

微生物燃料電池のカソードの酸素還元能力を向上させる活性炭触媒の探索

岐阜大学 毛利 築

1. 背景と目的

微生物燃料電池とは、微生物によって有機物を分解すると同時に電気エネルギーを回収する廃水処理方法である。従来の廃水処理法である活性汚泥法と比べ、曝気が不要で微生物の増殖が少ないことから廃水処理に必要なエネルギーを削減できるため、早期の実用化を期待されている。

一般的に燃料電池では、電極の性能がセル全体の性能に大きな影響を与える。微生物燃料電池でも同様であり、アノード(負極)とカソード(正極)の両方の性能向上が重要である。著者らの研究グループではカソードの性能向上を試み、カソード触媒に着目した。研究レベルでよく使われる白金触媒は、性能が高いが、希少で高価であるため、より安価な非白金触媒が求められている。活性炭触媒は白金に比べて性能は低いが高価で、使用量を増やすことにより白金触媒を用いたカソードと同等の性能を発揮できるため、有力な候補として研究が進められている。

活性炭には多くの種類があるが、活性炭の種類がカソードの性能に与える影響に関する報告はほとんどなく、筆者の知る限りでは Valerie J. Watson らの報告のみである。Valerie J. Watson らは 10 種類の活性炭の触媒性能を評価し、各活性炭の表面積や細孔容積、表面官能基などが触媒性能が向上する可能性が高いと報告した。また、触媒性能にばらつきはあったが、ある程度以上に性能が高い活性炭はなく、性能が飽和傾向であった。しかし、検討された活性炭は 10 種類程度であることから、さらに探索を続けることで、より性能の高い活性炭が見つかる可能性が高いと考えられる。

そこで本研究では、カソードの性能を向上させるような活性炭触媒を見出すことを目的として、様々な種類の活性炭を用いたカソードを作成し、酸素還元能力の比較を行った。また、このとき、1 種類の活性炭に対して、結着剤の添加量を変化させたカソードを複数作成し、性能が最も高かったものを比較に用いた。これは、活性炭の種類ごとに、最適な結着剤添加率が異なる可能性があるためであった。またカソードの酸素還元能力と各活性炭の比表面積・細孔容積の関係についても考察を行った。

2. 実験方法

2.1 活性炭の種類および前処理

本研究で用いた 9 種類の市販の活性炭を表-1 に示す。粒状活性炭は乳棒と乳鉢を用いて粉碎し、粉末状にしたのちに 45 μ m のふるいにかけたものをカソ

ード作成に用いた。対照系として、微生物燃料電池のカソード触媒として良く用いられる市販の活性炭触媒 (Norit SX PLUS) を用いた。

2.2 カソードの作成方法

触媒粉末 (体積 2mL) にエタノールを 1500 μ L 加え、自転・公転ミキサーを用いて 30 秒攪拌を行い(公転 400rpm、自転 160rpm)、分散させた。次に結着剤 (60%PTFE 分散液)を加え、同様の回転速度で 5 分攪拌を行い、分散させた。このときカソード面積当たり結着剤添加量を、2.8~22.6 μ L/cm² の範囲で変化させた。その後、触媒混合物が粘土状に固まるまで混練し、直径約 4cm の円形になるよう圧延した。圧延したものを金属メッシュに乗せ、20MPa で 5 分間プレスすることで圧着させた。その後、一晚乾燥させた。

2.3 分析方法

ポテンシオスタットを用いたリニアスイープボルタンメトリー (LSV) という分析方法を用いてカソードの酸素還元性能の評価を行った。電解液として 100mM のリン酸バッファーを用い、自然電位から -0.2 V vs. Ag/AgCl まで 1mV/s で掃引し、その時の電流を測定した。

