科学研究費助成事業

研究成果報告書



平成 26 年 5月 21 日現在

機関番号: 1 5 4 0 1					
研究種目: 挑戦的萌芽研究					
研究期間: 2011 ~ 2013					
課題番号: 2 3 6 5 6 3 0 6					
研究課題名(和文)自己通電によってヘドロ内有機物を分解する技術の開発					
研究課題名(英文)Development of sludge-remediation technology with self-energization					
研究代表者					
日比野 忠史(HIBINO, TADASHI)					
広島大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授					
研究者番号:5 0 2 6 3 7 3 6					
交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,900,000 円 、(間接経費) 870,000 円					

研究成果の概要(和文):SMFCの分極特性実験からにより、交換電流密度と過電圧、電気抵抗率と限界電流密度に一意 的な関係を見出した。この結果により電極の形状評価と分極特性をパラメータとして、SMFCに適した材料と環境条件を 推定した。本研究成果として(1)効率的に電子の流れを作る技術、(2)硫化水素などの有害物質の溶出を電気的に抑える 技術、(3)生物が利用できない有機物を利用できる有機物に分解・変換する技術、(4)発生する電力をLED点灯などに利 用するための基本技術が開発された。

研究成果の概要(英文): Unique correlations between exchange current density and overvoltage, and between electrical resistivity and limit current density have been found out based on polarization curves of the s ediment microbial fuel cells (SMFC) that have different conditions. Therefore, it is possible to choose ap propriate material and environmental conditions for SMFC. From this research, basic technologies for: (1) Efficient electron transfer, (2) Preventing the evolution of toxic substances (e.g. hydrogen sulfide), (3) Transforming and decomposing organic matter to biotic substrates, and (4) Lighting LED were developed.

研究分野:工学

科研費の分科・細目: 土木工学・水工学

キーワード: MFC ヘドロ 浄化 発電 実用化 シンプル 安価

1. 研究開始当初の背景

河岸や海底には, 有機物が付着したシル ト・粘土粒子(以降,有機泥と呼ぶ)が高い 還元状態で堆積し, 生物生息環境を悪化させ ている. 有機泥中では有機物の嫌気性消化に 伴い, 電子供与体 (ED: Electron Donor, e.g. Mn²⁺, Fe²⁺, H₂S)の生成が行われ, 強い還元 性を有する場が形成される(Wijsman ら, 2002). 嫌気性消化プロセスにおいて形成さ れた有機泥内の還元体物質は直上水中に拡 散すると溶存酸素を消費し,貧酸素水塊を形 成させている.近年では、微生物燃料電池 (MFC: Microbial Fuel Cell) を用いた下水処 理や微生物 電解セル MEC (Microbial Electrolysis Cell)を用いた有機泥からのH₂回 収の試みが行われている. 堆積物を燃料とす るSMFCでは安定的な電流回収は難しいため, MEC の利用が先行しているのが現状である.

2. 研究の目的

SMFC は有機泥中で微生物が排出する電子 を介し、アノード電極(負極)から電子を強 制的に取り出し ED を EA に酸化させること により泥内の還元状態を緩和させるととも に微生物を活性化することができる.ただし、 その影響範囲は電極から10mm程度と著者ら は確認しているが, SMFC の電子電達範囲に 関する知見は少ない. 一方, MEC は泥中にカ ソード電極を埋設し、電位を低くすることに より泥内の H⁺をカソード電極に集めて H₂を 発生させる技術である.強制的に泥層内に電 位差を与えるため影響範囲は SMFC に比較し て広くなる.SMFC の電子伝達範囲を把握す るため, MEC が泥内に強制的に電子の流れを 起こす機構を利用することが考えられる.本 論文ではSMFCに MEC の考え方を適用して、 電極からの距離によって変化する有機泥の 性状 (pH, ORP, 酸素消費速度) を測定する ことでSMFCの電子伝達範囲の把握を行った.

