

B-28 一槽型微生物燃料電池における アノード電極特性の評価

○窪田 恵^{1,2*}・Wilasinee Yoochatchaval²・山口 隆司¹・珠坪 一晃²

¹長岡技術科学大学 環境システム工学専攻 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1)

²独立行政法人国立環境研究所 土壌圏環境研究領域 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

* E-mail: kubotak@stm.nagaokaut.ac.jp

1. はじめに

微生物燃料電池 (Microbial Fuel Cells : MFC) は次世代の廃水処理法として注目されている技術の一つで、アノード電極に微生物膜を付着させることで微生物代謝の過程で発生するプロトンや電子を利用して発電を行う処理方法である。また、電気回収に加え温室効果ガスであるメタンの発生と放散を防ぐことが出来る等、従来技術に比べ、より低環境負荷である創・省エネルギー廃水処理技術とされている[1]。しかしながら、微生物燃料電池の廃水処理適用には、従来技術に匹敵する処理性能や出力性能の発揮、微生物燃料電池素材 (電極等) に関する知見の不足など数多くの問題点が残っている。とりわけ、廃水の長期連続処理における処理性能、出力性能の把握や長期にわたる運転による影響評価、微生物反応が生じるアノード電極の有機物分解並びに電気化学的特性の知見の収集は、廃水処理性能の発揮するために重要であると考えられる。

そこで本研究では、微生物燃料電池の連続処理実験を行いその処理特性を把握すると共に、アノード電極に関する出力性能等の電気化学的特性の把握を行った。

2. 実験概要

(1) 連続処理実験

実験に使用した微生物燃料電池 (MFC) の概要をFig.1に示す。嫌気槽であるアノード槽の液有効容積は 0.8 L であり、アノード電極にはCarbon Cloth (寸法 58 x 180 mm) を使用した。また、植種汚泥にはUASBの保持汚泥を使用した。カソード電極は一側面に白金を 1 mg/cm² 塗布したCarbon Cloth (寸法 40 x 165 mm) を使用し、隔膜はプロトン交換膜であるNafion 117 (寸法 55 x 185 mm) を使用した。なお、接続した外部抵抗はMFCの最大出

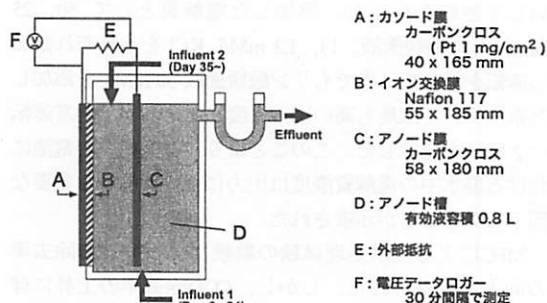


Fig. 1 微生物燃料電池の概要

力が得られるように随時変更を行った。具体的には、運転開始時には 100 Ω, 9 日目以降は 1,000 Ω, そして45日目以降は 75 Ωを接続し運転を行った。また、MFCの電圧をデータロガーにて30分間で測定した。

アノード槽に供試した廃水は有機物濃度 1,000 mgCOD/Lの人工廃水とし、COD成分のうち 95%がスクロース、5%を酵母エキスをとした。廃水は最初MFC下部より流入を行ったが、実験開始 35 日目以降はMFCの上部より流入を行った。また、アノード槽内のHRTは、約 25 hrとし、処理水温は空調制御にて約 20 °Cに設定した。実験開始より231日目以降は、アノード槽内でのメタン生成を抑制するため供試廃水にクロロホルムを初期濃度 10 mg/Lになるように添加し運転を行った。

(2) アノード電極の電気化学的特性評価

アノード電極の電気化学的な特性評価を行うため、アノード槽内にアノード電極を追加し、出力特性の変化を評価した。新規に追加したアノード電極は、寸法 58 x 155 mm の Carbon Cloth を使用した。汚泥植種として、UASBの保持汚泥を使用した。電極追加の影響を調査する為に通常時と電極追加時の出力-電流特性の把握を行った。

3. 実験結果

(1) 連続処理結果

Fig.2にMFCによる人工廃水の連続処理結果を示す。上段はCOD除去率(%)とアノード電極あたりの出力密度(mW/m^2)、下段は除去CODあたりのメタン転換率(%)と電気転換率(クーロン効率:%)を示した。なお、図の上部には接続した外部抵抗の値を示した。実験開始直後は100 Ω 、7日目以降は1,000 Ω を接続し運転を行った。実験開始より17-19日の期間において出力の急激な上昇を確認した。その後、45日目以降は最大出力の発揮された外部抵抗値75 Ω を接続し運転を行った。

