

## B-42 MEAを用いた脱窒バイオカソード型微生物燃料電池の特性

○田中 千穂<sup>1</sup>・赤峰 康人<sup>1</sup>・渡邊 智秀<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>群馬大学大学院 工学研究科 社会環境デザイン工学専攻 (〒376-8515群馬県桐生市天神町1-5-1)

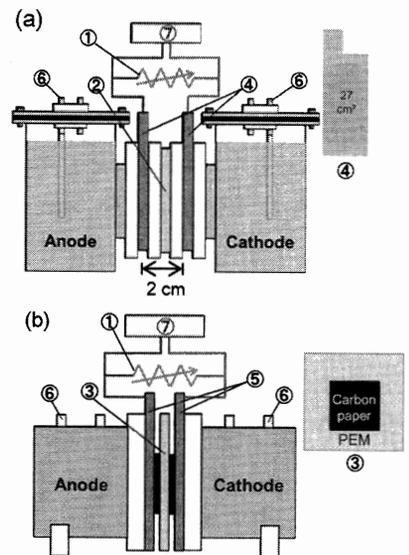
\* E-mail: watanabe@gunma-u.ac.jp

### 1. はじめに

微生物燃料電池(Microbial Fuel Cells,以下MFC)は、微生物によって有機物の化学的エネルギーを電気エネルギーへ直接変換することができるため、新規なエネルギー回収型有機性廃水処理システムへ発展することが期待されている。MFCはカソードで白金(Pt)に代表される金属触媒を用いて酸素の還元反応を促進することにより、大きな出力が得られるようになってきている<sup>1)</sup>。しかし、Pt触媒の使用は、コストや長期的な触媒性能の劣化に根本的な課題がある。微生物は増殖に伴って、自発的な性能維持が期待できるため、上記の代替となる可能性を有していると考えられる。また、カソード反応の電子受容体として硝酸イオンを利用できれば窒素処理への適用性の拡大が期待される。最近、カソード室を脱窒環境にして脱窒バイオカソードとしたMFCにおいて、電気的出力が得られることが報告されている<sup>2)</sup>。このような系では、生物学的脱窒作用が電気的出力に深く関連していることが判明しつつある<sup>3)</sup>。しかしながら、脱窒バイオカソードを適用したMFCの出力向上に関わる因子やその手法は、まだほとんど明らかになっていない。そこで本研究では、電極間距離や電極面積のような電極構造が出力に及ぼす影響を実験的に検討するとともに、カソード室の条件と出力の関係を検討した。

### 2. 実験方法

実験装置の概略を図-1に示す。実験に使用したMFCは、プロトン交換膜(PEM)でアノード室とカソード室を隔てた2槽式であり、電極間距離や電極面積が異なる3種類を用意した。いずれのMFCも電極材にはカーボンペーパーを使用した。図-1(a)に示したMFC1では、アノード



① 外部抵抗 ② PEM ③ MEA ④電極(Carbon paper)  
⑤ 集電体 ⑥ 採水口 ⑦ データロガー

図-1 実験装置の概略 (a) MFC1 (b) MFC2およびMFC3

とカソードの間隔が2 cmに設定されている。一方、図-1(b)に示したMFC2とMFC3は、PEMに電極となるカーボンペーパーを熱圧着したMEA(膜電極接合体)構造として、アノードとカソードの電極間隔ができるだけ小さくなるようにした。また、MFC2は、アノードとカソード面積が等しいのに対し(3.1 cm<sup>2</sup>)、MFC3では、MFC2とアノード面積は等しいものの、カソード面積が1.7倍(5.3 cm<sup>2</sup>)となるようにした。

アノード室への植種には嫌気性消化汚泥を用い、カソード室への植種には、予め研究室内で酢酸を炭素源として活性汚泥から培養しておいた脱窒汚泥を用い、それぞれ投入時の初期濃度が100 mg-VS/Lとなるようにした。アノード液は炭素源として用いる酢酸が500 mg-C/Lとな

るよう調整し、無機塩類も添加した。一方、カソード液は硝酸カリウムが100 mg-N/Lとなるよう調整し、アノード液と同様の無機塩類も添加した。なお、両液のリン酸塩濃度は150mMとなるように調整した。

実験は回分方式で行い、特に断らない限り、酢酸または硝酸イオン濃度が大きく低下してから両室の液の全量を新しい溶液に入れ替え、交換までの酢酸ならびに硝酸イオンの濃度や、槽内pH等の経日変化を測定した。また実験当初から外部抵抗1kΩをそれぞれのMFCの電極間に接続し、電位差をデータロガーで収集した。なお、実験装置は30℃の恒温槽内に設置した。

