

B-9 エアカソードの拡散性能変化による 微生物燃料電池への影響評価

○窪田 恵一^{1*}・石原 佑樹¹・木元 貴紀²・渡邊 智秀¹

¹群馬大学大学院 理工学研究 環境創生部門 (〒376-8515 群馬県桐生市天神町1-5-1)

²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)

* E-mail: kubotak@gunma-u.ac.jp

1. はじめに

微生物燃料電池は、アノード電極上に付着させた微生物群の代謝反応を利用して発電を行う事が可能な技術である。様々な有機物を含む有機性排水から発電が可能であり、排水処理技術への利用も期待されている。

微生物燃料電池の発電はアノード槽内での有機物分解と発生した電子とプロトンの効率的な輸送、そしてカソードでの電子受容体供給と電子とプロトンの反応がそれぞれ連鎖的に生じる事で発生する。その中でも特にカソードでの電子受容体の供給とその消費速度が、微生物燃料電池の発電過程の中で律速となっている事が多い¹⁾。

微生物燃料電池には現在のところ様々な着眼点のもとに多くの装置形式が存在している。例えば、アノード電極では電極と微生物の付着を向上させるために比表面積の大きいブラシ状のアノードが開がされている²⁾。一方で前述のとおり発電の律速段階となる過程を改善してカソード性能の向上を目指した研究が多岐に進められている。エアカソードの一つにカソード電極表面にPIFE層による拡散層を設け、大気中の酸素をカソードの電子受容体として利用する形態がある³⁾。これによって効率的なカソードへの酸素供給を可能とし、優れた発電性能の発揮が期待される。また、エアカソードは、PIFE層の厚さを調整し酸素透過性能を最適化することで出力性能の向上が可能な事が示されている。

しかし、その一方でカソードの酸素透過性能が有機物除去性能やアノード電極の菌相といった出力性能以外の微生物燃料電池の性能に与える影響などは不明瞭である。また、微生物燃料電池は長期運転によって構成する部材の劣化や微生物膜・スケールの形成等によって、その性能が大きく変化していく。エアカソードについても例外ではなく、例えば長期運転によってアノード槽側のエアカソード表面に微生物膜が形成することが観察されてお

り、これらによる影響等も含め長期運転による性能変化を評価する事が微生物燃料電池の排水処理技術を確立する上で必要不可欠であるといえる。

本研究では、初期の酸素透過性能が異なるエアカソードを用いて微生物燃料電池の回分排水処理試験を行い、エアカソードの酸素透過性能が、微生物燃料電池の出力性能のみならず有機物除去性能等へ与える影響を評価するとともに、長期運転による影響評価を行った。

2. 実験概要

(1) 回分試験装置

図-1に実験に使用したエアカソード型微生物燃料電池の概要を示した。実験装置は透明塩化ビニル製で幅 8 cm、奥行き 6 cm、高さ 7 cmの直方体であり、アノード槽の液有効容積は340 cm³である。アノード電極にはカーボンフェルト(60x50x7.5 mm)を使用し集電体として炭素棒(φ 3mm)を使用した。アノードの植種源は活性汚泥

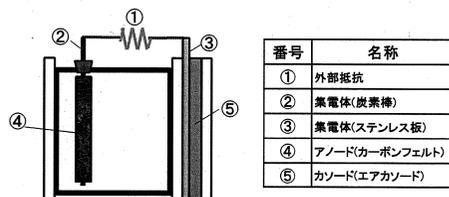


図-1 実験装置の概略

表-1 エアカソード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]	酸素透過フラックス [mol/m ² ・s]
AC-2.1	2.1 × 10 ⁻³	5.6 × 10 ⁻⁶
AC-2.4	2.4 × 10 ⁻³	6.1 × 10 ⁻⁶
AC-2.7	2.7 × 10 ⁻³	6.4 × 10 ⁻⁶
AC-3.0	3.0 × 10 ⁻³	7.2 × 10 ⁻⁶
AC-3.8	3.8 × 10 ⁻³	10.1 × 10 ⁻⁶
AC-6.6	6.6 × 10 ⁻³	17.6 × 10 ⁻⁶

を使用した。カソード電極にはエアカソード(有効面積 42 cm², 0.5 mg-Pt/cm²)を使用し、集電体にはステンレス板を使用した。エアカソードはChengらの方法を参考として作成した³⁾。本試験ではエアカソードの酸素透過能力が微生物燃料電池に与える影響を評価するためにPTFE層の厚さを調整することで透過性能を変更した。表-1に実験に使用したエアカソードの総括物質移動係数と酸素透過フラックスを示した。各カソード電極の総括物質移動係数の測定は、図-1の実験装置と同型の装置にカソード電極を設置し、アノード槽内に無酸素状態の水道水を満たし、アノード槽内をスターラーで攪拌しつつ、カソード電極より約1.5 cmの距離にセンサー部を設置したDO計(LDO-HQ30d, HACH社)を用いて槽内の溶存酸素濃度の経時変化を観察することで行った。また、酸素透過フラックスは総括物質移動係数より算出を行った。

