

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H04369

研究課題名（和文）発電型廃水処理の実現を可能とする低コストで超高性能なエアカソードの創出

研究課題名（英文）Development of low-cost, high-performance air cathodes that enable power-generating wastewater treatment

研究代表者

廣岡 佳弥子（HIROOKA, KAYAKO）

岐阜大学・流域圏科学研究センター・准教授

研究者番号：10555098

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、微生物燃料電池のエアカソードの性能向上のために、触媒の電極化の際の手順や内容、および触媒に添加する各種助剤の種類や添加量に関する条件の探索をおこなった。活性炭触媒を用いて、導電助剤としての導電性カーボンブラック添加量および結着剤としてのPTFE添加量の最適値を検討し、超音波ホモジナイザーで分散処理を行ったエアカソードは、白金触媒を用いて一般的な方法で作成したエアカソードに比べて、約1.7倍の酸素還元性能を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

微生物燃料電池は、脱炭素社会を担う廃水処理技術として早期の実用化が期待されている。しかし近年は、栄養塩の除去・回収や、微生物燃料電池の技術を応用して、微生物に二酸化炭素から有機物を合成させる技術等に関する研究が盛んになっており、微生物燃料電池の発電能力を向上させる研究は停滞気味となっている。本研究は、発電能力に直接影響を与えるカソード性能に関する研究であり、これまで多く行われてきた白金代替触媒の探索などとは異なり、電極化する際の条件を変化させて触媒の性能を最大限に引き出し、エアカソードの性能を高めるといった新しい視点の研究である。

研究成果の概要（英文）：The procedure and contents of catalytic electrode fabrication and the type and amount of various additives added to the catalyst were investigated as conditions to improve the air cathode performance of microbial fuel cells. After examining the optimum values for the amount of conductive carbon black as a conductive aid and the amount of PTFE as a binding agent, using an activated carbon catalyst, the cathode dispersed using an ultrasonic homogenizer showed approximately 70% improvement in oxygen reduction performance compared to the cathode prepared by a general method using a platinum catalyst.

研究分野：環境工学

キーワード：微生物燃料電池 エアカソード

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

微生物燃料電池は、有機物を分解する際に電子を放出する微生物を利用し、廃水中の有機性汚濁物質の浄化と同時に発電を行うことができる技術である。現在の廃水処理の主流である活性汚泥法と比べた場合、発電に加えて、曝気が不要であり、余剰汚泥の発生量も少なく、さらに活性汚泥に近い高い有機物除去速度を有するため、脱炭素社会における廃水処理技術として、早期の実用化が期待されている。

現在、最も性能が高く、廃水処理における実用化の可能性が高いのが、エアカソード(空気正極)というガス透過性のカソードを用いる「一槽型微生物燃料電池」である。実用化に向けてさらなる発電量の増加が求められており、そのためにエアカソードの能力を高めなければならない。

微生物燃料電池のエアカソードには、酸素還元反応の速度を高めるために触媒が使われている。高性能ではあるが賦存量が少なく高価な白金触媒に代わり、近年では安価な活性炭触媒を用いた研究が盛んにおこなわれている。申請者は、同じ活性炭触媒を使っても、電極化の際の手順や助剤の種類や添加量などを変化させることによってエアカソードの性能を向上させられる可能性に着目した。例えば結着剤の種類や添加量は、触媒層に撥水性を付与し、触媒が水浸しになるのを防ぐために重要であるが、その一方で、触媒への適度な水の接触は必要であるため、過剰な添加も望ましくなく、適切な範囲があるはずである。また、触媒に添加する導電助剤の量についても、量が不足して導電性が不足していたり、逆に多すぎて希釈効果が働き、発電性能を低下させてしまったりしている可能性がある。このように触媒の電極化に際し、様々な因子が影響していると考えられるが、これまでにこれらに関する条件検討が十分に行われておらず、知見が不足していると考えられた。

### 2. 研究の目的

本研究では、安価な非白金触媒を用いた高い能力を有するエアカソードの創出を目指し、エアカソード作成の手順や内容、および触媒に添加する各種助剤の種類や添加量について、カソード性能を向上させる条件を見出すことを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) エアカソードの作成

