

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-49068

(P2011-49068A)

(43) 公開日 平成23年3月10日(2011.3.10)

(51) Int. Cl.

H01M 8/16 (2006.01)

F 1

H01M 8/16

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2009-197224 (P2009-197224)

(22) 出願日 平成21年8月27日 (2009. 8. 27)

(71) 出願人 000005902

三井造船株式会社

東京都中央区築地5丁目6番4号

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(71) 出願人 504300088

国立大学法人帯広畜産大学

北海道帯広市稲田町西2線11番地

(71) 出願人 502152126

学校法人智香寺学園

埼玉県深谷市普濟寺1690番地

(74) 代理人 100101340

弁理士 丸山 英一

最終頁に続く

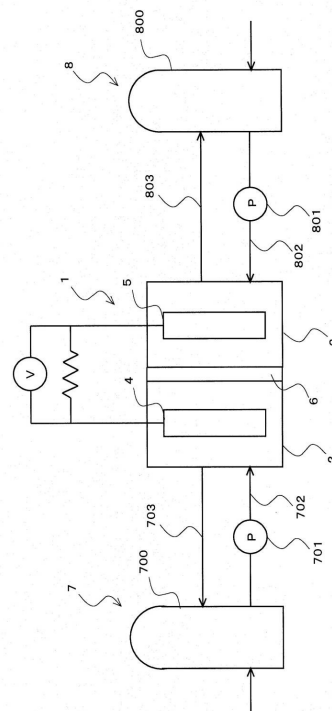
(54) 【発明の名称】 バイオ燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 負極のみならず、正極にも微生物処理後の処理液を供給することで、生物由来のエネルギーをより有効に活用できるバイオ燃料電池を提供すること。

【解決手段】 セパレータを介して正極と負極とを備え、正極に供給されるバイオ活物質含有液が、好気性の微生物処理後の処理液であって、負極に供給されるバイオ活物質含有液が、嫌気性の微生物処理後の処理液であることを特徴とし、好ましくは、セパレータを介して正極室と負極室とが隣設し、それぞれの極室はバイオ活物質含有液の流入口及び流出口を備え、該正極室はバイオ活物質に浸漬された正極を備え、該負極室はバイオ活物質に浸漬された負極を備えて成るバイオ燃料電池。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セパレータを介して正極と負極とを備え、正極に供給されるバイオ活物質含有液が、好気性の微生物処理後の処理液であって、負極に供給されるバイオ活物質含有液が、嫌気性の微生物処理後の処理液であることを特徴とするバイオ燃料電池。

【請求項 2】

セパレータを介して正極室と負極室とが隣設し、
それぞれの極室はバイオ活物質含有液の流入口及び流出口を備え、
該正極室はバイオ活物質に浸漬された正極を備え、
該負極室はバイオ活物質に浸漬された負極を備えて成ることを特徴とする請求項 1 記載のバイオ燃料電池。

10

【請求項 3】

前記好気性の微生物処理後の処理液が、活性汚泥又は活性汚泥上澄水であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のバイオ燃料電池。

【請求項 4】

前記嫌気性の微生物処理後の処理液が、メタン発酵処理によって発生する消化液であることを特徴とする請求項 1～3 の何れかに記載のバイオ燃料電池。

【請求項 5】

正負極の少なくとも 1 つが、多孔質炭素及び／又は炭素繊維集合体であることを特徴とする請求項 1～4 の何れかに記載のバイオ燃料電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生物由来のエネルギーをより有効に活用できるバイオ燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

昨今、バイオ燃料電池は、次世代型バイオエネルギー回収プロセスとして注目を集めている。

【0003】

従来のバイオ燃料電池では、微生物処理後の処理液を負極に供給し、酸素を含む空気を正極に供給し、発電を行っていた。例えば、特許文献 1 には、微生物による嫌気性処理であるメタン発酵プロセスにおいて、水素生成に供される電子をバイオ燃料電池の負極に供給することによって発電する方法が開示されているが、正極には空気極が用いられ、曝気により酸素が提供されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2007-227216 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

