

令和 2 年 6 月 1 日現在

機関番号：34407

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00605

研究課題名(和文) 土壌微生物燃料電池の発電メカニズムの解析および内部抵抗の削減による高電力化

研究課題名(英文) Analyzing Electric Generation and Rising Electricity by Decreasing Internal Resistance of Soil Microbial Fuel Cell

研究代表者

藤長 愛一郎 (Fujinaga, Aiichiro)

大阪産業大学・工学部・教授

研究者番号：40455150

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：土壌を用いた微生物燃料電池(MFC)の発電力を向上させるために、導電物質であるグラファイトの種類や添加量を変えて実験を行った。また、MFCの使用と停止を短時間に繰り返す実験を行った。さらに数式モデルを作成し、最適な繰り返し時間を推定した。その結果、粉末グラファイト10%が最大電力を示した。また、繰り返し時間は60秒より短い方が高電力となり、連続運転の1.2倍となった。さらにモデル式を使用した計算では15秒以下が最適という結果となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

微生物燃料電池の課題である発電力が微小であり、不安定ということを解決するために、土壌を使用することは、実際の廃水処理としても可能である。また、内部抵抗が増加するというデメリットを改善するために、導電物質の添加の有効性を示した。また、新たな材料は使うことなく、放電-充電を繰り返すという使用方法を工夫だけで、電力が増加することを示した。さらに、最適な条件を、数式モデルを作成して検討できることも示したことにより、実処理への適用の判断材料になると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to improve the electric power of microbial fuel cell (MFC), graphite was used as conductivity material. Powder graphite and granule graphite were used. And ratios of the graphite were set to five values between 0% and 20%. And also we conducted experiments in order to find the best interval time for the repeat of discharge and charge of MFC. In addition, a mathematical model was made for simulation of the reaction. Then, the best interval time was estimated. As a result, 10% of powder graphite was the best ratio for the electric power. And also, the interval time of the repeat was less than 60 s, it was 1.2 times higher than continuous discharge. Furthermore, the model simulation shows that the best time is less than 15 s.

研究分野：衛生工学

キーワード：微生物燃料電池 土壌 導電物質 放電-充電の繰り返し 数式モデル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

微生物燃料電池(MFC)は、有機廃液を用いた発電と無曝気の省エネ処理を同時に行える技術として着目されているが、得られる電力が微小で、有機廃液の状態により処理が不安定になることが課題である。そこで我々は土壌やたい肥といった固形物を有機物の吸着材および微生物の担体として利用した研究を行っていた。そして、土壌を利用することで、安定的に発電ができる様になった。しかし、土壌を使用するため、土壌自体が抵抗になってしまい、得られる電圧が低下してしまうというデメリットがあった。そこで、土壌 MFC の発電力を向上させるために、2015 年度の実験で、グラファイトを土壌に混ぜて、土壌 MFC 内の内部抵抗を下げる方法を行った結果、効果が認められた(引用文献)。しかし、グラファイトにも粒度が大きい粒状、粒度が小さい粉末があること、また添加量などの詳細を把握必要があった。

また、MFC の特徴として、内部抵抗が大きいため、開回路 (Open Circuit: OC) で得られる起電力が開回路 (Close Circuit: CC)では得られず、実際に使用できる電圧が小さいということが課題であった。その様な中、内部抵抗を測定するために、MFC の電圧を CC と OC をセットで測定していたところ、CC 連続よりも CC-OC を繰り返した方が、OC で電圧が復元するために、電圧を OC に近い値で保持できることに気が付いた。そこで、CC-OC の繰り返し時間について、秒数を変えて様々な条件で行い、最適な繰り返し時間を把握する必要があった。

しかし、実験では繰り返し時間以外の条件を、本来同じにすべきであるが、MFC は同様に作成しても起電力のばらつきが多く、初期電圧をそろえるのは現実的に無理であった。そこで、数式モデルを作成し、初期電圧をそろえたシミュレーションで最適な条件が把握できれば、最適な運転条件を見つけられると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の最終的な目標は、MFC を持ちいて、有機廃水を分解して電気エネルギーを得ること、また有機廃水の処理技術として、実用化させることである。それで、本研究の目的は 2 つあり、1 つは土壌 MFC の内部抵抗を低減する方法として、導電性の高いグラファイトを土壌に混ぜることで解消しようというものである。もう 1 つは MFC には手を加えず、使用方法の工夫として CC-OC を繰り返すことで、発電量を向上しようというものである。