カソード作成は、図1のような手順でおこなった。まず、触媒、導電助剤、空隙形成剤(あらかじめ乳鉢で粉碎しておく)を粉末の状態によく混合した。次に、アルコールを加え、ミキサーや超音波処理などによって均一に分散させた。最後に結着剤を添加し、再び分散処理を行った後、混練機等を用いてスラリー化するまで攪拌を続けた。このようにして作成した触媒層を金属メッシュの基材にプレスし、さらに空隙形成剤を添加した場合は100℃程度に加熱することで空隙形成剤を気化させ、エアカソードを完成させた。

上記において、触媒・結着剤・アルコールの混合の順番や方法、結着剤の種類及び添加量、導電助剤の添加量、空隙形成剤の有無、アルコールの量、分散手段と時間について検討を行った。触媒には市販の活性炭触媒、および一般的な水処理に使われる活性炭粉末数種類を用いた。また、結着剤としてPTFE、Nafion、PVA、導電助剤として導電性カーボンブラック、空隙形成剤として炭酸アンモニウムをそれぞれ用いた。

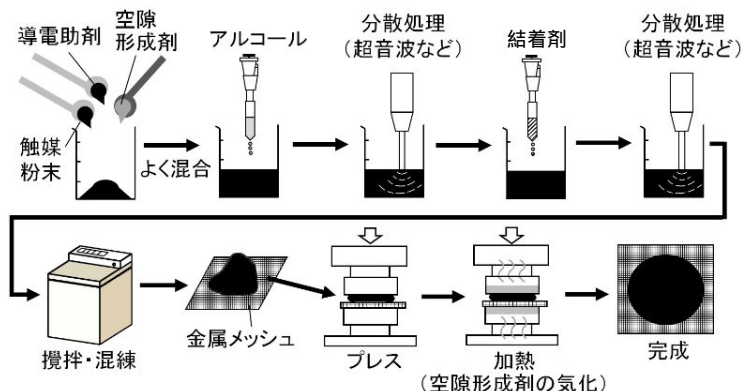


図1 カソード作成方法

#### (2) エアカソードの性能評価と構造観察

カソードの性能(酸素還元性能)は、ポテンショスタットを用いてリニアスイープボルタムメトリーという電気化学的手法で評価した。電解液はリン酸緩衝液を主成分とする水溶液、掃引速度は1mV/secとし、OCP(開回路電位) ~ -200mV vs Ag/AgClの範囲で掃引した。

また、作成したカソードを液体窒素で凍結させた後に切断し、切断面の走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) での観察を行った。さらに、エポキシ樹脂にカソードを包埋して薄切し、超薄切片の SEM-EDX 観察も行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 結着剤の種類

従来、結着剤としては PTFE が多く用いられてきており、本研究でも結着剤として PTFE をベースに、他の種類の結着剤を添加したり、置き換えたりする方針で進めた。一般的に PTFE は疎水性であるため、カソード内部の親水性を向上させるような PTFE よりも親水性が高い結着剤である Nafion や PVA を、触媒混合物に添加した。その結果、Nafion 添加量が添加した PTFE の 1 割未満の場合は、PTFE のみと比較してカソードの酸素還元性能は同程度となり、添加量が多くなると性能が低下した。PTFE と等量の PVA を添加した場合、PTFE のみと比較してわずかに性能が向上した。また、PTFE と Nafion、PTFE と PVA いずれの組み合わせにおいても、同じ材料構成でも PTFE を先に添加した方が性能が向上し、作成工程における結着剤の添加の順番が酸素還元性能に影響を与えることがわかった。また、一般的な PTFE 分散液に比べて、粒子が微細で線維化しにくい PTFE 粒子の分散液を用いたカソードも作成したが、性能は向上しなかった。

##### (2) 導電助剤

触媒の重量に対して、0~10%の範囲で導電性カーボンブラック添加量を変化させてカソードを作成した。その結果、添加なしに比べて添加ありで酸素還元性能は向上し(図 2)、種類の異なる活性炭触媒で同様の結果となった。添加量については、0% 5%では大きく増加したが、5% 10%では増加幅が小さくなるか、ほとんど増加しない、または減少する触媒もあった。最大では、カソード電位 -200 mV vs. Ag/AgCl において、電流量が約 30%程度増加した。

