikt om het kathodefluidum ten minste gedeeltelijk van het ijzeroxidatiecompartiment naar het terminale-elektronenacceptorverwijderingscompartiment en van daaruit naar het ijzerreductiecompartimenten over te brengen. Door de verdere compartimentalisatie van het kathodecompartiment door de introductie van een terminale-elektronenacceptorverwijderingscompartiment worden de mogelijkheden, om de terminale elektronenacceptor te verwijderen in de nabijheid van de als scheiding toegepaste ion selectieve membranen, verder vergroot. De middelen voor de verwijdering van de terminale elektronenacceptor kunnen een reductor voor de terminale elektronenacceptor, zoals

Fe(II), omvatten. Fe(II) is in voldoende mate aanwezig in het ijzerreductiecompartiment. Derhalve is het eenvoudigweg overbrengen van een deel van het kathodefluidum vanuit het ijzerreductiecompartiment naar het terminale-
 5 elektronenacceptorverwijderingscompartiment voldoende om de middelen voor de verwijdering van de terminale elektronenacceptor in het terminale- elektronenacceptorverwijderingscompartiment te introduceren. Derhalve voorziet de uitvinding in een verdere
 10 voorkeursuitvoeringsvorm in een inrichting volgens de uitvinding, waarbij middelen aanwezig zijn om het kathodefluidum gedeeltelijk van het ijzerreductiecompartiment naar het terminale- elektronenacceptorverwijderingscompartiment over te brengen.
 15 Het heeft verder bijzondere voorkeur dat tevens de Fe(II) oxiderende katalysator aanwezig is in het terminale- elektronenacceptorverwijderingscompartiment.

Duidelijk is, dat in zowel het ijzeroxidatiecompartiment, als in het terminale-
 20 elektronenacceptorverwijderingscompartiment de terminale elektronenacceptor wordt verbruikt. Aldus kunnen de chemische reacties, die plaatsvinden in deze compartimenten, identiek zijn. Een belangrijk verschil is echter, dat de reactie in het ijzeroxidatiecompartiment gericht is op de oxidatie
 25 Fe(II) tot Fe(III), en de reactie in het terminale- elektronenacceptorverwijderingscompartiment gericht is op de verwijdering van de terminale elektronenacceptor. Aldus zal de reactie in het ijzeroxidatiecompartiment bij voorkeur dusdanig bedreven worden, dat Fe(II) limiterend is, zodat een
 30 (nagenoeg) volledige omzetting van Fe(II) wordt verkregen. In tegenstelling hiermee zal de reactie in het terminale- elektronenacceptorverwijderingscompartiment dusdanig bedreven worden, dat de terminale elektronenacceptor limiterend is,

zodat een (nagenoeg) volledige verwijdering van de terminale elektronenacceptor plaatsvindt.

Volgens een verder aspect heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het opwekken van elektrische energie, waarbij gebruik wordt gemaakt van de inrichting volgens de uitvinding. Deze werkwijze omvat de navolgende stappen:

- (i) het verschaffen van een inrichting volgens de uitvinding;
- 10 (ii) het elektrisch verbinden van de anode en de kathode;
- (iii) het vormen en/of in stand houden van anaërobe condities in het anode compartiment,
- (iv) het uitvoeren van een anaërobe oxidatiereactie, bij voorkeur een biologische oxidatiereactie, in het anode
15 compartiment,
- (v) het aan de kathode reduceren van Fe(III) tot Fe(II) en het oxideren van Fe(II) onder reductie van een terminale-elektronenacceptor.

Om de werking van de inrichting te verzekeren en/of
20 een continu proces mogelijk te maken kunnen een of meer verbruikte verbindingen, zoals de reagentia voor de anaërobe oxidatiereactie, de terminale-elektronenacceptor of de optionele nutriënten voor de Fe(II) oxiderende organismen, voldoende worden aangevuld. Verder kunnen gevormde
25 reactieproducten worden afgevoerd.

Zoals boven reeds vermeld kan in de inrichting volgens de uitvinding het kathodecompartiment opgedeeld zijn in een ijzerreductiecompartiment, waarin ijzer (III) aan de kathode wordt gereduceerd en een ijzeroxidatiecompartiment,
30 waarin Fe (II) wordt geoxideerd onder toevoer van de terminale elektronen acceptor. Indien een dergelijk inrichting wordt toegepast in de werkwijze volgens de uitvinding wordt het kathodefluidum tenminste gedeeltelijk

van het ijzerreductiecompartiment naar het
ijzeroxidatiecompartiment en van het
ijzeroxidatiecompartiment naar het ijzer reductiecompartiment
overgebracht, bijvoorkeur door middel van rondpompen in een
5 kringstroom.

Indien de inrichting volgens de uitvinding verder een
terminale-elektronenacceptorverwijderingscompartiment omvat,
waarin middelen aanwezig zijn om de terminale-
elektronenacceptor te verwijderen, vindt het tenminste
10 gedeeltelijk overbrengen van het kathodefluidum van het
ijzeroxidatiecompartiment naar het ijzerreductiecompartiment
plaats door het kathodefluidum tenminste gedeeltelijk over te
brengen van het ijzeroxidatiecompartiment naar het terminale-
elektronenacceptorverwijderingscompartiment en het van
15 daaruit ten minste gedeeltelijk over te brengen naar het
ijzerreductiecompartiment.