### 3. 結果および考察

#### (1) 各装置のスタートアップの状況

MFC1は実験開始から約900hを経て、急な電流の上昇が観測され、それ以降は基質の回分操作に合わせて概ね同様な出力パターンが得られるようになった。一方、MEAを用いたMFC2とMFC3では実験開始から約50~150hで電流値が上昇し、以降は基質の回分操作に合わせた出力が得られるようになった。

#### (2) 電極間距離の出力への影響

スタートアップ後のMFC1とMFC2における分極曲線ならびに電力曲線の例を図-2に示す。MFC1の分極曲線は、OCVから急激に低下した後に、ほぼ一定の割合で減少する形状を有していた。MFC2はMFC1に比べてOCVは小さいものの、高電流密度まで出力が得られた。なお、いずれの分極曲線も高電流密度領域における急な出力の減少は認められなかった。一方、電力曲線からMFC1における最大電力密度は8 mW/m<sup>2</sup>、MFC2では9 mW/m<sup>2</sup>であった。分極曲線に直線性のある領域の傾きから算出した見かけの内部抵抗は、約2kΩ(MFC1)と約1kΩ(MFC2)となり、MFC2の方が1/2に低下した。したがって、得られる最大電力密度が約1.1倍、および最大電流密度が約1.3倍増大したのは、電極間隔が小さくなったことの効果であると考えられる。必ずしも大幅な向上が観測されなかったのは、本実験の電解質濃度が比較的高かったためであると考えられる。

#### (3) 電極面積の出力への影響

MFC2とMFC3の分極曲線ならびに電力曲線の例を図-3に示す。カソードの電極面積が1.7倍に増大したことに伴い、得られる最大電力密度が約2.3倍、最大電流密度は約1.4倍増大した。すなわち、カソード面積が、本系の出力性能の向上に重要であるといえる。カソード面積

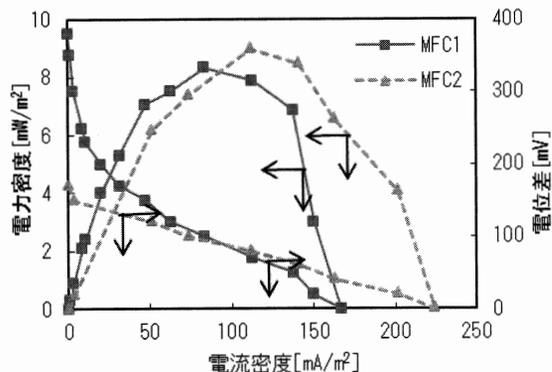


図-2 MFC1とMFC2における分極曲線ならびに電力曲線

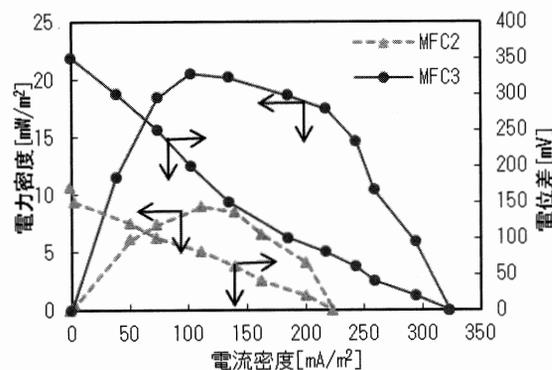


図-3 MFC2とMFC3における分極曲線ならびに電力曲線

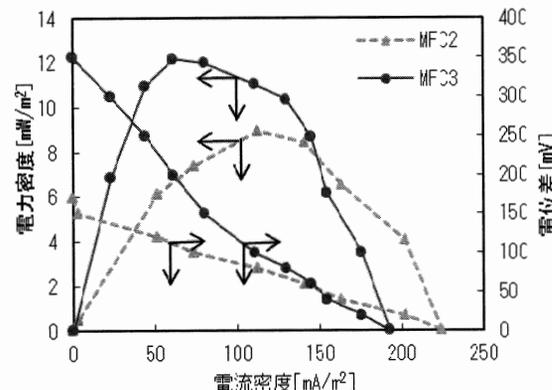


図-4 カソード面積基準で表した分極曲線ならびに電力曲線

の影響をさらに検討するため、カソード電極面積基準で計算し直した分極曲線ならびに電力曲線を図-4に示す。MFC2とMFC3には、電力密度で約1.4倍、電流密度で約1.2倍の差が認められた。このことから、カソードの性能が面積の増大に伴って向上したことにより、アノードの能力にも、それに見合うだけ向上している可能性が示唆された。