そして、数式モデルを作成して、シミュレーションで最大限の電力を得るための条件を見つけ、実験で立証する。

3. 研究の方法

(1) グラファイト添加

土壌として赤玉土を用いて、粉末および粒状グラファイトを添加し、添加割合を変えて実験を行った。有機物源はブドウ糖を主とした人工下水を使用した。

放電実験

赤玉土に粉末グラファイト(粒径 0.045 mm)または粒状グラファイト(粒径 0.18 mm ~ 1.19 mm)を 0%, 5%, 10%, 15% 加えて、合計 1000 g とした。有機物源として、人工下水(グルコース約 0.8 g/L, アミノ酸, アンモニウムイオン等) 1 L 加えた。負極と正極の材質はグラファイトフェルトで、直径はそれぞれ 8.0 cm と 8.5 cm であった。MFC の馴致期間は 3 週間とした。抵抗 1000 Ω に接続して、25 日間電圧を測定した。

グラファイトの吸着実験

赤玉土のみ、粉末グラファイト(5%, 10%, 15%), および粒状グラファイト(5%, 10%, 15%)の合計 7 条件の実験を行った。それぞれの水槽に人工下水を 1 L 加えて 24 時間後の水溶液中の COD を測定し、吸着定数を求めた。

(2) 放電と充電の繰り返し

たい肥を用いた MFC の外部抵抗との閉回路(CC)と開回路(OC)を短い時間で切り替え、くり返すことにより、CC を同じ時間続けるよりも発電量が増加する現象に基づいた実験を行った。MFC 容器は直径 4 cm, 高さ 4 cm で、牛ふんたい肥を 200g 使用した。そして、蒸留水を 200g 加えた。電極は直径 8 cm のグラファイトフェルトを使用した。正極には白金などの触媒は使用しなかった。CC-OC の繰り返し時間を 15 秒, 30 秒, 60 秒, 120 秒として実験を行った。また、CC の時間を 30 秒に固定にして OC の時間を短くしていく実験も実施した。抵抗は 1000 Ω とし、CC と OC の切り替えは、スイッチの切り替えをプログラムして自動で行った。

MFC は実験ごとに電力を消費し、電圧・電流が減少するので、実験後、電圧が回復するまで放置して、初期電圧が 0.1V 以上にならない場合は使用しなかった。また、初期電圧が同じ MFC を準備するのは困難であったので、実験の前に CC のみの連続実験を同じ時間行って、その結果と比較した。

(3) 数式モデル

数式モデルの概念

拡散モデルと電流式を組み合わせた式を作成し、次に、実験結果より、未知のパラメータを推定した。モデルの設定条件は、MFC の底に設置した負極で酢酸などの有機酸が消費され、負極

付近の酢酸濃度が減少する範囲を「拡散層」として、負極表面からの距離(d)までの濃度が低下し、その範囲外では一定の酢酸濃度が維持されることとした。

シミュレーション

作成したモデル式が、実際の実験結果に合う様に、数式(モデル式)から各パラメータを CC-OC の繰り返しによる電圧を試算した。その後、CC-OC の繰り返し時間を変えて実験を行うのは実験と同じでだが、1 秒ごとに細かく条件を変えて計算した。さらに、繰り返し時間を 30 秒に固定した場合も、1 秒ごとに条件を変えて計算した。細かく条件を変化させる以外にも、実験では電力を使用する度に、電圧・電流が下がってしまうため、CC 連続との比較で評価する以外にはなかったが、シミュレーションでは初期値を毎回同じに設定した。

4. 研究成果

(1) グラファイト添加

赤玉土に粉末グラファイトを添加した実験では、最大電圧は 10% 添加で 0.19V であった。一方、粒状グラファイトを添加した実験では、最大電圧は 15% 添加で 0.08V であった。このことから、電圧を向上させるのに効果的なのは、粉末の方だといえる。これは、粉末グラファイトが土壌の表面を覆いやすいため、同じ量であれば、導電性が粒状よりも良くなるためと考えられる。内部抵抗の測定結果も、粉末グラファイトを加えた方が、内部抵抗が下がる傾向があったこともこの考察を支持する。

