

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：82111

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23780272

研究課題名(和文) 畜舎排水に含有するフミン質を利用した微生物燃料電池の開発

研究課題名(英文) Development of microbial fuel cells using humic materials present in livestock waste water

研究代表者

山下 恭広 (YAMASHITA, TAKAHIRO)

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構・畜産草地研究所畜産環境研究領域・研究員

研究者番号：60547719

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：アノードにフミン酸や酸化金属等を電極触媒として保持させることで電気産生菌の活性を高め、高出力な微生物燃料電池を開発することを目的に研究を行った。様々な条件の検討を行い、ナフイオン溶液を利用した電極触媒の作製法を開発した。タングステンのアノードに保持させることで、触媒なしの電極と比較して高い出力が認められた。フミン質を保持させた電極の開発に成功したが、今回の作製法では有意に高い発電は検出されなかった。今後、フミン酸の調整法や電極への固定法を改良していく必要がある。

研究成果の概要(英文)：To improve bioanode performance in microbial fuel cells, humic materials and oxidized metals as catalysts were investigated. The carbon-cloth anode containing tungsten showed a twofold increase in the power output, as compared to an anode without catalyst. The power output of the carbon-cloth anode containing humic materials was comparable with that of the anode without catalyst. A Nafion solution as the binder for bioanode catalyst was effective against tungsten, while it was not effective against humic materials. Further developments of anode catalyst using humic materials are required.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：畜産学・草地学

キーワード：畜舎排水 燃料電池 バイオリクター エネルギー

1. 研究開始当初の背景

畜産農家にとって畜舎から出る廃水の処理は、運転を維持するためのコストや労力を必要とするため、負の面が大きい。近年、注目を浴びている微生物燃料電池は、微生物による有機物の酸化によって電気エネルギーを直接生産できるだけでなく、廃水の浄化や余剰汚泥の削減にも寄与すると考えられることから今後の新技術として期待されている。

一方、畜舎排水は都市下水などの排水に比べフミン質を多量に含有している。このフミン質は多価陰イオン性であり、重金属などの無機正電荷イオンの溶解、輸送に重要な役割を果たしている。フミン質の存在が微生物燃料電池の電子伝達に有利に働くことが期待される。

現在、アノードにはカーボン素材が用いられているが、触媒を保持したアノードを利用した研究報告はほとんどない。開発が進んでいない要因としては、微生物と電極の電子伝達中間体として、ナノワイヤー、リボフラビン、シトクロム、キノンなどが報告されているが、実際に主要な役割を果たしている物質が何か解明されていないことが一因と言える。

2. 研究の目的

フミン質や酸化金属等を電極触媒としてアノードに保持させることにより電気産生菌の活性を高めると推測された。本研究では、微生物燃料電池のアノードに利用可能な触媒の開発を目指し、微生物反応による電子伝達促進の可能性について検討を行った。

3. 研究の方法

フミン質を電極に保持させるために、フミン酸を用いて前処理を行うことで不溶性のフミン質を抽出した。

(1) 不溶性フミン質の作製

20mM FeCl₃ 溶液に 5g のフミン酸を添加し 1 時間攪拌後 3 時間静置させた後、上澄み液を捨て元の水量に調整した後、オートクレーブしたものを遠心分離 (6000rpm5 分間) した。その後、上記条件で遠心と上澄み液の交換を 7 回繰り返した。その後、沈殿したペレットを回収し 1 晩乾燥させた。乾燥後のフミン酸鉄粉末 (回収量 3.77g) を電極に触媒として用いた。

(2) 触媒含有アノードの作製方法

225mg の導電性カーボン (Cabot Corporation, Vulcan XC-72) と 25mg 触媒に、2.5mL のイオン伝導ポリマー (DuPont, 5% ナフィオン 95% アルコール溶液) を少しずつ混合して、乳鉢と棒で磨り潰して低粘度状態のペーストを作成した。粒子の大きいものは特に慎重にイオン伝導ポリマーを少量ずつ添加し作業を行った。インク状にしたペーストを 5×10cm サイズのカーボクロス (日本カーボン) に浸した。続いて、残りのペースト