3. 研究の方法

(1)アノード電極への電子伝達機構と浄化範 囲の把握

1) SMFC の電子伝達メカニズム

SMFC は有機泥中の微生物の代謝活動に伴い生成する電子を泥中に埋設している電極 (アノード電極)に電子伝達する反応,直浄 水内に設置してある電極(カソード電極)で の H_2O の生成反応(標準酸化還元電位 E° = 1.229V)を利用して発電する機構である.そ れぞれの反応が起こる電極反応の電位差に より泥内で生産された電子が電極まで伝達 される.

電子伝達範囲を決定する SMFC のアノード 電極へ電子の伝達には図・1 に示す①~③の 機構がある. Kato ら (2007) は微生物がアノ ード電極周辺に電子伝達物質を介さずに有 機泥中の電子がアノード電極へ伝達される 機構,すなわちアノード電極周辺で微生物の 作るナノワイヤー (バイオフィルム) を介し



(①形成されたバイオフィルムによる電子伝達機構,
 ②EA、EDを介した電子伝達機構,
 ③電子伝達物質
 (電子シャトル)を媒体とする電子伝達機構)
 図-1 SMFCのメカニズム

て微生物本体から直接電子が伝達する機 構(図-1①)を報告しているが、この機構に おいて電子の伝達が行なわれるのは数 10um 程度の範囲である.一方,電極周辺に存在す る微生物による有機物の分解から得られた 電子を有機泥中に存在する電子伝達物質 (Mediator) を介して電子伝達する機構(図 -1②)があり、この機構では微生物が生成す る電子は電子受容体(EA: Electron Accepter) に渡され, EA は電子供与体 (ED: Electron Donor) に還元される. 生成された ED が電極 に電子を伝達することで ED が再び EA に変 換される過程を繰り返すことで連続的にア ノード電極へ電子が伝達されることから① の機構に比較して電子電達距離は長くなる と推定される. さらに電子伝達物質を介した 電子伝達では鉄イオン、マンガンイオンが電 子シャトルとなり,酸化還元反応を行うこと によってアノード電極から離れた位置にお いても電子伝達を行うことができる機構(図 -1③) が報告されている (Zhang ら, 1995). 泥内に電位差を与え電子を強制的に回収す る手法は③の機構を活用することになる.な お、Wang ら(2009)は 200mV 程度の電極電 位は微生物の活性化に繋がることを報告し ている.

2)外部電力を用いた電子回収範囲の推定法 SMFC では直上水中,有機汚泥中の各々の

別所ででは直上ホー,有機内泥中の谷々の 測定されるカソード電位とアノード電位の 電位差 V_{SMFC} はそれぞれの層内に存在してい る酸化体,還元体の存在比に依存している. 電流は電子の生産,伝達,消費によって流れ ており,電流が大きくなると内部抵抗 R_{SMFC} (過電圧)が増大していく. SMFC 回路に外 部電圧 V_{ext} を組み合わせると(1)式で電圧 Vが 求められるが,外部電圧により R_{SMFC} が大き くなるため $V_{ext} > V_{SMFC}$ の外部電圧を加えても $V < V_{ext}$ になる.

$$V = \left(R_{SMFC} + R_{ext}\right)I \tag{1}$$



図-2 SMFC 適用時の有機泥の性状把握実験概要図(実験 A)

表-1 アノード電極から容器壁面までの距離(r)と実 験に用いた有機泥と塩水の体積と総電流量

Case	r	Anode Volume	Cathode Volume	Total Current
1	0.8 (cm)	914 (cm ³)	457 (cm ³)	4303 (mA*h)
2	1.3 (cm)	1479 (cm ³)	739 (cm ³)	4305 (mA*h)
3	2.6 (cm)	3442 (cm ³)	1721 (cm ³)	4302 (mA*h)
4	3.8 (cm)	6189 (cm ³)	3094 (cm ³)	4304 (mA*h)

ここに,Iはカソード電極で使われる電流(A), R_{ext} は外部抵抗(Ω)である.

