

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：82111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K08175

研究課題名(和文) 微生物燃料電池の発電を促進させる新規金属系アノードの開発

研究課題名(英文) Development of a novel metal electrode for enhanced power generation in microbial fuel cells

研究代表者

山下 恭広 (YAMASHITA, TAKAHIRO)

国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構・畜産研究部門・主任研究員

研究者番号：60547719

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：14種類の金属(Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Ta, W)とそれらの酸化金属31個の計45個のアノードについて網羅的な発電性能を評価した。その結果、微生物燃料電池で未処理のMoアノードを使用すると、高い最大電力密度(1,296 mW / m²)が達成された。Moアノードは、試験期間中(350 d)検出可能な腐食もなく電流生成し続けることが確認された。Geobacterは、Moアノードに形成された生物膜に多く検出され、地球上のMoサイクルにこの細菌が関与している可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで金属系アノードは細菌の付着性が悪くアノード素材として不適切であると考えられてきた。従って、金属系アノードを研究しているグループは世界中に殆ど存在しない。本研究は金属系アノードに着目して微生物燃料電池の出力向上を目指している点において、極めて独創的な研究である。本研究により、出力向上につながるアノード開発に成功すれば、そのインパクトは極めて大きい。

MFCの高出力化は、将来、有機性廃棄物から電気エネルギーを回収し、化石燃料への依存度の低減や地球温暖化抑制にも寄与できる。本研究は持続可能で環境にやさしい資源循環型社会の構築に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, to develop a new metal anode for more increased electricity generation, 14 different metals (Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Ta, and W) and 31 of their oxidized forms were comprehensively tested. The untreated Mo and electrochemically oxidized Mo anodes showed the highest average of maximum power densities in the screening test, followed by flame-oxidized (FO)-W, FO-Fe, FO-Mo, and Sn-based anodes. The power output of FO-Fe was almost the same as that of FO-Sn anode. A high maximum power density (1,296 mW/m²) was achieved using the untreated Mo anode in the microbial fuel cells (MFCs). The Mo anode continued to produce current without detectable corrosion until the end of operation (350 d). Geobacter was abundant in biofilm formed on the Mo anode, implying that the potential involvement of the bacteria in the Mo cycle on Earth.

研究分野：農学

キーワード：微生物発電 金属系アノード 生物膜 Geobacter モリブデン タングステン

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 (Microbial fuel cell; MFC) は、微生物が嫌気性条件下で有機物を酸化分解する際に発生する余剰のエネルギーを電気エネルギーとして回収する新しいバイオリクターである。有機物分解に伴って発電することから MFC は排水の浄化機能も併せ持つ。しかし、現状の MFC 出力は低く実用化に至っていない。従って、MFC の実用化には、出力を大幅に向上させる革新的技術の開発が必要である。

アノードは発電細菌が付着して、有機物の酸化で生じる電子を受け取る重要な電極であり、微生物発電の中心である。細菌からアノードへの電子伝達反応は遅く、MFC 出力が低い原因の一つになっている。アノード構造・素材を電子伝達反応に最適化することで出力を向上できると考えられる。現在、多くの研究で用いられているアノードは、カーボンプロセスやカーボンペーパー、カーボンナノチューブ、グラフェンなどの炭素系素材である。一方、金属系アノードは一般的に細菌の付着性が悪くアノード素材として不適切であると考えられている。しかし、発電細菌として有名な *Geobacter* 属細菌などは嫌気性条件下で酸化金属を還元する活性を有し、酸化金属に対して高親和性を示すことが知られている。そのため、アノードとして酸化金属を用いることで、発電細菌による電子伝達反応を促進して、MFC 出力を増強できると推測できる。そこで我々はステンレス鋼の表面を炭で酸化した炭酸化ステンレス鋼アノードを作製して発電性能を解析した。電子顕微鏡および X 線解析の結果、炭酸化ステンレス鋼の表面には隆起した酸化鉄が観察され、エアカソード方式の MFC で発電性能を解析したところ、炭酸化ステンレス鋼アノードは従来型アノード (カーボンプロセス) よりも高い出力を示すことを発見した。また、炭酸化ステンレス鋼アノードに付着したバイオフィルムの菌叢を解析した結果、*Geobacter* 属細菌がカーボン系アノードよりも有意に高く電極表面上に優先化していることが判明した。馴致培養の期間は長かったものの、細菌の炭酸化ステンレス鋼アノードへの付着性に全く問題はなかった。これらの結果から、炭酸化することで表面に酸化鉄を形成させ、酸化金属に親和性を示す発電細菌が電極表面に集積、発電細菌が優先化することで発電が増強する、という発電メカニズムが推測された。

