

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：82111

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K21336

研究課題名（和文）微生物発電を促進させる新しい合金負極の開発

研究課題名（英文）Development of a novel alloy 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・上級研究員

研究者番号：60547719

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：一般的に微生物燃料電池（MFC）の負極には炭素素材が使用されているが、金属系素材はほとんど利用されていない。これまでの研究により、炎酸化ステンレス鋼などの金属系素材が一般的に使用される炭素素材よりも出力が高いことを明らかにしている。本研究では、更なる出力向上を目指し、新規金属負極を開発するために、9種類の合金とそれらの炎酸化合金9個の計18個の負極について発電性能を評価した。その結果、炎酸化されたInvar 42が炎酸化ステンレス鋼よりも高出力であることが示され、最大出力密度は310 mW/m<sup>2</sup>であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、ステンレス鋼を含む合金系負極に着目しMFC出力の向上を目指した研究である。これまでの研究により、ステンレス鋼を炎で炙り電極表面にのみ酸化鉄を形成させて導電性と親和性を両立させることで、炎酸化ステンレス鋼負極は炭素系負極よりも高い出力を示すことを発見している。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利用されることで、化石燃料の使用低減などにつながりカーボンニュートラルの実現に貢献するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Carbon-based materials are commonly used as anodes in microbial fuel cells (MFCs), whereas metal-based materials are not used frequently. We previously demonstrated that flame-oxidized (FO) stainless steel (SS) anodes produce higher power in MFCs as compared to commonly used carbon-cloth anodes. In this study, to develop a new metal anode for more increased electricity generation, 9 different alloys and 9 of their oxidized forms were comprehensively tested. The flame-oxidized Invar 42 anode showed the highest average of maximum power densities in the screening test, followed by flame-oxidized Super invar and FO-SS anodes.

研究分野：環境工学

キーワード：微生物発電 合金系負極 生物膜 Geobacter

## 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り、バイオマスから直接発電できる再生可能なエネルギー技術として近年多くの報告がなされている。しかしながら、出力が小さいため、実用化されていないのが現状である。そのため、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。

MFCの出力向上には、負極及び正極の電極素材の検討、電極表面、導電性塗布剤などの検討が行われている。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、多くの研究で使用されているカーボンクロ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よりも負極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、MFC出力を増大できると推測される。

これまでの報告では、電極素材としてステンレス鋼の表面を炭で酸化させた電極(炭酸化ステンレス鋼電極)を用いることで、炭素系電極よりも高い出力が得られている。このステンレス鋼は炭素系素材よりも安価で経済性に優れ、入手しやすいという利点もあるため、実用性の高い素材でもある。また、金属の中で微生物発電を促進するのはどの金属元素なのか網羅的に解析した結果、モリブデンが最も微生物発電と相性が良いことを明らかにしている。合金であるステンレス鋼が高出力を示したことから、他の合金を網羅的に探索することにより、出力を更に増強させる新しい負極を発見できる可能性がある。

## 2. 研究の目的

ステンレス鋼のような複数の金属が配合されている合金に着目し、様々な種類の合金を探索し、炭酸化ステンレス鋼電極よりも更に高い発電性能を示す新しい合金製負極を開発する。本課題では、様々な種類の合金(18種類、Invar、Hastelloy、Inconel、Constantanなど合金及び合金の酸化物、酸化の方法の違いによる延べ数)からなる負極を作製しMFC出力を評価した。

## 3. 研究の方法

### (1) 微生物燃料電池の作製及び運転方法

負極は9種類の金属に対して、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。無処理の金属も含め18個の負極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、電気化学測定装置で出力密度、応答電流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。負極は、5×5cmにカットし使用した。一方、正極は負極と同様のサイズとしPt触媒を0.5 mg/cm<sup>2</sup>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℃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)を用いて正極面積当たりの出力-電流曲線を求めた。

### (3) 負極の菌叢解析

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イリミナシーケンシングプラットフォームにより、負極生物膜の菌叢解析を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 合金及び酸化合金負極の成分分析と発電性能

