

下水微生物燃料電池の電流生産にイオン交換膜が与える影響評価

名古屋工業大学 学生会員 松岡賢

名古屋工業大学 正会員 吉田奈央子

1. はじめに

下水処理において、曝気等の電力コストが高い活性汚泥法などのプロセスに代わるエネルギー回収型処理方法として微生物燃料電池 (Microbial fuel cell: MFC) (図 1) が着目されている。MFC 装置は廃水中の有機物を電流へ変換できる利点がある一方、出力電力が低く技術改善が求められている。現在、主流となっている下水 MFC では、①汚水中に設置されたアノードで有機物酸化にともなう電子伝達反応が生じ、②アノード・カソード間に設置したセパレータを通じてイオンが移動し、③カソードにおいて酸素の還元が生じる。MFC に最もよく用いられているセパレータはプロトン交換性を持つナフィオンであるが、非常に高価であり安価で下水 MFC に適したセパレータの選定が望まれる。本研究では、安価なセパレータとしてイオン交換膜に着目し、下水中で膜厚の異なるカチオン交換膜を用いた際の出力電力を比較し、下水 MFC に適したカチオン交換膜 (CEM) を選定するとともに、選定した CEM を用いて製作した MFC の 1m^3 当たりの出力電力を試算することを試みた。

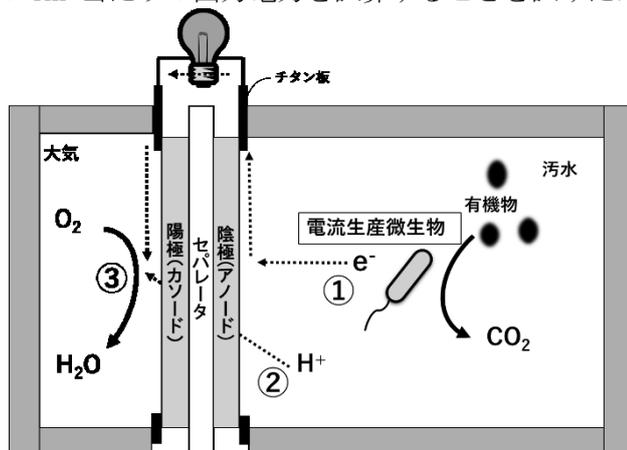


図 1. MFC 装置

2. 実験方法

2.1. 白金触媒による水素酸化電池を用いた下水に適した CEM の選定

下水中に設置した CEM のイオン移動性を評価するため、微生物の増殖を待つ必要がなく且つ一定条件で迅速に結果が得られる利点から、アノードとカソードの触媒として白金を担持したカーボンクロス (CC) を用いた (図 2)。直径 3.5cm の円面の CC に対し、 $1.5\text{mg-Pt}/\text{cm}^2$ または $0.5\text{mg-Pt}/\text{cm}^2$ となるように $20\% \text{Pt}$ 担持カーボン (PtC) を絵筆で塗布したものを、それぞれカソードとアノードとした。PtC は、 $1.6\mu\text{L}/\text{mg-PtC}$ の超純水と混合した後、 $3.3\mu\text{L}/\text{mg-PtC}$ イソプロパノールおよび $3.7\mu\text{L}/1\text{mg-PtC}$ の 10% ナフィオンと混合し、CC 表面に塗布した。CEM として、膜厚の異なる 3 種の CEM (CEM-A: 0.15mm , CEM-B: 0.25mm , CEM-C: 0.65mm) を用いた。各 CEM

を、アノード CC とカソード CC で挟み、カソードは大気解放とし、アノード槽には名古屋市の下水道施設より採水した最初沈殿池流出水を満たすとともに Ag/AgCl 参照電極を設置し、水素ガスを吹き込んだ。ポテンシostatを用い、開回路電圧 (OCP) 測定ならびにリニアスイープボルタンメトリー (LSV) を行った。

