

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 14 日現在

機関番号：12614

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009 7～2011

課題番号：21510097

研究課題名（和文） 海洋微生物燃料電池の開発

研究課題名（英文） Study on Practical Application of Marine Microbial Fuel Cell

研究代表者

元田 慎一（MOTODA SHINICHI）

東京海洋大学・海洋工学部・教授

研究者番号：10190969

研究成果の概要（和文）：海洋微生物燃料電池(MFC)の実海中での実用化検討を目的として、アノード電極の表面分析ならびに構成電池の発電特性を調べた。その結果、バイオフィーム付着 SUS316 鋼/TiO₂ 被覆電極対から構成される電池において自然光環境で最大 0.5V, 1.2μW/cm² の電力密度を得た。一方、電池出力に影響アノード電極の劣化現象について表面分析を行い、基板金属の局所的な腐食発生による劣化メカニズムを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The electrochemical measurement and surface morphology analysis of TiO₂ coatings were conducted to improve the performance of microbial fuel cell (MFC) in natural seawater. The peak power of 1.2μW/cm² at 0.5V was obtained with biofilm formed cathode and TiO₂ photocatalytic anode couple. From the experimental results electrode potential of TiO₂ coated anode was considered to be affected by the localized corrosion which had occurred beneath the deteriorated TiO₂ coatings.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2009 年度 | 2,000,000 | 600,000 | 2,600,000 |
| 2010 年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 2011 年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：環境学、環境技術・環境材料

キーワード：グリーンケミストリー

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化防止を目的とした CO₂ 排出量削減が社会的に緊急課題となり、世界中で国を上げての取り組みが行われている。微生物燃料電池（Microbial Fuel Cell, MFC）は非酸化剤供給ながらプロトンの発生を伴う燃料電池の一つとして、近年、米国を中心に研究開発が急展開し、その到達出力も初期のりん酸型 FC をしのぐ形式が発表さ

れている。欧州連合(EU)各国は域内の電力需要の 1/4 を 2040 年までに太陽光発電で賄う目標を掲げ、再生エネルギー発電の要として政策面で支援している。年間降水量が 100mm 前後と少なく広大な国土を有する国にとっては太陽光発電により相応の電力量が確保できるものの、日照時間が短く山間の国土を持つ我が国は残念ながらその見通しは立っていない。一方、四方を海に囲

まれた我が国において、領海・排他的経済水域の大陸棚（水深 200m 以浅の海）の利用は水産資源、石油資源の確保とともに重要な政策課題であり、海上設置の太陽電池モジュールの浮体構造による海洋発電所も考案されている。しかし台風の通り道とされる地理的条件からモジュールを長期間海面にアンカリングすることは容易ではないことが予想される。そのために海水中の微生物の代謝活性反応を電気化学的に取り出す微生物燃料電池(MFC)が検討された。海水中に人工構造物を浸漬すると微生物は接着物質を代謝し自発的に付着皮膜を生じるが、それにより金属の電極電位が 0.4V 上昇することが知られ、これはステンレス鋼など耐食材料の微生物腐食 (MIC) 発生の原因としてメカニズム論を中心に検討された。この電位差は電力として取り出せるものの、発電効率の低さおよび不安定性から実用エネルギーとして具体的に検討されることはほとんどなかった。しかし自然エネルギー利用の社会環境の変化を受けて、申請者らは 2006 年に萌芽研究、課題名「海洋バイオフィルムバッテリーの開発」として科学研究費補助金の採択を受け、これまでに純アルミ電極をアノードとしたバッテリーを開発し、その成果を公表した。ここで採用したアルミ電極は犠牲的に溶解するので、長期的には消耗損失する。そこで同じアノード反応である水の分解反応を発生させつつ非消耗型である TiO_2 光触媒電極に着目した。

2. 研究の目的

本研究では、最近の TiO_2 酸化物光触媒作用の研究の進展から、ステンレス鋼表面不動態被膜の半導体的特性による電子メデイエータ機能を検討し分極特性を改善すると共に、電極の長期使用による劣化機構について解明する。このような技術開発を背景に、高出力かつ高安定性の海洋微生物燃料電池の可能性を見出すことを目的とする。