また、各活性炭の表面積・細孔容積は多検体高性能比表面積/細孔分布測定装置 (3flex, Micromeritics 社) によって測定した。

3. 結果と考察

3.1 結着剤添加量とカソードの酸素還元能力

木質-2 を用い、結着剤添加量を 5.7~22.6 μ L/cm² まで変化させたときのカソードの酸素還元能力を図-1 に示す。結着剤添加量を 5.7 μ L/cm² から 11.3 μ L/cm²、17.0 μ L/cm² に増やすことで酸素還元能力が向上し、22.6 μ L/cm² に増やすことで低下した。同様の傾向がヤシ殻-1、ヤシ殻-2、ヤシ殻-4 でも見られた。逆に、木質-1 では結着剤添加量の増加に伴

表-1 本研究で用いた 9 種類の市販の活性

試料	原料	賦活方法	購入時の状態
木質-1	木質	水蒸気賦活	粉末状
木質-2		薬品賦活	
ヤシ殻-1	ヤシ殻	水蒸気賦活	粒状
ヤシ殻-2			
ヤシ殻-3			
ヤシ殻-4			
石炭-1	石炭		粉末状
石炭-2			
石炭-3			

い性能が低下した。残りの活性炭では、結着剤添加量を変化させても性能が変化しなかった。

3.2 活性炭触媒の種類とカソードの酸素還元能力

各活性炭において、酸素還元能力が最大となったカソードの LSV 測定の結果を図-2 に示す。石炭-1 を用いた場合のカソードの酸素還元能力が最も高く、石炭-1、2 の2種がもっとも性能が高く、市販の活性炭触媒を用いたカソードの性能を上回った。他の活性炭は、対照系とほとんど変わらないかわずかに劣る程度であったが、木質-1 のカソードの性能は他の活性炭に比べて著しく低かった。この活性炭のみが薬品賦活によって製造されたものであるため、これが触媒性能に悪影響を及ぼした可能性が考えられる。

3.3 活性炭の表面積・細孔容積とカソードの酸素還元能力

各活性炭において、結着剤添加量を変化させたうえで酸素還元能力が最大となった条件下での LSV 測定時の-0.2 V vs. Ag/AgCl における電流密度の平均値と各活性炭の表面積・細孔容積を図-3 に示す。最もカソードの酸素還元能力を向上させた石炭-1 は、10種の活性炭のうち中程度の表面積・細孔容積を持っていた。一方で最も酸素還元能力を低下させた木質-1 は、表面積が最も大きく、細孔容積も最大であり他9種に比べ2倍以上大きかった。しかし、全体

としては各活性炭の表面積・細孔容積とカソードの酸素還元能力に明確な関係性は見られなかった。Valerie J. Watson らは、表面積および孔径 2nm 以下の孔(マイクロ孔)による細孔容積とカソードの性能には逆相関が見られたと主張していたが、本研究ではそのような傾向は見られなかった。

4. 結論

9種類の活性炭を用いて、結着剤添加量を変化させてカソードを作成した。それぞれの活性炭で最も性能が高くなる結着剤添加量のカソードを代表とし、活性炭ごとの性能を比較した。その結果、原料が石炭由来の2種類の活性炭で作成したカソードが、最も性能が高くなった。これは従来の市販の活性炭触媒で作成したカソードよりも高かった。各活性炭の表面積・細孔容積とカソードの酸素還元能力に明確な関係性は見られなかった。

参考文献 :1) Valerie J. Watson, Cesar Nieto Delgado, and Bruce E. Logan “Influence of Chemical and Physical Properties of Activated Carbon Powders on Oxygen Reduction and Microbial Fuel Cell Performance” *Environ. Sci. Technol.* 13, 47, 2012, 6704–6710