外部電力を連結した回路ではアノード電極 に伝達される電子は図-1③に示す電子伝達体 (EA, ED) を介して回収される. 電極では 外部電圧により強制的に酸化反応が起こり (電子を貰い),アノード電位は上昇する(過 電圧の増大).本手法では、この特性を利用 して電子伝達範囲の拡大を図る. 電極反応に よる電子伝達範囲の変化はアノード電位の 変化から推定する.間隙水の水質確認には pH, 酸化還元電位(ORP)を測定し、微生物の代 謝活動に際して分解される有機物量の指標 として有機泥から遠心分離された間隙水の COD を測定した. pH, ORP の測定には pH/ORP(銀-塩化銀電極)メーター(HORIBA 製作所, D-52), COD の測定には総合水質計 (ラムダ L-9000)を用いた. なお, 論文中で 示す有機泥の ORP は泥内間隙水の酸化還元 電位である.

3) 電子伝達範囲把握のための実験概要

外部電源をSMFCと組み合わせてアノード 電極の周辺でのORP, pH分布から有機泥層 での電子電達範囲を明らかにする.ここでは アノード電極での電子回収によって有機泥 の性状が変化する距離の把握実験(実験A) と電子伝達範囲の推定実験(実験B)を行っ た.

a) 実験A: 通電による有機泥性状の評価

図-2 に実験装置の概要を示した.アクリル 製パイプ(高さ50cm,直径2.4cm)に直接面 積 37.5 cm²(5 cm×7.5cm)のカーボンクロス (ElectroChem, Inc, EC-CC1-06)を貼り,ア ノードとカソード電極を作成した(図-2).導 線にはニッケル線(Niraco, NI-311477),ア ノード基質として有機泥,カソード基質には 塩水(3%)を用いて SMFC を作成し,これ に電源 1.5V,赤色 LED を直列に連結した. 表-1に示す直径が異なる4ケースの容器を用 いて作成した SMFC に約 1195C 通電した後に アノード基質の pH, ORP を測定した.本実



図-3 起電圧分布による電子伝達範囲推定実験 概略図(実験 B)

験では装置の半径の2乗に比例してアノード 層,カソード層体積が大きくなるため,電子 回収効果は大半径の装置でr²に反比例して小 さくなるが,現地での効果を把握するため本 装置による実験を行なった.

b) 実験 B: 起電圧分布による電子伝達範囲の 推定

図-3に実験装置の概要を示した.アノード 基質として湿潤状態の有機泥を充填したア クリル製容器(縦, 横, 高さともに 15cm) をプラスチック製容器(縦:38.5cm,横:55.5cm, 高さ: 30cm) 中に固定し, 水道水で冠水させ た後カソード電極を設置した. アノード層内 には面積 150cm² (10cm×15cm) のアノード電 極 A₀をアクリル製容器壁面に貼り付け,こ の電極から水平方向に面積9cm²(3cm×3cm) アノード電極 A₁ ~ A₈ を 1 cm 間隔で 8 枚設 置した. A₀と同様の電極面積を持つカソード 電極 C₀, A₂ ~ A₈ と同様の電極面積を持つ C₁ をそれぞれプラスチック製容器の壁面に貼 り付け, $A_1 \sim A_8$ のアノード電極と C_1 を共通 のカソード電極とする E1~ E8回路を作成し た. $E_1 \sim E_8$ 回路は同様のカソード電極 (C_1) に接続して、各回路のカソード電位を等しく した. 本実験では A₀, C₀ からなる通電回路 **E**₀ とし, ポテンシオスタット(北斗電工, HSV-110) を直列に設置して E₀ 回路に 1mA を強制的に流して変化する E₁ ~ E₈回路での 起電圧を測定した. さらに、約 110C の通電 終了後 A₁ ~ A₈はサイクリックボルタンメト リー (CV) と pH, ORP, COD を測定した. pH, ORP は A₀から 1cm 間隔で, COD は 2cm 間隔で採泥を行い、それらを均等に撹拌した 後に測定を行った.

