

B-10 充填層型カソードを用いた微生物燃料電池 におけるカソード反応と出力の特性

○田中 千穂¹・渡邊 智秀^{1*}

¹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)のカソード反応の電子受容体として硝酸イオンを用い、Pt等に代えて微生物を生物触媒として利用できれば、コスト削減に加え、廃水処理への応用においてアノードでの有機物処理とカソードでの窒素処理が期待される。このような脱窒バイオカソードを用いたMFCにおいて、出力を得られることはすでに報告されており、その際カソード反応速度が出力向上の重要な因子であることが示唆されている¹⁾。本研究では脱窒バイオカソードを適用したMFCにおいて、電極の表面積を増大させることにより槽容積あたりの出力向上を念頭において、充填層型電極で構成されたMFCを作製し、電極材料及植種の相違、ならびに操作条件やカソード槽における硝酸イオンの消費が出力に及ぼす影響を実験的に検討した。

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)でアノード槽とカソード槽を隔てた2槽式であり、空塔容積がそれぞれ約500 mLである。各装置へ電極として充填した材料及植種源を表-1に示す。本実験ではカソード反応への影響に着目するため、カソード槽の電極材と植種の組み合わせを種々変更し、アノード槽は一部材料を除いて共通とした。電極材として使用した材料の性状を表-2に示す。比表面積は材料体積当たりの見かけの外表面積として算出し、いわゆる微細孔の寄与は無視した。アノードへの植種には、都市下水処理施設から採取した活性汚泥を用いた。一方、カソードへの植種は、予め研究室内で酢酸を唯一の炭素源として活性汚泥から培養しておいた脱窒汚泥、または水素ガスを唯一の電子供与体として、有機性基質を添加せずに培養した脱窒汚泥を用いた。

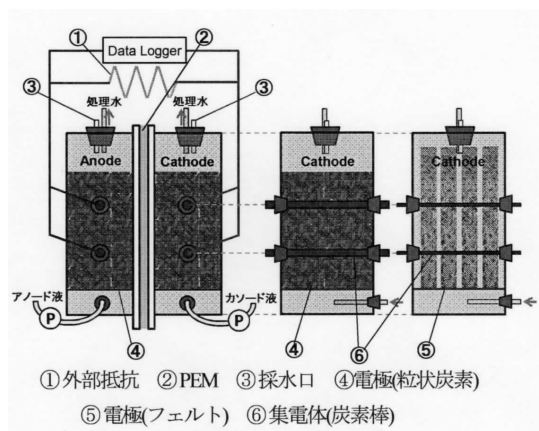


図-1 実験装置の概略

表-1 各装置に用いた充填材と植種源

装置	MFC-AC	MFC-F	MFC-AC(H)	MFC-G(H)
カソード				
電極材	粒状活性炭	カーボンフェルト	粒状活性炭	グラファイト
植種源	脱窒汚泥 (ED: 酢酸)		脱窒汚泥 (ED: 水素)	
アノード				
電極材	粒状活性炭			グラファイト
植種源	活性汚泥			

表-2 充填材の種類と性状

電極材	粒状活性炭	粒状グラファイト	カーボンフェルト
電気抵抗 [Ω/cm]	1.54	0.26	0.70
密度 [kg/m^3]	430	1100	70
比表面積 [m^2/m^3]	1085	810	—
充填体積 [m^3]	4×10^{-4}	4×10^{-4}	1.8×10^{-4}

アノード槽には、酢酸を500 mg-C/Lとなるよう調整し、無機塩類等が添加された溶液を供給した。一方カソード槽には、硝酸イオンを50~600 mg-N/Lとなるよう適宜調整し、アノード槽への供給液と同様な無機塩類等を含む溶液を供給した。なお両液のリン酸塩濃度は60mMとなるようにした。

実験はスタートアップ期間の初期を除いて連続通水で行い、通水速度を必要に応じて変更した。また、充填層内の流下方向に濃度分布が生じている可能性があったため、実験開始からしばらく経過した後、各槽の液を150 mL/hで循環させた。酢酸ならびに硝酸イオン濃度や槽内pH、電位差等測定しながら、定期的に電位-電流曲線の測定を行うとともに、必要に応じて生成ガスの計測を行った。外部抵抗は、実験開始当初に20 Ω を接続したが、その後は装置の分極曲線を参考にして適宜変更した。電位差は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) 充填層型装置のスタートアップ状況