主成分の割合パターンに応じてタイプを4つに分類した各種合金の成分分析結果を表1に示す。また、グループに分類された各合金負極の発電性能を表2に示す。Type1に分類したInvar 42、Super invar、Stainless steelはFeとNiを主成分としたFeを多く含有する合金であった。Type1bに分類したKovarはType1aよりもCoを10%程度多く含有する合金であった。Type2に分類したHastelloy C-276、Inconel X-750、78 permalloyはNiを主成分とした合金であり、Type3に分類したAdvanceやConstantanはNiとCuを主成分としたCuを多く含有する合金であった。

Type1aに分類された炭酸化負極は他のタイプよりも出力密度が高く、Type1aの中でもInvar

42 が最大出力密度 310 mW/m<sup>2</sup> となり最も高い出力が得られることが明らかとなった。他の Type1a とは異なり Cr を 10% 以上含有する Stainless steel は最大出力密度 283 mW/m<sup>2</sup> となり、Invar 42 よりも出力が低かったことから、Cr の含有の有無が出力に影響することはないと推察された。Co を比較的多く含有する Type1b の Kovar は炎酸化された電極でも最大出力密度 192 mW/m<sup>2</sup> となり、Type1a の金属よりも明らかに出力が低かった。また、Type2 の金属も同様に、Type1a の金属よりも出力が低かった。Type2 の金属は Fe の含有量が 6~13% であり Type1a の含有量とは明らかに割合が低かったが、最大出力密度 210~264 mW/m<sup>2</sup> となり、極端に低下することはない。Type3 の金属では炎酸化の有無に関係なく、最大電力密度が 2~57 mW/m<sup>2</sup> となり、極めて出力が低かった。

表 1 各種合金の成分分析結果

Alloy	Treatment	Classification	C	O	Mg	Al	Si	S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zr	Nb	Mo	W
Invar 42		Type 1a	1.1	0.0			0.3					1.8	55.6	2.6	38.7					
Invar 42	Flamed oxidation		0.8	22.4			0.1					0.2	69.2	0.2	7.1					
Super invar		Type 1a	1.0	0.0								1.7	59.0	6.9	31.4					
Super invar	Flamed oxidation		1.1	22.3								1.6	66.1	4.8	4.1					
Stainless steel		Type 1a	1.52	0			0.6					18.3	0.9	70.9		7.9				
Stainless steel	Flamed oxidation		0.9	17			0.5					15.4	1.8	58.6		5.9				
Kovar		Type 1b	1.1	0.0	0.1	0.3	0.2		0.0			0.0	52.1	17.1	29.0		0.2			
Kovar	Flamed oxidation		0.6	21.4	0.1	0.2	0.1		0.1			0.0	57.6	12.4	7.4		0.1			
Hastelloy C-276		Type 2	1.6	0.1			0.3	0.0		1.3	15.1	1.5	6.6	1.7	52.4				15.0	4.4
Hastelloy C-276	Flamed oxidation		1.0	3.2			0.3	0.0		1.3	14.7	1.6	6.4	1.6	50.6				14.9	4.4
Inconel X-750		Type 2	1.7	0.9		1.4	0.3		2.6		15.1		7.2	1.8	68.0			1.0		
Inconel X-750	Flamed oxidation		1.0	9.6		1.9	0.3		2.8		14.5		6.9	1.7	60.3			1.1		
78 permalloy		Type 2	1.2	0.0								1.8	13.4	1.8	71.6	5.6				4.8
78 permalloy	Flamed oxidation		0.8	5.8								1.6	13.4	1.7	70.0	5.7				1.1
Advance		Type 3	1.0	0.6			0.5					1.1	1.4	41.2	54.3					
Advance	Flamed oxidation		1.5	12.4			0.2					1.0	1.3	34.6	49.1					
Constantan		Type 3		0.2								1.6		44.2	54.1					
Constantan	Flamed oxidation			10.7								2.5		19.8	67.0					