(2) 電子伝達範囲の推定

1)通電(電子回収)後の基質変化の範囲 (図-2, 実験 A)

全ての実験ケースにおいて SMFC によって 回収された総通電量(1195C)を一定とした 条件で,アノード基質の性状変化を検討した. a)電子回収による pH, ORP の変化

図-4 には電子回収後の有機泥の pH, ORP と r (容器径)の関係が示されている. 主な 微生物は酸化物を利用して有機物を分解し H⁺ および還元体 (電子)が生成されるため, 有機物の分解が進むと pH, ORP とも低下す る. SMFC が設置されると泥内で生成された



図-4 各 SMFC の厚さと pH, ORP 関係

電子を回収する(電極およびその周辺で ED が EA に酸化)ため,還元状態が緩和され ORP は上昇する. 泥内から回収された電子はカソ ードで泥層から移流した H⁺と反応して消費 されると,泥層では電子と同数の H⁺が減少す る.しかし,アノード層(泥層)で生産され た H⁺の全てがカソード層(水層)に移動でき ず,カソード層内にある H⁺が先に反応される ため,カソード層内の pH は増加している. H⁺のカソード層への移動量の減少はアノー ド層内を正に帯電させるため,H⁺の代りに泥 内にある高濃度の陽イオンが優先して溶出 (濃度拡散)すると泥内では分解により生産 された H⁺が蓄積し pH の低下が起こる.

アノード層体積の小さい r = 1.3cm までは 初期値と比較して電極近くでは ED の酸化に よって H⁺と ORP が増加し,基質全体に有機 泥性状の変化が及んでいること, r が 2.5cm を越える Case 3,4 では電子の回収効果(ORP, pH の変化)が小さくなっており、電子回収 できる範囲は数 cm 程度であることがわかる. 上述のように有機物が分解される場では還 元化(ORPの低下)が進むが、アノード電極 の近傍で ORP が上昇(ED/EA<1) するのは ED が EA に酸化 (電極への電子伝達) する速 度が泥層内での ED 生産速度よりも速いため である.ただし、電子の回収により分解速度 が促進される条件になる場もあり(Logan ら, 2006), 限定された場所での pH~ORP 関係か ら酸化速度と分解速度を比較できない場合 もある. 本実験では 1.5V の外部電圧が作用 しており、電極周辺には微生物の活性をそこ なう電圧が作用していると考えられる. b) アノード体積と pH~ORP 関係

各ケースでの pH~ORP 関係を図-5 に示し た.実線は ORP の pH 依存性を表しており, 実線上に沿う変化では電子伝達物質の酸化 還元反応が平衡状態にあることを示してい る.泥内から電子を回収する SMFC 回路では, 通電量につり合う ED が EA に酸化された量 だけ還元体が生産された時には実線上を変 化することになる.還元体の生産には有機物 の分解,および還元体(主に Fe²⁺, H₂S)の 酸化((2),(3)式)がある.

$$Fe^{2+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^-$$

$$\left(E^0 = 1.05\mathcal{W}\right)$$
(2)



図-5 各ケースの pH, ORP 関係とネルンストの式 から得られた pH に依存する ORP の変化(実線)



1 2 3 4 5 6 7 Aoからの距離(cm) (b) As 電位とのアノード電位差の分布

図-6 通回路の周辺に形成される起電圧分布

$$\frac{1}{8}H_2S + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow \frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{5}{4}H^+ + e^-$$

$$(B^0 = 0.303V)$$
(3)

r = 1.3 cm を越える Case 2~4 では pH~ ORP は pH のみに依存した電子の消費がある が, Case 1 (r = 0.8 cm) では pH~ORP 関係 が線形関係からずれ, ORP の顕著な上昇が現 われている.これは電極周辺では強制的な電 子回収が行われ酸化物の生産量が還元物の 生産量を上回っていることを示している.酸 化物と還元物の生産量とつり合った状態に ある Case 2 (r = 1.3 cm) に対して, Case 1 で 酸化的な (ODU の減少) 状態が形成されるが ORP の上昇は ED の EA への変換によるため であり, Case 2 に比較して有機物の分解が促 進されているわけではない.