図2に充填層型MFCのスタートアップ期間における硝酸イオン濃度と電流密度の経時変化の例を示す。実験開始直後から電流が観測された。約200 hまでの回分操作期間において、電荷の発生量と硝酸イオンの減少量が窒素ガスへの脱室により発生したと仮定して算出した電荷量は概ね等しく、実験に用いた充填層型MFCでは、硝酸イオンの消費速度に応じた出力が直ちに得られることが分かった。また連続操作へ変更してからは、即時カソード槽内で硝酸イオンが消費された。消費速度がほぼ一定であるのに対し得られる電流の変動が大きく、原因として槽内液の混合状態が影響していると考えられたため、各槽の液循環を開始したところ、出力が安定するようになった。なお本実験の他のMFCも同様の傾向があった。

(2) カソード反応と出力の関係

定常状態におけるカソード槽での硝酸イオン収支の一例を図3に示す。収支計算にあたり、①微生物増殖は無視できる、②減少した硝酸イオンはすべて窒素ガスまで脱室されると仮定した。またPEMからの硝酸イオンおよび酢酸の透過は、別途行った無生物系での透過試験結果を、図に示したように考慮した。電気生成を伴うカソード反応に硝酸イオンが80%が利用されていた。また、酢酸のカソード槽への透過による脱室はほぼ0%、硝酸イオンのアノード槽への透過は5%であり、PEMを介しての透過はほとんど影響しないことが明らかになった。残りの17%には、同化による消費の他、窒素ガスまで完全脱室するとして仮定による影響が含まれているものとする。カソード槽のヘッドスペースから採取したガスを分析すると、亜酸化窒素が含有されていた。脱室バイオカソードを用いたMFCでは、亜酸化窒素が主要な生成物となる報告がある一方で、ほとんど生成せず、亜

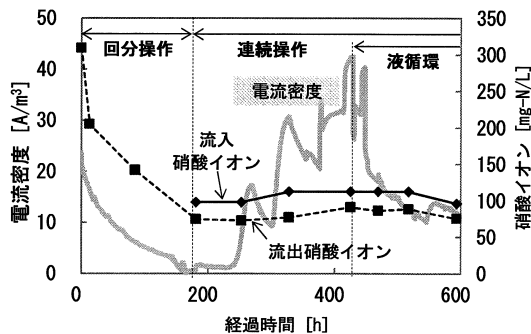


図2 スタートアップ期間における経時変化の例 (MFC-AC(H))

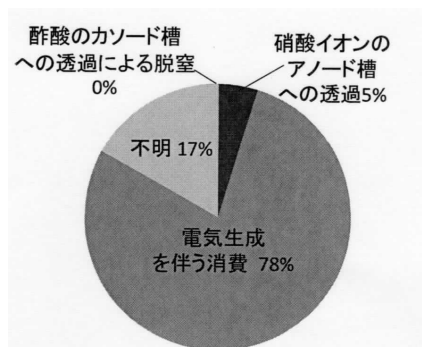


図3 カソード槽における硝酸イオンの収支 (MFC-AC(H))

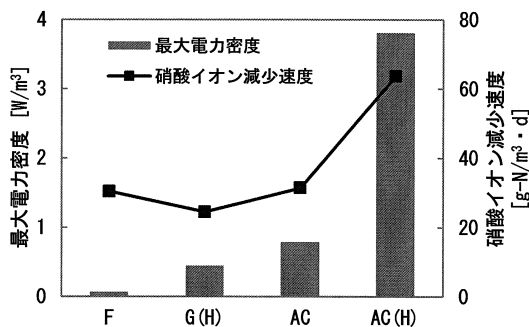


図4 各装置の出力と硝酸イオン減少速度

化窒素の分解へ応用している報告もある。本系における亜酸化窒素の発生状況について今後検討を進める必要がある。

(3) カソード充填材と植種の影響

図4に各装置の定常状態における最大電力密度と硝酸イオン減少速度を示す。カソードの植種源が等しいMFC-AC(H)とMFC-G(H)の最大電力密度を比較すると、MFC-AC(H)が約9倍も大きくなった。導電性が高いグラファイトを充填した装置の方が得られる出力が小さくなったのは、粒状活性炭では多孔性が高くカソード反応に