2. 研究の目的

微生物燃料電池の出力を大幅に促進させる新しい金属系負極 (アノード) を開発する。アノードは発電細菌が付着して電子を伝達する重要な電極である。従来、アノード素材として主に炭素系が研究されてきた。しかし、多くの発電細菌は酸化金属を還元する活性を持つことから、酸化金属は発電細菌と高い親和性を示しアノード素材として有用であると推測できる。実際、我々は炭酸化ステンレス鋼アノードが高い発電性能を示すことを発見している。しかし、これまでにアノード素材として酸化金属を網羅的に探索した研究はない。本研究は酸化金属を網羅的に探索し、出力を増強させるアノードの開発を試みた。

3. 研究の方法

(1) 微生物燃料電池の作製及び運転方法

アノードは 14 種類の金属に対して、表 1 に示す条件で炭酸化を施した電極、電氣的な酸化を施した陽極酸化電極、熱処理を施した電極を作製した。炭酸化を施した電極では、都市ガス等を使用し、金属の表面を炭酸化させた。また、酸化処理時間を変化させ、様々な酸化の程度を持つアノードを作製した。陽極酸化によるアノード作製では、酸性とアルカリ性のそれぞれの溶液に金属を浸漬させ、電圧を加えて酸化させた。酸化により電極表面の色が変化することから、変色度合に応じて処理時間や電圧を選定し、様々な厚みの酸化皮膜を形成させた。上記の検討結果、無処理の金属も含め 45 個のアノードを選定し発電性能試験を行った。発電性能は、2 ヶ月間の馴致培養後、ポテンショスタット (電圧電位制御装置) で出力密度、応答電流、サイクリックボルタムメトリーを測定することで評価した。

微生物燃料電池は容積 125mL のエアカソード方式を採用した。アノードは、5×5cm にカットし使用した。一方、カソードはアノードと同様のサイズとし Pt 触媒を 0.5 mg/cm² 塗布したものを使用した。培地は酢酸ナトリウム 1.6 g/L と肉エキス 1g/L を主体として構成したものを使用した。実験装置は 30 °C の恒温室で培養し、種菌として活性汚泥を添加した。試験開始時は外部抵抗を 13 kΩ とし、出力に応じて抵抗を下げていった。

(2) 微生物燃料電池の電気化学的解析

電圧測定にはデータロガー midi LOGGER GL220 (GRAPHTEC) を使用した。装置出力が安定した段階で、電気化学的特性を把握するために、ポテンショ/ガルバノスタット (Metrohm Autolab 社: model PGSTAT12) を用いてカソード面積当たりの出力 - 電流曲線を求めた。

(3) アノードの菌叢解析

次世代 DNA シーケンシングにより 16S rRNA の V3-V4 領域をターゲットとして MiSeq イルミナシーケンシングプラットフォームにより、アノード生物膜の菌叢解析を行った。