本発明の課題は、負極のみならず、正極にも微生物処理後の処理液を供給することで、生物由来のエネルギーをより有効に活用できるバイオ燃料電池を提供することにある。

【0006】

また本発明の他の課題は、以下の記載によって明らかとなる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題は、以下の各発明によって解決される。

【0008】

(請求項 1)

50

セパレータを介して正極と負極とを備え、正極に供給されるバイオ活物質含有液が、好気性の微生物処理後の処理液であって、負極に供給されるバイオ活物質含有液が、嫌気性の微生物処理後の処理液であることを特徴とするバイオ燃料電池。

【0009】

(請求項2)

セパレータを介して正極室と負極室とが隣設し、

それぞれの極室はバイオ活物質含有液の流入口及び流出口を備え、

該正極室はバイオ活物質に浸漬された正極を備え、

該負極室はバイオ活物質に浸漬された負極を備えて成ることを特徴とする請求項1記載のバイオ燃料電池。

10

【0010】

(請求項3)

前記好気性の微生物処理後の処理液が、活性汚泥又は活性汚泥上澄水であることを特徴とする請求項1又は2記載のバイオ燃料電池。

【0011】

(請求項4)

前記嫌気性の微生物処理後の処理液が、メタン発酵処理によって発生する消化液であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のバイオ燃料電池。

【0012】

(請求項5)

正負極の少なくとも1つが、多孔質炭素及び／又は炭素繊維集合体であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のバイオ燃料電池。

20

【発明の効果】

【0013】

本発明によると、負極のみならず、正極にも微生物処理後の処理液を供給することで、生物由来のエネルギーをより有効に活用できるバイオ燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明に係るバイオ燃料電池の一例を説明する概略図

【図2】微生物処理後の処理液のサイクリックボルタングラム

30

【図3】実験装置の概略断面図

【発明を実施するための形態】

【0015】

まず、本発明のメカニズムについて説明する。

【0016】

燃料電池は、負極側に存在する電子供与体から、正極側に存在する電子受容体へと、電子を移動させることによって発電を行う。これら電子供与体及び電子受容体は、負極側及び正極側に随時供給される。

【0017】

電子供与体と電子受容体はそれぞれ異なる酸化還元電位を有し、さらに、電子供与体は電子受容体よりも低い酸化還元電位を有する。

40

【0018】

電子は、酸化還元電位の低い（還元力の強い）方から、高い（酸化力の強い）方へと移動するので、その結果、電流が発生する。

【0019】

従来の燃料電池においては、上記の電子受容体として酸素が用いられてきた。酸素は酸化還元電位が高く、また空気中に存在しているため、正極液に空気を曝気することで提供することができる。

【0020】

従来のバイオ燃料電池においても同様に、正極に酸素を供給する方法が用いられてきた

50

。

【0021】

本発明のバイオ燃料電池においては、負極に酸化還元電位の低いバイオ活物質を供給し、正極に酸化還元電位の高いバイオ活物質を提供する。

【0022】

本明細書において、バイオ活物質とは、例えば炭素電極等に活性な、バイオ（微生物）由来の細胞外酸化還元物質であり、例えば、ヒドロキノンーキノン系の酸化還元対で構成される。具体的には、微生物の代謝による生成物であり、更に、微生物本体もまた細胞内、及び細胞表面に酸化還元活性物質を有するためこれに含める。

【0023】

本発明のバイオ燃料電池では、負極において、酸化還元電位の低いバイオ活物質から電子が引き抜かれ、この電子が導線を介して正極へと移動して、酸化還元電位の高いバイオ活物質に提供されることによって発電が起こる。

【0024】

図1は、本発明に係るバイオ燃料電池の一例を説明する概略図である。

【0025】

図1において、1は電気化学反応により発電を行う電気化学的リアクターである。電気化学的リアクター1は、負極室2、正極室3を備え、各室にはそれぞれ異なる酸化還元電位を有するバイオ活物質含有液が供給され、該バイオ活物質含有液には、4、5で示される負極、正極が浸漬される。

