

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656437

研究課題名(和文) ナノカーボンを用いた高性能微生物燃料電池電極の開発

研究課題名(英文) High performance microbial fuel cells utilizing nanocarbon as an electrode

研究代表者

大竹 尚登 (Ohtake, Naoto)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40213756

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：白金触媒を用いない高性能な微生物燃料電池を実現することを目的としたものである。まず *S. cerevisiae* が炭素繊維の分散剤として機能することを見いだしたうえで、分散導電網を形成させることで CNF の添加量の増加に伴い電極の実効表面積が拡大し、電池セル出力が増加することを明らかにした。そして CNF 1.5 wt.% 添加の系では、従来の最大電力密度の約 20 倍にあたる $204 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ を達成し、微生物燃料電池の高出力化に向け、炭素繊維分散導電網の有用性を示した。さらに導電網が形成される為の炭素繊維添加量にはしきい値が存在することを、パーコレーション理論により明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Microbial fuel cells (MFCs) are promising devices for capturing the energy in waste biomass, meaning that they can generate electricity and treat wastewater at the same time. Although they have recently attracted considerable attention, their power densities are too low for practical use. Increasing the electrode surface area is a key factor for improving the performance of MFCs. Carbon nanotubes (CNTs), which have excellent electrical conductivity and extremely high specific surface area, are promising materials for electrodes. In this study, we reveal that CNTs have a strong interaction with the microorganism *Saccharomyces cerevisiae*. CNTs attach to *S. cerevisiae* cells and are dispersed in a mixture of water and *S. cerevisiae*. Here, we report a three-dimensional conductive network of dispersed CNTs, which utilizes the interaction between CNTs and *S. cerevisiae*, enabling the realization of a markedly increased electrode surface area and a large improvement in power density.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：微生物燃料電池 カーボンナノチューブ 電極 表面修飾 変換効率

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災を経験した我々科学技術者は、日本の復興と将来の発展に資する科学技術を生み出す責務がある。特にエネルギー・環境問題は深刻で、(1)再生可能エネルギー・新エネルギーの活用、(2)従来発電技術の高効率化、(3)送電システムの高効率化、(4)省エネルギー推進が急務になっている。本研究は(1)に該当する。科学技術的観点からみると、微生物燃料電池はまだ実用例のない黎明期の課題であり、白金触媒なしで機能する CNT 電極を設計・開発することは、今後重要度の増す微生物燃料電池の学術的基礎を与えるものとして、材料科学・薄膜工学的観点から意義が大きい。また大気圧下で長さ 1mm の CNT を成長させた例はこれまでに無く、極短パルス放電技術を駆使して長尺 CNT の合成を為すことは学問的に大いに興味のあるところであり、本研究を申請する大きい動機である。

本研究は白金触媒を用いない高性能な微生物燃料電池電極を可能とする学術的価値がある。具体的は従来の黒鉛にかわり長尺 CNT を負極に用い、しかも表面が + に分極した官能基修飾を施すことで電子親和力を増加させ、白金触媒を用いることなく高効率な微生物燃料電池を実現する技術である。さらに電気化学的測定により CNT 電極による発電原理を追求する点が特色である。また大気圧下で長尺の CNT を合成する技術を開発する。将来的には m 単位の電極が要求され、大気圧での合成技術は必須である。以上のように、黎明期の微生物燃料電池を、ナノ材料による電極形成を組み入れた材料科学・電気化学の観点から考察し、高機能化しようとする点に高い学術的意義があり、同時に他に例をみない独創的な微生物燃料電池を創出する意義があると位置づけられる。

2. 研究の目的

本研究は、微生物燃料電池の電極表面に長尺のカーボンナノチューブを合成し、さらに表面官能基修飾を適用することにより、白金触媒を用いない高性能な微生物燃料電池電極を実現することを目的とするものである。そのために、

- (1)パルス放電技術を駆使して炭化水素のプラズマを制御し、大気圧下で 30mm × 30mm のグラファイト上に、高い付着力で長さ約 1mm の長尺 CNT を垂直配向させて合成すること
- (2)ナノパルスプラズマ法による、CNT への表面官能基修飾法を確立すること
- (3)高機能化 CNT を用いた白金触媒を用いない微生物燃料電池電極を開発すること
- (4)開発電極を用いて、酵母菌を原料とし、メチレンブルーをメディエータとした微生物燃料電池システムを構築し、電極 CNT の密度、結晶完全性及び表面官能基が発電特性にどのような影響を及ぼすかを明らかに