トをカーボクロスに均一となるようにクロス片面に塗布した。その後、ホットプレス機でプレスすることにより触媒をカーボクロスに圧着させた。

(3) カソード電極 (膜/電極接合体: MEA) の作成方法

50mg の 50wt% Pt 触媒/ Vulcan XC-72 (田中貴金属, TEC10V50E) と、0.5mL イオン伝導ポリマー (DuPont, 5% ナフィオン 95% アルコール溶液) を乳鉢で混合することによりペースト状態にした。その他の塗布及び圧着方法、電極サイズは、前述のアノード電極作製方法と同様である。

5×5cm サイズにカットした Pt 触媒電極をプロトン交換膜 (DuPont, Nafion-117) に接着させるために、イオン伝導ポリマー (DuPont, 5% ナフィオン 95% アルコール溶液) を Pt 触媒電極に塗布した (厚さはおおよそ数 μm)。その後、直ちにプロトン交換膜 (6.5×6.5cm) に乗せて、ホットプレスにより圧着させた。最終的な Pt 触媒密度は、0.5mg/cm² 相当量である。また、膜の変形を防ぐために、プロトン交換膜の培地側の面には導電性カーボンが塗布された 5×5cm サイズのカーボクロスを上記と同様な手順で圧着させた。

(4) 微生物燃料電池の仕様及び運転条件

装置は 2 槽式とエアカソード方式の 2 種類の装置を使用して検討を行った。2 槽式では、500mL ガラス瓶を連結し負極槽、正極槽ともに 400mL の溶液を添加し試験を行った。エアカソード方式では、容積 125mL のプラスチックキューブを用いて試験を行った。種菌として活性汚泥もしくは乳牛ふん尿スラリーを添加した。

表 1 2 槽式微生物燃料電池の培地組成

溶液組成	負極槽 g/L	正極槽 g/L
K ₃ Fe(CN) ₆		16.5
CH ₃ COOK	1.0	
KCl	0.1	0.1
NH ₄ Cl	0.2	0.2
NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	3.0	3.0
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	10.9	10.9
NaHCO ₃	2.0	2.0
NaCl	2.9	2.9
BES	0.04	
mineral (mL/L)	10	
vitamins (mL/L)	10	
0.1%Resazurin (mL/L)	1	

表 2 エアカソード式微生物燃料電池の培地組成

培地組成	負極槽 g/L
KCl	2.0
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	7.2
CH ₃ COOK	3.9
Yeast extract	1
Pepton	2
Sodium Propionate	2.5
Butrate(mL/L)	1.5
0.1%Resazurin (mL/L)	1

10N NaOHでpH7.0に調整

4. 研究成果

(1) フミン質の触媒効果

アノードであるカーボクロスにフミン酸鉄を塗布することにより、発電性能に及ぼす影響を調査した。図1は2槽式微生物燃料電池装置の写真である。図2に電流と出力の関係を示す。最大出力に顕著な差は認められなかったことから、触媒効果はなかったと考えられる。図3に電流電圧曲線を示す。触媒を塗布していない電極は、内部抵抗 348、過電圧 1.012Vと推定された。一方、フミン酸鉄を塗布した電極は、内部抵抗 179、過電圧 0.725Vと推定された。フミン酸鉄を塗布した電極の方が内部抵抗が半分程度となった。内部抵抗は低かったことから、水素イオン伝導性ポリマーを代えることにより、フミン酸鉄の触媒としての効果が得られる可能性が示唆された。