表 1 酸化金属アノードの酸化処理条件

Anode	Oxidation conditions
EO _{acid} -Al	10% H ₂ SO ₄ at 5 V for 5 min
HT-Al	620 °C for 6 h
EO _{acid} -Ti	0.1 M H ₂ SO ₄ at 20 V for 1 min
FO-Ti	2 min
EO _{alk} -Fe	10 M NaOH at 5 V for 10 min
FO-Fe	10 min
EO _{acid} -Ni	10% H ₂ SO ₄ at 2.5 V for 1 min
EO _{alk} -Ni	10 M NaOH at 5 V for 30 min
FO-Ni	2 min
EO _{acid} -Cu	20% H ₂ SO ₄ at 2.5 V for 1 min
FO-Cu	2 min
EO _{alk} -Zn	4 M NaOH at 2.5 V for 5 min
HT-Zn	800 °C for 5 min
EO _{alk} -Zr	1% NaOH at 10 V for 1 min
FO-Zr	2 min
EO _{acid} -Nb	0.1 M H ₂ SO ₄ at 20 V for 1 min
FO-Nb	2 min
EO _{acid} -Mo	0.2 M acetic acid at 30 V for 20 min
EO _{alk} -Mo	1% NaOH at 3 V for 10 min
FO-Mo	10 min
EO _{acid} -Ag	1 M HCl at 3 V for 1 min
EO _{alk} -Ag	1% NaOH at 5 V for 1 min
HT-Ag	920 °C for 11 h
EO _{acid} -In	0.1 M H ₂ SO ₄ at 5 V for 1 min
EO _{acid} -Sn	0.1 M H ₂ SO ₄ at 5 V for 1 min
EO _{alk} -Sn	1% NaOH at 10 V for 1 min
HT-Sn	190 °C for 3 h
EO _{acid} -Ta	0.1 M H ₃ PO ₄ at 10 V for 10 min
EO _{acid} -W	0.1 M H ₂ SO ₄ at 8 V for 5 min
EO _{alk} -W	1% NaOH at 15 V for 5 min
FO-W	8 min

4. 研究成果

(1) 金属及び酸化金属アノードの電力密度及び電流生産

表2にアノードの発電性能試験結果を示す。未処理のモリブデン、酸による陽極酸化処理されたモリブデン、アルカリによる陽極酸化処理されたモリブデンで最も高い電力密度(307~344 mW/m²)が得られることが明らかとなった。次いで、炎酸化処理されたタンゲステン、炎酸化処理された鉄、炎酸化処理されたモリブデン、スズ(未処理、酸による陽極酸化処理、アルカリによる陽極酸化処理、熱処理)のアノードで223~278 mW/m²の電力密度が得られた。一方、電流生産では、未処理のモリブデン、酸による陽極酸化処理されたモリブデンで最も高い値(1.46~1.66 A/m²)が得られた。全アノードの中で、未処理のモリブデンアノードが最も高い出力を示すことが明らかとなった。また、アノードの表面解析を行った結果、未処理のモリブデンから三酸化モリブデンが多く検出された。モリブデンは自然に酸化されやすく、酸化処理を施さなくても表面に酸化物が形成されることが確認された。また、酸化処理されたモリブデンで発電性能が低下したのは、酸化層が厚くなり、出力に負の影響を与えたと推測された。

出力向上を目指し、容積60mLエアカソード方式の微生物燃料電池にメッシュ状で4 cm × 80 cmサイズの未処理のモリブデンアノードを用い、カソードにはPt触媒を1.0 mg/cm²塗布したものを使用した装置を作製し、出力を測定した結果、出力密度は1296 mW/m²という高い値を得ることに成功した。

