

B-11 カソードが一槽式微生物燃料電池の性能に及ぼす影響

○石原 佑樹¹ ・ 赤峰 康人² ・ 渡邊 智秀^{2*}

¹群馬大学工学部社会環境デザイン工学科 (〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)

²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

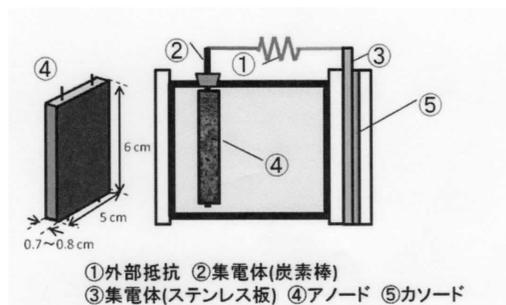
1. はじめに

微生物燃料電池 (Microbial Fuel Cells, 以下 MFC) は、有機物代謝に伴って生成する電子を細胞外の電極へ放出可能な電気産生微生物の作用により、直接的に電気を発生させることが可能である。近年、これを応用して、電力回収可能な新しい有機性廃水処理技術へと発展していくことが期待されている。

MFC の出力は、電気産生微生物の代謝反応、微生物からアノードへの電子輸送、カソードへのプロトン輸送、カソードへの電子受容体供給およびカソード反応のうち最も遅い過程に依存する。エアカソードを用いることで二槽式 MFC のカソード槽へ曝気する型式に比べ、出力が大幅に増大することが報告されている¹⁾。これは、電子受容体である酸素のカソードへの物質移動速度が向上したことによるものであり、すなわち、この過程が律速段階となっていることを示唆している。しかしながら、エアカソードの酸素透過性能が MFC の出力ならびに有機物消費にどのような影響を与えているかについては、出力向上に対して重要な因子であるものの、その詳細が明らかになっていない。そこで本研究では、プロトン交換膜を用いない型式のエアカソードを設置した MFC において、酸素透過性能と出力ならびに基質消費の関係について実験的に検討した。

2. 実験方法

実験に用いた一槽式 MFC の概略を図-1 に示す。実験装置は幅 8cm、奥行き 6cm、高さ 7cm の透明塩化ビニル樹脂製で有効液容積は約 340cm³ である。アノード材には、



①外部抵抗 ②集電体(炭素棒)
③集電体(ステンレス板) ④アノード ⑤カソード

図-1 実験装置の概略

表-1 作製したカソードの初期総括物質移動係数

カソード名	総括物質移動係数K [cm/s]
AC-2.1	2.1×10^{-3}
AC-2.4	2.4×10^{-3}
AC-2.7	2.7×10^{-3}
AC-3.8	3.8×10^{-3}
AC-6.6	6.6×10^{-3}

カーボンフェルト (6cm×5cm×0.75cm) を用い、集電体となるグラファイト棒 (3mmφ) がその内部へ差し込まれている。エアカソードは Cheng ら²⁾ を参考にして 0.5mg-Pt/cm² となるように白金が含有されたカーボンプラスと PTFE 層で構成した。PTFE の塗布量や塗布回数を変更することにより、酸素透過速度が異なるエアカソードを作製した。表-1 に作製したエアカソードに対し、後述する方法で得られた総括物質移動係数を示す。エアカソードの有効面積は 42cm² であり、集電体を介してアノードと接続した。外部抵抗は実験開始当初は 1000Ω としたが、出力が生じた以降は、分極曲線から得られる内部抵抗と同程度の大きさとなるように適宜変更した。

機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。実験は酢酸を有機含有物とし、微量無機塩類やピ

タミン類を含有する溶液を用いて、回分操作で実施した。初期酢酸濃度は 1300mg-COD/L となるように調整した。

外部抵抗で接続された両極間の電位差をデータロガーで連続的に収集しながら、液をサンプリングし、酢酸濃度、有機物濃度、pH 等を測定した。また、定期的にポテンショスタット (HABF-501A、北斗電工) を用いて電位-電流関係を測定した。なお、装置は恒温槽内に設置して約 30℃ に制御した。

エアカソードの酸素透過速度は、上述の実験装置と同型の装置を用いて測定した。DO センサーの先端がエアカソードから 1.5cm となるように設置し、溶存酸素を予め消費させておいた水道水を満たして、スターラーで液攪拌をしながら、DO の経時変化をデータロガーで収集した。得られたデータを式 (1) に示した物質移動速度式にあてはめて総括物質移動係数を決定した。

$$\frac{dc}{dt} = K \cdot \frac{A}{V} (C^* - C) \quad (1)$$

K : 総括物質移動係数 [cm/s] V : 液容積 [cm³]
 A : カソード面積 [cm²] C^* : 飽和溶存酸素 [mg/L]