関与する微生物が付着しやすいため、その保持量が大きくなることから、より強く影響したものと推測される。一方、電極材が粒状活性炭で等しいMFC-ACとMFC-AC(H)の最大電力密度は後者が約5倍大きく、水素を電子供与体として利用する脱窒細菌が本系のカソード反応に適している可能性を示唆している。MFC-AC(H)の出力は、Chaら³⁾の報告と同等であった。各装置の硝酸イオン減少速度は、最大電力密度に応じた相違があり、出力と硝酸イオンの消費が連動していることが認められた。なおフェルトをカソードに用いたMFC-Fは、出力が著しく小さかった。これは、フェルト内部にガスが保持されて、有効に機能しないことや、フェルト内部に汚泥があまり保持されていなかったことも原因として考えられる。表-3に電極面積基準で表した出力を示す。既報²⁾で報告した平板状炭素電極で得られた値に比べ、充填層型電極で最も出力が大きかったMFC-AC(H)では、その値が約1/8であり、粒状炭素の表面積全体が有効に利用されているとは言い難く、その効率向上方法が今後の検討課題である。

(4) 出力の流入硝酸イオン濃度依存性

MFC-ACを例として、流入濃度を50～600 mg-N/L の間で変化させたときの各流入濃度での最大電流密度と硝酸イオン平均減少速度との関係を図-5に示した。流入濃度の増大に伴って、硝酸イオン減少速度が増大する傾向があるのに対して最大電流密度は、流入濃度50 mg-N/Lのときに約20 A/m²であったことを除き、100～600 mg-N/Lの範囲で14.5～15.9 A/m²とほぼ一定であった。すなわちこの流入濃度領域では、濃度の上昇に伴い出力効率が低下していることとなる。この原因の一つとして、硝酸イオンや酢酸がPEMを介して透過している可能性が考えられた。PEMを介しての硝酸イオン透過試験を初期濃度を0～600 mg-N/Lの範囲で行った場合の透過フラックスを、図-6に示す。透過速度は初期濃度に大きく依存し、初期濃度が増大するにつれて透過速度も増大する傾向がみられた。充填層型MFCにおいて、比較的高い硝酸イオン流入濃度領域での減少速度の濃度依存性は、PEMからの透過が影響していることが分かった。

4. まとめ

- ・ 充填層型MFCで、スタートアップ直後から硝酸イオンの減少に伴う出力が得られ、連続運転において安定的に出力が維持可能であった。
- ・ グラファイト粒子は抵抗が小さく、電気的性質は優れているものの、活性炭粒子に比べて出力を効果的に向上させることはできなかった。また、水素を電子供与

表-3 単位面積基準で示した各装置の出力

装置	MFC-ME ²⁾	MFC-AC(H)
電極	平板状炭素	粒状炭素充填層
最大電流密度 [mA/m ²]	323	40.3

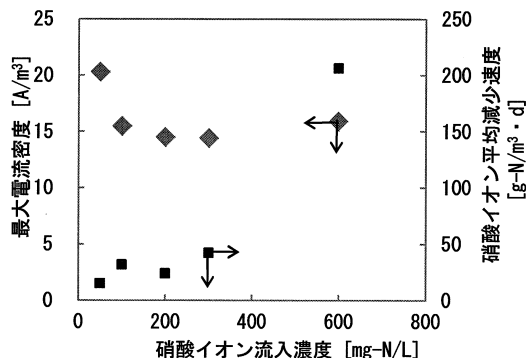


図-5 硝酸イオン流入濃度に対する出力と平均減少速度

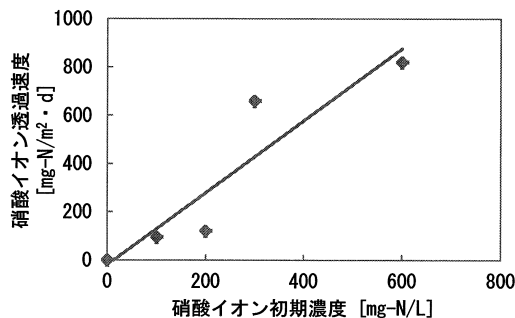


図-6 硝酸イオン初期濃度と透過速度の関係

体として培養した脱窒汚泥には、電気生成を伴うカソード反応に適した微生物が多く含まれている可能性が示唆された。

- ・ 充填層型MFCでは、電極表面積が十分に機能していないことが示唆され、その効率化について今後検討する必要がある。

5. 参考文献

- 1) Clauwaert P., et al., *Environ. Sci. Technol.*, 41, 3354-3360 (2007)
- 2) 田中千穂, 赤峰康人, 粕谷健一, 渡邊智秀, 第46回日本水環境学会年会 講演集 p.271 (2012)
- 3) Cha J., et al., *Wat. Sci. Technol.*, 60(6), 1409-1417 (2009)