にすることで、 $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ の高効率微生物燃料電池を実現することを研究目標とする。

3. 研究の方法

本研究は、微生物燃料電池の電極表面に長尺の CNT を合成し、さらに表面官能基修飾を適用することにより、白金触媒を用いない高性能な微生物燃料電池電極を実現するもので、研究計画は以下の 4 ステップから成る。パルス放電技術を駆使して炭化水素プラズマを制御し、大気圧下でグラファイト上に、長さ約 1mm の長尺 CNT を垂直配向合成する。NH₃ を用いたナノパルスプラズマ法による、CNT への表面官能基修飾法を確立する。高機能化 CNT を用いた白金触媒を用いない微生物燃料電池電極を開発する。開発電極を用いて酵母菌を原料とした微生物燃料電池システムを構築する。電極 CNT の密度、結晶完全性及び表面官能基が発電特性にどのような影響を及ぼすかを検討することで、機能化 CNT 電極による発電原理を明らかにするとともに高効率微生物燃料電池を実現する。以上を 2 年間で達成するために、以下の研究計画・方法を採用した。

(1)パルスプラズマによる大気圧下での長尺 CNT 合成法の開発

メタンのプラズマを発生させ、長尺の CNT を合成する装置を開発する。パルス幅 90ns 程度の負ナノパルスを対向電極に印加することにより大気圧下で安定したプラズマを生成させ、垂直配向の CNT を合成する。

(2)CNT への表面官能基修飾法の確立

CNT 合成後に in-situ で表面に官能基を付与する方法を編み出す。通常 CNT 表面への官能基付与は溶液中で行うが、五員環を選択的に破壊するために電極応用においては適当でない。そこで、低温で処理の可能なナノパルス放電によるプラズマを用いて CNT 表面に NH₂ 基(アミノ基)を修飾する方法を試みる。NH₂ 基修飾が成されたかどうかを赤外線吸収スペクトル分析により評価することで、適切な処理条件を明らかにできる。

(3)機能化 CNT 電極を用いた微生物燃料電池の試作

NH₂ 基を修飾した垂直配向 CNT を負極に用いて、微生物燃料電池を試作する。負極に機能化 CNT を用い、糖類を基質として呼吸・代謝をする酵母菌を用いた微生物燃料電池とする。

(4)高効率微生物燃料電池の実現

機能化 CNT 電極を用いた高効率の微生物燃料電池を実現する。電極 CNT の密度(Ni 触媒の密度変化により調整可)、結晶完全性(ラマン分光分析のグラファイティックピークとディスオーダーピークとの比の分析よりデータ取得可)、トリメチルポロン添加によるポロンドーピング濃度及び表面官能基を変化させて発電実験を行い、各種条件が発電特

性にどのような影響を及ぼすかを明らかにすることで、 $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ の高効率発電の可能な電極構造を決定する。最後に、提案した電極構造において CNT 表面での電気化学的振舞いを CV 測定、交流インピーダンス測定により詳細に検討し、本微生物燃料電池の発電原理、特に負極表面での反応機構を明らかにする。

4. 研究成果

(1)高アスペクト比を有する CNT が導電網を形成しやすいとの知見から、直径が小さく繊維長が長い CNT の熱 CVD 法による合成を行った。更に、合成された CNT を微生物燃料電池へ適用し、セルの発電特性評価を行った。プラズマ CVD および熱 CVD 法により CNT 合成を行った結果、平均直径 50nm 平均繊維長 3.0mm 、ID/IG 比 1.96 の MWCNT 合成に成功した。図 1 に合成後の CNT を示す。



Fig.1 CNT grown from CH_4

(2)CNF の表面化学修飾が電池性能およびアノード反応に影響を調べるため、カルボキシル基(-COOH)を修飾されたもの、およびアミノ基(-NH₂)の官能基を修飾したものをを用いた。本節における CNF の官能基修飾は以下のようなウェットプロセスにて行った。

- ・ CNF を超音波によって分散させた後、過酸化水素水溶液中にて UV を 48 時間照射しながら CNF を攪拌させる カルボキシル基(-COOH)導入

- ・ カルボキシル基が導入された CNF とアミンをキシレン中で $120[^\circ\text{C}]$ にて加熱することにより両性イオンを形成(アミン誘導体としてトリエチレンテトラミン(Triethylenetetramine : TETA)を使用)

