

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月27日現在

機関番号： 1 0 1 0 1

研究種目： 挑戦的萌芽研究

研究期間： 2 0 1 1 ~ 2 0 1 2

課題番号： 2 3 6 5 6 3 2 4

研究課題名（和文） 廃水処理、発電、発生汚泥量削減を同時に可能にする  
バイオ燃料電池の開発研究課題名（英文） Development of microbial Fuel Cells (MFCs) for Wastewater  
treatment and energy recovery

研究代表者

岡部 聡 (OKABE SATOSHI)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号 1 0 2 5 3 8 1 6

研究成果の概要（和文）：本研究は、廃水処理と電気エネルギー回収が同時に可能となることが期待されているバイオ燃料電池のさらなる発電能力の向上を図ることを目的とした。そこで本年度は、カソード反応を促進するため、すなわちプロトン供給量を促進するために、カソードへ供給する空気中の水分およびCO<sub>2</sub>濃度の発電量に及ぼす影響について検討した。供給する空気中のCO<sub>2</sub>濃度が高くなるほど、カソード電極表面上に存在する高pH水に溶解するCO<sub>2</sub>が増大しプロトンの供給を促し、電気伝導率の向上が確認された。さらに、供給するガス組成（CO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の濃度比）および供給速度を変化させて、最大の電力密度が得られる条件を求めた。

研究成果の概要（英文）：

The goal of this study was to improve the MFC performance (wastewater treatment and power generation) by enhancing the the cathode reaction of air-cathode MFC. To enhance the cathode reaction, we examined the effect of external proton supply by introducing the gas containing various concentrations of CO<sub>2</sub> and humidity to the cathode chamber. In addition, we could estimate quantitatively contribution of proton sources consumed by cathode reaction of air-cathode MFCs. Carbonate dissolution was a main proton source and water shortage was the most critical problem of cathode-reaction limitation. Finally, these results could suggest importance of adjustment of CO<sub>2</sub> content and humidity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目： 土木工学・土木環境システム

キーワード： バイオ燃料電池、プロトン供給

### 1. 研究開始当初の背景

バイオ燃料電池(MFC)とは、微生物を触媒として、排水中に含まれる化学エネルギーを電気エネルギーに変換する次世代型水処理技術である。更なる発電量増大のためにはカソード反応の促進、特に反応物であるプロトン供給量の促進が不可欠である。しかしながら空気カソードMFCにおけるプロトン供給メカニズムの詳細は明らかにされていない。

### 2. 研究の目的

本研究は、プロトン供給に対する定量的な理解およびプロトン供給促進法の検討を目的とし、アノードからの輸送、二酸化炭素の溶解、および水の電離により供給されるプロトン量を定量し、それぞれの寄与率を求めた。さらに供給する空気組成および水分量を調節することにより発電量の向上を図った。

### 3. 研究の方法

使用したリアクター：

アノード容積が18 ml(30 mm × 50 mm × 12 mm)の一槽式MFCを設計した。酢酸20 mMを唯一の炭素源とした基質を用い、水理的滞留時間を5 時間、25 °Cで運転を行った。電極素材として、アノードにはカーボンフェルト、カソードには白金含有炭素(4 mg-Pt/cm<sup>2</sup>)を用い、それぞれをイオン交換膜(Nafion117)で仕切った。50 Ωの外部抵抗値を用いた。

二酸化炭素および水供給効果の検証：

二酸化炭素100%と大気を1:1で混合したガスをカソード電極に送入し、微小電極を用い、カソード電極のpH及び電流および電圧値の経時変化を測定した。ガス送入は4分間行い、電流および電圧値の測定は送入開始から20分間行った。水供給用の水にはMQ水を使用し、供給は1分間行い、電流、電圧および損失抵抗の測定は水供給前後20分間行った。