In een verder voorkeursuitvoerings vorm van de
werkwijze volgens de uitvinding wordt een deel van het
kathodefluidum van het ijzerreductiecompartiment naar het
20 terminale-elektronenacceptorverwijderingscompartiment
overgebracht. Dit is een eenvoudige wijze om Fe(II) , dat kan
functioneren als middel voor de verwijdering van de terminale
elektronenacceptor, te introduceren in het terminale-
elektronenacceptorverwijderingscompartiment.

25 De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van
de navolgende figuren, die enkel bedoeld zijn ter
illustratie, en waarvan niet beoogd wordt dat zij de omvang
van de uitvinding, zoals weergegeven in de conclusies,
beperken.

30 Figuur 1 toont een schematisch overzicht van een
microbiële brandstofcel;

Figuur 2 toont een schematische weergave van het
kathodecompartiment van de inrichting volgens de uitvinding;

Figuur 3 toont een schematisch overzicht van een bijzondere voorkeursuitvoeringsvorm van het kathodecompartment van de inrichting volgens de uitvinding, waarbij de reductie van Fe(III) en de oxidatie van Fe(II) in
5 separate compartimenten plaatsvindt;

Figuur 4 toont V-I curven voor de celpotentiaal en de kathodepotentiaal van de inrichting volgens de uitvinding; en

Figuur 5 toont de correlatie tussen de vermogensdichtheid en ladingsdichtheid van de inrichting volgens de uitvinding.

10 Figuur 1 geeft schematisch weer hoe aan de anode A van een microbiële brandstofcel organisch materiaal OM tezamen met water anaëroob wordt geoxideerd tot CO_2 en protonen. De elektronen, die hierbij vrijkomen, worden afgegeven aan de anode A en stromen via een elektrisch
15 systeem 2 naar de kathode C. Aan de kathode C worden de elektronen gebruikt voor de reductie van zuurstof tezamen met protonen tot water. De ladingsbalans in het systeem wordt in stand gehouden, doordat protonen door de membraan 1 van het anodecompartment naar het kathodecompartment kunnen
20 stromen. Door de elektronenstroom van de anode naar de kathode kan elektrische arbeid worden verricht in het elektrisch systeem 2.

In figuur 2 wordt een schematische weergave getoond van het kathodecompartment van de inrichting volgens de
25 uitvinding. In tegenstelling tot de gangbare microbiële brandstofcellen, vindt reductie van zuurstof tezamen met protonen tot water niet direct plaats aan de kathode C. In plaats daarvan wordt aan de kathode Fe(III) gereduceerd tot Fe(II) . Het Fe(II) wordt vervolgens onder invloed van een
30 katalysator 3, bijvoorbeeld een Fe(II) oxiderende bacterie, geoxideerd tot Fe(III) , waarbij de elektronen worden gebruikt voor de reductie van zuurstof, tezamen met protonen tot water.

Figuur 3 geeft een schematische weergave van het kathodecompartiment een voorkeursuitvoerinsvorm van de inrichting volgens de uitvinding. In deze uitvoeringsvorm is het kathodecompartiment, opgedeeld in een

5 ijzerreductiecompartiment R1, een ijzeroxidatiecompartiment (R2) en een terminale-elektronenacceptorverwijderingscompartiment R3. In het ijzerreductiecompartiment wordt Fe(III) aan de kathode C gereduceerd tot Fe(II). Het Fe(II) wordt in deze
10 uitvoeringsvorm via een leiding 4 verpompt naar het ijzeroxidatiecompartiment R2, waar Fe(II) onder invloed van de katalysator 3, hier een Fe(II) oxiderende bacterie, wordt geoxideerd tot Fe(III). De hierbij vrijkomende elektronen worden gebruikt voor de reductie van zuurstof tezamen met
15 protonen tot water. De hiervoor benodigde zuurstof wordt toegevoerd naar het ijzeroxidatiecompartiment R2 middels een beluchtungsleiding 5. Via een ontluchtungsleiding 6 kunnen niet opgeloste gassen ontsnappen.

Het effluent van het ijzer-oxidatiecompartiment kan
20 direct worden terug gepompt naar het ijzerreductiecompartiment R1. In de in figuur 3 getoonde uitvoeringsvorm van de inrichting volgens de uitvinding wordt het effluent van het ijzeroxidatiecompartiment R2 echter allereerst via een leiding 7 verpompt naar een terminale-
25 elektronenacceptorverwijderingscompartiment R3, waar het gehalte van zuurstof (de terminale-elektronenacceptor) wordt verlaagd. Dit geschiedt in de weergegeven uitvoeringsvorm door toevoer van Fe(II) naar het terminale-
elektronenacceptorverwijderingscompartiment R3. Deze toevoer
30 verloopt via een leiding 8, die een aftakking is van de leiding 4. Door de toevoer van Fe(II) aan het terminale-elektronenacceptorverwijderingscompartiment R3, zonder verdere toevoer van zuurstof, kan het residueel zuurstof in

het terminale-elektronenacceptorverwijderingscompartiment R3 worden verbruikt. Om dit te bewerkstelligen wordt de reactie in het terminale-elektronenacceptorverwijderingscompartiment R3 bij voorkeur dusdanig bedreven, dat zuurstof het

5 limiterend substraat is. Dit heeft als voordeel, dat de terugstroom 9 uit het terminale elektronenverwijderingscompartiment R3 een laag gehalte van de terminale elektronenacceptor (hier zuurstof) bevat. Hierdoor wordt de kans verkleind, dat de terminale-

10 elektronenacceptor via de membraan 1 in het anodecompartiment doordringt. Dit doordringen van zuurstof (de terminale elektronenacceptor) in het anodecompartiment heeft nadelige gevolgen voor de coulombefficiëntie van de microbiële brandstofcel.