3. 研究の方法

まずステンレス鋼などの耐食金属に存在する不動態被膜を n 型半導体の電子メデイエータとして捉え、その上部に生成する微生物皮膜に安定した電子移動を可能にするための電極形状、表面状態、表面被覆の担持条件、および電極スタックの最適化を検討する。また、アノード側ではピーク発生電力の広帯域化を狙いハイブリッドアノード電極特性について検討する。そのためにスクリーン印刷

技術を応用した TiO_2 櫛型電極を開発し、Al アノードとの最適組み合わせ条件を検討する。 TiO_2 コーティングについては経時的な光触媒能の低下現象について表面観察・表面分析を行って現象の解明と防止法を検討する。さらに構築した微生物燃料電池の発電特性解析を行い分極特性と関連づけると共に局所表面電位分布特性の測定結果を反映させる。つぎに、流動実海水中での発電実証試験により長期耐久性と発電特性のラボとの比較を行うと共に、生理活性物質を採取し物理・化学分析を行い、代謝機能と半導体電極の示す電気化学特性との関係を調べる。さらに、前年度までの解析結果をもとに、電極構造、セルスタックの最適化を検討し、発生電力密度を最大にする電極接合体について設計を行う。最終年度は付着生物種群の 16S rDNA 解析を行い、アノード/カソード影響微生物種を同定し、実験室純粋培養実験を行って再現を行うとともに、微生物学的見地からの最適電極反応条件を検討する。これらの実験についてはデラウェア大との協調により行う。このようにして得られた海洋微生物燃料電池の構築・開発と海洋電源の実用化への課題整理を行い、国際会議発表・論文発表を行い成果として公表する。

4. 研究成果

海洋微生物燃料電池 (MFC) の開発を目的として、 TiO_2 電極の皮膜表面分析によるアノード特性の改善と自然光環境での発電特性を調べた。得られた結果は以下の 3 点に要約される。

- ① Fig.1 の照射装置を用いて TiO_2 純度 95.2% で観察された光触効果の劣化は、99.9% では発生しなかった (Fig.2)。
- ② 劣化部分には偏析が認められ、EDS 分析から SiO_2 と推測された。 (Fig.3 および 4)。また、表面電位分布の測定結果から、劣化部分の局所電位が高いことがわかった (Fig.5 よび 6)。
- ③ 99.9%Ti コーティング電極をアノードに用いることで、 $105\text{mW}/\text{cm}^2$ のキセノンランプによる模擬太陽光照射環境において、 $1.2\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の電池出力を測定した (Fig.7)。
- ④ 450W,UV 照射環境で TiO_2 アノードを組み合わせた MFC は、消耗型 Al アノードと同様の最大電力を示すことがわかった (Fig.8)。

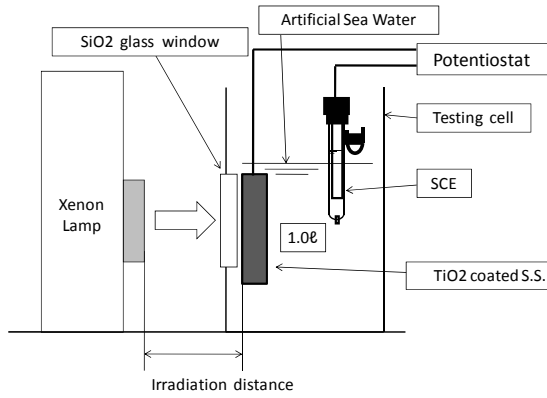


Fig.1. Schematic representation of experimental apparatus of Xe light irradiation and electrochemical cell.

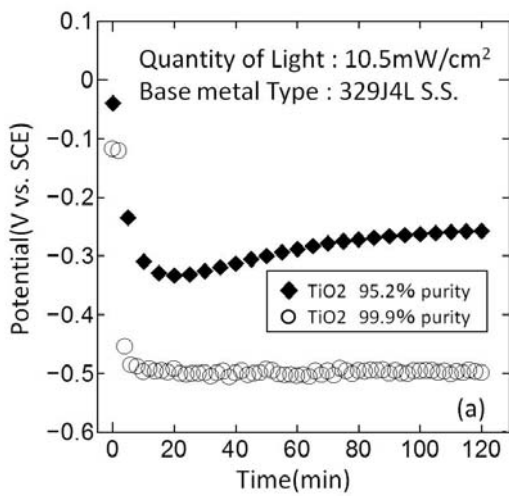


Fig.2. Time variations of electrode potential for TiO₂ coated base metals, Type 329J4L stainless steel.