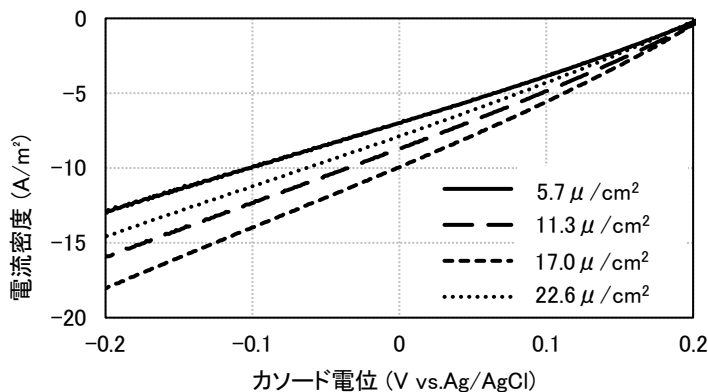


図-1 結着剤添加量とカソードの酸素還元能力(木質-2)

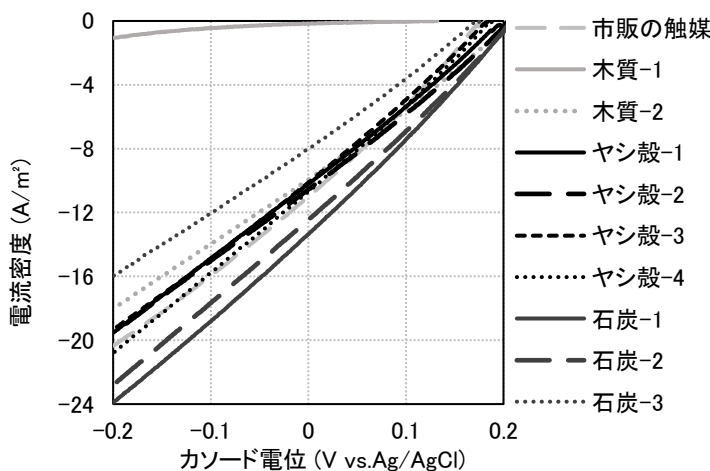


図-2 活性炭触媒の種類とカソードの酸素還元能力

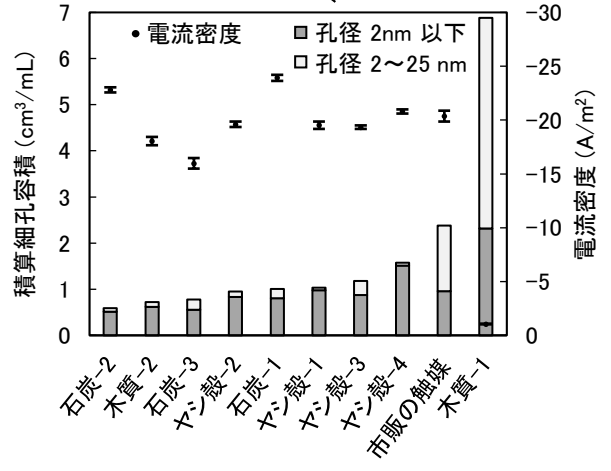
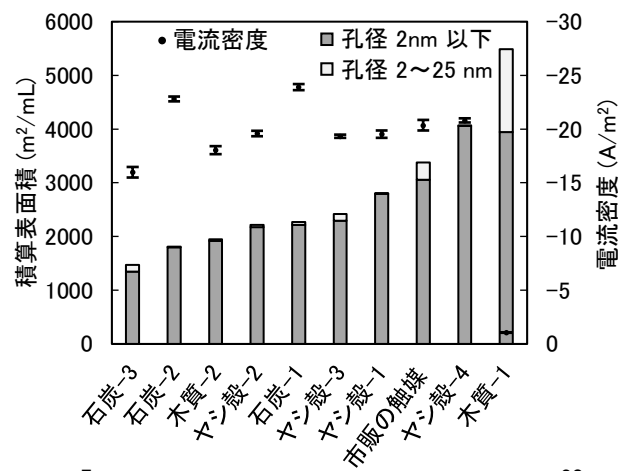


図-3 カソードの酸素還元能力と各活性炭の表面積・細孔容積