微生物燃料電池においては、廃水の電解質含有条件で出力性能が変化することが報告されている[2, 3]。そこで本MFCにおいてもその影響を評価するため、63-78日目の区間(Fig. 2中のA)において供試廃水に電解質を添加して運転を行った。添加した電解質として50, 25 mM/L リン酸緩衝液, 13, 13 mM/L KClをそれぞれ添加し運転を行った。中でもリン酸緩衝液50 mM/Lを添加した系については最も高い出力密度132 mW/m^2 (通常運転の2倍)を発揮した。このことより、微生物燃料電池における廃水中の電解質濃度は出力に直接影響する重要な因子であることが示唆された。

MFCによる廃水処理試験の継続に伴ってCOD除去率の向上が観察された。しかし、COD除去率の上昇に伴ってメタン転換率も上昇し、実験開始より230日程度経過後には除去COD成分の80%がメタン生成によるものとなった。これに伴い、電気回収効率であるクーロン効率は5%近くにまで低下した。MFC内でのメタン生成の原因として、電極以外の壁面等に付着しているメタン生成微生物の作用によるものと考えられた。微生物燃料電池では、微生物による有機物除去の際に発生する電子をアノード電極表面からカソード電極に移動させることで発電を行う。しかし、電極表面以外に付着した微生物は電極への電子の受け渡しが容易でないため最終生成物としてメタンが生成されたと考えられる。

このメタン生成による電子の損失を防ぐため、廃水中にメタン生成阻害剤であるクロロホルムを添加し、メタン生成菌の活動を阻害し運転を行った。添加直後より、メタン生成は抑制され、添加後30日以降はメタン生成は観察されなかった。これに伴って、クーロン効率は上昇し、18%程度にまで達した。反面、メタン生成が抑制されたことより、COD除去率は80%から、14%程度にまで低下した。また、残り(約80%)の除去COD成分は菌体増殖への使用された他、カソード電極からの酸素流入によるアノード槽内での好氣的分解により消費されたと考えられた。

通常運転時(75 Ω 接続)における出力密度は運転中期である140日目には47 mW/m^2 程度であったが、280日目

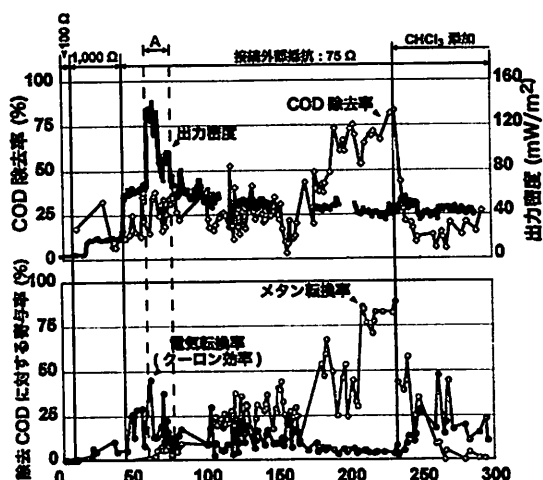


Fig. 2 人工廃水の連続処理結果

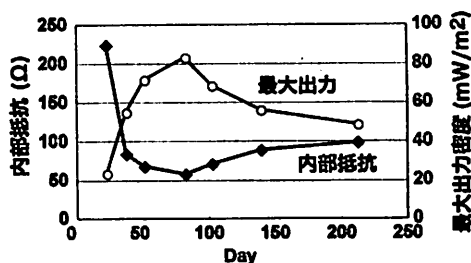


Fig. 3 連続処理による内部抵抗、出力密度の変化

では44 mW/m^2 と、運転継続に伴い出力のわずかな低下が観察された。この原因として、MFCの内部抵抗の上昇により、リアクター内での電子損失が大きくなったことが挙げられる。Fig. 3にMFCの内部抵抗及びに最大出力密度の経日変化を示す。なお、MFCの最大出力密度は、出力-電流曲線を測定し求めた。MFCの内部抵抗は83日目付近で最も低い値である57 Ω を示し、同時に最大出力密度83 mW/m^2 を発揮した。しかしそれ以降は、内部抵抗は増加し、最大出力も減少に転じた。この原因は、Nafion膜等の微生物燃料電池の部材の劣化による電子伝達能力の低下によるものと考えられる。

(2) アノード電極の電気化学的特性評価

アノード電極の電気化学的特性を評価するため、本MFC内に新規にアノードを追加し、通常運転時とアノード電極追加時でそれぞれの出力性能の評価を行った。また、実験期間中は供試廃水にクロロホルムを添加し、メタン生成を抑制して運転を行った。

Fig.4にアノード電極追加によるMFCの出力性能変化を示す。上段には電流-出力特性を、下段には電流-電圧特性を示した。なお、出力、電流、電圧密度はアノード液有効容積あたりで算出を行った。アノード電極を追加することで、MFCあたりの出力性能は向上した。最大出