【0026】

電気化学的リアクターは、炭素によって導電性を発現させる複極仕切板によって構成されていることが好ましい。

【0027】

本発明において、正負極は、多孔質炭素、及び／又は、炭素繊維集合体によって与えられることが好ましい。

【0028】

上記多孔質炭素としては市販されている燃料電池電極などの多孔質極板状等が例示でき、炭素繊維集合体としては、カーボנקロスやカーボンフェルトなどが例示できる。窒素ガスを用いるBET比表面積が、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 程度以上の導電性炭素繊維を用いることがより好ましい。

【0029】

このように比表面積が大きい電極を用いることで、高い発電量を得ることができる。

【0030】

カーボנקロスやカーボンフェルトなどの炭素繊維集合体は、セルローズ、ポリアクリルニトリル、ピッチ系などの炭素原子を含む繊維を用いて形成した織布又は不織布を、好ましくは 1200°C 以上、より好ましくは 1500°C 以上で空気を遮断して焼成し、炭素質化あるいはグラファイト質化して導電性を付与することによって得られる。

【0031】

更に、炭素繊維表面を、酸化処理等によって処理し、水素あるいは酸素過電圧を向上させて用いることも好ましい。

【0032】

負極室2と正極室3は、セパレータ6を介して結合されてもよく、セパレータとしては、水素イオン交換膜等のイオン交換膜を好適に用いることができる。

【0033】

7に示される負極液循環手段において、700は負極液タンクであり、例えば図示しない嫌気性処理槽からポンプ及び送液管により送液されたバイオ活物質含有液を負極液として蓄える。この負極液は、ポンプ701によって、配管702を介して負極室2が備える流入口より負極室2に供給される。

【0034】

10

20

30

40

50

8に示される正極液循環手段において、800は正極液タンクであり、例えば図示しない好気性処理槽からポンプ及び送液管により送液されたバイオ活物質含有液を正極液として蓄える。この正極液は、ポンプ801によって、配管802を介して正極室3が備える流入口より正極室3に供給される。

【0035】

正負極室における液の流れは、それぞれ上向流乃至下降流であってもよく、更に、互いに並流乃至向流であってもよく、適宜設定できる。

【0036】

負極室は、流出口を備え、供給された負極液を該流出口より流出する。流出した負極液は、配管703を介して負極液タンク700に返送される。

10

【0037】

正極室は、流出口を備え、供給された正極液を該流出口より流出する。流出した正極液は、配管803を介して正極液タンク800に返送される。

【0038】

本発明において、正極液及び負極液として正負極に供給されるそれぞれのバイオ活物質含有液は、異なる酸化還元電位を有するバイオ活物質を有し、且つ、正極液が含むバイオ活物質は、負極液が含むバイオ活物質よりも高い酸化還元電位を有する。

【0039】

電子は、酸化還元電位の低い（還元力の強い）方から、高い（酸化力の強い）方へと移動するので、図1に示したバイオ燃料電池において、正極と負極とを外部回路において導線で接続すると、電子が負極から正極へと移動し、電流が流れる。

20

【0040】

本発明において、バイオ活物質を含有する液であるバイオ活物質含有液としては、微生物処理後の処理液を好適に用いることができる。

【0041】

また、各バイオ活物質含有液はそれぞれ異なる微生物処理後の処理液であることが好ましい。さらに、各バイオ活物質含有液は、酸化還元電位の差を有していれば、それぞれ複数の微生物処理後の処理液を混合したものであってもよい。

【0042】

本発明において、負極に供給されるバイオ活物質含有液としては、微生物処理における嫌気性処理後の処理液を用いることが好ましく、メタン発酵後の処理液をより好適に用いることができ、例えば、搾乳牛等の糞尿のメタン発酵消化液、生ゴミ等の有機性廃棄物のメタン発酵消化液等が挙げられる。