プロトン供給比の推定：

カソード反応で消費された全プロトン量に対する、アノードからの輸送、二酸化炭素溶解、水の電離により供給されたプロトン量の比を、それぞれ $p_a$ 、 $p_c$ 、 $p_i$ として以下の計算式(式. 1 - 3)に従って求めた。

$$p_a = \frac{1 - Q^+}{Q^-} \quad \text{式. 1}$$

$$p_c = \frac{\sum \text{CO}_2}{2Q^-} \quad \text{式. 2}$$

$$p_i = 1 - p_a - p_c \quad \text{式. 3}$$

$Q^+$  は全ナトリウムおよびカリウムイオン量、  
 $Q^-$  は電気回路を流れた総電子量、  
 $\sum \text{CO}_2$  はカソード電極表面に蓄積した全炭酸量を表す。

カソードに乾燥空気を送風(Dry)、加湿空気を送風(Wet)、大気下に静置(Normal)の3条件におけるプロトン供給比を求めた。カソード電極表面をMQ水で洗浄し十分に乾燥させた後、上記条件で6 h運転し、カソード表面に蓄積したカチオンおよび炭酸を回収した。カチオン( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ )はICP-AESで、炭酸イオンはHPLCでそれぞれ測定した。

運転最適化の検討：

1) 大気下に静置, 2) カソードに加湿空気を送入, 3) 二酸化炭素100%と大気を3:2で混合したガスを送風, 4) 二酸化炭素100%と大気を1:1で混合し更に加湿したガスを送風の4条件における発電量の比較を行った。送風速度はいずれも2 L/hであり、発電量が安定してから30分間の平均値を比較した。

### 4. 研究成果

(1) 二酸化炭素および水供給効果の検証：二酸化炭素を含む混合ガスのカソード電極への送風により、カソード電極のpH減少(10.0から7.2)および電流、電圧値の増大(1.54 mAおよび0.170Vから1.67 mAおよび0.184 V)を確認した(図. 1)。また、MQ水をカソード電極に直接供給した結果、電流・電圧値の増大(2.23 mAおよび0.153 Vから7.23 mAおよび0.230 V)を確認した(図. 2)。図2における電圧値の増大(140%)は、MQ水供給によるカソード電極のpH変化から推定される電圧値の増大と一致する。また、電流値の増大(180%)とコンダクタンス(損失抵抗の逆数)の増大も一致する。この結果より、二酸化炭素の溶解および水供給によるプロトン供給の促進が発電量増大の向上に寄与することが明らかとなった。

(2) プロトン供給比の推定：NormalおよびWet条件下では、 $p_a$ 及び $p_i$ に比べて $p_c$ が非常に大きく、二酸化炭素溶解が主なプロトン供給源であることが分かった(図. 3)。水の電離由来のプロトン消費は確認されなかったが、水は二酸化炭素溶解の反応物であること、Wetの $p_c$ がNormalの $p_c$ よりも大きいことから、プロトン供給において水は二酸化炭素溶解を促進する役割を担うと考えられる。Dry条件下では、 $p_a$ 及び $p_c$ に比べて $p_i$ が大きく、水の電離が主要なプロトン供給源となることが分かった。ただし他条件に比べ、6 時間に流れた総電子量が非常に小さく、二酸化炭素溶解に必要な水が枯渇していることから、カソード電極の乾燥による二酸化炭素溶解が

プロトン供給の律速要因となっていることが示唆された。

(3) 運転最適化の検討：カソード電極の接する空気組成を変えて発電量を比較した結果、二酸化炭素100%と大気を1:1で混合したガスの送風により約400%の発電量増大を達成した(表 1)。

(4) 本研究では、プロトン供給の律速がMFCの発電量を律速していると仮定し、プロトン供給源の特定を行った。その結果、二酸化炭素および水供給それぞれがプロトン供給を促進し発電量を増大させることを明らかにした。また、二酸化炭素と水を並行してカソード電極に供給することで、約400%の発電量増大を達成した。これらの結果より、MFCは排水処理、エネルギー回収に加えて二酸化炭素回収も期待でき、MFCの新たな付加価値を示すことができた。