力密度は 1.43 W/m^3 と約1.2倍程度に上昇し、内部抵抗も 60Ω から 50Ω へと減少した。また、電流-電圧特性においては、電極追加前に比べ多くの電流密度の増加が確認された。加えて、電流の増加による電位の損失は追加前と比較して少なく、電池としての性能向上が観察された。この要因として、電極を追加することによりアノード電極表面積が増加し、MFCの電子の伝達能力が増加したためと考えられた。そこで、電極表面積あたりの出力性能の把握を行った。

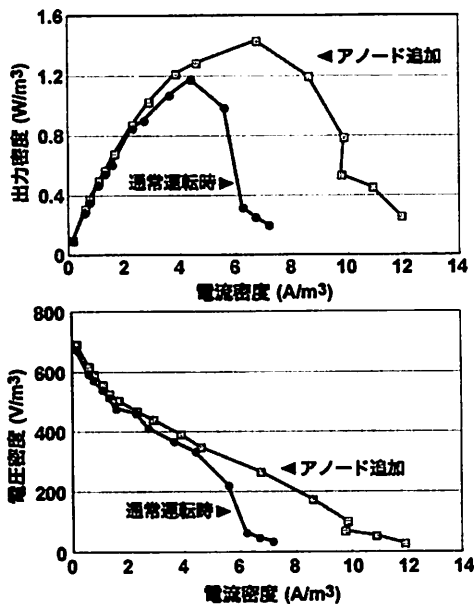


Fig.4 アノード電極追加による容積あたりの電気化学的特性変化

Fig.5にアノード電極毎の出力性能変化を示す。出力、電流、電圧密度は各アノード電極表面積あたりで算出を行った。上段には出力-電流特性を、下段には電圧-電流特性を示した。通常運転時のアノード、電極を追加した系に加えて追加アノードのみについても測定を行った。

電極表面あたりの出力性能ではアノード電極を追加しない場合の 100 mW/m^2 に対し、追加した系では 68 mW/m^2 に減少し、追加したアノード電極のみ (64 mW/m^2) とほぼ同程度の性能であった。電極を追加することで、出力性能はMFC容積あたりでは Fig.4の様に上昇したが、電極あたりでは Fig.5の様に減少した。これは、二つのアノードの性能(電極の内部抵抗等)が異なる等の影響を受け電極表面積あたりでは性能が低下してしまったと考えられる。

また、電流-電圧特性では、電極を二枚挿入した系から得られた電圧密度は低く、追加したアノードのみの方が最大の電圧密度は高かった。しかし、電流密度の増加による出力密度の減少の割合は、追加アノード(面積: $A = 64.4 \text{ cm}^2$) のみが大きく、次いで、通常運転時のアノ

ード ($A = 92.8 \text{ cm}^2$)、そしてアノード二枚挿入時 ($A = 162.2 \text{ cm}^2$) と小さくなっていった。このことより、電極表面積を増加させることで、微生物燃料電池の電流値増加による電圧低下を抑えることが出来るといえる。

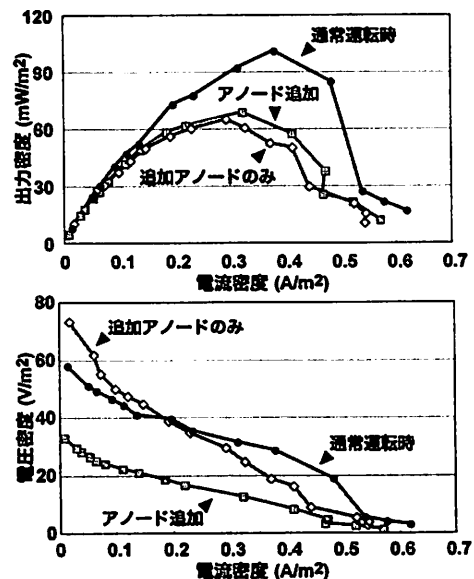


Fig.5 アノード電極による電気化学的特性変化

4. まとめ

微生物燃料電池による人工廃水の連続処理実験を行い以下の知見を得た。

- (1) 人工廃水の連続処理実験を行い、平均出力密度 44 mW/m^2 (0.51 W/m^3)、クーロン効率 18%、COD除去率 14%を発揮した。
- (2) 廃水の電解質濃度は出力性能に影響を与える。
- (3) 連続運転による内部抵抗の増加、メタン生成の増加が確認された。
- (4) アノード電極を追加することで、アノード槽容積あたりの出力性能、電流-電圧特性の改善が出来た。
- (5) 電流-電圧特性はアノード電極の表面積に影響を受ける。

5. 参考文献

- [1] Rabaey, K., Verstraete, W., 2005. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. Trends in Biotechnology 23 (6), 291-296
- [2] Oh, S.E., Logan, B.E., 2006. Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells. Applied Microbiology and Biotechnology 70 (2), 162-169
- [3] Logan, B., Cheng, S., Watson, V., Estadt G., 2007. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. Environ. Sci. Technol. 41 (9), 3341-3346