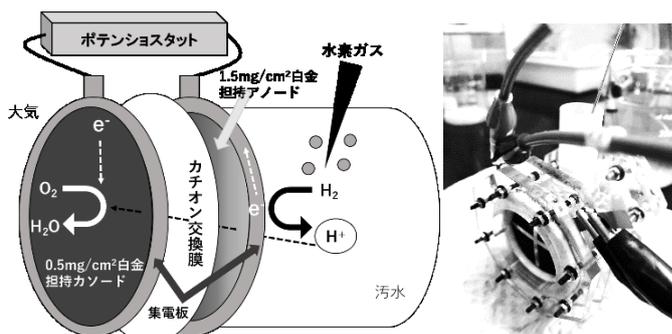


図 2. 下水に適した CEM の選定に用いた白金触媒による水素酸化電池装置の図および外観

2.2. MFC 装置

本研究では、内側に白金を触媒とエアカソードと空気層、外側を下水としたシングルチャンバー円筒型 MFC (内径 3.5cm , 外径 4.5cm , 高さ 10cm) を製作した (図 3)。内側からステンレスメッシュ、 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2 \text{Pt}$ 担持 CC, CEM, O_2 プラズマ酸化処理した黒鉛フェルト (GF, 厚み 0.5cm)、ステンレスメッシュの順に重ねて筒状にし、底面をアクリル板で密閉した。循環式ウォーターバスに汚水を満たし 25°C で保温し、GF を活性汚泥液に浸して植種した後、 $100\Omega \sim 1\text{k}\Omega$ の外部抵抗を介してエアカソード電極に接続し、アノード・カソード間の発生電圧を 1 時間に 1 度電圧データロガーで記録した。

また、一定期間培養した後、作用極およびアノードまたはカソード、参照極に Ag/AgCl 電極を接続しサイクリックボルタンメトリー (CV) を行った。

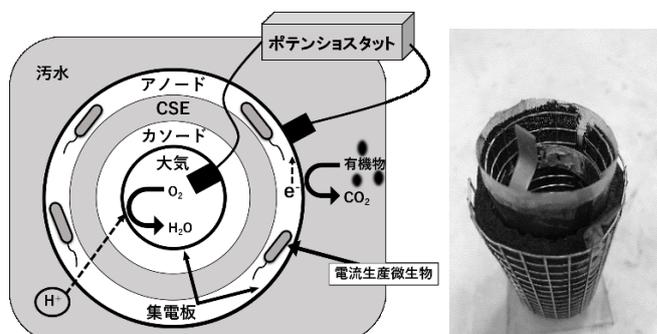


図 3. 下水 MFC 装置の図および外観

3. 結果と考察

3.1. 下水における電流生産に適した CEM の選定

3種のCEMを用い、下水を溶媒とした水素酸化電池において作用極にカソード、対電極および参照極をアノードに接続してセル全体の OCP 測定ならびに LSV 測定を行った結果を図4に示す。OCP測定では、時間の経過とともに、下水中に吹き込んだ水素酸化により生じた電子がアノードで帯電しカソードとの電圧差が大きくなる様子が観察された。電圧の増加が安定した時点の OCP を測定した結果、CEM-A, CEM-B, CEM-C で、それぞれ 780 mV, 750 mV, 190 mV であった。この各 OCP から 0 V までの電圧範囲で LSV 測定を行った結果、CEM-A で最も生産電流が大きく、0V における各膜の生産電流は-11 mA (CEM-A), -5.2 mA (CEM-B), -8.1 mA (CEM-C)となった。これより、下水中の電流生産に用いる CEM として膜厚 0.15 mm の CEM-A を用いることとした。

