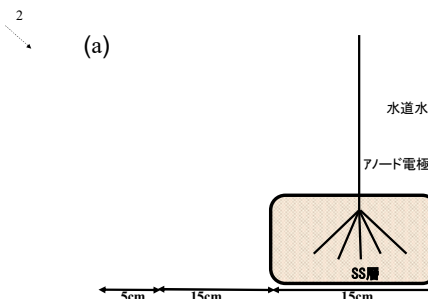


泥層内の電界形成による電子生成機構

広島大学 ○小嶋 郁也  
 広島大学 古川 大登  
 広島大学 正会員 日比野 忠史

1. はじめに

沿岸域には有機物が有機泥として堆積している。有機泥は莫大な還元エネルギーを持つ自然エネルギーであるが、エネルギーとして回収、利用されないのみならず温暖化ガスの排出源となっている。有機泥の活用方法として Sediment microbial fuel cells (SMFC, 有機泥微生物燃料電池) が挙げられるが、SMFC では電圧損失による有機泥の遅い電子生成速度が SMFC 性能の制限要素となっている<sup>1)</sup>。鉄鋼スラグを利用することで SMFC の電子生成速度(有機物の分解速度)を向上させることができることがわかっている<sup>2)</sup>。本研究では SMFC の性能を向上させるために、泥層内の電界形成による電子生成機構を解明することを目的としている。



2. SMFC の電子生成機構

2-1. 有機泥電界中での電子伝達実験

(1) 泥層での電界形成 (実験 I, 図-1(a))

高さ 20 cm の容器内にアノード電極が取り付けられた高さ約 8 cm の SS 層(鉄鋼スラグ混合泥層)を配置した。有機泥を約 10 cm まで投入し、容器を水道水で満たした。カソード電極から 2 cm, 5 cm, 10 cm 離してモニタリング電極を設置した。通電開始後から各モニタリング電極電位を連続測定した。

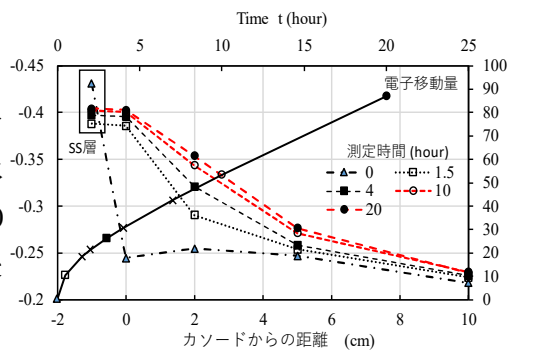


図-1 電位低下に伴う各電極電位の経時変化 (実験 I)

(2) 泥層での電子の生産と伝達 (実験 II, 図-1(b))

実験 I に用いた回路 (回路 1) のカソード電極 1 から 5cm 離れた位置にアノード電極 2 を置き、水層カソード電極 2 を取り付け回路 2 を作成した。実験 I と同様に電圧を経時的に測定し、回路 1, 回路 2 の電流量を各々測定した。実験 II では Case 1: 回路-2 のみ通電, Case 2: 回路-1 と回路-2 とも通電の 2 ケースを行った。Case 1 を約 2 日間通電した後、Case 2 を 30 日間通電し

た。

2-2. 有機泥電界中での電子伝達実験結果

(1) 泥層での電界形成 (実験 I)

キーワード 有機泥 鉄鋼スラグ SMFC 電界 酸化還元反応  
 連絡先 〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1 広島大学大学院先進理工系科学研究科  
 社会基盤環境工学プログラム 海岸工学研究室  
 TEL 082-424-7818

図-2にはSS層、カソード電極周辺泥層に形成される電位分布 (vs. SHE) の経時変化 (左軸, 下軸, 破線) およびSS層からカソード電極への電流量の時間変化 (右軸, 上軸, 太実線) が示されている. 図中には, SS泥層電位が枠囲み (実距離-22.5 cm) で示されている. 図-3には実験Iのアノード電極 (△), 2cmでのモニタリング電極 (●), および実験IIのモニタリング電極 (○) の電極電位が pH と対応させて示されている. 通電前の泥層電位は約-0.25V を示しており, 初期状態の有機泥は  $SO_4^{2-}/H_2S$  の酸化還元電位にあることがわかる. カソード電極では, 通電直後 (1.5h) に約-0.38V まで低下し, この時SS層では約-0.38V まで上昇した. 通電による電位分布の変化 (電界の形成) は, SS層で生成された電子がカソード電極周辺泥に移動していることを示している. カソード電極への電子の挿入開始からの電界の形成が進み, 20時間経過後では, カソード電極から10cm離れた場所で0.02Vの低下がある. カソード電極の周辺泥層から10cm離れた泥層に向かって電位勾配が形成されており, 泥層に電子伝達できる物質があることがわかる. SS層では通電直後に-0.44Vから-0.38Vまで上昇するが, 20時間通電後には-0.4Vまで再低下している (図-3: △). これらの電位の変化は, (1)式に示す鉄のネルンスト式で説明でき, 電子放出ののちに一部の電子が蓄電されたことがわかる.