一方、有機物濃度の減少を COD で測定したところ、粒状グラファイト 10% 添加が最も減少速度が大きく、それ以上加えると逆に減少速度が低下した。これは、グラファイトが赤玉土を覆ってしまい、赤玉土のもつ有機物の吸着能や微生物の保持能力が低下したことが考えられる。

また、吸着係数は粒状グラファイトが 0.62 L/kg で粉末より大きい、赤玉土よりは小さかった。以上のことより、土壌 MFC に導電物質としてのグラファイトを加える場合、粒子が小さい粉末の方が添加量を少なくできるといえる。しかし、有機物分解を妨げる度合いも大きくなることが分かった。

(2) 放電と充電の繰り返し

MFC では連続運転をすると、まず初期の段階で電圧・電流が減少し、ある時間で安定し出し、それ以後はなだらかに減少する。しかし、閉回路と開回路(CC-OC)の繰り返しでは、どれも CC のみの連続運転と比べて、電圧・電流の低減が緩和された。

繰り返し時間は 60 秒より短い時間の方が、電力が高くなり、連続運転の 1.2 倍となった。この現象は有機物が負極上で消費され、その分が拡散で供給されるのに時間がかかると考えられた(図 1 参照)。また、CC を 30 秒と固定した場合、OC の時間が長ければない程、電力が大きくなった。

(3) 数式モデル

数式モデルの作成

電流による有機酸消費と拡散による有機酸の供給で有機酸濃度が上昇するモデル式を作成した。まず、式(1)で負極上の有機物濃度(COD)と電流 I の関係を Michaelis-Menten 型の式で表した。式(2)にその COD 濃度変化を、電流による消費と拡散による供給で表した。最後に拡散層厚(d)は非常に薄く測定できないので、式(2)が平衡状態で発電が安定して行われている状態を仮定して、d を求めた(式(3))。以下に作成した式を示す。

$$I = I_{MAX} \frac{C_s}{K + C_s} \quad (1)$$

ここで、I: 電流値 (mA), I_{MAX} : 最大(初期)電流値 (mA), C_s : 負極上の COD (mg/L), K: 半飽和定数 (mg/L)

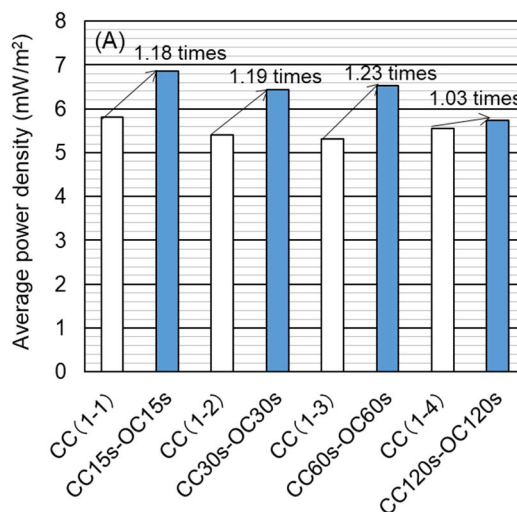


図 1 CC - OC の繰り返し時間が 15 秒から 120 秒までの平均電力の実験結果

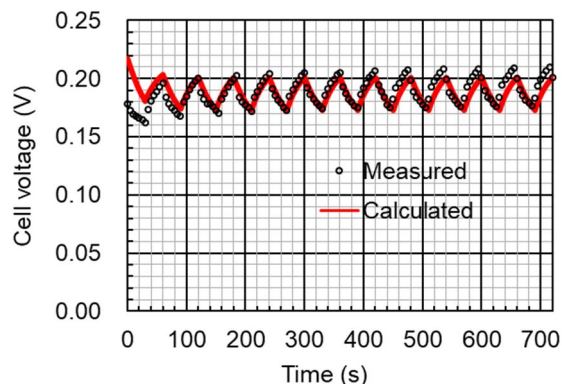


図 2 CC 30 秒 - OC 30 秒 ($K = 0.78 \text{ g/L}$, $CE = 9.8 \times 10^{-4}$)における MFC の起電力(電圧)の実測値および計算値

$$\frac{dC_s}{dt} = -\frac{M_a}{n_e F C E \pi r^2 d} I + D \frac{C_b - C_s}{d^2} \quad (2)$$

ここで, n_e : CODの酸素1分子からでる電子数 (4), F : ファラデー定数 (96,500 C/mol).