30

【0043】

一方、本発明において、正極に供給されるバイオ活物質含有液としては、微生物処理における好気性処理後の処理液を用いることが好ましく、活性汚泥、及び、活性汚泥上澄水をより好適に用いることができ、例えば、標準活性汚泥法やバイオフィーム法等における微生物処理上澄水等が挙げられる。

【0044】

負極に供給されるバイオ活物質含有液として、微生物処理における嫌気性処理後の処理液を、正極に供給されるバイオ活物質含有液として、微生物処理における好気性処理後の処理液を用いるという発明は、本発明者の以下の知見により完成されたものである。

40

【0045】

つまり、本発明は、微生物の好気性処理後の処理液は酸化還元電位の高いバイオ活物質を含み、微生物の嫌気性処理後の処理液は酸化還元電位が低いバイオ活物質を含むことを利用したエネルギー回収システムである。

【0046】

図2に、微生物処理後の処理液のサイクリックボルタングラムを示す。

【0047】

図2中、(a)は、嫌気性処理後の処理液である搾乳牛糞尿メタン発酵消化液のサイク

50

リックボルタングラムであり、約 -0.5 V付近に酸化還元電位を有することがわかる。また、(b)は中程度の好嫌気性処理後の処理液である亜硝酸含有活性汚泥上澄水のサイクリックボルタングラムであり、約 -0.1 ~ 約 $+0.1$ V付近に酸化還元電位を有することがわかる。さらに、(c)は好気性処理後の処理液である活性汚泥のサイクリックボルタングラムであり、約 $+0.6$ V付近に酸化還元電位を有することがわかる。

【0048】

この様に、好気、又は嫌気状態が処理液の酸化還元電位に影響を及ぼす理由について、本発明者は以下のように考えている。

【0049】

微生物の細胞内呼吸は、いくつかの代謝物の連続的な酸化還元反応により形成され、各代謝物間の電位差に応じたエネルギーを取り出している。またこの連続的な酸化還元反応を進行させるためには、最終的な電子受容体が必要である。

10

【0050】

微生物の好気呼吸は、最終電子受容体として酸素を用いるため、高い酸化還元電位を有する代謝物の酸化還元反応を経て進行する。

【0051】

一方、嫌気呼吸は、最終電子受容体として、酸素を用いず、有機物を用いている。嫌気呼吸の最終電子受容体として用いられる有機物の酸化力は、酸素に及ぶものではない。そのため、嫌気呼吸は、比較的低い酸化還元電位の範囲内で代謝物の酸化還元を行うことになる。

20

【0052】

処理液は、上記代謝物や代謝反応における微生物細胞内外の酸化還元性物質（例えばキノン等の有機化合物や無機物）を含んでいる。

【0053】

そのため、図2に示したように、好気性処理後の処理液の酸化還元電位は高く、嫌気性処理後の処理液の酸化還元電位は低くなる。

【0054】

先述の通り、電子は、酸化還元電位の低い（還元力の強い）方から、高い（酸化力の強い）方へと移動するので、負極に嫌気性処理後の処理液を、正極に好気性処理後の処理液を用いた場合においても、発電が起こる。

30

【0055】

上述のように、本発明者は、生物のエネルギー代謝から発生する酸化力を正極に提供し、電気エネルギー化する方法を鋭意検討し、本発明を完成させた。

【0056】

本発明においては、正負極の何れか一方、又は両方の電極と微生物とを直接接触させる態様も好ましい。電極と微生物を直接接触させた場合は、微生物の細胞内部や表面に存在する酸化還元活性物質を、電極により直接、又はメディエータを介して間接的に酸化還元できる。

【0057】

電極と微生物を直接接触させる方法としては、微生物処理後の処理液を濾過等の微生物分離手段に供さず、微生物を含有させたまま電極に供給すればよい。

40

【0058】

更に、電極に微生物を担持させることにより、電極と微生物を直接接触させてもよい。微生物を含有した処理液に電極を浸漬するだけで、電極表面に微生物を担持させることができるが、より効率的に微生物を担持させる場合は、電極に炭素繊維集合体を用いることが好ましい。更に、あらかじめ電極表面に微生物を担持させて用いてもよい。