$$E(Fe^{2+}/Fe) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe]}$$

$$= -0.440 + 0.03p[Fe^{2+}] \quad (1)$$

カソード電極に挿入された電子は泥層の電子受容体に渡され2cmでは-0.35Vまで電位を低下させている(図-3: ●).  $H_2S/SO_4^{2-}$ の反応電位 (-0.20V) (pH=7) よりも低い-0.35V以下の標準酸化還元電位を持つ有機物が有機泥に存在することを確認できる.

(2)泥層での電子の生産と伝達 (実験II)

図-4(a)には, 回路2のみの通電 (Case 1), 回路1と回路2とも通電 (Case2) 時の電流量および, Case 1でのカソード電極 1 への電子挿入量, カソード電極 2での電子回収量の経時変化が示されている. 回路2の電子移動量(約5000C)は回路1の電子移動量(約500C)の約10倍であり, 回路2を移動する電子は主にカソード電極 1 からアノード電極 2 間の泥層内で生成された

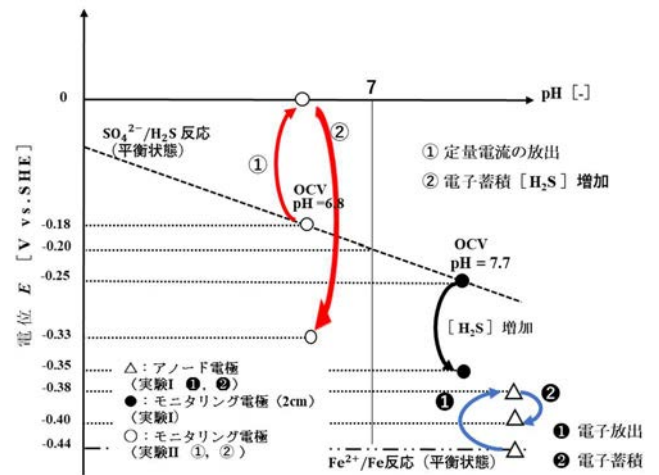
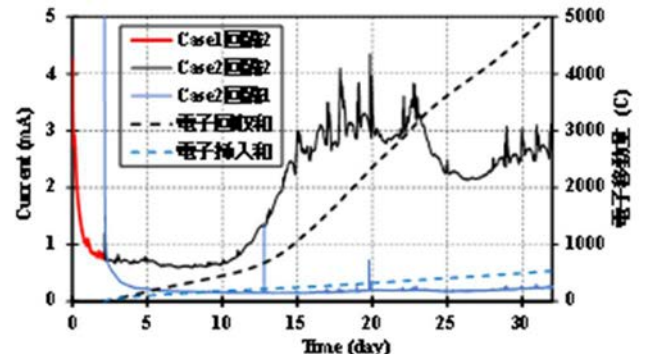
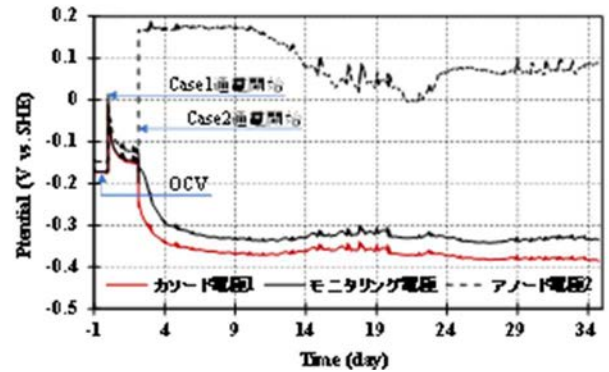


図-3 電極電位の推移



(a)泥層通電回路1, 2での通電量



(b)電極電位

図-4 鉄の溶解電位による泥層内での電子伝達

電子であることがわかる. 回路 1 で生成された電子は泥層電位の低下に利用された.