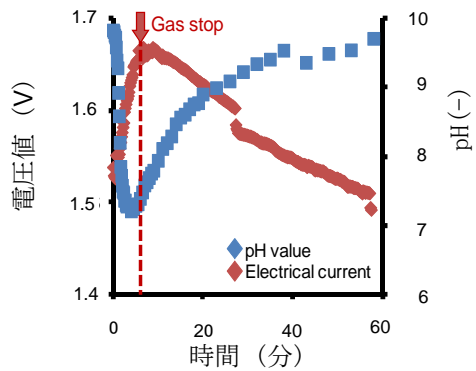
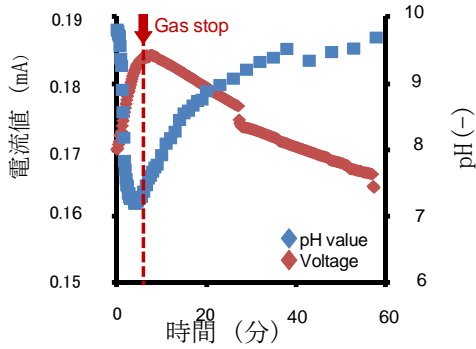


図. 1 二酸化炭素供給時のカソード電極のpHおよび電流・電圧値の経時変化

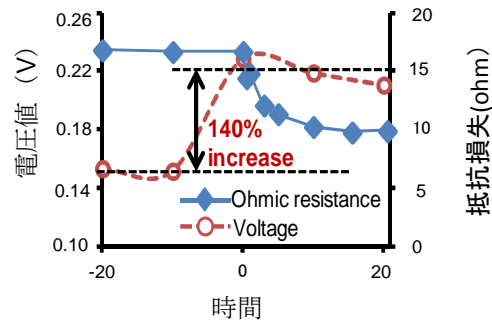
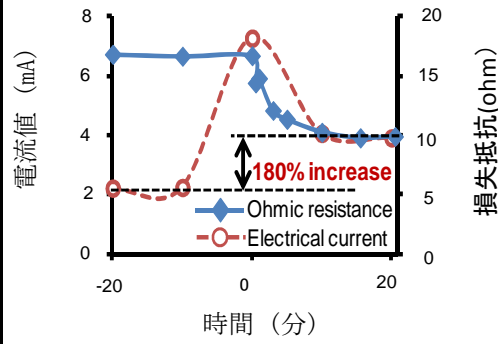


図. 2 水供給前後の電流・電圧値および損失抵抗の経時変化

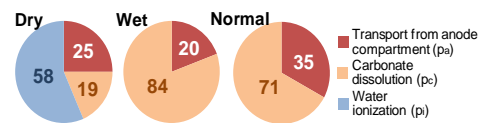


図. 3 プロトン供給比. 数字は各条件でのpa, pc, piを表す

Operational condition	Power density [W/m <sup>3</sup> ]
Air	28.6 ± 0.7
Air/ 60% CO <sub>2</sub>	84.3 ± 0.6
Humid gas	50.0 ± 4.3
Humid gas containing 50% CO <sub>2</sub>	115.0 ± 7.2

表 1 異なる実験条件下での発電量比較

### 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)

[学会発表] (計 3件)

①石崎 創、佐野 大輔、藤木 一到、岡部 聡、プロトン供給促進による一槽式バイオ燃料電池の高出力化、第47回日本水環境学会年会、2013年03月11日～2013年03月13日、大阪工業大学

②Kimura, Z. and Okabe, S., Bacterial metabolism and electron transport mechanisms of anode chamber in microbial fuel cell fed with acetate, The 4th IWA-ASPIRE, Oct. 2-6, 2011. Tokyo international Forum, Tokyo, Japan

③Ishizaki, S., Fujiki, I., and Okabe, S. Improvement of MFC performance by increasing CO<sub>2</sub> partial pressure in a cathode chamber, The 4th IWA-ASPIRE, Oct. 2-6, 2011. Tokyo International Forum, Tokyo, Japan

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岡部 聡 (OKABE SATOSHI)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10253816