

微生物燃料電池のカソードにおける白金触媒にかわるジルコニウム系触媒の開発

岐阜大学 学生会員 松浦 健成

北海道大学 竹口 竜弥 有川 英一

岐阜大学 正会員 廣岡 佳弥子 市橋 修 李 富生

1. はじめに

現在、下水を処理するのに日本の総電力使用量の約 0.7%に相当する多量の電力が使用されている。一方で、生活廃水や畜産廃水には多くの有機物が含まれており、カーボンニュートラルなエネルギー源と考えることができる。

微生物燃料電池は電子を生産する能力をもつ微生物を利用して、廃水中から有機物の除去と同時に電気エネルギーを回収する技術であり、実用化が期待されている。現在、実用化に最も近いと考えられる 1 槽型微生物燃料電池の構造を図 1 に示す。微生物燃料電池のアノードでは微生物による有機物の分解によって電子が生成される。この電子が外部回路を流れて、カソードに到達することで電流が流れ、回路上の負荷で行った仕事がエネルギーとして取り出される。一方、カソードでは酸素と水、そして電子が反応して水酸化物 (OH^-) イオンが生成する。

カソードには、酸素還元反応を促進するための触媒として白金がよく用いられている。しかし、白金は資源埋蔵量が乏しく高価でもあるので、微生物燃料電池の実用化に際しての利用は現実的でない。したがって、資源埋蔵量が豊富で安価な触媒の開発が必要不可欠である。そこで本研究では白金の約 8000 分の 1 の価格であるジルコニウム (白金:5000 円/g、Zr : 0.6 円/g)¹⁾ に着目し、微生物燃料電池のカソードにおける白金触媒にかわるジルコニウム系触媒の開発を行った。

2. 実験方法

2.1 カソードの作成

カソードにはカーボンペーパーを基材として用い、片面に PTFE 分散液を塗布して 370℃で熱処理し撥水性と通気性をもたせた。その反対側の面に触媒インクを塗布した。

触媒には白金、ジルコニウム炭窒化物 (以下、ZrCN と称する) とその酸化物 (以下、ZrCNO と称する)、および酸化ジルコニウム (ZrO_2) を用いた。白金触媒は白金 (50wt%) をカーボンブラックに担持させたものを用いた。ZrCN、ZrCNO、 ZrO_2 は、導電性を付与するためにそれぞれカーボンブラック (5wt%) と混合した。白金担持カーボンブラックおよび、ジルコニウムとカーボンブラックの混合粉末が、カソード面積あたり $5\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように秤量し、Nafion 液とイソプロパノールと混合して触媒インクを作成した。また、対照系としてカーボンブラック ($250\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$)、Nafion 液、イソプロピルアルコールのみを用

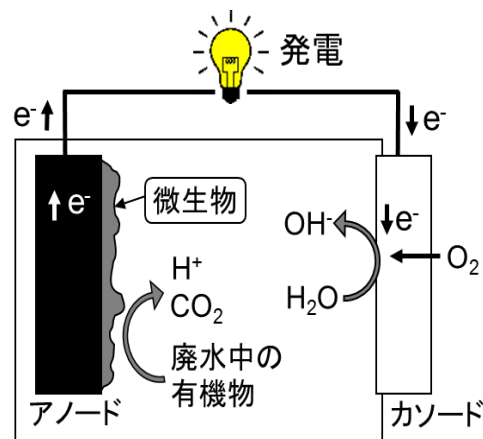


図 1 1 槽型微生物燃料電池の構造

いたインクも作成した。これら 5 種類のインクを用いて 5 種類のカソードを作成した。

2.2 カソード単体の酸素還元能の評価

作成した 5 種類のカソード単体の酸素還元能を、ポテンショスタットを用いて、リニアスイープボルタンメトリー (LSV) で測定した。電解液として 100mM リン酸緩衝液を用い、カソードを作用極、カーボンフェルトを対極とし、掃引速度 $1\text{mV}/\text{sec}$ で自然電位 $\sim -0.2\text{V}$ (vs. Ag/AgCl) まで掃引し、電流を測定した。

2.3 微生物燃料電池システムの構造

実験に用いた 1 槽型微生物燃料電池リアクター (容積 75ml) の構造を図 2 に示す。アノードには厚さ 1 cm のカーボンフェルトを用いた。また、容積 300ml のガラスボトルにリン酸バッファ (pH6.8) およびビタミン、ミネラルを含む人工廃水を入れ、ガラスボトルとリアクターの間で循環 ($20\text{ml}/\text{min}$) させた。人工廃水がリアクターに流入する直前に基質を流入させた。

2.4 リアクターの運転

良好な発電を行っている微生物燃料電池リアクターのアノードバイオフィルムを採取して植種源とし、酢酸ナトリウムを基質として馴致運転を行った。良好な発電を安定して行っていることを確認した後、2.2 で作成したカソードに交換して運転を行った。基質として酢酸ナトリウム ($200\text{g}/\text{L}$) を $2.0\text{ml}/\text{day}$ で連続的に流入させた。運転時の外部抵抗は $10\text{ }\Omega$ で、運転中のリアクターの電圧はデータロガーで 10 分に一度自動的に記録した。