(2) 回分試験方法

試験は回分試験とし、観測電位差が低くなり次第基質の交換を行った。表-2に回分試験に使用した人工基質組成を示す。酢酸ナトリウムを主な有機物源として、pH緩衝、電解質添加を目的としてリン酸緩衝液を含み、微生物活性維持のために微量無機塩類やビタミン類を添加した。試験中の外部抵抗は最初1,000 Ωを接続しスタートアップ終了後は適宜、装置の内部抵抗値に等しい値になるように外部抵抗値を選択した。装置は約30°Cに制御された恒温槽内に設置し、水温は約22°Cであった。

表-2 アノード人工基質組成

名称	[g/L]
CH ₃ COONa・3H ₂ O	2.86
NH ₄ Cl	0.31
Na ₂ HPO ₄	2.75
NaH ₂ PO ₄	4.97
KCl	0.13
	[ml/L]
Mineral Solution	12.5
Vitamin Solution	12.5

(3) EPS・無機性析出物の解析

回分試験中に運転経過ともななってエアカソードの表面に生物膜状のものが形成された。この影響を評価するため、エアカソードとアノード側付着物に関して細胞外多糖(EPS)と無機物の含有量を測定した。エアカソードに付着物を剥がし、エアカソードに対してそれぞれ分析を行った。EPS測定はサンプルを水蒸気抽出法により処理を行った後に、TOC分析を行い測定した。無機物は、サンプルをマイクロ波湿式分解法によって前処理した後に原子吸光度法を用いて測定した。

3 実験結果・考察

(4) カソード電極の酸素透過による影響

初期の酸素透過フラックスの異なるエアカソードを複数用いてその出力性能を比較した。表-3に各条件の最大出力密度を示す。最大出力密度はエアカソードの酸素透過フラックスが上昇に伴い高くなる傾向にあり、酸素透過フラックスに約1.8倍の性能差があるAC-2.1とAC-3.8では最大出力密度に1.6倍近く性能差が生じていた。一方で、最も酸素透過フラックスが高いAC-6.6では、最大出力密度 1.03 W/m²を発揮したが、他の条件と比較して出力密度の増加は抑えられているといえる。これはAC-6.6ではカソードへの酸素供給が十二分に行われており、それ以外の発電過程が律速となっている事が示唆された。

次に酸素透過フラックスによる有機物除去性能等を評価する為、図-2にエアカソードの性能変化によるカソード上での酸素消費の割合とアノードでの有機物消費速度の変化を示した。最も酸素透過の少ないAC-2.1では、透過した酸素のうち55%がカソード反応へと利用されていた。一方で、最も酸素透過の高いAC-6.6では、透過した酸素のうち29.6%しかカソード反応へと利用されず、その多くが未消費であった。カソード反応に利用されなかった未消費の酸素はアノード槽へと流入し、槽内で有機物の好氣的な分解に寄与していたと考えられる。図-2に示すように、酸素透過フラックスの高いエアカソードで運転時では、アノード槽での有機物消費速度の上昇が観察されている。AC-2.2とAC-6.6では、アノードでの有機物消費速度に5倍近い差が生じており、カソードでの未消費分の酸素によって好氣的分解が生じていることが示唆された。実際に、有機物分解によって生じた電子を電気エネルギーとして回収した効率を示すクーロン効率は、AC-2.1では33%であったのに対し、AC-3.5では22.4%、

表-3 カソード酸素透過フラックスと最大出力密度

カソード名	AC-2.1	AC-2.4	AC-2.7	AC-3.0	AC-3.8	AC-6.6
酸素透過フラックス [mol/m ² ・s]	5.6 × 10 ⁻⁶	6.1 × 10 ⁻⁶	6.4 × 10 ⁻⁶	7.2 × 10 ⁻⁶	10.1 × 10 ⁻⁶	17.6 × 10 ⁻⁶
最大出力密度 [W/m ²]	0.514	0.462	0.536	0.765	0.820	1.030

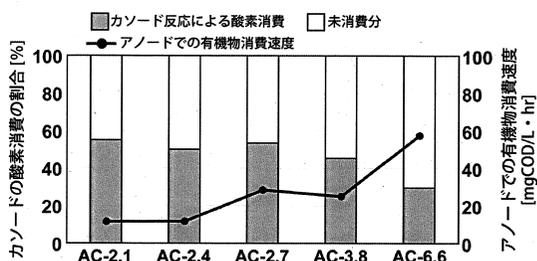


図-2 エアカソードの性能によるカソード上での酸素消費割合の変化とアノードでの有機物消費速度変化

AC-6.6では11.6%と減少傾向にあった。

以上のようにエアカソードの酸素透過性能は、微生物燃料電池の発電性能に大きな影響を与えた。酸素透過性能が低い時にはカソードへの酸素供給が発電過程での律速成分になっている事が示唆された。その一方で、酸素透過性能が高い場合では、カソードへの酸素供給が過剰となり、カソード反応によって消費されなかった酸素がアノード槽内での有機物分解に寄与している事が示唆され、発電効率の低下に繋がっていた。