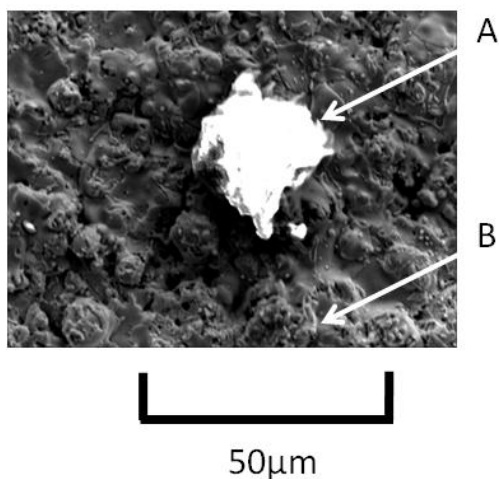
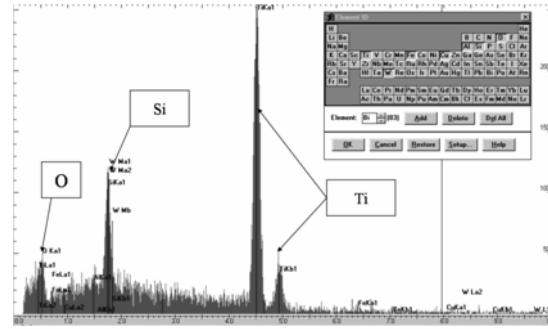


Fig.3 SEM image of tarnish on the TiO₂ 95.2% coatings of Type 329J4L S.S.



Point A

Fig.4 EDS patterns identified by the SEM observations at points "A" marked in Fig.3.

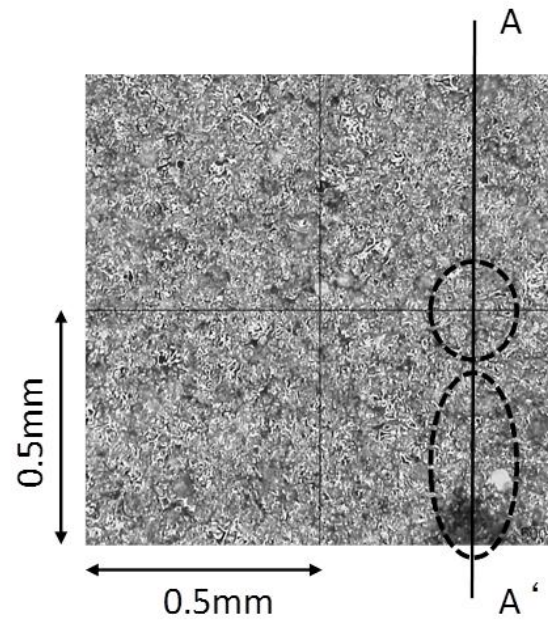


Fig.5 Appearance of 95.2% TiO₂ purity coated Type 329J4L under the Xe light irradiation. Surface potential along the A-A' line was measured.

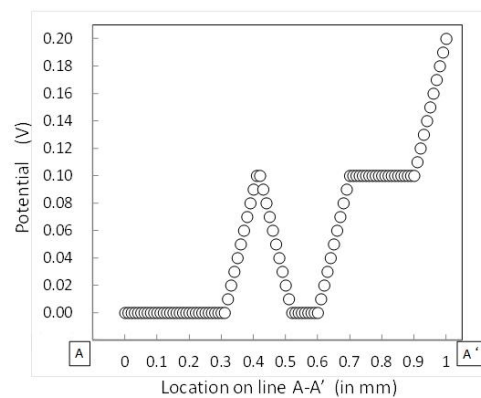


Fig.6 Localized surface potential distribution on the A-A' line of Fig.5.