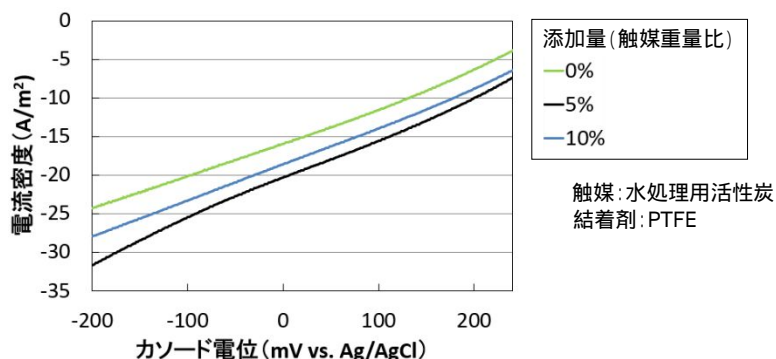


図 2 導電助剤添加量を変化させたカソードの酸素還元性能

##### (3) 結着剤の添加量および触媒混合物の分散状態

様々な種類の活性炭を触媒として用い、それぞれ結着剤として加える PTFE の添加量を変化させてカソードを作成した。このとき、分散処理には自転公転ミキサーを用いた。酸素還元性能の評価をおこなったところ、PTFE 添加量を変化させても酸素還元性能がほとんど変わらなかった活性炭と、添加量によって性能が変化した活性炭があった。また、変化したものの中でも、酸素還元性能を最大値に近づける PTFE 添加量は活性炭の種類により異なった。

さらに、液体窒素で凍結させたカソードの切断面や、エポキシ樹脂に包埋したカソードの超薄切片断面を SEM-EDX で観察したところ、10~100um の空隙が触媒層内部に散在する一方、PTFE 粒子はカソード内部である程度凝集して存在しており、均一に分散していなかった(図 3)。また、内部の PTFE 粒子は一部繊維化していた。

そこで、結着剤を添加した後の分散処理に超音波ホモジナイザーを用いて分散強度を増加させたところ、酸素還元性能が向上した(図 4)。さらに、自転公転ミキサーのときには PTFE 添加量を増加させても性能が変わらなかった触媒の中から、添加量を増やすと性能が向上するものが出てきた(図 4)。これは、分散強度が不十分なときは PTFE 添加量を増加させても触媒層内に均一に広がらなかったのが、分散強度を増加させることによって改善されたことによるものと考えられる。

また、分散触媒混合物を基材にプレスし触媒層を形成した後のカソードを、嫌気条件で焼成することにより、触媒層内部の PTFE の加熱融着を試みた。その結果、酸素還元性能が低下した一方、カソード表面からの漏水がほとんどなくなった。さらに、触媒混合物に空隙形成剤を添加して同様の方法でカソードを作成したところ、性能が回復した。このことから、PTFE の加熱融着により触媒層中の空隙が減少し、酸素供給性が低下したために、酸素還元性能が低下したものと考えられた。そして、カソードへの酸素供給に結着剤だけでなく内部空隙も大きく影響していることが示唆された。

以上の検討の結果、最終的に、導電助剤の添加量および PTFE 添加量の最適値を検討したのち、超音波ホモジナイザーで分散処理を行ったカソードは、市販の白金触媒を用いて一般的な方法

で作成したカソードに比べて、約 1.7 倍の酸素還元性能を示した（カソード電位-200 mV vs. Ag/AgCl において、電流密度が約 70%増加）（図 5）。