カルボキシル基をアミノ基(NH₂)に置換

カルボキシル基・アミノ基いずれの官能基を修飾した場合でも通常の CNF を分散させた場合よりも発生電流密度を増加させることができた。しかし、表面官能基の違いによる電流密度の相違は見られないため、CNF の分散性の向上によるものであると考えられる。

ついで、炭素繊維とアノード溶液の親和性を高め、電極の実効表面積の更なる拡大を目的に、カーボンペーパー電極・炭素繊維に対し、紫外線照射法の過酸化水素水中で表面酸化処理を行った。更に表面処理を行ったカーボンペーパー電極・炭素繊維を微生物燃料電池へ適用した。カーボンペーパーに表面酸化処理を行った結果、表面が疎水性から親水性

に変化した。表面処理カーボンペーパーを微生物燃料電池アノード電極に用いた結果、多孔質構造内部までアノード溶液が浸透することで電極の実効表面積が拡大し、約 1.5 倍の出力向上を実現した。

炭素繊維に表面酸化処理を行った結果、水への分散性が大きく向上した。表面処理を行った炭素繊維と未処理のカーボンペーパー電極を組み合わせ使用した結果、炭素繊維・カーボンペーパーともに未処理の系と比較し、出力が低下した。これは炭素繊維導電網とカーボンペーパー電極間の接触が不十分になったことが原因と考えられる。表面処理カーボンペーパー電極と表面処理炭素繊維を組み合わせ使用した結果、炭素繊維・カーボンペーパーともに未処理の系と比較し、同程度の出力を得た。炭素繊維導電網を微生物燃料電池へ適用する際、表面処理等の追加プロセスを必要としないことを示した。

酵母と官能基が修飾された CNF の接触形態に変化があるかを FE-SEM によって観察した。観察のための化学固定を行った。また、各種 CNF の分散濃度は $0.5[\text{wt.}\%]$ である。なお、SEM 観察においては CNF を分散させた溶液に電位付加や遠心分離などは行っていない。官能基を付加しない場合には CNF が独立に分散しているのみである。しかし、アミノ基修飾した場合、明らかに酵母表面に CNF が良好な分散性を維持しながら吸着していることがところどころに確認できた。カルボキシル基の場合はさらに親和性が強く現れ、効率よく分散された CNF が基板上から離れている酵母細胞を十分に支えられるほど強い凝着力が酵母表面と CNF 間に作用していることを確認した(図 2)。

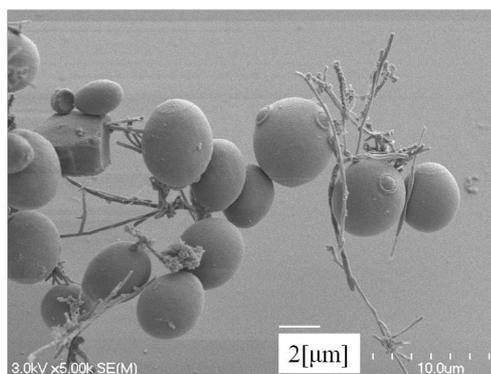


Fig.2 SEM photograph of both CNT and *Saccharomyces cerevisiae* interacted

また CNF が凝集している酵母群同士をつないでいるような構造も見られ、かつ吸着・凝集した酵母・CNF 混合体をその凝着力のみで空中で固定していた。酵母と官能基修飾された CNF との間の強い凝着力によって酵母群と共に CNF が遠心分離されたとすれば、表面官能基修飾によって親水性が向上したにも関わらず光学顕微鏡の視野内に確認できる CNF 本数が少ないという別の結果と合致する。また非常に弱い官能基の存在率にも関わらず、

強い親和性が作用していることから、酵母の活性や表面官能基の存在率が影響している可能性がある。

また、多くの CNF はその側面で酵母表面と凝着している。これは表面官能基の多くが CNF の側面に存在しているためである。しかし、CNF の端面での接触のみでも複数の酵母細胞を支持できるほど強い凝着力が作用している。

次に、酵母表面に凝着している CNF の本数を比較し、カルボキシル基とアミノ基の表面官能基の違いによる凝着への影響を調べた。ここでは $n=6$ としてその平均値を計算した。なお、CNF が 2 本以上凝集して付着している場合でも 1 本と数えた。その結果カルボキシル基の方が酵母表面に CNF が付着する確率が高いことが分かった。また、F 検定によって差の有効性を検証した。棄却率も同様に 0.05 である。その結果、片側確率 $P=0.00463$ となり、 $P<0.05$ のためこの差は有効である。すなわちカルボキシル基とアミノ基の官能基の違いによる酵母表面との凝着力には差が存在する。