M_a : CODの酸素の分子量 (32 g/mol), CE : クーロン効率, d : 拡散層厚 (cm),

D : 酢酸のMFC中拡散係数(水中拡散係数と間隙率0.5の積) ($1.29 \times 10^{-5} \times 0.5 = 6.45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), r : MFC円柱容器の半径 (4 cm), C_b : 溶液中COD, C_s : 負極上COD.

$$\frac{I_{St}}{n_e F} M_a \frac{1}{CE} = D \frac{C_b - C_s}{d} \pi r^2 \quad (3)$$

ここで, I_{St} : 安定化後の電流, 開回路で300秒後.

シミュレーション結果

CC-OCの繰り返しを数式モデルで計算した(図2参照)。その結果, CC-OCの繰り返し時間は短い方が, 電力が上昇し, 15秒以下が良いという結果となり, 連続運転より1.5倍の $8.7 \text{ mW}/\text{m}^2$ となる計算結果が得られた。

この様にモデル式を作成して, 理論的に最適な条件をシミュレーションによって探索し, その後に実験で確認することで効率よく, より電力の高い条件を探ることができる。今後は, このモデルの設定条件に, 温度など他の条件も加え, 適用性を広げていきたい。そうすることで, 多様な要素が存在する土壌MFCの有効利用に繋がるのものと考えられる。

計算結果の一例として, CC-OCの繰り返しで最大電力を与える時間を計算で求めた結果, CCとOCの時間は15秒以内となった(図3参照)。

現在は, 限られた実験データと文献値に基づいて, モデル式のパラメータを設置している。このモデル式を一般化するには, 異なった条件で確認する必要がある。例えば, 酢酸濃度を高濃度にした場合, また本実験は固形物を含むが, 水溶液だけを用いた場合に, 今回作成したモデルが適用可能かどうかを検証することで, 一般化する際の信頼度が高まる。

<引用文献>

Fujinaga, A., et al. (2016) Evaluation of the Effect of Graphite Powder to Decrease the Internal Resistance for Microbial Fuel Cell Using Soil, Journal of Water and Environment Technology, 14 (3), 141-148.