【0059】

処理液が微生物由来の酸化還元活性物質を含む場合は、これが電子メディエータとして働くため、電極と微生物間の電子移動が促進される効果が得られる。また、前記微生物由来の酸化還元活性物質のみでは十分な電子移動が起こらない場合は、さらに電子の移動を

50

促進するために別途メディエータを添加してもよい。

【0060】

微生物反応において、微生物は、有用物質を生成すると同時に、副生成物を生成、蓄積することがある。この副生成物は、有用物質の純度を下げるばかりか、環境汚染物質、又は、前記有用物質生成に対する阻害作用を有するものである場合も少なくない。

【0061】

本発明では、上記副生成物を生じる化学反応の過程において、反応の進行に必要な電子の授受を電極が阻害して、副生成物の生成を抑制する効果も得られる。

【0062】

したがって、バイオ燃料電池に供された微生物処理後の処理液を、再び微生物処理槽に返送することは、有用物質の生成効率を高める上で、好ましいことである。

【0063】

また、本発明の他の態様として、正負極室のいずれか、又は、両方が、微生物処理槽を兼ねている態様も示すことができる。

【0064】

この場合は、上述の処理液を再び微生物処理槽に返送する工程を設けることなく、それと同等か、それ以上の効果を得ることができる。

【0065】

この態様において、微生物は処理液中に拡散させてもよいし、正負極の表面に担持させてもよい。

【0066】

従来のバイオ燃料電池の多くは、微生物反応により生成した水素ガス及び溶存酸素を利用するものが主であったが、これに対して本発明のバイオ燃料電池は、水素ガス及び溶存酸素を介さずに、負極のバイオ活物質から直接電子を回収し、これを正極のバイオ活物質に直接提供することができるため、極めて高い効率で電気エネルギーを得ることができる。

【実施例】

【0067】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はかかる実施例によって限定されない。

【0068】

(実施例1)

正極に活性汚泥（MLSS 3500mg/L程度）、負極に搾乳牛糞尿メタン発酵消化液をそれぞれ電解液として用い、図3に示すような電解液流通型の小型バイオ燃料電池を作成した。

【0069】

図3において、11は負極であり、12は正極であり、共にポーラスカーボン電極から成り、図面における縦方向に電極横断する図示しない溝状の切り欠きを有する。両電極に挟持されたセパレータ13としては、通常、固体高分子型燃料電池に用いられるイオン交換膜や孔径の小さい微多孔膜等を用いることができ、内部短絡を防ぐ点からイオン交換膜が好ましい。この膜と電極の接合は、単なる圧着でよい。

【0070】

また、図3中、14は集電シートであり、ここではカーボンプレートを用いた。15はリード用銅板であり、図示しない外部回路を経て両極のリード用銅板は接続される。その外側には、押さえ板16が配置される。

【0071】

さらに、両極は、17から20に示す液体の流路に接触している。

【0072】

17、18はそれぞれ、負極、正極に提供される微生物処理後の処理液であり、両極の電極表面に形成された前記溝状の切り欠きを流路として流れる。

【0073】

10

20

30

40

50

19と20は、加湿用水溶液又は水である。これら液体の漏れを防ぐために、図示しないスパーサーが適宜設けられてもよい。

【0074】

また、図1に示す小型燃料電池は、これら液体を電極に供給、排出、循環する手段を有する。

【0075】

処理液19、20の循環は、それぞれチューブポンプにより行った。チューブポンプの流量は共に3 mL/minとし、温度は共に18℃とした。

【0076】

回路を閉じ、発電量が安定したところで発電量を測定した結果、0.6 Vの回路電圧下において0.3 mAの電流が観察された。

10

【0077】

(実施例2)

負極電解液に亜硝酸含有活性汚泥上澄水を用いること以外は実施例1と同様にして発電量を測定したところ、0.3 Vの回路電圧下において0.2 mAの電流が観察された。

【0078】

(実施例3)