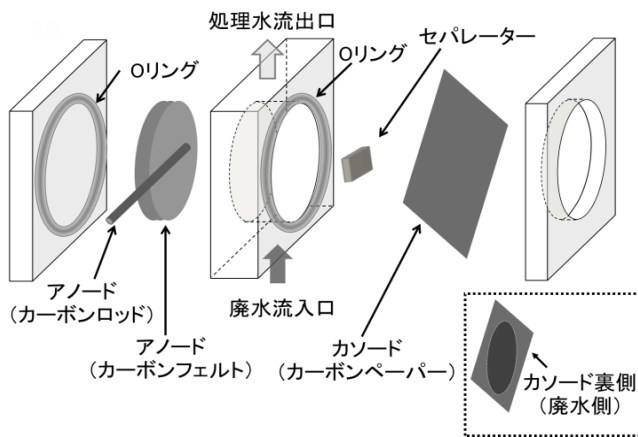


図2 1槽型微生物燃料電池リアクターの構造

2.5 運転中の電力密度

2.4で運転中の微生物燃料電池リアクターの電圧・電流応答をLSVで測定し、電力密度曲線を作成した。基質濃度を0.53g/lになるようにガラスボトルに基質を直接注入し、カソードを作用極、アノードを対極・参照極として、掃引速度1mV/secで開回路電圧～0mVまで掃引し、電流を測定した。

3. 結果・考察

3.1 カソードの酸素還元能

Zr (ZrCNO, ZrCN, ZrO₂) カソードと白金カソード、カーボンブラックカソードの酸素還元能を測定した結果を図3に示す。すべてのカソードで電流が流れ、酸素還元反応が起こっていたことが分かる。酸素還元能が高いほど同じ電位での電流密度の絶対値が大きくなるため、それぞれのカソードの酸素還元能は高いほうから順に、白金>ZrCNO>カーボンブラック≒ZrCN≒ZrO₂であった。ZrCNOカソードはカーボンブラックカソードよりも酸素還元能が高かったことから、ZrCNOは微生物燃料電池の触媒としての活性があったといえる。一方で、ZrCNカソードやZrO₂カソードはカーボンブラックよりも酸素還元能が高くなかったことから、ZrCNとZrO₂は微生物燃料電池の触媒としての活性は、ほとんどなかったと考えられる。そこで、ZrCNOカソードと白金カソードを、実際にリアクターに組み込んで運転を行った。

3.2 運転中のリアクターの発電能力

ZrCNOカソードと白金カソードを用いたリアクターの運転中の発電がほぼ安定したとき、電流密度はそれぞれ白金:5.0A/m²、ZrCNO:2.5A/m²であった。電流がほぼ安定したときのリアクターの電力密度曲線を図4に示す。電力密度の最大値は白金:1.26W/m²、ZrCNO:0.35W/m²であり、ZrCNOカソード系は白金カソード系の4分の1以上の発電量を示した。

4. まとめ

Zr (ZrCNO, ZrCN, ZrO₂) を用いて微生物燃料電池

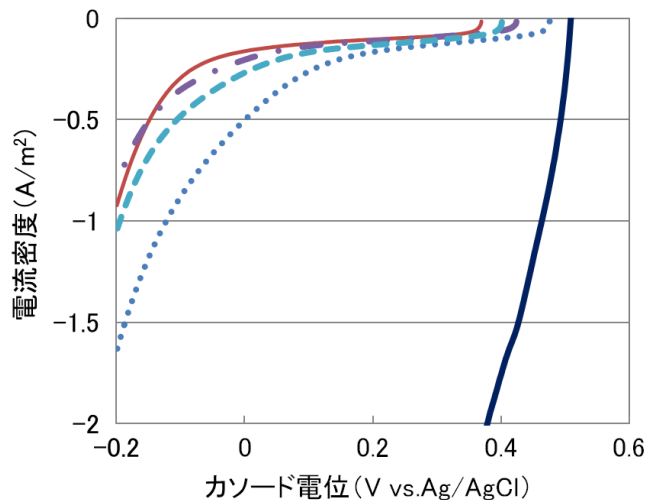


図3 カソードの酸素還元能

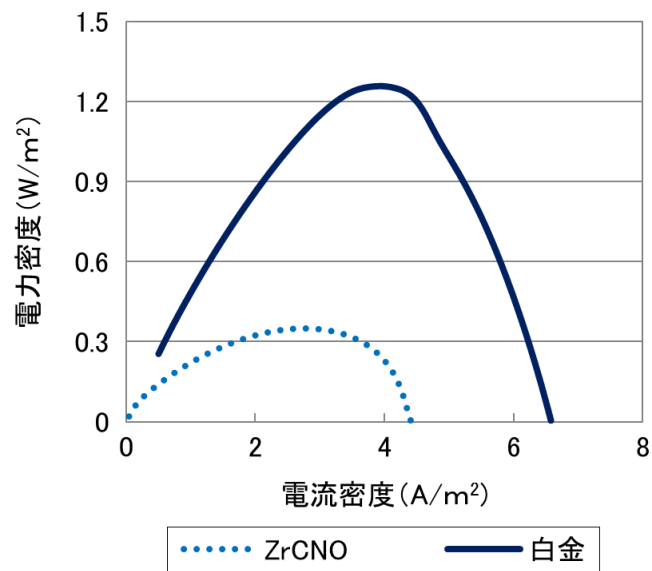


図4 リアクターの電力密度曲線

のカソードを作成した。その結果、ZrCNOはカソード触媒としての活性を示したが、ZrCNとZrO₂は活性がほとんどなかった。アノード微生物が十分に生育したあとの微生物燃料電池リアクターにZrCNOカソードをセットして運転を行った結果、白金カソード系の4分の1以上の発電量を示した。

今後は、触媒インクの作成条件を見直し、さらに高い発電量が得られる条件を明らかにしていく必要がある。

謝辞：本研究の一部は北海道大学触媒化学研究センター共同利用・共同研究に基づき実施された。

参考文献

- 1) 株式会社情報機構：燃料電池要素技術、P144、2010年