図-4(b)には, 各電極での電極電位の経時変化が示されている. Case 1 通電開始によりカソード電極 1 の電位上昇があり, 5 cm 離れた泥層においても分極が瞬時に起こることがわかる. 通電によりモニタリング電極電位は OCV-0.15V から 0V に上昇した後, -0.15V まで低下する. Case 2 通電の開始によりモニタリング電極は-0.33V まで低下している (図-3: ○). ②の電位の変化は, 以下に示す(2)式より  $[H_2S]$  が増加したことが

わかり、鉄の溶解電位が泥内に形成した電界は、泥層の Redox 反応を促進することを示している。

$$E(SO_4^{2-}/H_2S) = E^0 + \frac{RF}{F} \ln \frac{[SO_4^{2-}]^{\frac{1}{8}}[H^+]^{\frac{5}{4}}}{[H_2S]^{\frac{1}{8}}[H_2O]^{\frac{1}{2}}}$$

$$= 0.33 + 0.059 \left( \ln \frac{[SO_4^{2-}]}{[H_2S]} + \frac{5}{4} pH \right) \quad (2)$$

回路1の電流量が回路2を移動する電流量の1/10程度であることは、泥層内での電界の形成が泥層内の有機物反応を活性化させており、電子生成速度が向上していることがわかる。

### 2-3. 泥層内の分極と誘電性

実験IIでのカソード電極1からアノード電極2間の泥層内 (Case2) は図-5 ようになる。アノード電極1で回収した電子はカソード電極1に送られ、泥層内で分極が起こり、電界を形成した。さらに、アニオンやカチオンの移動により泥層内で電荷の移動が行われ、酸化還元反応により、アノード電極2で電子が回収された。その後、活性化した有機物の反応が進み、多くの電子を回収された。

### 3. おわりに

以下に本研究で得られた結論を示す。

1. Feの溶解電位により10cm程度まで電界（電位勾配）が形成されており、泥層に電子伝達できる物質があることがわかった。
2. H<sub>2</sub>S/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の反応電位（-0.20V）（pH = 7）よりも低い-0.35V以下の標準酸化還元電位を持つ有機物が有機泥に存在することを確認できた。
3. 泥層内に形成される電界が有機物の電子生成を促進させる。Feの溶解によるエネルギー準位の上昇は有機物反応を活性化させ、電子の生産を加速させる。
4. 泥層内に形成される電界によりアニオンやカチオンの移動が起こり、アノード電極で電子が回収された。その後活性化した有機物反応により電子が回収された。

### 4. 参考文献

- 1) 長津義幸, 日比野忠史ほか: 有機物を燃料とする微生物燃料電池の性能向上要因の解明, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), 70 巻, 2 号, pp. 1066-1070,

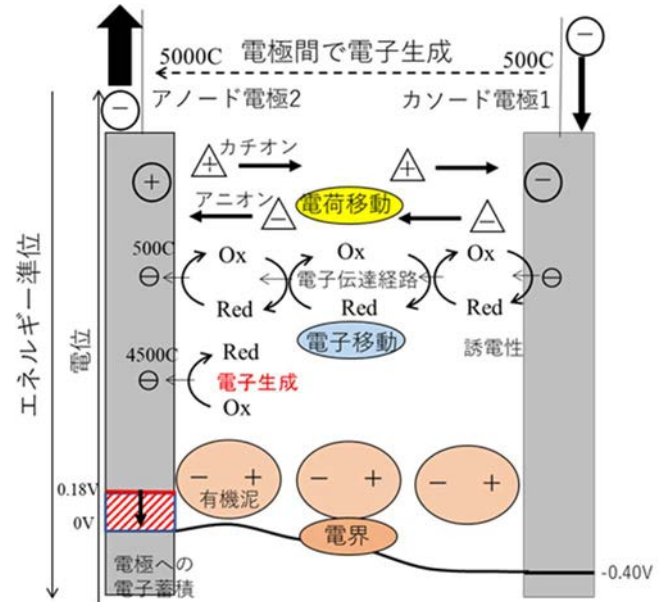


図-5 泥層内の分極と誘電性

2014.

- 2) Kim, K. et al: In situ electrochemical remediation of brackish river sediment rich in aromatic organic matter using steel-slag-combined sediment microbial fuel cells, Journal of Cleaner Production, Vol. 315, pp. 128206, 2021.