表 2 金属及び酸化金属アノードの発電性能結果

Base metal	Anode	Maximum power density (mW/m ²)				Current productivity (A/m ²) ^a			
		Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Average ± SD	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Average ± SD
Al	No treatment	140	269	190	200 ± 65	0.53	0.80	0.58	0.64 ± 0.14
	EO _{acid} -Al	141	207		174	0.43	0.46		0.45
	HT-Al	0.01	0.02		0	0.00	0.00		0.00
Ti	No treatment	28	4		16	0.02	0.05		0.04
	EO _{acid} -Ti	2	5		4	0.01	0.02		0.02
	FO-Ti	162	90		126	0.59	0.38		0.49
Fe	No treatment	178	186		182	0.39	0.70		0.55
	EO _{alk} -Fe	134	219		177	0.38	0.81		0.60
	FO-Fe	289	261	278	276 ± 14	1.01	0.91	1.05	0.99 ± 0.07
Ni	No treatment	165	130		148	0.43	0.41		0.42
	EO _{acid} -Ni	142	11		77	0.11	0.01		0.06
	EO _{alk} -Ni	120	131		126	0.08	0.27		0.18
	FO-Ni	162	110		136	0.42	0.21		0.32
Cu	No treatment	5	9		7	0.00	0.00		0.00
	EO _{acid} -Cu	26	14		20	0.00	0.00		0.00
	FO-Cu	39	23		31	0.09	0.00		0.05
Zn	No treatment	192	156		174	0.16	0.28		0.22
	EO _{alk} -Zn	120	152		136	0.18	0.18		0.18
	HT-Zn	160	88		124	0.36	0.08		0.22
Zr	No treatment	73	55		64	0.21	0.18		0.20
	EO _{alk} -Zr	16	9		13	0.04	0.02		0.03
	FO-Zr	7	3		5	0.03	0.13		0.08
Nb	No treatment	1.3	0.8		1	0.01	0.01		0.01
	EO _{acid} -Nb	0.4	0.5		0	0.01	0.00		0.01
	FO-Nb	68	111		90	0.17	0.27		0.22
Mo	No treatment	397	269	366	344 ± 67	2.15	1.08	1.76	1.66 ± 0.54
	EO _{acid} -Mo	373	265	331	323 ± 54	1.76	1.13	1.50	1.46 ± 0.32
	EO _{alk} -Mo	293	312	315	307 ± 12	0.93	1.09	1.40	1.14 ± 0.24
	FO-Mo	209	295	279	261 ± 46	0.67	1.09	0.96	0.91 ± 0.22
Ag	No treatment	71	135		103	0.20	0.14		0.17
	EO _{acid} -Ag	196	90		143	0.59	0.35		0.47
	EO _{alk} -Ag	198	242		220	0.60	0.85		0.73
	HT-Ag	238	218		228	0.49	0.59		0.54
In	No treatment	204	209		207	0.57	0.53		0.55
	EO _{acid} -In	195	208		202	0.47	0.63		0.55
Sn	No treatment	279	183	265	242 ± 52	1.15	0.87	1.01	1.01 ± 0.14
	EO _{acid} -Sn	198	247	245	230 ± 28	0.55	1.03	0.84	0.81 ± 0.24
	EO _{alk} -Sn	287	171	286	248 ± 67	1.19	1.18	1.10	1.16 ± 0.05
	HT-Sn	259	238	171	223 ± 46	0.95	0.88	0.72	0.85 ± 0.12
Ta	No treatment	5	2		4	0.03	0.01		0.02
	EO _{acid} -Ta	0	1		1	0.00	0.01		0.01
W	No treatment	73	72		73	0.00	0.00		0.00
	EO _{acid} -W	68	73		71	0.00	0.00		0.00
	EO _{alk} -W	77	71		74	0.00	0.09		0.05
	FO-W	253	293	288	278 ± 22	1.09	0.62	1.03	0.91 ± 0.26

(2) アノード生物膜の菌叢解析

アノードの表面に形成した生物膜の菌叢を次世代シーケンサーにより解析した。微生物燃料電池の金属系負極に使用可能な金属素材の中でも高出力が得られたモリブデンと、比較対照としてタングステンに対して、未処理、酸による陽極酸化、アルカリによる陽極酸化、炭酸化を施した電極の各 4 種類に付着した生物膜の菌叢解析を行った (図 1)。その結果、モリブデン電極の 4 種は、属レベルでは発電細菌として知られている *Geobacter* が全体の 45~58% で検出され、タングステン電極 4 種の 3~21% よりも倍以上高い割合であった。このことから、他の金属素材よりもモリブデン電極では *Geobacter* が多く増殖することにより高出力が得られたと推定された。*Geobacter* が酸化タングステンや酸化モリブデンを還元する能力があるという報告はないが、電極内部に電子を受け渡すことが出来たと考えられる。