3. 結果および考察

(1) カソードの酸素透過性能の出力への影響

出力が安定して得られるようになった装置に酸素透過性能の異なるエアカソードを順次、設置した際の電力曲線から得られた最大電力密度と平均有機物消費速度を図-2 に示した。カソードの酸素透過速度が大きくなるにつれて、最大電力密度が増大するとともに有機物消費速度も大きくなっていることがわかる。すなわち、実験の範囲ではカソードの酸素供給速度が出力を制限していることが示唆された。カソードを透過した酸素がカソード反応で消費された割合を AC-2.4 の場合を例として図-3 に示す。透過した酸素の約 50% がカソード反応の電子受容体として消費されるものの、残りは未利用になっていることが示唆された。カソード反応で未利用な酸素により、槽内で有機物の好氣的分解が生じている可能性があることから、この酸素が全て有機物の好氣的分解に利用されると仮定して、有機物消費の構成を推算した結果を図-4 に示す。実測された電流値から算出した電気生成に利用された有機物は約 30% であるのに対して、カソードで未利用の酸素による好氣分解は約 45% と推定された。エアカソードの酸素透過速度と有機物消費速度の関係を図-5 に示す。透過速度の増大に伴いカソード反応で未利用の酸素により有機物の分解速度が増大することで、有機物消費速度そのものが増大されていると推定された。これらのことから、酸素透過速度の向上は、出力の増大に大きく寄与するものの、効率向上のためには、酸素透過の最適化を図ることが必要であると考えられる。

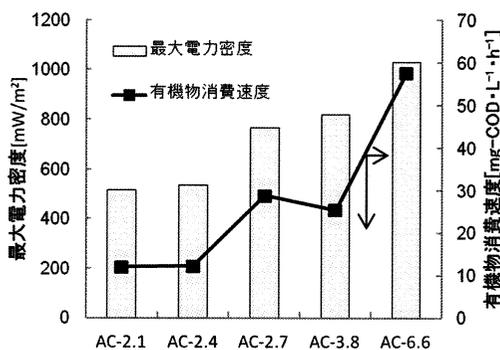


図-2 最大電力密度と有機物消費速度

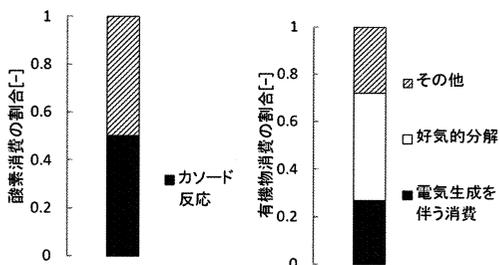


図-3 透過した酸素の

カソード反応への寄与(AC-2.4)

図-4 有機物消費の構成

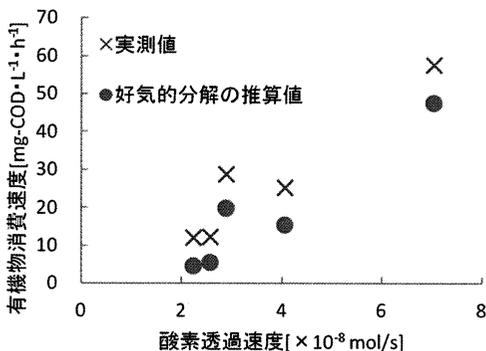


図-5 カソードの酸素透過速度と有機物消費速度の関係

(2) 長期運転による出力変化に及ぼすカソードへの影響

長期運転に伴う最大電力密度と電荷収率の経時変化の例を図-6 に示す。時間が経過していくと、最大電力密度は約 2000h から明らかに低下しはじめるとともに、5000h を超えると、ピーク時の約 1/30 まで低下した。一方、電荷収率は 4000h 程度までは、概ね維持されているものの、徐々に低下して半分程度まで下がった。図には示さないが、有機物消費速度は徐々に増大したため、メタン生成を阻害する 2-プロモエタンスルホン酸ナトリウムを