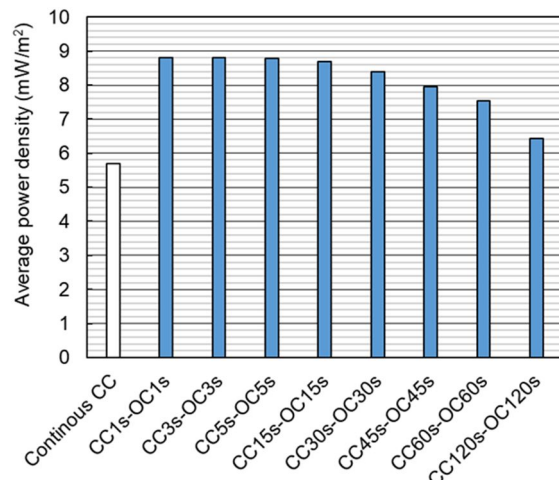


図3 CC-OCの繰り返し時間が1秒から120秒までの平均電力の実験結果 ($K = 0.24 \text{ g/L}$, $CE = 6.6 \times 10^{-4}$).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Fujinaga Aiichiro, Taniguchi Shogo, Takanami Ryohei, Ozaki Hiroaki, Tamatani Tsuneharu, Heya Manabu, Kishimoto Naoyuki	4. 巻 17
2. 論文標題 Model-Based Evaluation of the Effect of Discharge-Charge on Electric Power Generation of Microbial Fuel Cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Water and Environment Technology	6. 最初と最後の頁 100 ~ 108
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2965/jwet.18-053	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件／うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Aiichiro FUJINAGA, Shogo TANIGUCHI, Ryohei TAKANAMI, Hiroaki OZAKI, Tsuneharu TAMATANI, Manabu HEYA, Naoyuki KISHIMOTO
2. 発表標題 Model-Based Evaluation of the Effect of Discharge-Charge on Electric Power Generation of Microbial Fuel Cell
3. 学会等名 Water and Environment Technology Conference 2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Aiichiro FUJINAGA, Shogo TANIGUCHI, Ryohei TAKANAMI, Hiroaki OZAKI, Tsuneharu TAMATANI, Manabu HEYA, Naoyuki KISHIMOTO
2. 発表標題 Model-Based Evaluation of Discharge-Charge Repeating Effects on Electric Power Generation of Microbial Fuel Cells
3. 学会等名 International Association Water Conference 2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口裕樹, 藤長愛一郎, 外和也, 直井開太, 谷口省吾, 尾崎博明
2. 発表標題 温度が微生物燃料電池の内部抵抗に与える影響
3. 学会等名 平成30年度土木学会 関西支部年次講演集
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤長愛一郎, 原田恒熙, 谷口省吾, 尾崎博明, 高浪龍平
2. 発表標題 種々の下水汚泥を用いた微生物燃料電池の発電特性
3. 学会等名 第18回環境技術学会 年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口裕樹, 藤長愛一郎, 谷口省吾, 高浪良平, 尾崎博明, 岸本直之
2. 発表標題 微生物燃料電池の温度に関する発電特性
3. 学会等名 第53回日本水環境学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤長愛一郎, 山内太喜, 谷口省吾, 高浪良平, 尾崎博明, 岸本直之
2. 発表標題 種々の下水汚泥を用いた微生物燃料電池の発電特性
3. 学会等名 第53回日本水環境学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤長愛一郎, 高浪龍平, 谷口省吾, 尾崎博明, 玉谷常晴, 部谷学
2. 発表標題 モデル式を用いた土壌微生物燃料電池の閉回路・開回路の繰り返しによる電力向上の現象解明
3. 学会等名 第17回環境技術学会 年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名	Aiichiro FUJINAGA, Shogo TANIGUCHI, Ryohei TAKANAMI, Hiroaki OZAKI, Tsuneharu TAMATANI, Manabu HEYA, Naoyuki KISHIMOTO
2. 発表標題	Model-Based Evaluation of the Effect of Repeating Discharge-Charge Modes of Microbial Fuel Cell on Electric Power Generation
3. 学会等名	Water and Environment Technology Conference 2017 (国際学会)
4. 発表年	2017年

1. 発表者名	Aiichiro FUJINAGA, Kazuki MASAKAGE, Naoyuki KISHIMOTO, Hiroaki OZAKI, Shogo TANIGUCHI, Ryohei TAKANAMI
2. 発表標題	Enhancement of Electric Power Generation of Microbial Fuel Cells by Open/Closed and Parallel/Series Circuits.
3. 学会等名	Water and Environment Technology Conference 2019 (WET2019) (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	Yamaguchi, Y., Aiichiro FUJINAGA, Naoyuki KISHIMOTO, Hiroaki OZAKI, Shogo TANIGUCHI, Ryohei TAKANAMI
2. 発表標題	The Conditions for Improving Power Generation of Microbial Fuel Cells at Low Temperatures
3. 学会等名	Water and Environment Technology Conference 2019 (WET2019) (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	A. Fujinaga, Y. Yamaguchi, S. Taniguchi, R. Takanami, H. Ozaki, N. Kishimoto
2. 発表標題	Diffusion model-based evaluation of the effect of temperatures on electric power generation of microbial fuel cells
3. 学会等名	10th IWA Symposium on Modelling and Integrated Assessment, Watermatex 2019 (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名 山口裕樹, 藤長愛一郎, 尾崎博明, 谷口省吾
2. 発表標題 微生物燃料電池の低温での発電条件の検討
3. 学会等名 第54回日本水環境学会 講演集
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤長愛一郎, 岸本直之, 谷口省吾, 尾崎博明
2. 発表標題 拡散モデルを使用した微生物燃料電池の並列・直列による電力向上
3. 学会等名 第54回日本水環境学会 講演集
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>大阪産業大学 藤長愛一郎 個人ホームページ 研究業績 http://wr19.osaka-sandai.ac.jp/ce/ecoene/recruit.html</p> <p>藤長愛一郎 - 研究業績 kenkyu.osaka-sandai.ac.jp/Profiles/17/0001656/profile.html</p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	尾崎 博明 (Ozaki Hiroaki) (40135520)	大阪産業大学・工学部・教授 (34407)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	谷口 省吾 (Taniguchi Shogo) (40425054)	大阪産業大学・工学部・講師 (34407)	
研究分担者	高浪 龍平 (Takanami Ryohei) (00440933)	大阪産業大学・デザイン工学部・講師 (34407)	
研究分担者	岸本 直之 (Kishimoto Naoyuki) (00293895)	龍谷大学・理工学部・教授 (34316)	