正極電解液に亜硝酸含有活性汚泥上澄水を、負極電解質にアンモニア含有活性汚泥上澄水を用いること以外は実施例1と同様にして発電量を測定したところ、0.3 Vの回路電圧下において0.2 mAの電流が観察された。

20

【0079】

(実施例4)

負極電解液にアンモニア含有搾乳牛糞尿メタン発酵消化液を用いること以外は実施例1と同様にして発電量を測定したところ、0.7 Vの回路電圧下において0.4 mAの電流が観察された。

【0080】

<評価>

実施例1、及び、実施例4の結果より、好気性処理後の処理液を正極に、嫌気性処理後の処理液を負極に用いることで、大きな発電量が得られることが分かる。

【0081】

30

亜硝酸含有活性汚泥上澄水は、中程度の好嫌気性処理であり、酸化還元電位を好気、嫌気性処理後の処理液の中間に有するため、実施例2において負極に、実施例3において正極に供給した場合、いずれの場合においても発電が確認された。

【符号の説明】

【0082】

1：電気化学的リアクター

2：負極室

3：正極室

4：負極

5：正極

40

6：セパレータ

7：負極液循環手段

700：負極液タンク

8：正極液循環手段

800：正極液タンク

11：負極

12：正極

13：セパレータ

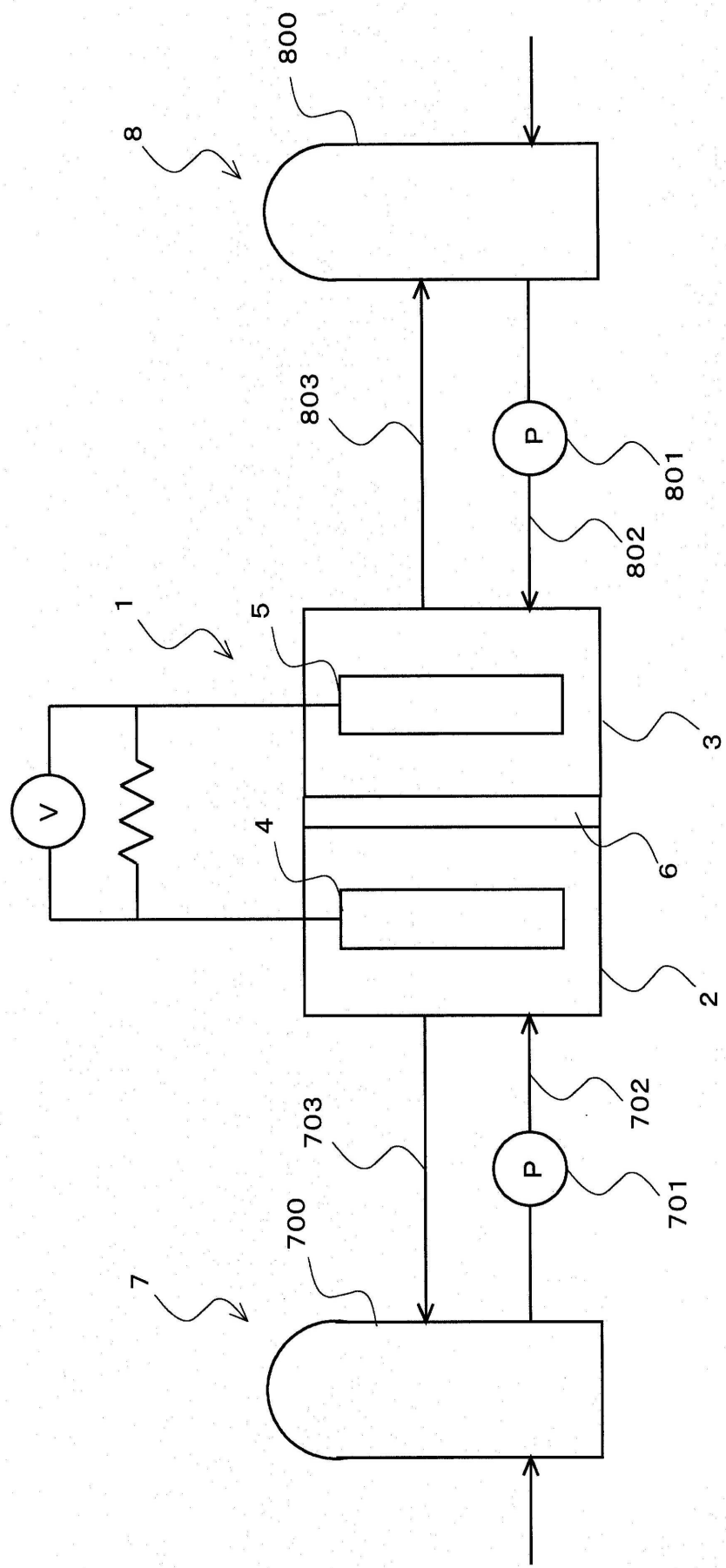
14：集電シート

15：リード用銅板

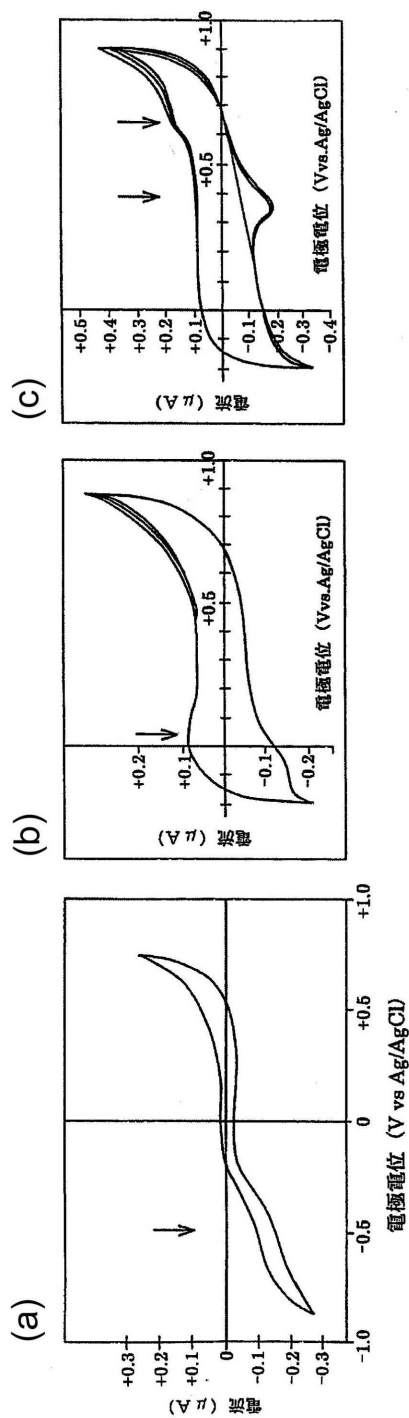
50

1 6 : 押さえ板

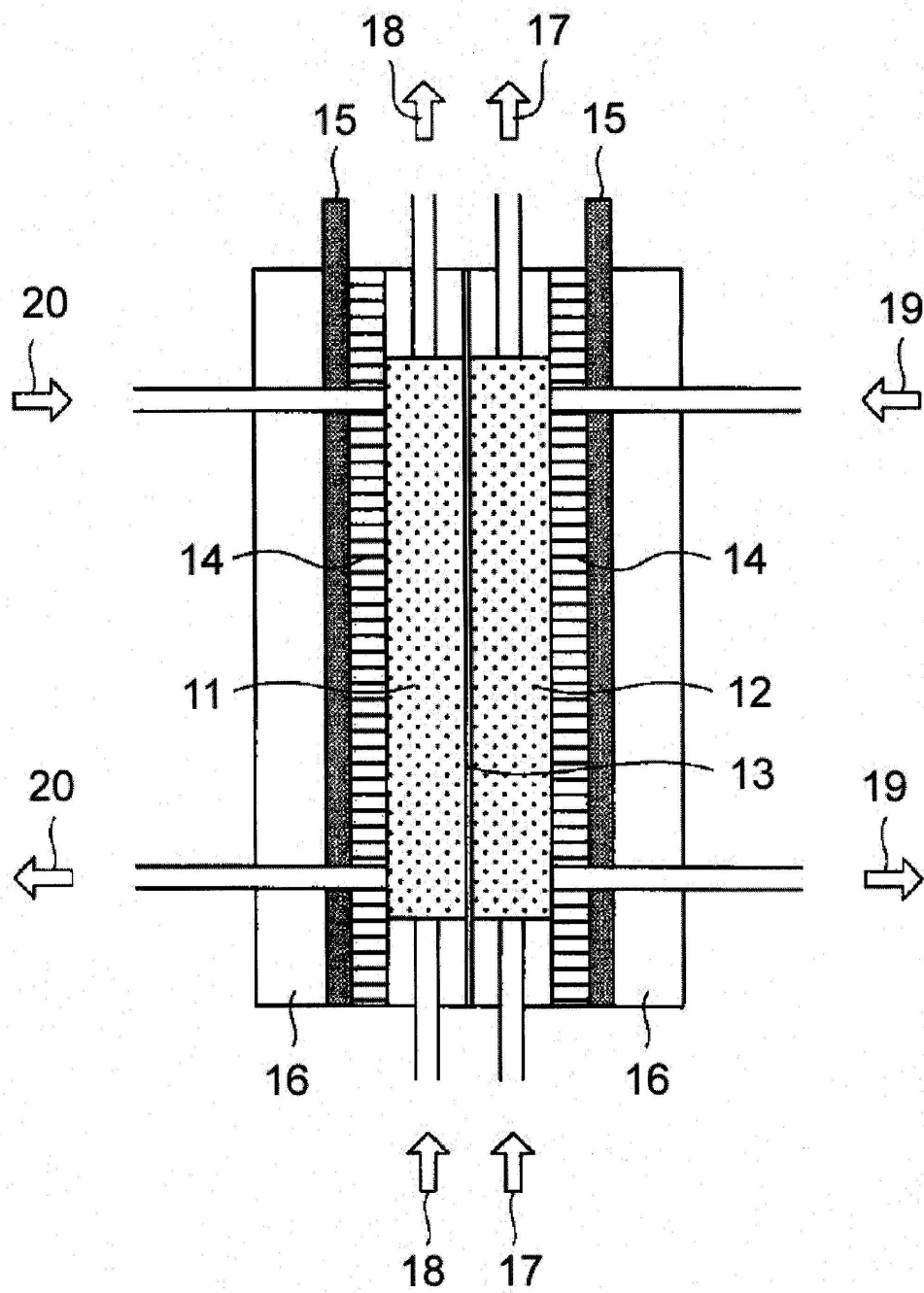
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 高橋 潤一
北海道帯広市稲田町西2線11番地 国立大学法人帯広畜産大学内
- (72)発明者 梅津 一孝
北海道帯広市稲田町西2線11番地 国立大学法人帯広畜産大学内
- (72)発明者 嘉藤 徹
茨城県つくば市梅園1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所内
- (72)発明者 野崎 健
茨城県つくば市梅園1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所内
- (72)発明者 根岸 明
茨城県つくば市梅園1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所内
- (72)発明者 加藤 健
茨城県つくば市梅園1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所内
- (72)発明者 内山 俊一
埼玉県深谷市普済寺1690 学校法人智香寺学園 埼玉工業大学内
- (72)発明者 渡邊 浩昭
埼玉県深谷市普済寺1690 学校法人智香寺学園 埼玉工業大学内
- (72)発明者 浜本 修
東京都中央区築地5丁目6番4号 三井造船株式会社内
- (72)発明者 三崎 卓也
東京都中央区築地5丁目6番4号 三井造船株式会社内