15 Hoewel in de uitvoeringsvorm, zoals weergegeven in figuur 3, het contact met het anodecompartiment via de membraan 1 aanwezig is in het ijzerreductiecompartiment R1 is het tevens mogelijk om het contact via de membraan materiaal te laten verlopen via het terminale-

20 elektronenacceptorverwijderingscompartiment R3.

Voorbeeld I

Een vlakke microbiële brandstofcel werd samengesteld uit 6 platen met een afmeting van 28,0 x 28,0 x 1,2/1,5 cm,

25 die tezamen waren geschroefd. De vier middelste platen bevatten kanalen. Het bipolair membraan (fumasep®, FuMA-tech GmbH, St. Ingbert, Duitsland) werd geplaatst tussen de twee middelste platen. Kathode en anode hadden beiden een kanaalvolume van 0.675 l. De elektroden werden gevormd door

30 grafietvilt met een dimensie van 21,9 cm x 21,9 cm (dikte: 3 mm - FMI Composites Ltd., Galashiels, Schotland), met een totaal oppervlak van 480 cm² en een effectieve oppervlakte

van het reactorvolume gedeeld door de kanaaldiepte: $675/2,7 = 250 \text{ cm}^2$.

De kathode en anode elektrode werden uit de reactor geleid met gouddraad en werden met elkaar verbonden via een
5 geautomatiseerd regelinrichting, dat ofwel de weerstand, ofwel het voltage reguleerde.

De referentie-elektroden waren Ag/AgCl, 3 M KCl elektroden (ProSense Qis, Oosterhout, Nederland). De kathodeoplossing werd continu gerecirculeerd via een open
10 fles voor zuurstoftoevoer bij een snelheid van 12 l h^{-1} . De anodeoplossing werd gerecirculeerd bij een snelheid van 10 l h^{-1} via een bezinker om verlies van micro-organismen te voorkomen. Zowel anode- en kathodepotentialaal en pH werden constant bewaakt, alsmede de kathode geleidbaarheid,
15 zuurstofconcentratie en temperatuur. Data werden verzameld met een FieldPoint FP-AI-110 module, en een zelf geschreven programma in LabVIEW, verkregen van National Instruments.

Het anodecompartiment werd geïnoculeerd met effluent uit een andere werkzame microbiële brandstofcel. De continue
20 voeding van het anodecompartiment bestond uit een kaliumacetaat oplossing, die werd toegevoerd bij een snelheid van 250 ml/d (HRT = 4 dagen), met variërende acetaatconcentraties op basis van de te verwachten stroom. Elke 4 dagen, werd 5 ml van een macronutriënt oplossing
25 (bestaand uit $4,31 \text{ g/l NH}_4\text{Cl}$, $5,39 \text{ g/l CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $4,31 \text{ g/l MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 54 mg/l FeCl_3) en 10 ml van een 2 M kaliumfosfaat buffer bij $\text{pH} = 7$ of $\text{pH} = 6$ toegevoegd aan het anodecompartiment.

Diverse samenstellingen van de kathodeoplossingen
30 werden getest te weten: (1) water gebufferd bij $\text{pH} = 8$, met 20% zuurstof verzadiging; (2) water gebufferd bij $\text{pH} = 2.5$, met 100% zuurstof verzadiging; (3) een waterige oplossing van

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, gebufferd bij pH = 2.5; (4) een waterige oplossing van FeCl_3 , gebufferd bij pH = 2.5.

Figuur 4 geeft de relatie tussen de celpotentiaal (driehoeken) en de kathodepotentiaal (cirkels) als functie van de stroomdichtheid weer, zoals gemeten in het bovenstaand systeem waarbij het anodecompartiment werd gebufferd op pH = 7 en aan de kathode $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ werd gebruikt.

In figuur 4 wordt getoond, dat de celpotentiaal sneller daalt dan de kathodepotentiaal, wat aldus aantoonst, dat de kathodepotentiaal niet limiterend is voor de brandstofcel, die aan de kathode het systeem volgens de uitvinding toepast.

Figuur 5 geeft de correlatie weer tussen de vermogensdichtheid als functie van de stroomdichtheid in een aantal brandstofcellen. De vermogensdichtheid wordt weergegeven voor de volgende kathodesystemen (1) water gebufferd bij pH = 8, met 20% zuurstof verzadiging (cirkels); (2) water gebufferd bij pH = 2.5, met 100% zuurstof verzadiging (vierkanten); (3) een waterige oplossing van $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, gebufferd bij pH = 2.5 (open ruiten voor anode pH = 7, gesloten ruiten voor anode pH = 6); (4) een waterige oplossing van FeCl_3 , gebufferd bij pH = 2.5 (driehoeken).

De gemeten maximale vermogensdichtheid is vergelijkbaar aan de huidige systemen, die een platina kathode toepassen.

Voorbeeld II

Acidithiobacillus ferrooxidans werd gekweekt in een medium met de navolgende samenstelling: 0.4 g/l KH_2PO_4 , 0.4 g/l $\text{MgSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$, 0.4 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 33.3 g/l $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$, 0.1 N H_2SO_4 , pH = 2.5. De kweek vond plaats in een batchreactor met constante beluchting. De Fe(III) en Fe(II) concentratie werd aan het begin van de kweek en tijdens de

incubatie bepaald met de Hach Lange test (LCK 320). Nadat Fe^{2+} volledig was omgezet tot Fe^{3+} , werd het kathode compartiment van een microbiële brandstofcel, zoals in voorbeeld I beschreven (pH=6 voor anode compartiment), geladen met dit
5 kweek medium. Een dergelijke brandstofcel kon gedurende 4 dagen worden bedreven met slechts ongeveer 15% afname van het aanwezige Fe^{3+} . Zonder aanwezigheid van *Acidithiobacillus ferrooxidans* wordt een overeenkomstige hoeveelheid Fe^{3+} na 4 dagen volledig omgezet aan de kathode.
10 Aldus regenereert *Acidithiobacillus ferrooxidans* Fe^{3+} in het kathode systeem.

1031147

Conclusies

1. Inrichting omvattende:

- (i) een aantal anodecompartiment voorzien van een anode
5 (A), die geplaatst is in een anodefluidum omvattende reagentia voor een oxidatie reactie, bij voorkeur een anaërobe oxidatiereactie, met meer voorkeur een anaërobe biologische oxidatiereactie;
- (ii) een aantal van de anodecompartimenten gescheiden
10 kathodecompartimenten voorzien van een kathode (C), die geplaatst is in een kathodefluidum omvattende een terminale elektronenacceptor, een redoxmediator, welke geschikt is om elektronen over te dragen van de kathode (C) naar de terminale elektronenacceptor en een katalysator (3), die de
15 elektronenoverdracht van de redoxmediator naar de terminale elektronenacceptor katalyseert; met het kenmerk dat, de redoxmediator het Fe(II)/Fe(III) redoxkoppel omvat en de katalysator een Fe(II) oxiderende katalysator omvat.

2. Inrichting volgens conclusie 1, waarbij Fe(II) en
20 Fe(III) in hoofdzaak in opgeloste vorm aanwezig zijn in het kathodefluidum.

3. Inrichting volgens conclusie 1-2, waarbij het kathodefluidum een pH waarde heeft van 0-5, bij voorkeur van 0-3, met meer voorkeur van 2-3.

25 4. Inrichting volgens conclusie 1-3, waarbij de concentratie Fe (III) ionen en Fe (II) ionen in opgeloste vorm ligt binnen de spreiding van 0,05-0,2 M, met meer voorkeur 0,01-0,1 M, zoals 0,05-0,1 M.

5. Inrichting volgens conclusies 1-4, waarbij de
30 terminale elektronenacceptor zuurstof is.

6. Inrichting volgens conclusies 1-5 waarbij de Fe(II) oxiderende katalysator (3) een Fe (II) oxiderende biokatalysator omvat, zoals een Fe(II) oxiderend organisme,

bijvoorbeeld een Fe(II) oxiderend micro-organisme, zoals *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* of *Gallionella ferruginea*, of een micro-organisme uit het genus *solfolobus* of uit he genus *chlorobium*.

5 7. Inrichting volgens conclusies 1-6, waarbij het kathodefluidum voor de katalyse van de Fe(II) oxiderende katalysator benodigde reagentia omvat, zoals nutriënten voor een Fe(II) oxiderend organisme.

8. Inrichting volgens conclusies 1-7, waarbij de
10 kathode- en anodecompartimenten worden gescheiden door een aantal ionselectieve membranen (1).

9. Inrichting volgens conclusie 8, waarbij het aantal ionselectieve membranen (1) een anionuitwisselingsmembraan omvat.

15 10. Inrichting volgens conclusies 8-9, waarbij het aantal ionselectieve membranen (1) aan de zijde van het anodecompartiment een kationuitwisselingsmembraan omvat, bij voorkeur als onderdeel van een bipolaire membraan.

11. Inrichting volgens conclusies 8-10, waarbij het
20 kathodecompartiment is opgedeeld in een ijzerreductiecompartiment (R1), waarin Fe(III) aan de kathode (C) wordt gereduceerd en een ijzeroxidatiecompartiment (R2), waarin Fe (II) wordt geoxideerd onder toevoer van de terminale elektronenacceptor, en verder middelen aanwezig
25 zijn om het kathodefluidum ten minste gedeeltelijk van het ijzerreductiecompartiment naar het ijzeroxidatiecompartimenten en visa versa over te brengen.

12. Inrichting volgens conclusies 11, dat verder een terminale-elektronenacceptorverwijderingscompartiment (R3)
30 omvat, waarin middelen aanwezig zijn om de terminale elektronenacceptor te verwijderen en waarbij verder de middelen om het kathodefluidum ten minste gedeeltelijk van het ijzeroxidatiecompartiment (R2) naar het

ijzerreductiecompartiment (R1) over te brengen geschikt zijn om het kathodefluidum ten minste gedeeltelijk van het ijzeroxidatiecompartiment (R2) naar het terminale-elektronenacceptorverwijderingscompartiment (R3) over te brengen en van daaruit ten minste gedeeltelijk over te brengen naar het ijzerreductiecompartiment (R1).

13. Inrichting volgens conclusie 12, waarbij de middelen voor de verwijdering van de terminale elektronenacceptor een reductor voor de terminale elektronen acceptor, zoals Fe(II), omvat.

14. Inrichting volgens conclusies 12-13, waarbij middelen aanwezig zijn om het kathodefluidum gedeeltelijk van het ijzerreductiecompartiment (R1) naar het terminale-elektronenacceptorverwijderingscompartiment (R3) over te brengen.

15. Werkwijze voor het genereren van elektrische energie, omvattende de stappen van:

(i) het verschaffen van een inrichting volgens een der conclusies 1-15;

(ii) het elektrisch verbinden van de anode (A) en de kathode (C);

(iii) het vormen en/of in stand houden van anaërobe condities in het anode compartiment,

(iv) het uitvoeren van een anaërobe oxidatiereactie, bij voorkeur een biologische oxidatiereactie, in het anode compartiment,

(v) het aan de kathode (C) reduceren van Fe(III) tot Fe(II) en het oxideren van Fe(II) onder reductie van een terminale- elektronenacceptor.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, waarbij een of meer verbruikte verbindingen, zoals de reagentia voor de anaërobe oxidatiereactie, de terminale-elektronenacceptor of

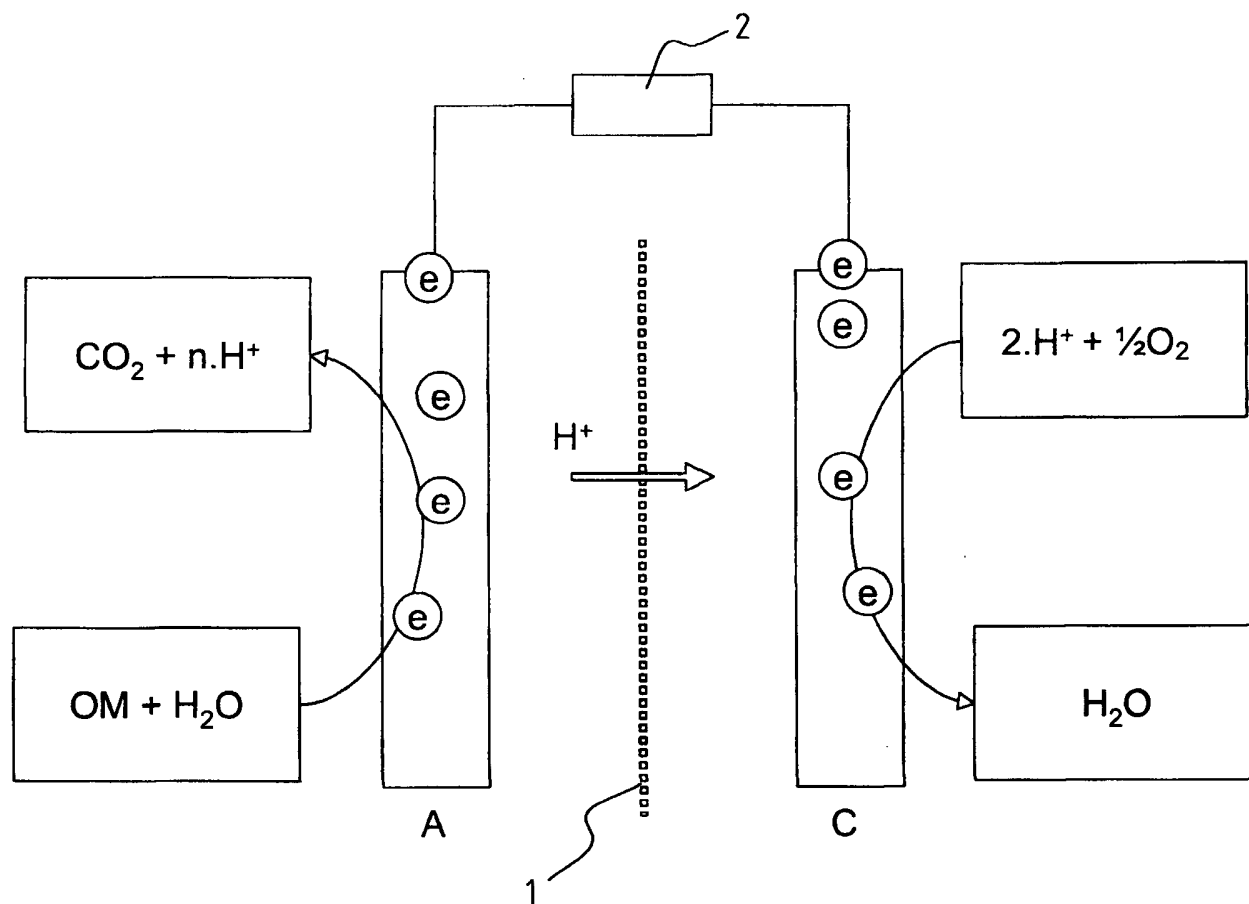
de optionele nutriënten voor de Fe(II) oxiderende organismen, voldoende worden aangevuld.

17. Werkwijze volgens conclusies 15-16, waarbij het kathodecompartiment van de inrichting is opgedeeld in een
5 ijzerreductiecompartiment (R1), waarin ijzer (III) aan de kathode (C) wordt gereduceerd en een
ijzeroxidatiecompartiment (R2), waarin Fe (II) wordt geoxideerd onder toevoer van de terminale elektronen acceptor, en het kathodefluidum tenminste gedeeltelijk van
10 het ijzerreductiecompartiment (R1) naar het
ijzeroxidatiecompartiment (R2) en van het
ijzeroxidatiecompartiment (R2) naar het
ijzerreductiecompartiment (R1) wordt overgebracht, bij voorkeur door middel van rondpompen in een kringstroom.

15 18. Werkwijze volgens conclusie 17, waarbij de inrichting verder een terminale-
elektronenacceptorverwijderingscompartiment (R3) omvat, waarin middelen aanwezig zijn om de terminale-
elektronenacceptor te verwijderen en waarbij het tenminste
20 gedeeltelijk overbrengen van het kathodefluidum van het
ijzeroxidatiecompartiment (R2) naar het
ijzerreductiecompartiment (R1) geschiedt door het
kathodefluidum tenminste gedeeltelijk over te brengen van het
ijzeroxidatiecompartiment (R2) naar het terminale-
25 elektronenacceptorverwijderingscompartiment (R3) en het van
daaruit ten minste gedeeltelijk over te brengen naar het
ijzerreductiecompartiment (R1).

19. Werkwijze volgens conclusie 18, waarbij een deel van het kathodefluidum van het ijzerreductiecompartiment (R1)
30 naar het terminale-
elektronenacceptorverwijderingscompartiment (R3) wordt overgebracht.

1031147

FIG. 1

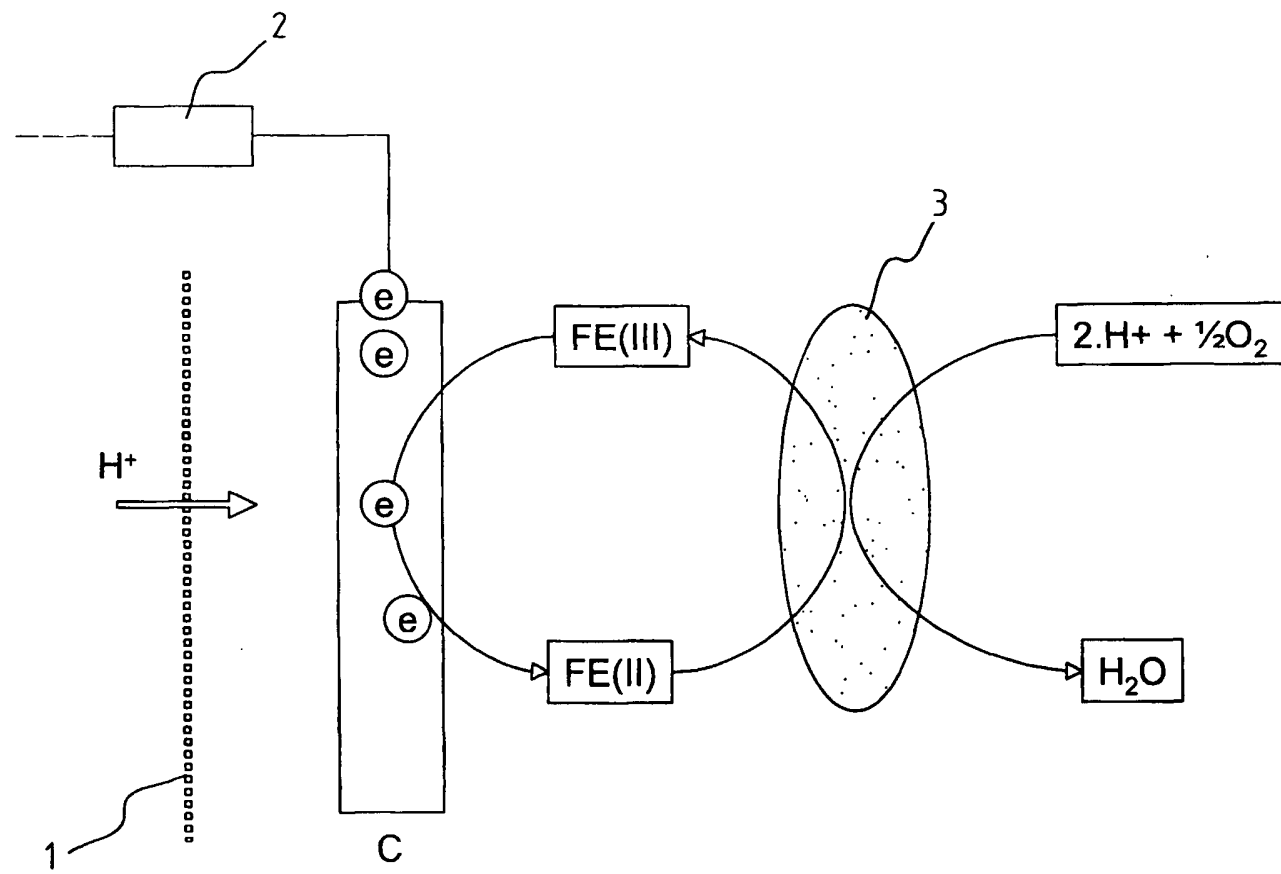


FIG. 2

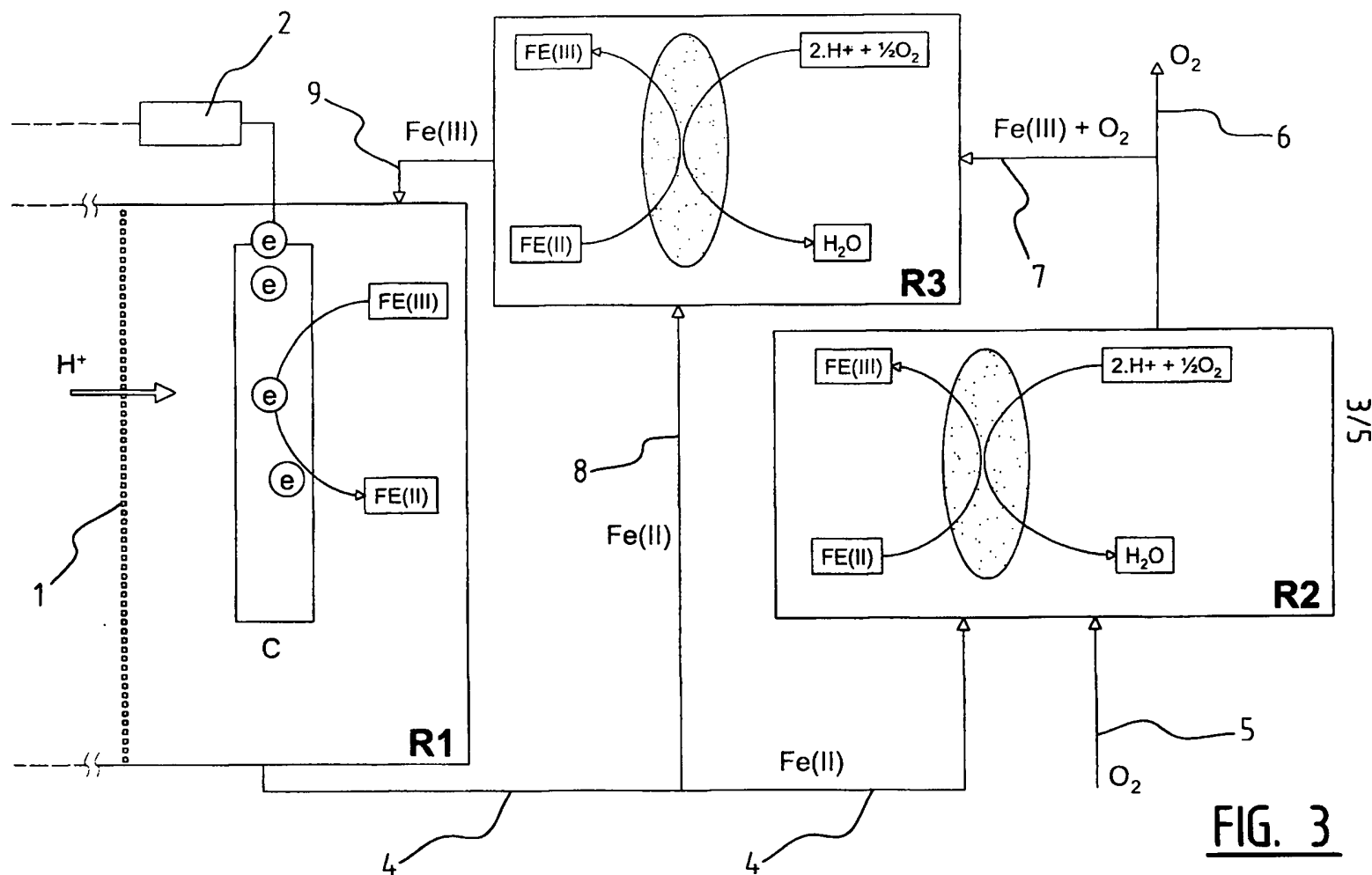


FIG. 3

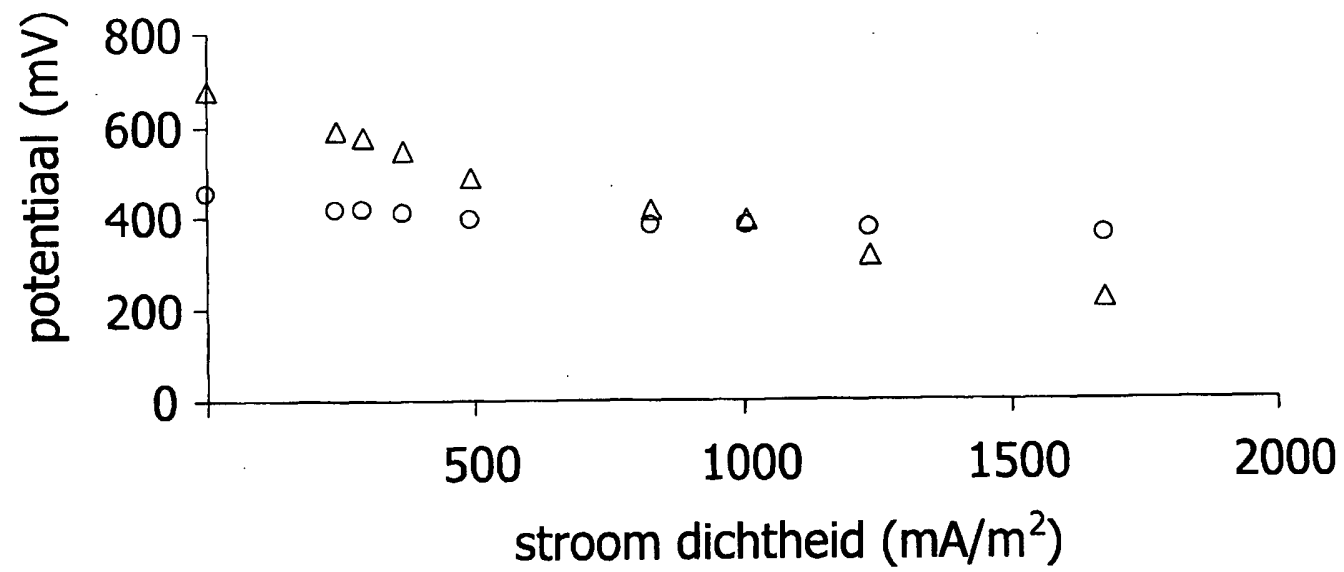
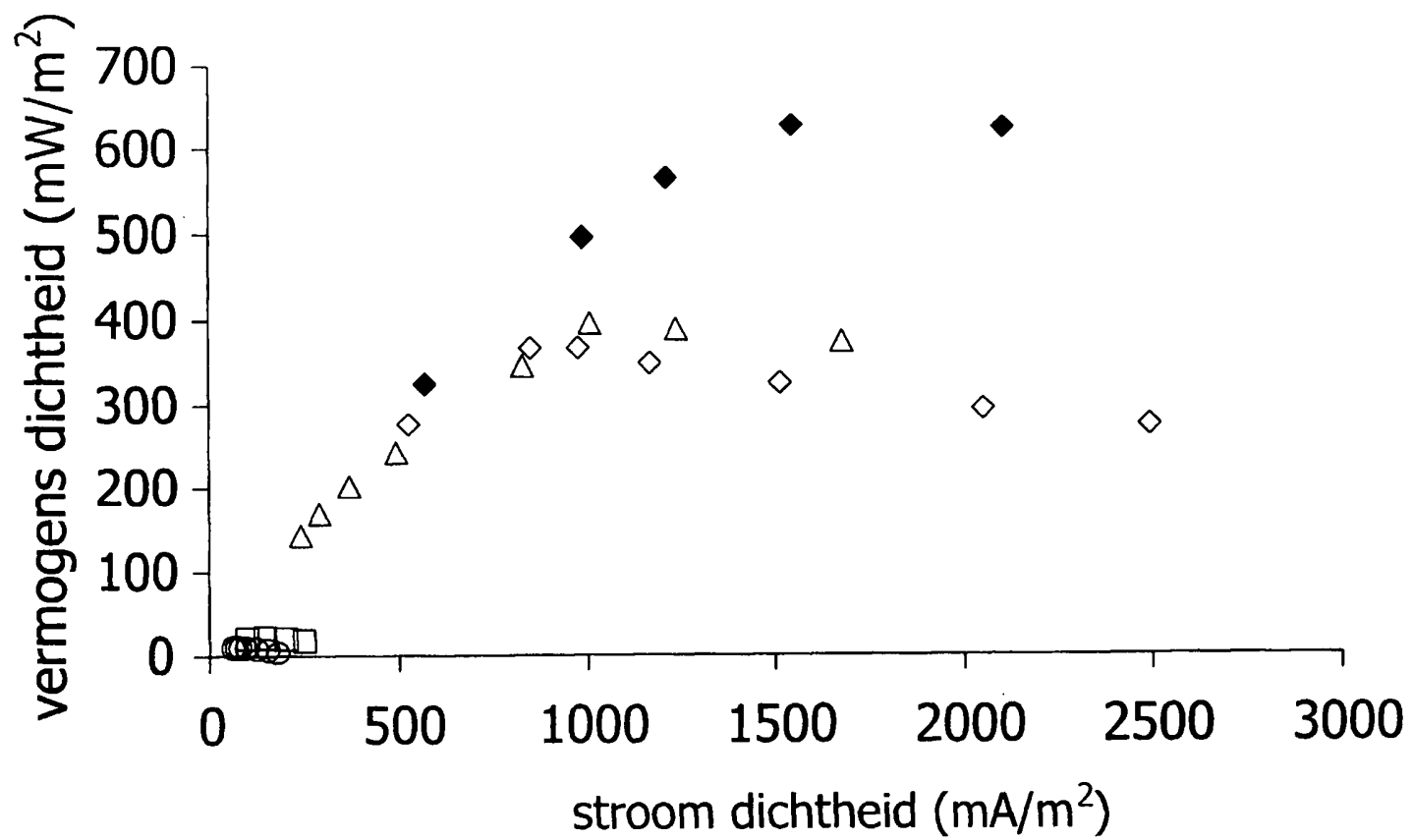


FIG. 4

FIG. 5

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE 2S/2CP82/BW/3	
Nederlands aanvraag nr. 1031147		Indieningsdatum 14 februari 2006	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam) Stichting Wetsus Centre for Sustainable Water Technology			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 46450 NL	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int. Cl 8: H01M8/16			
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int. Cl 8:	H01M		
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)			

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1031147

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
INV. H01M8/16

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
H01M

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	WO 2005/001981 A2 (UNIV WESTERN ONTARIO [CA]; KARAMANOV DIMITRE [CA]) 6 januari 2005 (2005-01-06) bladzijde 15, regel 11 - bladzijde 17, regel 15; conclusies 1-69; figuren 1,6a,6b,7a,7b,8a,8b	1-19
X	WO 2004/004036 A2 (TNO [NL]; GERRITSE JAN [NL]; SAAKES MACHIEL [NL]; STAMS ALFONS JOHANNES) 8 januari 2004 (2004-01-08) bladzijde 10, regel 23 - bladzijde 11, regel 7	1-10, 15, 16
A	WO 01/04061 A (KOREA INST SCIENCE TECHNOLOGY [KR]; KIM BYUNGHONG [KR]; CHANG INSEOP) 18 januari 2001 (2001-01-18)	



Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.



Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- "A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- "E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- "L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- "O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- "P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

"T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

"X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

10 Oktober 2006

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Kiliaan, Sven

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1031147

In het rapport genoemd octrooigescrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO 2005001981	A2	06-01-2005	CA 2530914 A1 06-01-2005 EP 1642354 A2 05-04-2006
WO 2004004036	A2	08-01-2004	AU 2003280489 A1 19-01-2004 EP 1518291 A2 30-03-2005 NL 1020965 C2 13-01-2004 US 2005255345 A1 17-11-2005
WO 0104061	A	18-01-2001	AU 3333500 A 30-01-2001 CA 2378558 A1 18-01-2001 CN 1364146 A 14-08-2002 EP 1232123 A1 21-08-2002 JP 2004517437 T 10-06-2004 KR 2001009031 A 05-02-2001