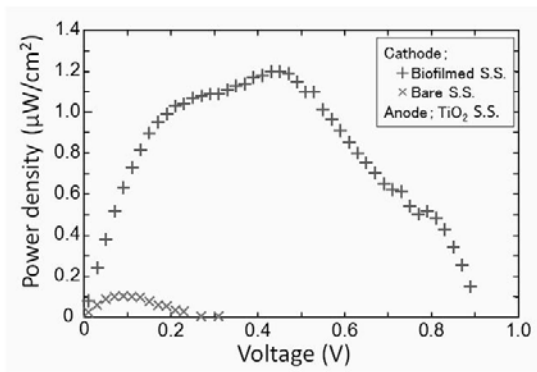


Fig.7 Power density profile of marine MFC composed of biofilm formed Type 316 S.S. cathode and 99.9% TiO₂ coated Type 329J4L S.S. anode under the irradiation of 10.5mW/cm² Xe light.

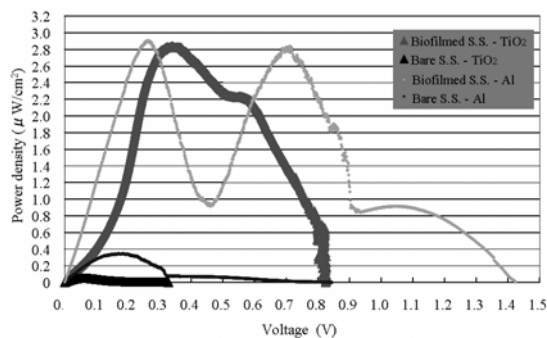


Fig.8 Power density – Voltage profile of biofilm battery and those with the same materials but without the biofilm.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. S.Motoda,M.J.Strom,and S.C.Dexter, Power Density of Biofilm Battery Using TiO₂ Anode, ECS transactions25(35)pp.3-10(2010)、査読有
2. S.Motoda,S.Uematsu,and T.Shinohara, Influence of Impurities of TiO₂ coatings on Electrode Potential of Photocatalytic Anode Assembling to Marine Microbial Fuel Cell, ECS transactions41(31)pp.129-136(2012)、査読有
3. S. Motoda, M. J. Strom, and S. C. Dexter, Power Density Profile of Marine Biofilm Battery

Using a TiO₂ Anode. ECS Transactions, The Electrochemical Society, 25.

pp.3-10(2010)、査読有

4. S. Motoda, M. J. Strom, and S. C. Dexter, Power Density of Biofilm Battery Composed of Stainless Steel Cathode and Aluminum Anode.214th ECS Transactions, No. (16)pp155-162(2009)、査読有

[学会発表] (計 3 件)

1. S.Motoda,S.Uematsu,T.Shinohara, 220th ECS Meeting、Influence of Impurities of TiO₂ coatings on Electrode Potential of Photocatalytic Anode Assembling to Marine Microbial Fuel Cell、2011.10.10、米国 ボストン
2. 宮田将史,元田慎一,小林武志,今田千秋,野田悠太郎,田畑博,第 57 回材料と環境討論会講演集、海洋微生物燃料電池の出力に関与するバイオフィーム中微生物の遺伝子解析、2010.10.22、沖縄県那覇市
3. S.Motoda,M.J.Strom,and S.C.Dexter、216th ECS Meeting、Power Density Profile of Marine Biofilm Battery Using a TiO₂ Anode、2009.10.4、オーストリア ウイーン

6. 研究組織

(1) 研究代表者

元田 慎一 (SHIN-ICHI MOTODA)
東京海洋大学・海洋工学部・教授
研究者番号：10190969

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

1. 田畑 博 (HIROSHI TABATA)
東京海洋大学・海洋工学部・助手
研究者番号：80323848
2. 篠原 正 (TADASHI SHINOHARA)
(独)物質・材料研究機構・材料信頼性センター・グループリーダー
研究者番号：70187376
3. 植松 進 (SUSUMU UEMATSU)
(独)海上技術安全研究所・構造材料部門・上席研究員
研究者番号：10344235