2) 電子伝達範囲の推定(実験 B)

a) pH~ORP 関係

-0.06

図-6 には(a) A_0 回路の通電に伴って変化する $A_1 \sim A_8$ 電極(無通電回路)起電圧の経時変化, (b) 初期値と通電, 17 日目の A_8 電位基準とした $A_1 \sim A_7$ 回路のアノード電極電位分布が示されている. A_0 回路の通電に伴い,距離方向に電位差ができていること, $A_1 \sim A_7$



(c) pH~ORP 関係



電極の初期値(通電開始時の電位は約-0.2V) に比較してアノード電極電位(起電圧)の上 昇が顕著であることから,通電電極を中心に して有機泥層全体の酸化が進んでいること がわかる.このことは E₀回路によって形成さ れた電位分布が距離方向に電子伝達場をつ くること,すなわち A₀電極の電極反応によ って電子伝達径路が A₈から A₀に向かって形 成されたことを示している.

図-7 には COD 分布, 図-8 には通電 17 日後 の有機泥の pH, ORP 特性が示されている. 通電電極 (A₀) 近傍では COD の低下とあわ せて,実験 A と同様に酸化による pH の減少

と ORP の増加が確認された. これら pH, ORP の変化はアノード電極電位の上昇と相関関 係を持つ(図-8(b))ことから電子回収に伴い 電子伝達物質による電子伝達, すなわち ED の酸化と EA の還元が連続的に生じているこ とがわかる. Ao から 4cm までの範囲において は COD 値も同時に低下している (図-7) こと から、A0電極周辺ではEDの酸化反応が還元 反応を越えて起こっていることを裏付けて いる. A₀から 1cm 程度の範囲では H⁺に依存 しない ORP の上昇, つまり電子伝達物質であ るEDの酸化が顕著に表れていることがpH~ ORP 関係からわかる. A₀ 電極近傍において H⁺と電子の生産が電子の回収速度よりも劣 る場では微生物による有機物の分解は期待 できない. ただし, A₁以降では各電極間の電 位差が 20mV 程度(図-6(b))であり、微生物 分解が促進されていることも考えられる.

b) CV の変化

ORP, COD 等では A₀回路の効果を確認す るため,各アノード電極での CV を測定した. CV は、測定される酸化還元電流のピークの 位置、大きさ(勾配)から、その電極で反応 (電子伝達) している物質または微生物の種 類,活性度合を推定するものである.図-9に は A₁~A₈ 電極での CV が示されている. 図-9 から A1~A8の電極で異なる CV 特性があり, 通電によって形成された電位場に合った電 子伝達機構が形成されている可能性が示さ れる.本実験においてはすべての電極で Pa= 0.4~1.0 V の範囲で酸化電流のピークが生じ ているが、A₁~A₃と A₄~A₈のピーク初期の 勾配が異なっている. A₁~A3 では H⁺の増加 があり(図-8(a)), HS⁻の酸化, または有機物 の分解が主に起こっていることが推定され る. A₁ に関しては電子の回収量が H⁺の生産 に勝っており微生物の活動が抑制されてい ることも考えられるが、A1での電子伝達能力 が最も高くなっており、電子伝達場としては 良好な形成状態にあると判断できる.図-6に は示されていないが A₁(A₁=0.46~0.61V)で の電位は A_0 ($A_0=0.8\sim 0.9V$) よりも A_2 (A2=0.42~0.56V)の電位に近く、微生物の 活性を妨げる電位は A₀ のごく近傍で急激に 低下していると考えられる. A₁周辺では電位 の増加に対して電子の供給が最も効率的に 起こっており、電位差の勾配が大きい程、電 子伝達効率が高くなると考えられる. 同様に 考えれば、A4~A8においても酸化電流のピー クが現れており、有機泥層から強制的に電子 回収を行なうことにより,1 オーダ高い範囲 での電子伝達場の形成を助長できる可能性 が見出された. $A_1 \sim A_3 \geq A_4 \sim A_8$ でのピーク 勾配が異なることから電子の回収量によっ て電子の生成機構が異なることは推定でき るが、電子の生成機構を明らかにするために は微生物に関した実験が必要である.

4. 研究成果

本研究では強制的に電位差を形成すること



図-9 A₁から A₈のサイクリックボルタンメトリー(CV) (測定範囲は Pa = -0.6 ~1.0 V , 掃引速度は 10 mV/s)

により電子の流れ場における電子の伝達に よって変化するセンチ単位の電極電位の測 定から電子伝達範囲を推定した.以下に本研 究で得られた結論をまとめる.