(2) 長期運転によるカソードへの影響とカソード交換による出力性能変化

微生物燃料電池の長期運転に伴う影響を評価するため、それまでAC-3.0を装着し良好な運転を行っていた装置に、新たにAC-2.7を装着し運転を行い経時的な電位差の変化を評価した。図-3にAC-2.7装着時における経時的な電位差の変化を示した(外部抵抗値 50 Ω)。カソード交換直後は電位差が0.35 V程度の高い値を示した。その後運転を継続することによって徐々に観測される電位差は低下していき、約50日経過後では、観測される電位差は0.05 Vまで低下していた。このようなエアカソードの劣化が観察されたため、実験開始より65日目に同程度の酸素透過フラックスを持つ新たなエアカソードに交換して実験を行った(図-3 AC-2.7②)。

エアカソードを交換した結果、電位差は実験開始直後に観測された0.35 V程度まで上昇した。しかしながら前回と同様に運転継続によって徐々に電位差は低下していき、最終的には0.05 V程度にまで再び低下した。この時に要した時間も前回と同じく約60日であり、運転継続によってエアカソードに悪影響が生じていることが示唆された。実際に、エアカソードには生物膜状の物がアノード槽側一面に付着しており、これの形成によってエアカソード性能が大きく低下したと考えられた。また、このエアカソードに付着した生物膜を取り除き運転を再開したが、その出力密度はほとんど回復しなかった(データ不提示)。これはカソード表面だけでなく、内部にも影響を及ぼしている事が考えられた。

これを明らかとするため、約8ヶ月運転を行ったエアカソードの付着物とエアカソード本体についてそれぞれEPSと無機物(カルシウム)の測定を行った。図-4にその結果を示す。

測定の結果、今回測定されたEPSやカルシウムのほとんどはエアカソード内部に存在している事が明らかとなった。このことより、運転経過によってカソード内部構造がEPSやカルシウムの蓄積によって変化することが、出力性能低下の大きな要因となっていることが示唆された。また、カルシウムと比較してEPSの蓄積量は非常に

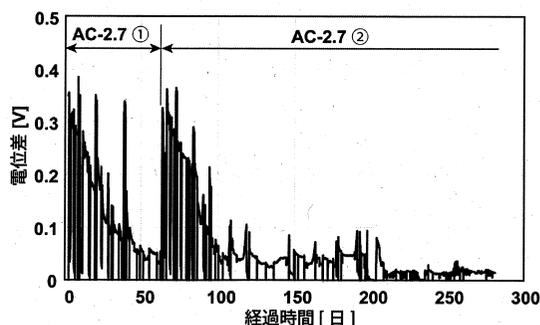


図-3 AC-2.7における電位差の経時変化 (実験開始 60日目にカソード交換)

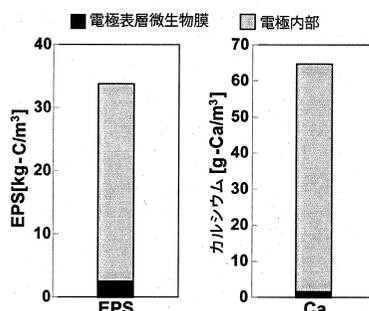


図-4 エアカソード付着物の EPS・Ca 含有量

多く、特にEPSがカソード内部の構造に大きな影響を与えていると考えられた。微生物燃料電池の良好な発電性能を長期的に維持するためには、エアカソード内部構造の保持が必要であり、EPSや無機物蓄積への対応が必要であると考えられる。

4 まとめ

エアカソードの酸素透過フラックス性能が高い場合においては透過した酸素がカソード反応に十分利用されず、残存した酸素によって、アノード槽内で有機物の好氣的分解が生じていた。

長期運転によってエアカソード内部にEPSやカルシウムなどの無機物の析出が観察された。これによりエアカソードの酸素透過性能や発電性能の低下が生じた事が示唆された。今後は電気化学的測定により各エアカソードの発電性能の評価などを行っていく。

参考文献

- 1) Logan, B.E., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 85(6), pp. 1665-1671 (2010)
- 2) Logan, B.E. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 47, pp. 3341-3346 (2007)
- 3) Cheng, S. et al., *Electrochemistry Communications*, 8, pp. 489-494 (2006)