#### (4) 基質透過の出力への影響

既報<sup>3)</sup>において、PEMは硝酸イオンを透過することが指摘されている。そのため、本研究で使用したMEAに対する酢酸および硝酸イオンの透過試験を、無生物条件下で行った。図-5に初期硝酸濃度100 mg-N/Lとしたときの平均透過速度を示す。MEAはPEMに比べて、透過速度が約6倍大きかった。一方、酢酸に対しては、初期濃度500 mg-C/Lにおいて、PEMのみでは1.8 mg-C/(m<sup>2</sup>・d)以下であったが、MEAでは10.9 mg-C/(m<sup>2</sup>・d)であった。それぞれのPEMは同じ材質であるが、MEAでは、PEMとカーボンペーパーを熱圧着する等の作製段階で、炭素繊維や異物等により膜が損傷した可能性が考えられる。図-6にMFC2を例として、酢酸と硝酸イオンのアノードおよびカソード室での減少に対する透過の影響を示す。カソードおよびアノード室では、ほとんどが室内において消費されていることになり、透過の影響は実質的に無いと考えられた。

#### (5) MFCの溶液交換による出力形状への影響

表-1に示した各溶液の交換方法を用いた場合の、出力の経時変化の例を図-7に示す。両室の液を全量同時に交換(Case1)すると、出力がほとんどない約10 hの期間を経て、急激に出力が上昇した直後徐々に減少し始めて、最初のレベルへ低下した。出力のピーク付近において、酢酸は約300 mg-C/L、硝酸イオンは90 mg-N/Lと十分残留していた。このときCase2の交換を行うと、出力が維持された。一方、Case3の場合には、Case1と出力の傾向にほとんど差がなかった。このことから、カソード室内では出力を阻害する成分等が蓄積している可能性が示唆された。今後は詳細について、さらに検討を行う必要がある。

#### 4. まとめ

- MEA型の電極構造にして、電極間距離を小さくすることで、出力が向上した。しかし、その程度は必ずしも大きくなく、分極曲線の形状から活性化分極の影響を今後は検討していく必要性が示唆された。
- カソード面積は出力の増大に重要であり、カソードでの性能向上が、アノード性能も向上させる可能性が示された。
- MEAでは硝酸イオンや酢酸の透過があるが、系内での反応に比べて、その影響がほとんどないと推測された。

#### 参考文献

1) Logan, B. E. and Regan, J. M. (2006) *Trends Microbiol.*14, 512-518  
 2) Clauwaert, P. et al. (2007) *Environ. Sci. Technol.*41, 3354-3360

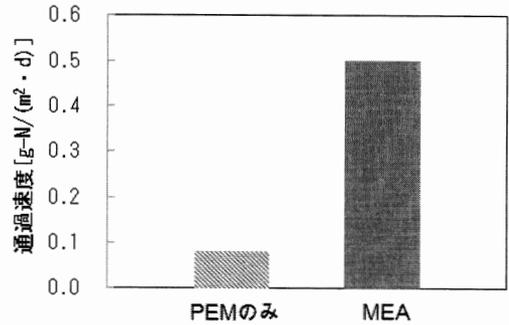


図-5 硝酸初期濃度100 mg-N/Lにおける透過速度

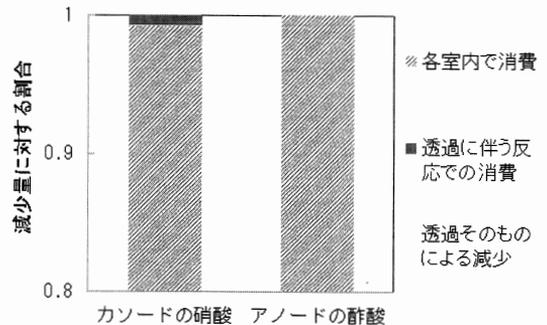


図-6 硝酸と酢酸の減少の割合

表-1 基質交換方法

Case1	両室同時に全量を交換
Case2	Case1と同じ手順で交換を行った後、ピーク出力時にカソード液のみを全量交換
Case3	Case1と同じ手順で交換を行った後、ピーク出力時にアノード液のみを全量交換

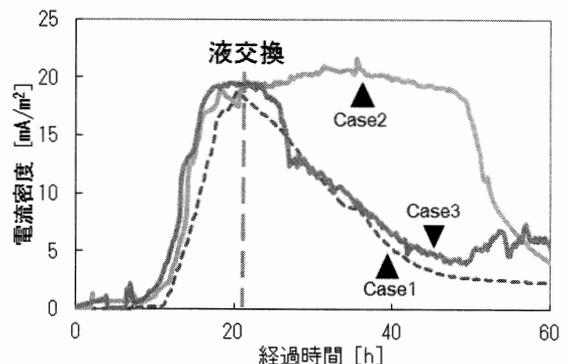


図-7 液交換方法による出力変化

3) 篠木一真, 赤峰康人, 渡邊智秀 (2010) 土木学会第65回  
 年次学術講演会 (VII-059) pp.117-118