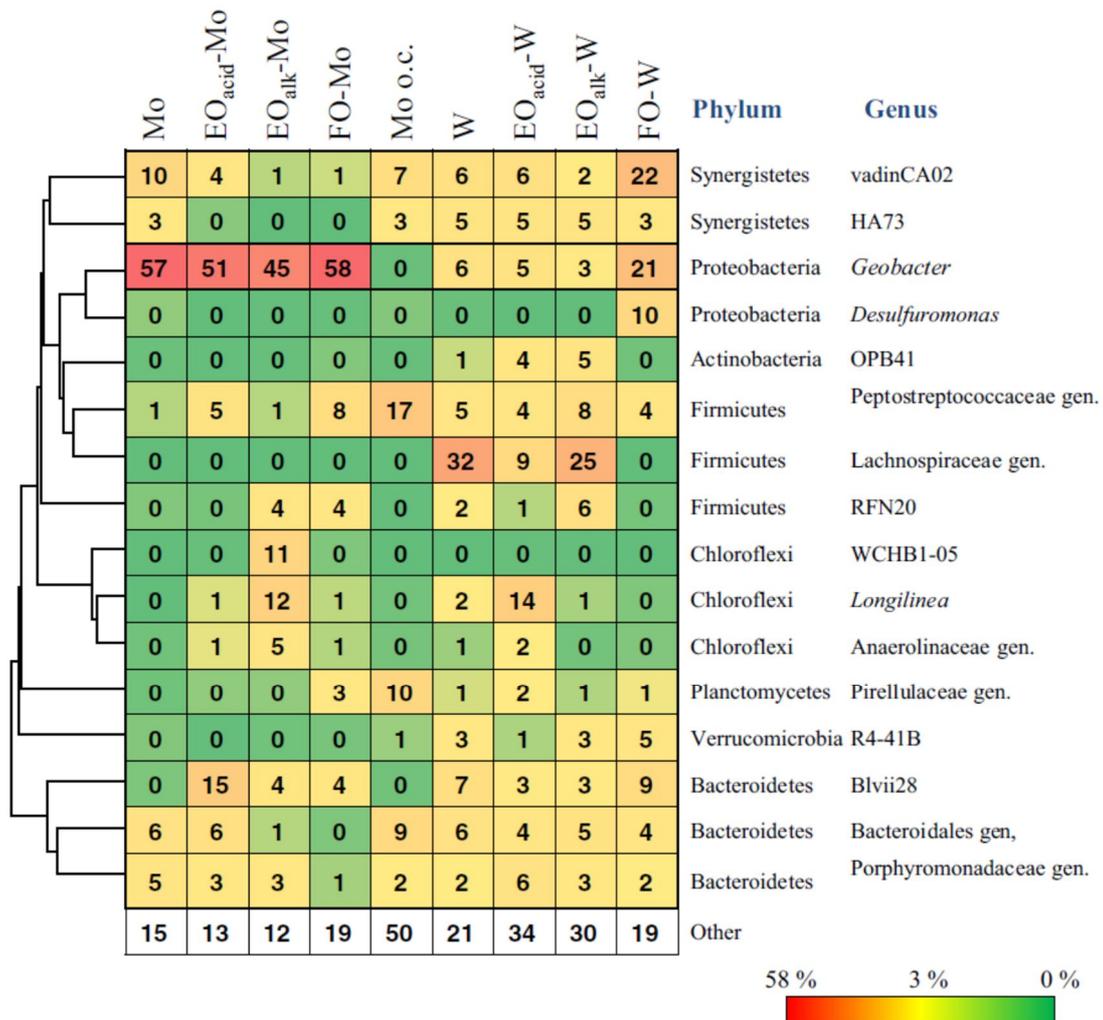


図1 アノードの菌叢解析結果

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 Takahiro Yamashita and Hiroshi Yokoyama	4. 巻 11:39
2. 論文標題 Molybdenum anode: A novel electrode for enhanced power generation in microbial fuel cells, identified via extensive screening of metal electrodes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Biotechnology for Biofuels	6. 最初と最後の頁 1-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1186/s13068-018-1046-7	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山下 恭広、横山 浩
2. 発表標題 Molybdenum anode for enhanced power generation in microbial fuel cells, identified via extensive screening of metal electrodes
3. 学会等名 Global conference of International Society for Microbial Electrochemistry and Technology (ISMET) 7（国際学会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

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
---------------------------	-----------------------	----