以上の SEM 像の結果を踏まえると、CNF そのものの電荷状態や表面官能基の種類、さらに酵母の表面電位の影響を検討する価値があると言える。

(3)微生物燃料電池の高出力化を目的に、CNT 分散導電網の微生物燃料電池への適用を提案した。本研究で用いた電池セルの発電特性に関する知見を得る為、発電微生物に「パン酵母」として知られる *Saccharomyces cerevisiae* を用いて発電実験を行った。またアノード・カソード溶液に対しサイクリック・ボルタンメトリー測定を行い、反応種の評価を行った。そして *S. cerevisiae* を用いて発電を行った結果、約 0.55 V の開解放電圧と約 $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の最大出力密度を得た。またアノード溶液の CV 測定から、*S. cerevisiae* 細胞膜上に存在するキノン類の酸化ピークが確認された。また、メチレンブルーがメディエータとして機能し、*S. cerevisiae* 細胞内外の電子輸送を促進することを確認した。さらにカソード溶液の CV 測定から、ヘキサシアノ鉄酸イオンの準可逆的な酸化還元ピークを確認した。

(4)CNT(CNF)を用いて炭素繊維分散導電網を形成した。更に、これらを微生物燃料電池へ適用して発電特性評価・CV 測定を行い、炭素繊維導電網の有用性を検証した。

まず CNF のアノード溶液への分散特性評価を行った結果、*S. cerevisiae* が炭素繊維の分散剤として機能した。これは、*S. cerevisiae* と炭素繊維間の電気的な相互作用によるものであることが示唆された。

ついで CNF・CNF の添加量の増加に伴い電極の実効表面積が拡大し、電池セル出力が増加した。CNF 1.5 wt.% 添加の系では、**従来**

の最大電力密度の約 20 倍にあたる $204 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ を達成した(図3)。微生物燃料電池の高出力化に向け、炭素繊維分散導電網の有用性を示した。さらに導電網が形成される為の炭素繊維添加量にはしきい値が存在することを、パーコレーション理論により示した。また、高アスペクト比を有する炭素繊維が導電網を形成しやすいことを示した。

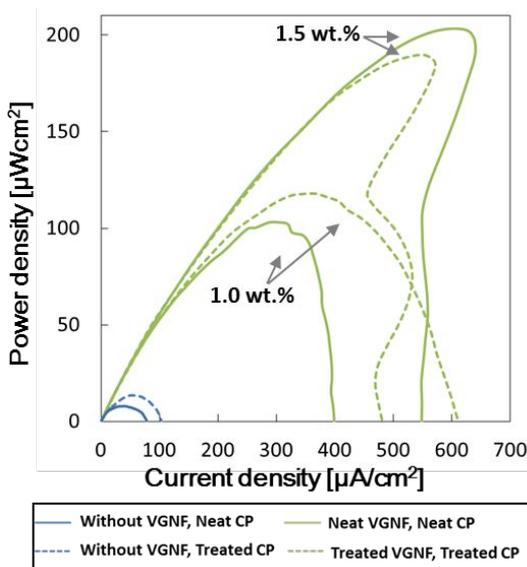


Fig.3 Power density of MFCs enhanced by networks with/without treated VGNF(CNF).

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0件)

〔学会発表〕(計3件)

1. 松元彰大,山中康平,赤坂大樹,大竹尚登: CNT 分散導電網による微生物燃料電池の高出力化, 2014 年精密工学会春季大会, 2014/3/18, 東京大学
2. 山中康平,田村知樹,松元彰大,赤坂大樹,大竹尚登: 炭素電極への CNT 合成とその微生物燃料電池への応用, 2014 年精密工学会春季大会 2014/3/18, 東京大学
3. 松元彰大,山中康平,赤坂大樹,大竹尚登: カーボンナノチューブ分散導電網による微生物燃料電池の高出力化, 第 27 回ダイヤモンドシンポジウム 2013/11/21, 日本工業大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕
ホームページ等

<http://www.mech.titech.ac.jp/~seikei/ohtakenaoto/ohtakenaoto/reseach.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

大竹 尚登 (OHTAKE NAOTO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：40213756

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし