

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/073907 A1

PCT

(43) 国際公開日
2010年7月1日(01.07.2010)

(51) 国際特許分類:

H01M 8/16 (2006.01) C12M 1/00 (2006.01)
H01M 8/04 (2006.01) C12P 3/00 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/070592

(22) 国際出願日: 2009年12月9日(09.12.2009)

(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 2008-327988 2008年12月24日(24.12.2008) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 深瀬 哲朗(FUKASE, Tetsuro) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 織田 信博(ORITA, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 小松

和也(KOMATSU, Kazunari) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 重野剛(SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

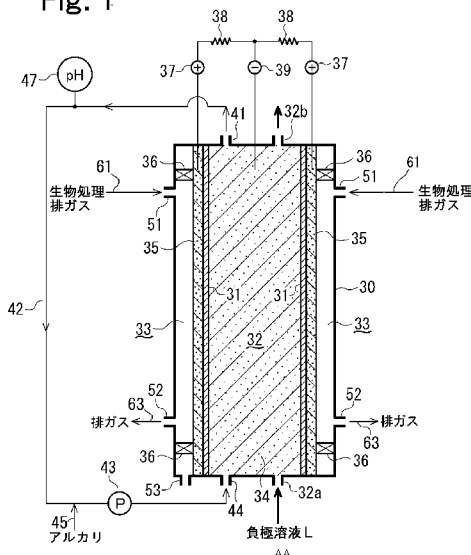
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,

[続葉有]

(54) Title: MICROBIAL ELECTRICITY-GENERATING METHOD AND MICROBIAL ELECTRIC GENERATOR

(54) 発明の名称: 微生物発電方法及び微生物発電装置

Fig. 1



AA Negative electrode solution (L)
45 Alkali
61 Biologically treated exhaust gas
63 Exhaust gas

(57) Abstract: Disclosed is a microbial electric generator wherein power generation efficiency has been improved by a simple and inexpensive means. A negative electrode chamber (32) is formed between two sheet-like ion exchange membranes (31, 31) by said cation exchange membranes (31, 31) being disposed parallel to each other inside a tank (30). Two positive electrode chambers (33, 33) are formed, separated from said negative electrode chamber (32) by the respective cation exchange membranes (31). An oxygen-containing gas is passed through the positive electrode chambers (33) and a negative electrode solution (L) is supplied to the negative electrode chamber. Preferably, the negative electrode solution is circulated. Biologically treated exhaust gas is used as the oxygen-containing gas that is supplied to the positive electrode chambers (33). Movement of Na^+ and K^+ ions is promoted by the carbon dioxide in the biologically treated exhaust gas, and ion permeation is increased by the water vapor, thereby increasing the efficiency of electricity generation.

(57) 要約: 【課題】簡易かつ安価な手段で微生物発電装置の発電効率を向上させる。【解決手段】槽体30内に2枚の板状のカチオン交換膜31, 31が互いに平行に配置されることにより、該カチオン交換膜31, 31同士の間には負極室32が形成され、該負極室32とそれぞれ該カチオン交換膜31を隔てて2個の正極室33, 33が形成されている。正極室33に酸素含有ガスを流通させ、負極室に負極溶液Lを供給し、好ましくは負極溶液を循環させる。正極室33に供給される酸素含有ガスとして生物処理排ガスを用いる。生物処理排ガス中の炭酸ガスで Na^+ , K^+ イオンの移動を促進すると共に水蒸気によりイオン透過性を高め、これにより、発電効率を高めることができる。

WO 2010/073907 A1



NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, 添付公開書類:

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
TD, TG).

明 細 書

発明の名称：微生物発電方法及び微生物発電装置

技術分野

[0001] 本発明は、微生物の代謝反応を利用する発電方法及び装置に関する。本発明は特に、有機物を微生物に酸化分解させる際に得られる還元力を電気エネルギーとして取り出す微生物発電方法及びその装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境に配慮した発電方法へのニーズが高まり、微生物発電の技術開発も進められている。微生物発電は、微生物が有機物を資化する際に得られる電気エネルギーを取り出すことにより発電する方法である。

[0003] 一般的に、微生物発電では負極が配置された負極室内に、微生物、微生物に資化される有機物、及び電子伝達媒体（電子メディエータ）を共存させる。電子メディエータは微生物体内に入り、微生物が有機物を酸化して発生する電子を受け取って負極に渡す。負極は外部抵抗（負荷）を介して正極と電気的に導通しており、負極に渡された電子は外部抵抗（負荷）を介して正極に移動し、正極と接する電子受容体に渡される。このような電子の移動により正極と負極との間に電流が流れる。

[0004] 微生物発電では、電子メディエータが微生物体から直接、電子を取り出すため、理論上のエネルギー変換効率が高い。しかし、実際のエネルギー変換効率は低く、発電効率の向上が求められている。そこで、発電効率を高めるため、電極の材料や構造、電子メディエータの種類、及び微生物種を選択等について様々な検討及び開発が行われている（例えば特許文献 1、特許文献 2）。

[0005] 特許文献 1 には、正極室と負極室とを固体電解質よりなるアルカリイオン導電体で隔て、正極室内及び負極室内をリン酸緩衝液（バッファ）で pH 7 とし、正極室内のリン酸緩衝液（カソード液）に空気を吹き込んで発電を行うことが記載されている。

- [0006] 特許文献2には、正極室と負極室とを区画する電解質膜に接するように、正極板として多孔質体を設置し、正極室に空気を流通させ、多孔質体の空隙中で空気と液とを接触させることが記載されている。以下、このように正極室内に空気を流通させ、空気中の酸素を電子受容体として利用する正極を「エアーカソード」と称す場合がある。
- [0007] エアーカソードを用いる微生物発電装置であれば、カソード液が不要で、また、正極室に単に空気を流通させるのみで良く、カソード液中への曝気の必要がないといった利点がある。
- [0008] 従来、エアーカソードを用いた微生物発電装置における発電効率の向上を目的として、
- 1) 負極のメディエーター（例えば特許文献3）
 - 2) 負極室のpH調整
 - 3) 正極触媒の種類や触媒活性成分の担持方法
 - 4) 正極の形状
- などについての検討がなされている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2000-133326号公報
特許文献2：特開2004-342412号公報
特許文献3：特開2006-331706号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 従来の微生物発電装置では、発電効率が負極1m³あたり50～150W/m³と小さく、更なる発電効率の向上が望まれている。
- 本発明は、簡易かつ安価な手段で微生物発電装置の発電効率を向上させることができる微生物発電方法及び微生物発電装置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

- [0011] 第1態様の微生物発電方法は、負極を有し、微生物及び電子供与体を含む液を保持する負極室と、該負極室に対しイオン透過性非導電性膜を介して隔てられており、該イオン透過性非導電性膜に接する正極を有する正極室とを備えた微生物発電装置の該正極室に酸素含有ガスを供給して発電を行う微生物発電方法において、該酸素含有ガスが生物処理排ガスを含むことを特徴とする。
- [0012] 第2態様の微生物発電方法は、第1態様において、該酸素含有ガスとして好気性生物処理排ガスを正極室に供給することを特徴とする。
- [0013] 第3態様の微生物発電方法は、第1態様において、該酸素含有ガスとして空気と嫌気性生物処理排ガスとを該正極室に供給することを特徴とする。
- [0014] 第4態様の微生物発電方法は、負極を有し、微生物及び電子供与体を含む液を保持する負極室と、該負極室に対しイオン透過性非導電性膜を介して隔てられており、該イオン透過性非導電性膜に接する正極を有する正極室とを備えた微生物発電装置の該正極室に酸素含有ガスを供給して発電を行う微生物発電方法において、該正極室に供給される酸素含有ガスに炭酸ガスと水蒸気を導入することを特徴とする。
- [0015] 第5態様の微生物発電方法は、第4態様において、該正極室に、空気を水槽に通気して曝気した後、炭酸ガスと共に導入することを特徴とする。
- [0016] 第6態様の微生物発電装置は、負極を有し、微生物及び電子供与体を含む液を保持する負極室と、該負極室に対しイオン透過性非導電性膜を介して隔てられており、該イオン透過性非導電性膜に接する正極を有する正極室と、該正極室に酸素含有ガスを供給する手段とを備えた微生物発電装置において、該正極室に生物処理排ガスを導入する手段を設けたことを特徴とする。
- [0017] 第7態様の微生物発電装置は、第6態様において、該正極室に好気性生物処理排ガスを導入する手段を有することを特徴とする微生物発電装置。
- [0018] 第8態様の微生物発電装置は、第6態様において、該正極室に空気と嫌気性生物処理排ガスとを導入する手段を有することを特徴とする。

[0019] 第9態様の微生物発電装置は、負極を有し、微生物及び電子供与体を含む液を保持する負極室と、該負極室に対しイオン透過性非導電性膜を介して隔てられており、該イオン透過性非導電性膜に接する正極を有する正極室と、該正極室に酸素含有ガスを供給する手段とを備えた微生物発電装置において、該正極室に供給される酸素含有ガスに炭酸ガスと水蒸気を導入する手段を設けたことを特徴とする。

[0020] 第10態様の微生物発電装置は、第9態様において、該正極室に供給される酸素含有ガスに炭酸ガスと水蒸気を導入する手段が、空気を水槽に通気して曝気した後、炭酸ガスと共に該正極室に導入する手段であることを特徴とする。

発明の効果

[0021] 本発明においては、正極室に生物処理排ガスを導入するという簡易かつ安価な手段で、微生物発電装置の発電効率を高めることができる。

[0022] 即ち、本発明者らは、微生物発電装置の発電効率を向上させるべく鋭意検討した結果、正極室に供給する酸素含有ガスに、酸性ガスを導入すると、酸性ガスによるイオン透過性非導電性膜のpH中和作用で Na^+ 、 K^+ イオンの移動を促進し、これにより、発電効率を向上させることができることを見出し先に特許出願した（特願2008-280104。以下「先願」という。）。この酸性ガスとしては、炭酸ガスを用いることが安価でありかつ安全性が高く、設備腐食の問題等もないことから好ましい。

そして、この先願の発明に基き、更に検討した結果、正極室に供給する酸素含有ガスに更に水蒸気を導入することにより、より一層発電効率を高めることができることを見出した。

この水蒸気による発電効率の向上効果の作用機構の詳細は明らかではないが、水蒸気が、イオン透過性非導電性膜のイオン透過を促進することが推定される。即ち、イオン交換膜等のイオン透過性非導電性膜は、水分含有率によってイオン透過性が変化することが知られており、水分量が少ないとイオン透過性が低下する。特に、イオン透過性非導電性膜としてアニオン交換膜

を使用する場合、生物発電でのイオンの透過には、正極での水の解離が必要であり、正極室への一定量の水の供給がイオンの透過のみならず、水酸イオンの生成にも有効に作用すると考えられる。従って、正極室への水蒸気の導入は、この正極での水の解離のために有効となる。

[0023] 第4, 5態様及び第9, 10態様に係る発明はこのような知見に基いて達成されたものである。

[0024] このように、正極室に供給する酸素含有ガスに炭酸ガスと水蒸気を導入すると発電効率を大幅に高めることができるが、通常、生物発電を実施する現場（廃水処理場、生ごみ処理場など）には炭酸ガス供給源はなく、また、液化炭酸ガス等は高価であるため経済的に不利である。また、水蒸気供給のための加湿も手間がかかる。

[0025] これに対して、活性汚泥法生物処理排ガス等の生物処理排ガスは、十分な酸素を含み、さらに、廃水処理により生成した炭酸ガスを含んでいるため炭酸ガスの濃度が高く、その上、高湿度で十分量の水蒸気を含む。

特に、活性汚泥曝気槽のpHを中性から弱酸性で運転した場合、排ガスの炭酸ガス濃度が高くなり、正極室に供給するガスとして好適である。

また、近年、省エネを目的に適用が広まっている微細気泡散気管等、酸素溶解効率の高い散気装置を使用すると、排ガス中の炭酸ガス濃度が高くなり、より好ましい。

一方、嫌気性生物処理排ガスは酸素を含まないが、炭酸ガス濃度が高く、また、高湿で水蒸気量も高い。従って、嫌気性生物処理排ガスであっても、空気等の酸素含有ガスと混合して用いることにより、正極室供給ガスとして有効に用いることができる。

しかして、生物処理排ガスを排出する生物処理設備は、廃水や有機性廃棄物をエネルギー源とする生物発電を実施する現場には、ほとんどの場合、生物発電設備に近接して併設されることから、ガスの輸送という面でも有利である。

[0026] 第1態様～第3態様及び第6態様～第8態様に係る発明は、このような知

見に基づいて達成されたものである。

図面の簡単な説明

[0027] [図1] 本発明の一実施形態に係る微生物発電装置の断面模式図である。

[図2] 本発明の一実施形態に係る微生物発電装置の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、図面を参照して本発明の微生物発電方法及び微生物発電装置の実施の形態を詳細に説明する。

[0029] 第2図は本発明の微生物発電方法及び装置の概略的な構成を示す模式的断面図である。

[0030] 第2図の微生物発電装置にあっては、層体1内がイオン透過性非導電性膜2によって正極室3と負極室4とに区画されている。正極室3内には、イオン透過性非導電性膜2に接するように正極5が配置されている。

[0031] 負極室4内には、導電性多孔質材料よりなる負極6が配置されている。この負極6は、イオン透過性非導電性膜2に直に、又は1～2層程度の微生物の膜を介して接しており、イオン透過性非導電性膜2がカチオン透過膜であれば、負極6からイオン透過性非導電性膜2にプロトン（ H^+ ）が受け渡し可能となっている。

[0032] 正極室3内は、空室であり、ガス流入口7から酸素含有ガス（本実施例においては、好気性生物処理排ガス）が導入され、ガス流出口8から排出配管25を経て排ガスが流出する。

[0033] 正極室3と負極室4とを仕切るイオン透過性非導電性膜2としては、後述する通り、カチオン透過膜が好適であるが、その他のものであっても良い。

[0034] 多孔質材料よりなる負極6に微生物が担持されている。負極室4には流入口4aから負極溶液Lを導入し、流出口4bから廃液を排出させる。なお、負極室4内は嫌気性とされる。

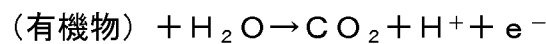
[0035] 負極室4内の負極溶液Lは循環往口9、循環配管10、循環用ポンプ11及び循環戻口12を介して循環される。この循環配管10には、負極室4から流出してきた液のpHを測定するpH計14が設けられると共に、水酸化

ナトリウム水溶液などのアルカリ添加用配管 13 が接続され、負極溶液 L の pH が 7 ～ 9 となるように、必要に応じてアルカリが添加される。

[0036] 正極室 3 内で生じた凝縮水は、図示しない凝縮水流出口から排水される。

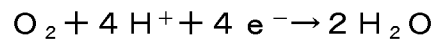
[0037] 正極 5 と負極 6 との間に生じた起電力により、端子 20、22 を介して外部抵抗 21 に電流が流れる。

[0038] 正極室 3 に、酸素と炭酸ガスと水蒸気とを含む好気性生物処理排ガスを通気すると共に、必要に応じポンプ 11 を作動させて負極溶液 L を循環させることにより、負極室 4 内では、



なる反応が進行する。この電子 e^- が負極 6、端子 22、外部抵抗 21、端子 20 を経て正極 5 へ流れる。

[0039] 上記反応で生じたプロトン H^+ は、イオン透過性非導電性膜 5A のカチオン透過膜を通過して正極 5 に移動する。正極 5 では、



なる反応が進行する。この正極反応で生成した H_2O は凝縮して凝縮水が生じる。この凝縮水には、イオン透過性非導電性膜 2 のカチオン透過膜を透過してきた K^+ 、 Na^+ などが溶け込み、これにより酸素含有ガスとして空気を通気する従来の微生物発電装置にあっては、凝縮水が pH 9.5 ～ 12.5 程度の高アルカリ性となるが、本発明では炭酸ガスを含む生物処理排ガスを通気するため、炭酸ガスによる中和作用でこの凝縮水の pH は 7.5 ～ 9 程度となる。

[0040] 即ち、イオン透過性非導電性膜 2 として例えばカチオン透過膜を用いた場合、負極 6 で生成した電子は端子 22、外部抵抗 21、端子 20 を経て正極 5 へ流れる一方で、プロトンとともに負極 6 に導入される負極溶液 L 中の Na^+ 、 K^+ がイオン透過性非導電性膜 2 のカチオン透過膜を透過して正極室 3 に移動する。この場合、正極室 3 に通気するガスが炭酸ガスを含むことによる pH 中和作用によって、 Na^+ 、 K^+ の移動を促進していると推定され、これにより発電効率の向上が図れる。

- [0041] また、このイオン透過性非導電性膜 5 A のプロトン H^+ や K^+ , Na^+ の透過に際して、正極室 3 に十分量の水蒸気が導入されていることにより、イオン透過性非導電性膜 5 A のイオン透過性が高められることでも、これらの移動が促進され、発電効率のより一層の向上が図れる。
- [0042] 負極室 4 では、微生物による水の分解反応により CO_2 が生成することにより、pH が低下しようとする。そこで、pH 計 14 の検出 pH が好ましくは 7 ~ 9 となるようにアルカリが負極溶液 L に添加される。このアルカリは、負極室 6 に直接に添加されてもよいが、循環水に添加することにより、負極室 6 内の全域を部分的な偏りなしに pH 7 ~ 9 に保つことができる。
- [0043] 第 1 図は本発明の特に好ましい形態に係る微生物発電装置の概略的な断面図である。
- [0044] 第 1 図の微生物発電装置にあっては、略直方体形状の槽体 30 内に 2 枚の板状のイオン透過性非導電性膜 31, 31 が互いに平行に配置されることにより、該イオン透過性非導電性膜 31, 31 同士の間には負極室 32 が形成され、該負極室 32 とそれぞれ該イオン透過性非導電性膜 31 を隔てて 2 個の正極室 33, 33 が形成されている。
- [0045] 負極室 32 内には、各イオン透過性非導電性膜 31 と直に、又は 1 層 ~ 2 層程度の生物膜を介して接するように、多孔質材料よりなる負極 34 が配置されている。負極 34 は、イオン透過性非導電性膜 31, 31 に対し軽く、例えば 0.1 kg/cm^2 以下の圧力で、押し付けられるのが好ましい。
- [0046] 正極室 33 内には、イオン透過性非導電性膜 31 と接して正極 35 が配置されている。この正極 35 は、パッキン 36 に押圧されてイオン透過性非導電性膜 31 に押し付けられている。正極 35 とイオン透過性非導電性膜 31 との密着性を高めるために、両者を溶着したり、接着剤で接着してもよい。
- [0047] 正極 35 と槽体 30 の側壁との間は、酸素含有ガスとして導入される生物処理排ガスの流通スペースとなっている。
- [0048] この正極 35 及び負極 34 は、端子 37, 39 を介して外部抵抗 38 に接続されている。

- [0049] 負極室 3 2 には、流入口 3 2 a から負極溶液 L が導入され、流出口 3 2 b から廃液が流出する。負極室 3 2 内は嫌気性とされる。
- [0050] 負極室 3 2 内の負極溶液は、循環往口 4 1、循環配管 4 2、循環ポンプ 4 3 及び循環戻口 4 4 を介して循環される。各正極室 3 3 には、配管 6 2 からの酸素含有ガスがガス流入口 5 1 から流入し、排ガスがガス流出口 5 2 から配管 6 3 を経て流出する。酸素含有ガスとして本実施例では好気性生物処理排ガスが用いられている。
- [0051] 負極溶液の循環配管 4 2 に、pH 計 4 7 が設けられると共に、アルカリ添加用配管 4 5 が接続されている。負極室 3 2 から流出する負極溶液の pH を pH 計 4 7 で検出し、この pH が好ましくは 7 ~ 9 となるように水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリが添加される。
- [0052] この第 1 図の微生物発電装置においても、正極室 3 3 に、酸素と炭酸ガスと水蒸気とを含む好気性生物処理排ガスを流通させ、負極室 3 2 に負極溶液を流通させ、好ましくは負極溶液を循環させることにより、正極 3 5 と負極 3 4 との間に電位差が生じ、外部抵抗 3 8 に電流が流れる。
- [0053] 次に、この微生物発電装置の微生物、負極溶液などのほか、生物処理排ガス、イオン透過性非導電性膜、負極及び正極の好適な材料等について説明する。
- [0054] 負極溶液 L 中に含有させることで電気エネルギーを産生させる微生物は、電子供与体としての機能を有するものであれば特に制限されない。例えば、Saccharomyces、Hansenula、Candida、Micrococcus、Staphylococcus、Streptococcus、Leuconostoa、Lactobacillus、Corynebacterium、Arthrobacter、Bacillus、Clostridium、Neisseria、Escherichia、Enterobacter、Serratia、Achromobacter、Alcaligenes、Flavobacterium、Acetobacter、Moraxella、Nitrosomonas、Nitrobacter、Thiobacillus、Gluconobacter、Pseudomonas、Xanthomonas、Vibrio、Comamonas 及び Proteus (Proteus vulgaris) の各属に属する細菌、糸状菌、酵母などを挙げることができる。このような微生物を含む汚泥として下水等の有機物含有水进行处理する生物処理槽から得られ

る活性汚泥、下水の最初沈澱池からの流出水に含まれる微生物、嫌気性消化汚泥等を植種として負極室に供給し、微生物を負極に保持させることができる。発電効率を高くするためには、負極室内に保持される微生物量は高濃度であることが好ましく、例えば微生物濃度は1～50 g/Lであることが好ましい。

[0055] 負極溶液Lとしては、微生物又は細胞を保持し、かつ発電に必要な組成を有する溶液が用いられる。例えば、呼吸系の発電を行う場合は、負極側の溶液としては、ブイヨン培地、M9培地、L培地、Malt Extract、MY培地、硝化菌選択培地などの呼吸系の代謝を行うのに必要なエネルギー源や栄養素などの組成を有する培地が利用できる。また、下水、有機性産業排水、生ごみ等の有機性廃棄物を用いることができる。

[0056] 負極溶液L中には、微生物又は細胞からの電子の引き抜きをより容易とするために電子メディエーターを含有させてもよい。この電子メディエーターとしては、例えば、チオニン、ジメチルジスルホン化チオニン、ニューメチレンブルー、トルイジンブルーO等のチオニン骨格を有する化合物、2-ヒドロキシー-1,4-ナフトキノン等の2-ヒドロキシー-1,4-ナフトキノン骨格を有する化合物、ブリリアントクレジルブルー、ガロシアニン、レスルフィン、アリザリンブリリアントブルー、フェノチアジノン、フェナジンエソスルフェート、サフラニンO、ジクロロフェノールインドフェノール、フェロセン、ベンゾキノン、フタロシアニン、あるいはベンジルビオローゲン及びこれらの誘導体などを挙げることができる。

[0057] さらに、微生物の発電機能を増大させるような材料、例えばビタミンCのような抗酸化剤や、微生物中の特定の電子伝達系や物質伝達系のみを働かせる機能増大材料を溶解すると、さらに効率よく電力を得ることができるので好ましい。

[0058] 負極溶液Lは、必要に応じ、リン酸バッファを含有していてもよい。

[0059] 負極溶液Lは有機物を含むものである。この有機物としては、微生物によって分解されるものであれば特に制限はなく、例えば水溶性の有機物、水中

に分散する有機物微粒子などが用いられる。負極溶液は、下水、食品工場排水などの有機性廃水であってもよい。負極溶液中の有機物濃度は、発電効率を高くするために $100 \sim 10000 \text{ mg/L}$ 程度の高濃度であることが好ましい。

[0060] 正極室に流通させる生物処理排ガスとしては、前述の如く、酸素、炭酸ガス及び水蒸気を含む好気性生物処理排ガスであっても良く、炭酸ガス及び水蒸気を含む嫌気性生物処理排ガスであっても良い。生物処理排ガスとして嫌気性生物処理排ガスを用いる場合は、この生物処理排ガスと空気等の酸素含有ガスとを適当な割合、例えば、嫌気性生物処理排ガス：空気＝ $1 : 0.5 \sim 500$ （容量比）で混合して供給すれば良い。また、この空気の代りに好気性生物処理排ガスを混合しても良い。

[0061] 生物処理排ガスの由来には特に制限はなく、活性汚泥法の排ガスの他、固定床、流動床、硝化、脱窒、コンポスト等の各種の生物処理で排出され、炭酸ガス濃度が空気よりも高いものであれば、どのようなものでも使用することができ、これらの生物処理排ガスの2種以上を混合して用いても良い。

前述の如く、 pH 中性～弱酸性で運転している活性汚泥曝気槽からの排ガスは炭酸ガス濃度が高く、好適である。また、近年、省エネを目的に適用が広まっている微細気泡散気管等、酸素溶解効率の高い散気装置を使用している曝気槽の排ガスも炭酸ガス濃度が高く、好ましい。

[0062] なお、これらの生物処理排ガスの組成はその発生場所により多岐にわたり一概には言えないが、通常、好気性生物処理排ガスでは、 O_2 濃度： $15 \sim 19$ 容量%、 CO_2 濃度 $1 \sim 5$ 容量%、湿度 $95 \sim 100\%$ 程度であり、嫌気性生物処理排ガスでは、 CO_2 濃度 $20 \sim 40$ 重量%、湿度 $95 \sim 100\%$ 程度である。

[0063] 前述の如く、本発明は、正極室に空気等の酸素含有ガスを供給している微生物発電装置において、この酸素含有ガスに更に炭酸ガス及び水蒸気を供給することにより実施することもできる。この方法は、例えば、酸素含有ガスとしての空気に炭酸ガスを流量比として空気：炭酸ガス＝ $100 : 0.1 \sim$

20程度の割合で導入すると共に、水蒸気を吹き込むことで実施できるが、水蒸気の供給は、水蒸気を吹き込む他、正極室に供給されるガスを、水槽に通気して曝気することにより、その温度での飽和蒸気圧として供給することもできる。

[0064] なお、正極室からの排ガスは、必要に応じ脱酸素処理した後、負極室に通気し、負極溶液からの溶存酸素のパージに用いてもよい。

[0065] イオン透過性非導電性膜としては、非導電性でイオン透過性のあるカチオン透過膜又はアニオン透過膜等のイオン透過膜であれば良く、各種イオン交換膜や逆浸透膜等を用いることができる。イオン交換膜としては、プロトン選択性の高いカチオン交換膜、又はアニオン交換膜を好適に使用でき、例えばカチオン交換膜としてはデュポン株式会社製ナフィオン（登録商標）、株式会社アストム製のカチオン交換膜であるCMB膜等が使用できる。また、アニオン交換膜としては、アストム製アニオン交換膜やトクヤマ製アニオン型電解質膜などが好適である。イオン透過性非導電性膜は、薄くて丈夫であることが好ましく、通常、その膜厚は30～300 μm 、特に30～200 μm 程度であることが好ましい。

イオン透過性非導電性膜としてはカチオン交換膜を用いることが、本発明による炭酸ガスの導入効果が有効に発揮され好ましい。また、水蒸気によるイオン透過性の向上効果の面からは、アニオン交換膜を用いることが好ましい。

[0066] 負極は、多くの微生物を保持できるよう、表面積が大きく空隙が多く形成され通水性を有する多孔体が好ましい。具体的には、少なくとも表面が粗とされた導電性物質のシートや導電性物質をフェルト状その他の多孔性シートにした多孔性導電体（例えばグラファイトフェルト、発泡チタン、発泡ステンレス等）が挙げられる。

[0067] このような多孔質の負極を直接に又は微生物層を介してイオン透過性非導電性膜に当接させた場合、電子メディエータを用いることなく、微生物反応で生じた電子が負極に渡るようになり、電子メディエータを不要とすること

ができる。

- [0068] 複数のシート状導電体を積層して負極としてもよい。この場合、同種の導電体シートを積層してもよく、異なる種類の導電体シート同士（例えばグラファイトフェルトと粗面を有するグラファイトシート）を積層してもよい。
- [0069] 負極は全体の厚さが3 mm以上40 mm以下、特に5～20 mm程度であることが好ましい。積層シートによって負極を構成した場合、シート同士の合わせ面（積層面）に沿って液が流れるように、積層面を液の流入口と流出口とを結ぶ方向に配向させるのが好ましい。
- [0070] 本発明では、負極室を複数の分室に分割し、各分室を直列接続することで各分室でのpH低下を抑制した上で負極室内の液のpHを調整するようにしてもよい。負極室を分割すれば、各分室での有機物分解量が小さくなる結果、炭酸ガスの生成量も小さくなるため、各分室でのpH低下を少なくできる。
- [0071] 正極は、導電性基材と、該導電性基材に担持された酸素還元触媒とを有することが好ましい。
- [0072] 導電性基材としては、導電性が高く、耐食性が高く、厚みが薄くても十分な導電性と耐食性、更には導電性基材としての機械的強度を有するものであれば良く、特に制限はないが、グラファイトペーパー、グラファイトフェルト、グラファイトクロス、ステンレスメッシュ、チタンメッシュ等を用いることができ、これらのうち、特に耐久性と加工のしやすさ等の点から、グラファイトペーパー、グラファイトフェルト、グラファイトクロス等のグラファイト系基材が好ましく、とりわけグラファイトペーパーが好ましい。なお、これらのグラファイト系基材はポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂によって疎水化されたものであっても良い。
- [0073] 正極の導電性基材の厚さは、厚過ぎると酸素の透過が悪くなり、薄過ぎると、基材に必要な強度等の要求特性を満たすことができないことから、20～3000 μm 程度であることが好ましい。
- [0074] 酸素還元触媒としては、白金等の貴金属のほか、安価で且つ触媒活性が良

好であるところから、二酸化マンガン等の金属酸化物が好適であり、その担持量は、 $0.01 \sim 2.0 \text{ mg/cm}^2$ 程度とすることが好ましい。

実施例

[0075] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

説明の便宜上まず比較例を挙げる。

[0076] [比較例 1]

$7 \text{ cm} \times 25 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ (厚さ) の負極室に、厚さ 1 cm のグラファイトフェルトを 2 枚重ねて充填して負極を形成した。この負極に対して、イオン透過性非導電性膜としてカチオン交換膜 (デュポン株式会社製 商品名 (登録商標) 「ナフィオン 115」) を介して正極室を形成した。正極室は $7 \text{ cm} \times 25 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ (厚さ) であり、田中貴金属社製 Pt 触媒 (Pt 担持カーボンブラック, Pt 含有量 50 重量%) を、5 重量% ナフィオン (登録商標) 溶液 (デュポン社製) に分散させた液を、PTFE で撥水処理した厚さ $160 \mu\text{m}$ のカーボンペーパー (東洋カーボン社製) に、Pt 付着量が 0.4 mg/cm^2 となるように塗布し、 50°C で乾燥させて得られたものを正極として、上記カチオン交換膜と密着させた。

負極のグラファイトフェルトと正極のカーボンペーパーには、ステンレス線を導電性ペーストで接着して電気引出し線とし、 2Ω の抵抗で接続した。

[0077] 負極室には、pH を 7.5 に維持し、酢酸 1000 mg/L と燐酸及びアンモニアを含む負極溶液を通液した。この負極溶液は予め、別水槽で 35°C に加温し、この水槽で加温した液を負極室へ 10 mL/min で通液することにより、負極室の温度を 35°C に加温した。なお、負極溶液の通液に先立って、他の微生物発電装置の流出液を植菌として通液した。

正極室には、常温の乾燥空気を 0.5 L/min の流量で通気した。

その結果、負極溶液の通液開始から 3 日後には発電量はほぼ一定となり、負極 1 m^3 あたりの発電量は 140 W (発電効率 140 W/m^3) となった。

[0078] [比較例 2]

比較例 1 において、正極室に供給する空気に、炭酸ガスボンベから炭酸ガ

スを $1\text{ mL}/\text{min}$ （空気に対して 0.2% ）導入したこと以外は同様にして発電を行ったところ、炭酸ガス導入直後より発電効率は向上しはじめ、5分後には発電効率 $180\text{ W}/\text{m}^3$ となった。

[0079] [実施例 1]

比較例 2 において、正極室に供給する空気を、純水 1.5 L を入れた 2 L の密閉水槽に導入し、4分間曝気した後、炭酸ガスと共に、正極室に導入したこと以外は同様にして発電を行ったところ、発電効率は $210\text{ W}/\text{m}^3$ に増加した。なお、この実施例 1 において、空気を水槽で曝気したことにより、空気の湿度は 97% となった。

[0080] [実施例 2]

比較例 1 において、空気の代りに、研究所廃水処理場における好気性生物処理排ガス（容量 40 m^3 の流動床式生物処理槽、 BOD 負荷 $0.5\text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{日}$ の排ガス（ O_2 濃度： 19.8 容量%、 CO_2 濃度： 1.3 容量%、湿度 99% ）を正極室に通気したこと以外は同様にして発電を行ったところ、発電効率 $255\text{ W}/\text{m}^3$ が得られた。

[0081] [実施例 3]

比較例 1 において、空気の代りに、UASB 装置（ 10 cm 径、 60 cm 高さ、メタノールの合成基質、負荷 $30\text{ kg}-\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{m}^3/\text{日}$ ）のバイオバス（ CO_2 濃度 32 容量%、湿度 99% ） $200\text{ mL}/\text{min}$ と空気 $400\text{ mL}/\text{min}$ との混合ガスを正極室に通気したこと以外は同様にして発電を行ったところ、発電効率 $248\text{ W}/\text{m}^3$ が得られた。

[0082] 以上の結果より、正極室に供給する酸素含有ガスに炭酸ガス及び水蒸気を導入することにより、或いは、この酸素含有ガスとして生物処理排ガスを用いることにより、発電効率を向上させることができることが分かる。

[0083] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお、本出願は、2008 年 12 月 24 日付で出願された日本特許出願（特願 2008-327988）に基づいており、その全体が引用により援用

される。

符号の説明

- [0084] 1, 3 0 槽体
- 2, 3 1 イオン透過性非導電性膜
- 3, 3 3 正極室
- 4, 3 2 負極室
- 5, 3 5 正極
- 6, 3 4 負極