①外部電源による強制通電によってアノー ド電極周辺では,基質内にある ED からの強 制的な電子回収が起こり ORP の顕著な上昇 と,還元体(主に H_2S , Fe^{2+})の酸化または 有機物の分解による H^+ の生成が確認された. ED が活発に酸化する電極では電位を上昇さ せることにより,還元物の生産(EA の還元) よりも酸化物の生産(ED の酸化)を増大さ せることができる.これらにより,強制的な 電子回収により堆積有機泥の強い還元化を 抑制できることが明らかになった.

②強制的な電流の付与により,通電電極周辺 にできる酸化還元電位差(電子伝達範囲)は SMFC 単独でできる酸化還元電位差の 10 倍 スケールの範囲に拡大できることを明らか にした.1mAの通電では通電回路から,距離 方向に 8cm 以上にわたり電位差を形成する ことができた.

③電位差は有機泥内の pH の低下, ORP の上 昇を生起させ, 有機泥中での電子生産が活性 化させている可能性があることを, CV のピ ーク位置と H⁺の生成量から明らかにした.

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)

〔雑誌論文〕(計 8 件)

1.上野耕平、岸本健嗣、TOUCH NARONG、 日比野忠史:微生物燃料電池を用いた還元性 有機泥の酸素消費抑制、海岸工学論文集 B2(海岸工学)Vol.68、査読有、2012、 pp.1201-1205 2.日比野忠史:ヘドロを浄化し電力を回収す る微生物燃料電池の実用化、技術総合誌

OHM, 査読無、2013、pp.4-5 3.長津義幸, 門田勝吾, TOUCH NARONG, <u>日比野忠史</u>: 微生物燃料電池による有機泥性 状変化と有機物分解の評価, 土木学会論文集 B2(海岸工学) Vol.69, 査読有、2013、pp. I_1106-I_1110

4.<u>T. Hibino</u>, N. Touch, K. Komai, K.H. Kim: Modeling the settling velocity of organic settling matter with the consideration of organic properties, Coastal Engineering Journal, Vol.55,No.4(2013)1350015 -1(14pages) (査読 有).

 <u>日比野忠史</u>:太陽電池を越える微生物燃料 電池の開発に向けて、月刊ケミカルエンジア リング Vol.58、査読無、2013、pp.1-7

6.N. Touch, <u>T. Hibino</u>, K. Ueno, S. Fukui: Experimental investigation on effects of acid/base waters on the bottom sediment of Kaita Cove (Hiroshima, Japan), Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol. 135, pp. 18-23, 2013 (査読 有).

7.Kyunghoi Kim, In-Cheol Lee, Sung-Hoon Ryu, Tadashi Saito and <u>Tadashi</u> <u>Hibino</u>:Application of Granulated Coal Ash for Remediation of Coastal Sedimentm, Journal of the Korean Society for Marine Environment and Energy Vol. 17, No. 1. pp. 1-7, February 2014 (査読有).

8.N. Touch, <u>T. Hibino,</u>Y. Nagatsu , K. Tachiuchi: Characteristics of electricity generation and biodegradation in tidal river sludge-used microbial fuel cells, Bioresource Technology, Vol. 158, pp. 225-230, 2014(査読 有).

〔図書〕(計 1 件)

1.<u>日比野忠史</u>, TOUCH NARONG: 微生物燃料電池による廃水処理システム最前線 pp.197-208,NTS,2013.

〔産業財産権〕 〇出願状況(計 1 件)

名称:微生物燃料電池及び微生物発電方法 発明者:日比野忠史 権利者:広島大学 種類:特許 番号:特願 2011-276150 出願年月日:2011 年 12 月 16 日 国内外の別: 国内

〔その他〕 ホームページ等

6.研究組織
 (1)研究代表者
 日比野 忠史(HIBINO TADASHI)
 広島大学・大学院工学研究院・准教授
 研究者番号: 50263736