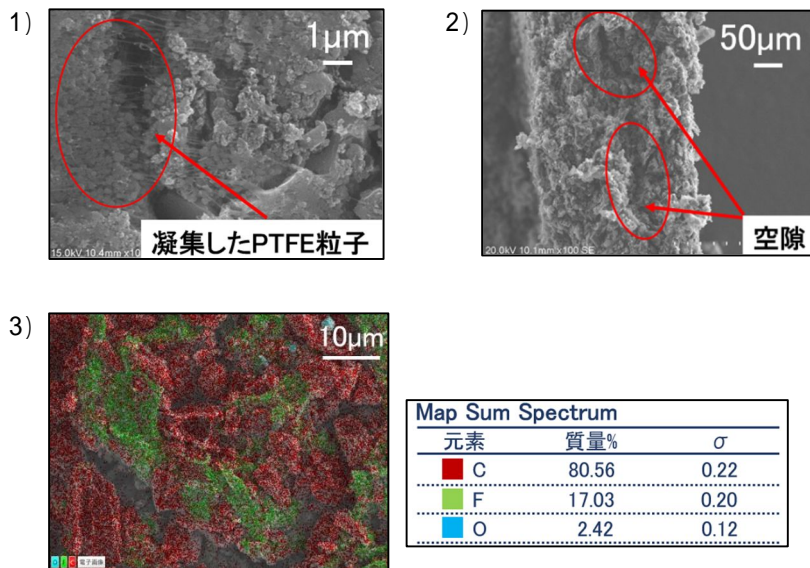


図 3 カソード断面の写真 1), 2) SEM 写真、(3) SEM-EDX による元素分析結果

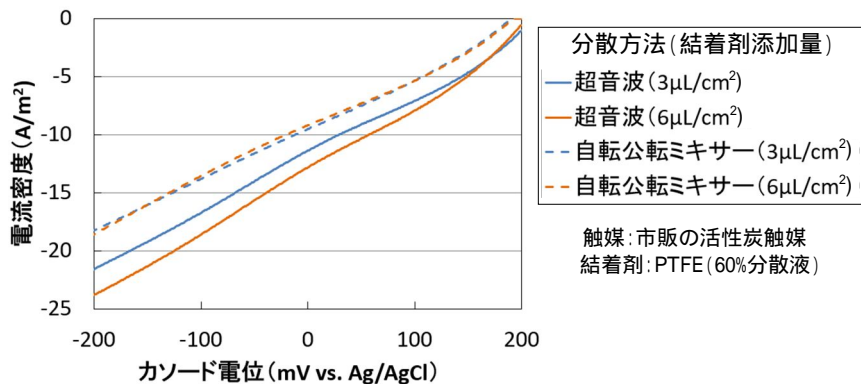


図 4 結着剤添加量および分散方法を変化させたカソードの酸素還元性能

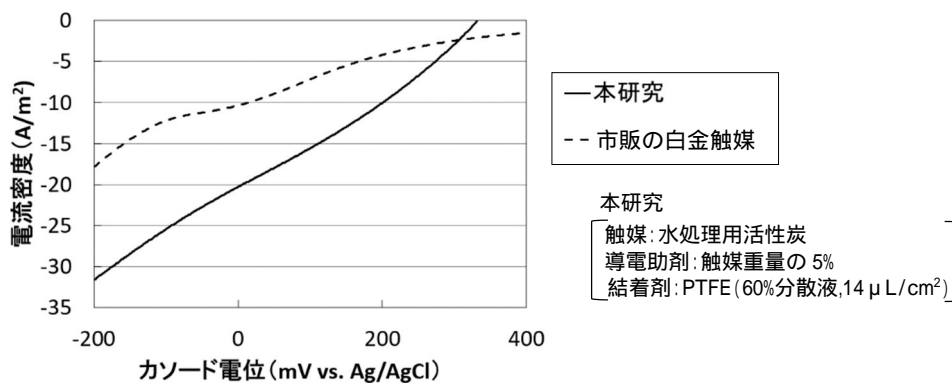


図 5 本研究で作成した活性炭カソードと市販の白金触媒を用いたカソードの酸素還元性能

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 毛利築、廣岡佳弥子
2. 発表標題 微生物燃料電池のカソードの酸素還元能力を向上させる活性炭触媒の探索
3. 学会等名 令和4年度土木学会中部支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 毛利築、廣岡佳弥子
2. 発表標題 微生物燃料電池の正極の細孔酸素還元活性に及ぼす活性炭の細孔構造と表面官能基の効果
3. 学会等名 令和5年度日本水環境学会中部支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 毛利築、廣岡佳弥子
2. 発表標題 活性炭の細孔構造と表面官能基が微生物燃料電池のカソードの酸素還元活性に及ぼす影響
3. 学会等名 第50回炭素材料学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Mori Kizuku and Hirooka Kayako
2. 発表標題 Investigation of Activated Carbon as a Catalyst to Improve Cathode Performance of Microbial Fuel Cells
3. 学会等名 The Water and Environment Technology Conference Online 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 城田隼杜、廣岡佳弥子
2. 発表標題 微生物燃料電池の空気正極の酸素還元活性に触媒・結着剤粒子の分散状態が与える影響
3. 学会等名 第58回水環境学会年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 毛利築、廣岡佳弥子
2. 発表標題 活性炭触媒表面への含窒素官能基の導入が微生物燃料電池のカソード性能に及ぼす影響
3. 学会等名 第58回水環境学会年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 山田佳奈、廣岡佳弥子、市橋修
2. 発表標題 微生物燃料電池のカソード作成条件の検討による性能向上の試み
3. 学会等名 第23回日本水環境学会シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田佳奈、廣岡佳弥子、市橋修
2. 発表標題 微生物燃料電池のカソードの作成条件が性能に与える影響
3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会
4. 発表年 2021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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------