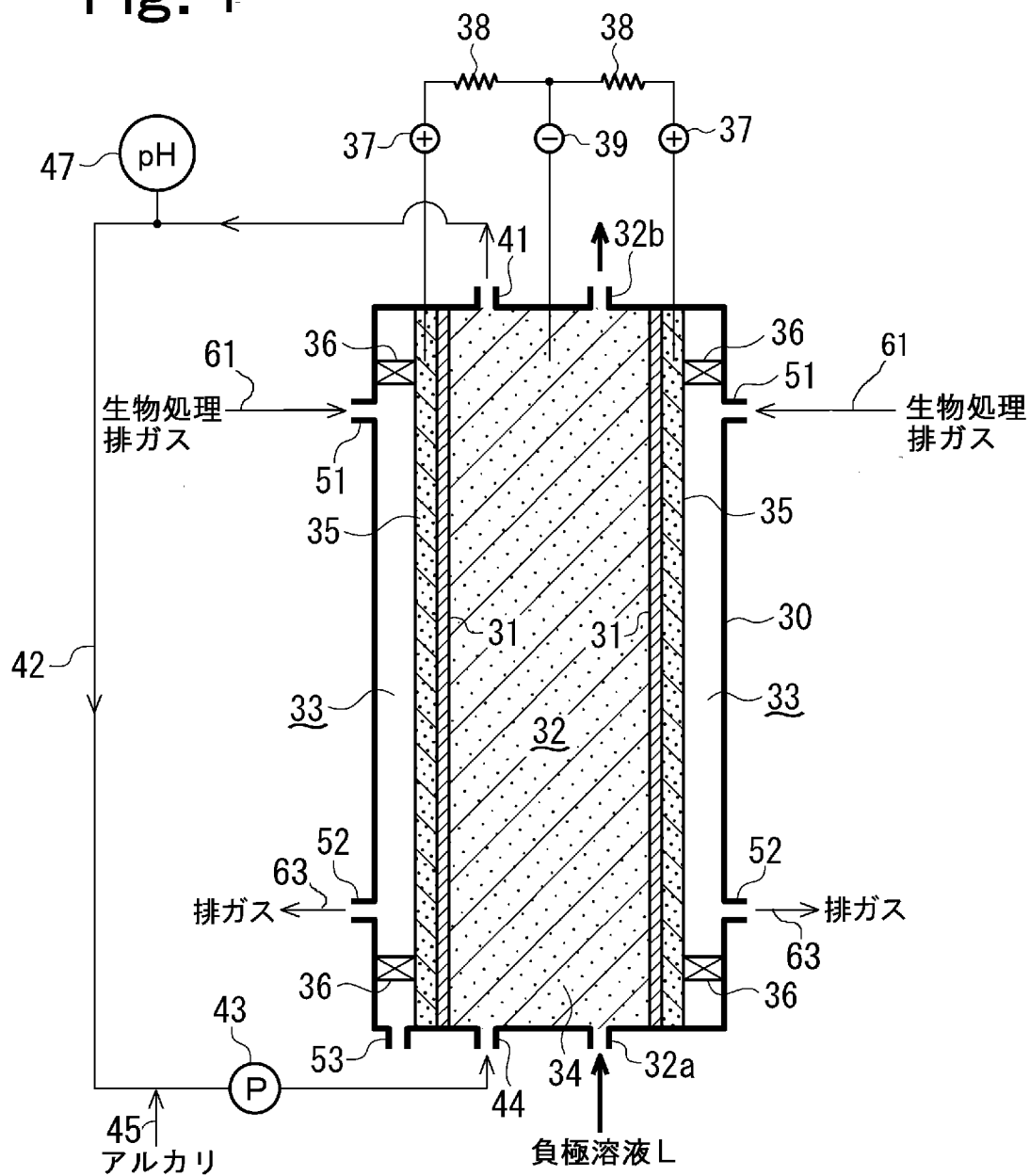
請求の範囲

- [請求項1] 負極を有し、微生物及び電子供与体を含む液を保持する負極室と、
該負極室に対しイオン透過性非導電性膜を介して隔てられており、
該イオン透過性非導電性膜に接する正極を有する正極室と
を備えた微生物発電装置の該正極室に酸素含有ガスを供給して発電を
行う微生物発電方法において、
該酸素含有ガスが生物処理排ガスを含むことを特徴とする微生物発電方法。
- [請求項2] 請求項1において、該酸素含有ガスとして好気性生物処理排ガスを
正極室に供給することを特徴とする微生物発電方法。
- [請求項3] 請求項1において、該酸素含有ガスとして空気と嫌気性生物処理排
ガスとを該正極室に供給することを特徴とする微生物発電方法。
- [請求項4] 負極を有し、微生物及び電子供与体を含む液を保持する負極室と、
該負極室に対しイオン透過性非導電性膜を介して隔てられており、
該イオン透過性非導電性膜に接する正極を有する正極室と
を備えた微生物発電装置の該正極室に酸素含有ガスを供給して発電を
行う微生物発電方法において、
該正極室に供給される酸素含有ガスに炭酸ガスと水蒸気を導入する
ことを特徴とする微生物発電方法。
- [請求項5] 請求項4において、該正極室に、空気を水槽に通気して曝気した後
、炭酸ガスと共に導入することを特徴とする微生物発電方法。
- [請求項6] 負極を有し、微生物及び電子供与体を含む液を保持する負極室と、
該負極室に対しイオン透過性非導電性膜を介して隔てられており、
該イオン透過性非導電性膜に接する正極を有する正極室と、
該正極室に酸素含有ガスを供給する手段と
を備えた微生物発電装置において、
該正極室に生物処理排ガスを導入する手段を設けたことを特徴とする
微生物発電装置。

- [請求項7] 請求項6において、該正極室に好気性生物処理排ガスを導入する手段を有することを特徴とする微生物発電装置。
- [請求項8] 請求項6において、該正極室に空気と嫌気性生物処理排ガスとを導入する手段を有することを特徴とする微生物発電装置。
- [請求項9] 負極を有し、微生物及び電子供与体を含む液を保持する負極室と、
 該負極室に対しイオン透過性非導電性膜を介して隔てられており、
 該イオン透過性非導電性膜に接する正極を有する正極室と、
 該正極室に酸素含有ガスを供給する手段と
 を備えた微生物発電装置において、
 該正極室に供給される酸素含有ガスに炭酸ガスと水蒸気を導入する
 手段を設けたことを特徴とする微生物発電装置。
- [請求項10] 請求項9において、該正極室に供給される酸素含有ガスに炭酸ガス
 と水蒸気を導入する手段が、空気を水槽に通気して曝気した後、炭酸
 ガスと共に該正極室に導入する手段であることを特徴とする微生物発
 電装置。