30mM となるように添加したところ、有機物消費速度が約 1/3 に低下したことから、出力性能が低下した MFC では、メタン生成古細菌による有機物消費が優勢になっていると考えられる。このような状態に達した MFC のカソードを取り外したところ、液との接触面は厚い生物膜に覆われていた。生物膜が付いた状態のカソードの酸素透過試験を行ったところ、総括物質移動係数は約 $0.02 \times 10^3 \text{ cm/s}$ で、使用開始当初の 1/100 程度まで低下していることがわかった。なお、この低下した酸素透過速度から推算される出力は実測値と概ね一致した。カソードを取り外した MFC に未使用のカソード (AC-3.8) を新たに設置した際の交換前後の最大電力密度および有機物消費速度ならびに上述の方法で推算した有機物分解の構成を図-7 に示す。カソード交換により最大電力密度が直ちに飛躍的に増大していることがわかる。また、有機物消費速度も約 3 倍に増加した。消費速度増大は電気産生微生物による分解速度の上昇と、カソード反応に用いられなかった余剰酸素による有機物の好氣的分解の推定値の合計とほぼ一致しており、これらによるものと推定された。また、酸素透過が促進されたことにより、メタン生成による有機物消費 (その他に含まれる) が抑えられている可能性が示唆された。

長期運転で表面に形成された生物膜をスパーテルで物理的に剥ぎとって除去した後に再度、設置して実験を行った場合の最大電力密度を生物膜除去前および初期状態と比較して図-8 に示す。生物膜除去前後で出力はあまり変化せず、初期状態と比べて著しく小さいままであることがわかる。生物膜除去前後のカソードに対して酸素透過試験を行ったところ酸素透過速度にほとんど差がなかったことから、酸素透過の改善がほとんどされなかったことが出力の差異がなかった原因であると考えられる。このことから、カソードを構成するカーボンの細孔や空隙に EPS (細胞外多糖類) やカソード反応により塩基性となって無機物スケールが生成することにより酸素透過が抑制されていた可能性が考えられる。今後はこれらの存在と影響について検討を進める必要がある。

4. まとめ

- エアカソードの酸素透過速度により、出力を向上させることが可能であった。しかし、カソードで未利用となった余剰の酸素により有機物が無効に消費されるため、効率を向上させるためには酸素透過速度の最適化やカソード反応速の向上が必要である。
- 長期運転により生物膜が形成されたカソードから未使用のカソードに交換後は出力が増大したことから長期運転に伴う出力低下の主要な原因の一つは、カソード

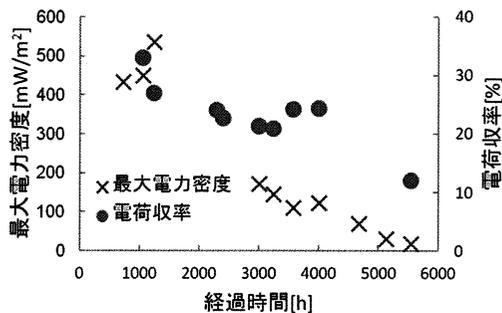


図-6 最大電力密度と電荷収率の経時変化 (AC-2.4)

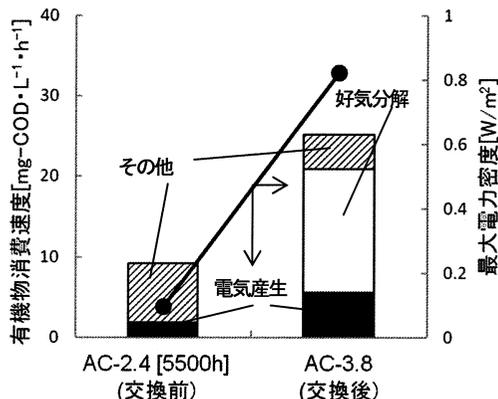


図-7 未使用カソードへ交換した際の有機物消費速度と最大電力密度の変化

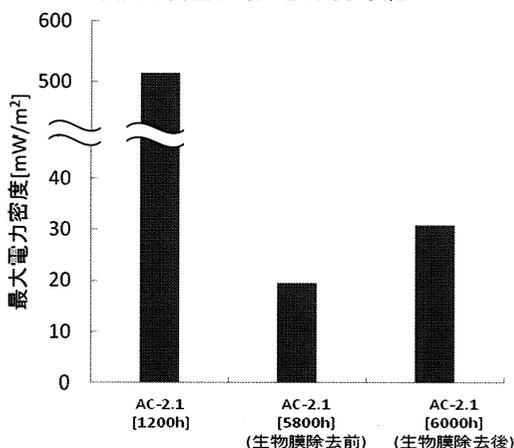


図-8 生物膜除去による出力変化

の酸素透過性能の低下であることが示唆された。

参考文献

- 1) Hong L, and Logan B. E., *Environ. Sci. Technol.* 38, 4040-4046, (2004)
- 2) Cheng S, Hong L, and Logan B. E., *Electrochemistry Communications*, 8, 489-494, (2006)