図1 2槽式微生物燃料電池

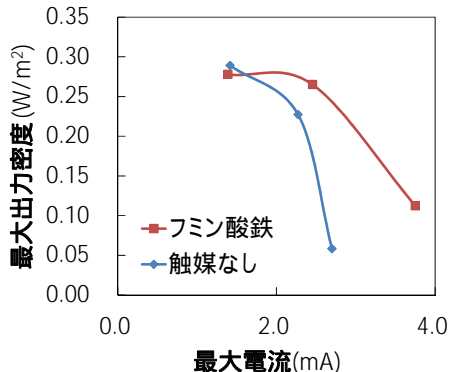


図2 電流と出力の関係(外部抵抗; 20, 110, 360)

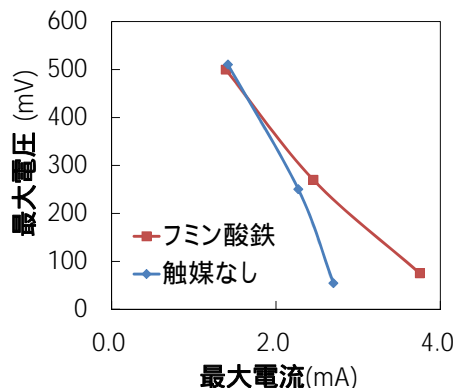


図3 電流電圧曲線(外部抵抗; 20, 110, 360)

(2) タングステンの触媒効果

アノードであるカーボクロスにタングステンを塗布することにより、発電性能に及ぼす影響を調査した。図4は、エアカソード方式の微生物燃料電池の写真である。図5は、10%タングステンと10%酸化タングステン、およびコントロールとして触媒なし(100%導電性カーボン電極)を比較した試験結果である。外部抵抗は470と1800とし、攪拌を行いながら試験を行った。その結果、タングステン保持電極はコントロール(カーボンのみ)よりも出力が高くなり、出力密度は10%タングステンで39mW/m²、コントロールで15mW/m²であった。この成果について特許出願を行った。

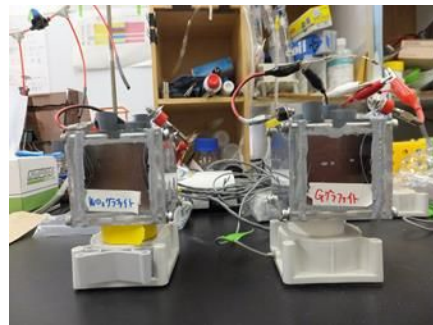


図4 エアカソード方式微生物燃料電池

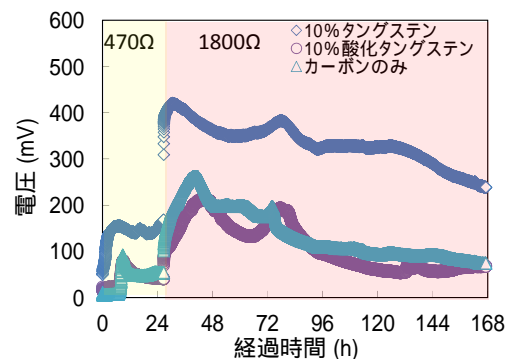


図5 アノードにタングステン素材を保持させた時の電圧の経時変化

以上の結果から、ナフィオン液を使用した触媒保持方法ではフミン酸を有効に活用することはできないが、タングステンを保持させた場合には有効であることが示唆された。また、他の水素イオン伝導性ポリマーを用いることにより更なる出力向上が期待される。試験では、種菌を2種類使用し研究所内浄化施設の活性汚泥又は乳牛ふん尿スラリーを用いて試験を行ったが、両者で有意な差は認められなかった。電極作製においては水素イオン伝導性ポリマー及び導電性カーボンの含有量、ホットプレスの圧力温度条件が重要な因子となり、出力に影響するものと推察された。

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)

[産業財産権]
出願状況(計1件)

名称：微生物燃料電池および微生物燃料電池用電極
発明者：山下恭広、横山浩、石田三佳
権利者：独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構
種類：特許
番号：特願 2013-163057
出願年月日：2013年8月6日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山下 恭広 (YAMASHITA, TAKAHIRO)
独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構畜産草地研究所・畜産環境研究領域・研究員
研究者番号：60547719