表 2 合金及び酸化合金負極の発電性能結果

Alloy	Treatment	Classification	Muximum power density (mW/m <sup>2</sup> )				Current productivity (A/m <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>			
			Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Average ± SD	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Average ± SD
Invar 42		Type 1a	233	200		216	1.04	0.60		0.82
Invar 42	Flamed oxidation		304	320	306	310 ± 8.7	1.72	2.00	1.92	1.88 ± 0.14
Super invar		Type 1a	215	253		234	1.12	0.88		1.00
Super invar	Flamed oxidation		290	325	241	285 ± 42	1.56	1.92	0.84	1.44 ± 0.55
Stainless steel		Type 1a	ND	ND		ND	ND	ND		
Stainless steel	Flamed oxidation		280	290	278	283 ± 66	1.48	1.60	1.80	1.63 ± 0.16
Kovar		Type 1b	116	257		186	1.56	0.84		1.20
Kovar	Flamed oxidation		283	101		192	0.92	0.24		0.58
Hastelloy C-276		Type 2	290	255	250	264 ± 22	1.40	1.28	1.24	1.30 ± 0.08
Hastelloy C-276	Flamed oxidation		246	217		231	0.88	1.20		1.04
Inconel X-750		Type 2	230	191		210	1.76	1.16		1.46
Inconel X-750	Flamed oxidation		292	162		227	1.76	0.64		1.20
78 permalloy		Type 2	187	237		212	0.52	1.40		0.96
78 permalloy	Flamed oxidation		218	246		232	1.40	1.16		1.28
Advance		Type 3	3	2		3	0.00	0.00		0.00
Advance	Flamed oxidation		2	3		2	0.00	0.00		0.00
Constantan		Type 3	97	16		57	0.20	0.01		0.11
Constantan	Flamed oxidation		4	3		4	0.00	0.00		0.00

a) Current generation of the metal anodes at -0.2 V (vs. Ag/AgCl) in a potentiostatic test. ND; Not determined.

(2) 負極生物膜の菌叢解析

負極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(図1)。その結果、高出力が得られた合金負極の生物膜では発電細菌として知られている *Geobacter* spp.の割合が比較的高い傾向にあった。全体的に *vadinCA02* の割合が多かったが、この細菌種はアミノ酸を酢酸塩にまで分解することができ、これまでの研究の菌叢解析でも同様に検出されている。

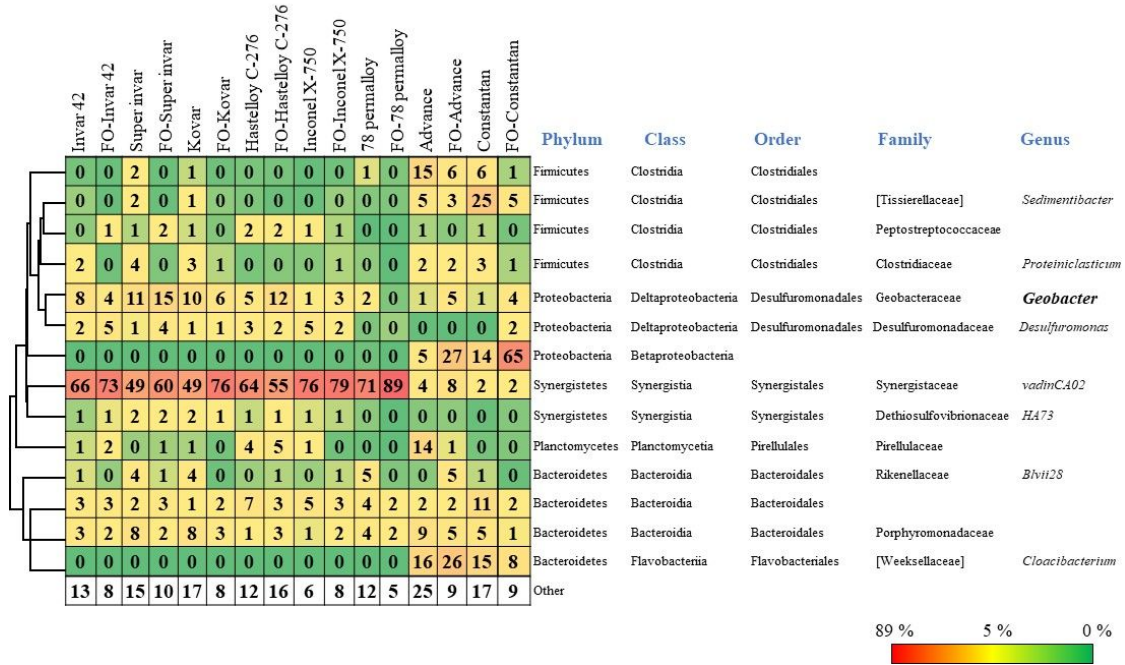


図1 負極の菌叢解析結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------