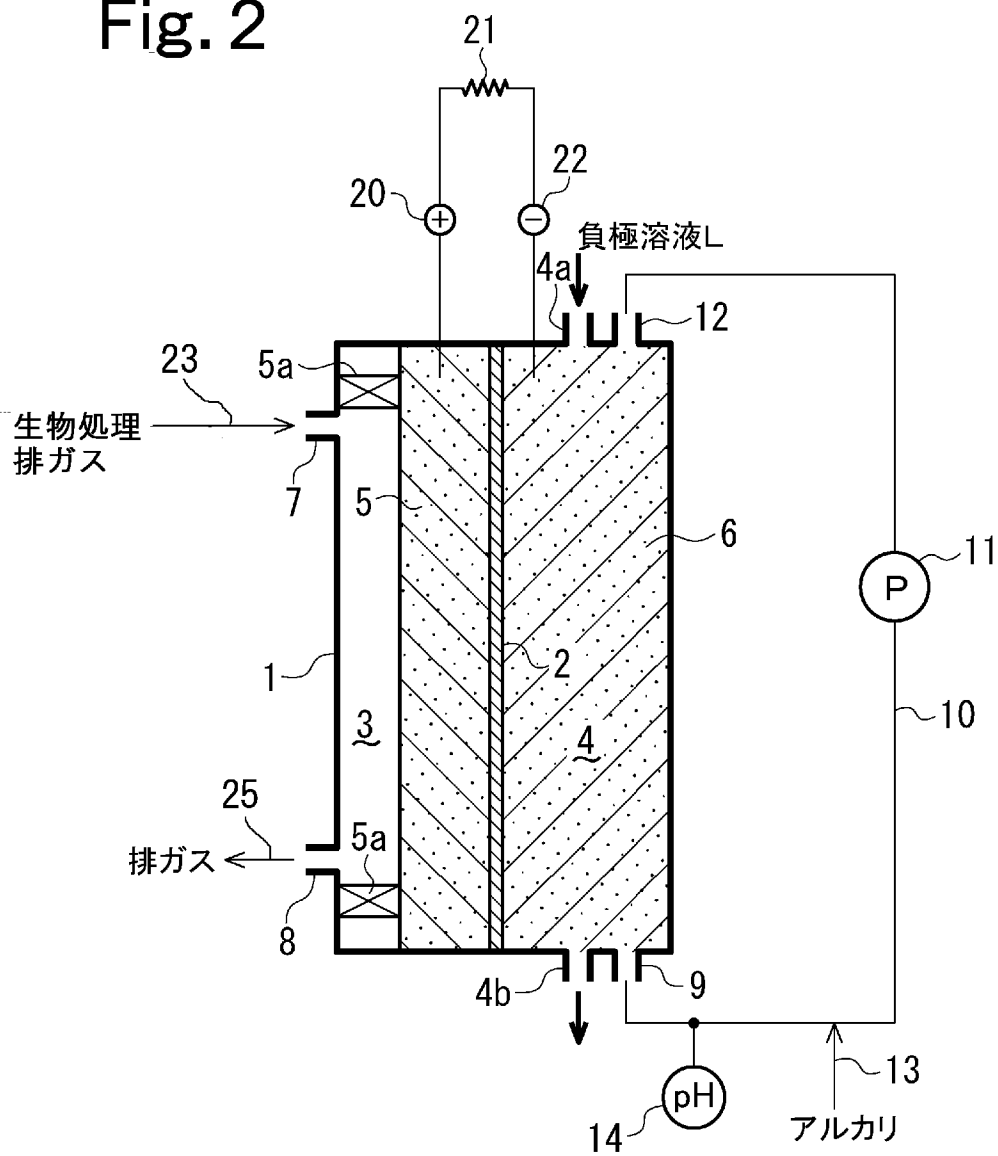
[図1]

Fig. 1



[図2]

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/16(2006.01)i, H01M8/04(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i, C12M1/00(2006.01)n, C12P3/00(2006.01)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)

H01M8/16, H01M8/04, H01M8/10, C12M1/00, C12P3/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
A	WO 2007/037261 A1 (Ebara Corp.), 05 April 2007 (05.04.2007), entire text & JP 2007-90232 A & US 2009/142627 A & EP 1939968 A1	1-10
A	JP 2007-505442 A (The University of Western Ontario), 08 March 2007 (08.03.2007), entire text & US 2006/251959 A1 & EP 1642354 A & WO 2005/1981 A2	1-10

☒ 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
08 March, 2010 (08.03.10)

Date of mailing of the international search report
16 March, 2010 (16.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070592

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2009-152097 A (Kurita Water Industries Ltd.), 09 July 2009 (09.07.2009), entire text (Family: none)	1-10
P,A	JP 2009-231231 A (Kurita Water Industries Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/16(2006.01)i, H01M8/04(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i, C12M1/00(2006.01)n, C12P3/00(2006.01)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. H01M8/16, H01M8/04, H01M8/10, C12M1/00, C12P3/00

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
A	WO 2007/037261 A1（株式会社荏原製作所）2007.04.05, 全文 &JP 2007-90232 A&US 2009/142627 A&EP 1939968 A1	1-10
A	JP 2007-505442 A（ザ ユニバーシティ オブ ウェスタン オン タリオ）2007.03.08, 全文&US 2006/251959 A1&EP 1642354 A &WO 2005/1981 A2	1-10
PA	JP 2009-152097 A（栗田工業株式会社）2009.07.09, 全文 （ファミリーなし）	1-10

☒ 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

0 8 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 3 . 2 0 1 0

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）

原 賢一

4 X

9 0 6 2

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

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
PA	JP 2009-231231 A (栗田工業株式会社) 2009.10.08, 全文 (ファミリーなし)	1-10