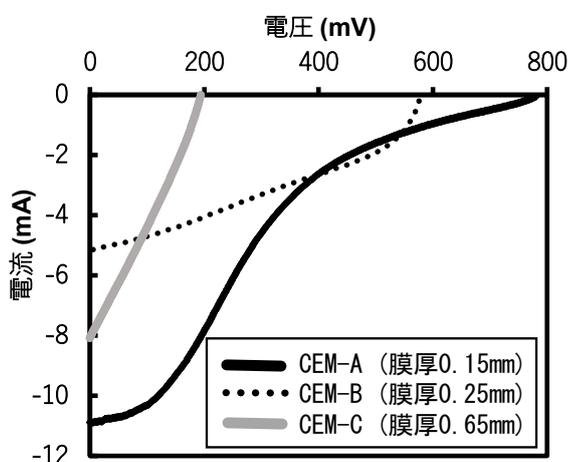


図4. CEMの膜厚が下水を溶媒とした水素酸化電池の電流生産に与える影響

3.2. CEMを用いたMFC装置の下水からの電流生産

CEM-Aを用いたMFCを製作し、下水中で1kΩの外部抵抗を介して分極した結果、運転開始後6時間で0.87W/m³の電力出力を得た。その後、下水中の有機物の消費のため徐々に出力電力が減少し、汚水を入れ替えた結果、0.7 W/m³まで回復し、再び減少し、以降、汚水入れ替えと時間経過による出力電力の増減が同様に繰り返され、ピーク時で0.70-0.84 W/m³が得られた。つづいて、このMFCを用い汚水入れ替え直後のCVを測定した結果を図6に示す。アノードのOCP (-380 mV vs Ag/AgCl) から+400 mVに掃引した際、4.5mAの電流が観察された。一方、カソードのOCP (180 mV vs Ag/AgCl) から-400 mVに掃引した結果、-12mAの電流が観察された。これより、セル全体の電流生産はカソード反応が律速であることが示唆された。このことは、現在カソードに担持される白金触媒量が一定条件においては、アノード電流が過剰であることを示している。これより、アノード厚みを削ること、内径3.5cmの空隙を小さくすることで本MFC装置の単位体積当たりの出力電力を向上できると考えられる。そこで、内径およびアノード厚みを変えたときに想定されるMFCの出力電力を

図7に試算した。MFC間に1cmの汚水流路を設けた場合、現状のMFC(カソード内径:0.35cm, 厚み:0.5cm)では0.54W/m³となり、アノード厚みを0.25cm, カソード直径を1.6cmとすることで、1.4倍の出力電力の増加が見込めることが試算された。

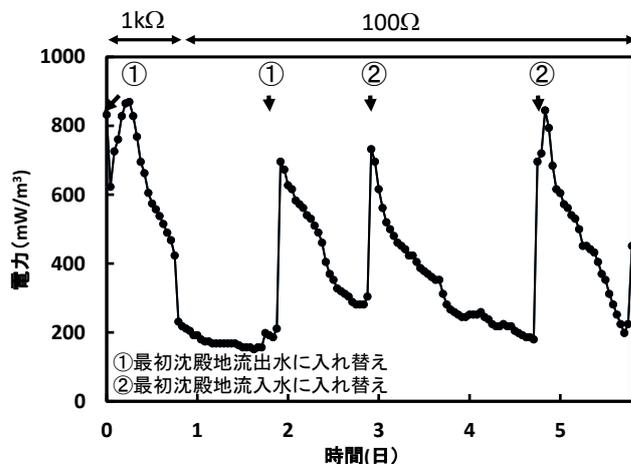


図5. CEM-Aを用いたMFC装置の電力生産

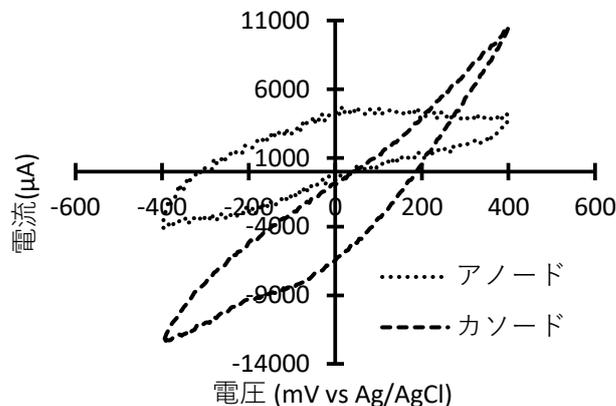


図6. MFC装置のCV結果

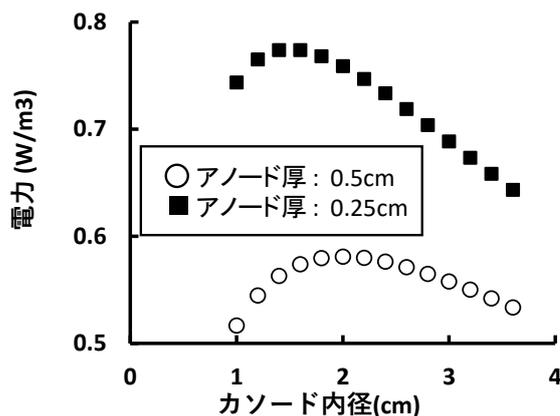


図7. アノード厚とカソード内径が出力電力に与える影響

4. 結論

下水から電流生産を行うMFC装置に適したCEMとして膜厚0.15mmを選定した。CEM-Aを用いたMFCで、MFC間の汚水流路を1cmとった場合、現状0.54W/m³の出力電力であり、アノード厚およびカソード内径を小さくすることで1.4倍向上できると試算された。