

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：12614

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26281045

研究課題名(和文)色素増感型二酸化チタン電極を用いた海洋微生物燃料電池の開発

研究課題名(英文)Development of marine microbial fuel cell assembled dye sensitized TiO₂ anode

研究代表者

元田 慎一 (Mootda, Shinichi)

東京海洋大学・学術研究院・教授

研究者番号：10190969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、色素増感系薄膜電池を単体の太陽電池とするのではなく海洋微生物燃料電池のアノード電極として組込むことで可視光領域の光エネルギーを利用し、かつ従来の Pt カソードをバイオフィルム電極に代替することで大幅な出力向上を見込む。色素増感型アノードを組込んだ電池モジュールの試作をして従来型のPtカソードセルの試作、電池構築とEISによる電池内部抵抗の測定と等価回路によるシミュレーションを行った。これにより、期間中、4件の国際会議発表、1件の国内特許出願、1件の国内特許取得の成果を上げている。

研究成果の概要(英文)：In this study, instead of using a dye sensitized thin film battery as a single solar cell, by utilizing the light energy in the visible light, the conventional Pt cathode was immersed in seawater. Biofilm electrode to replace the biofilm electrode, we aim to expect a significant increase in the output of marine microbial cells. A prototype of a battery module incorporating this as an anode was assembled, comparison with a conventional Pt cathode cell, battery construction, measurement of battery internal resistance by EIS and simulation by equivalent circuit were carried out. As a result of this achievement, we have conducted five international conference presentations, a domestic patent application, and a domestic patent and we believe that the research results have been raised according to the target.

研究分野：環境材料工学

キーワード：微生物燃料電池 色素増感型太陽電池 スクリーン印刷法 交流インピーダンス法 ヒドロキシアパ
イト 色素担持 電池内部抵抗

1. 研究開始当初の背景

3.11 東日本大震災の発生を受けて、政府は我が国の新成長基本戦略を見直し、エネルギー政策を柱とする指針を表明した。資源エネルギー庁では2030年までに2010年比で新エネルギーとして太陽光発電量を10倍、風力発電量を5倍に増やすことを目標としている。加えて、地球温暖化防止条約の批准は国際公約となっており、CO₂の排出を抑制するクリーンエネルギーとして、太陽光、風力、水力、バイオマスなどの新エネルギーの利活用が指針に盛り込まれている。この中で太陽光発電は実効性が高いことから各国が大規模発電所の建設に着手しており、2040年までに欧州連合(EU)では域内の電力需要の1/4を太陽光発電で賄う目標を掲げ、再生エネルギー発電の要として加盟各国が政策面で支援している。年間降水量が少なく広大な国土を有するこれらの国々とは異なり、日照時間も短かつ大規模にパネル展開するための平地が少ない我が国ではその見通しは厳しい。一方で四方を海に囲まれた我が国において、領海・排他的経済水域(EEZ)の大陸棚の利用は水産資源、石油資源の確保とともに重要な政策課題であり、海上設置の浮体構造による海洋風力発電所も考案されている。しかし台風の通り道とされる地理的条件から発電モジュールを安全に長期間アンカリングすることは容易でない。そのために海水中に半没水して微生物の代謝活性反応を電氣的に取り出す微生物燃料電池(MFC)が検討された。海水中に人工構造物を浸漬すると微生物は接着物質を代謝し自発的に付着皮膜を生じるが、それにより金属の電極電位が0.4V上昇することが世界各地で報告されている。この現象はステンレス鋼など耐食材料の微生物腐食(MIC)発生の原因としてメカニズム論を中心に検討されてきたが、この電位差は電力として取り出せることが分かっている。しかし、発電効率の低さおよび長期安定性の問題から実用エネルギーとして具体的に検討されることはほとんどなかった。しかしながら、自然エネルギー利用の社会環境の変化を受けて、申請者らは2006~2008年に萌芽研究、課題名「海洋バイオフィルムバッテリーの開発」を、引き続いて2009~2011に基盤研究(C)課題名「海洋微生物燃料電池の開発研究」において科学研究費補助金の採択を受け、米国デラウェア大と共同でTiO₂太陽光光触媒を利用したバイオフィルムバッテリーを開発した。しかし、本電池は紫外線照射下で開回路電圧(OCV)は満足できるものの、分極の特性から発生電流密度はほぼ理論値に達し、自然光下で大幅な出力改善は難しい状況となっていた。他方、太陽電池においては変換効率の高い電池パネ

ルの開発が進展しているが、中でも色素増感系薄膜電池(Dye-sensitized Solar Cell, DSC)光触媒を利用したものでは安定性や製造コストの面から最も着目されている次世代型の電池である。

2. 研究の目的

我々は、バイオフィルムで覆われたステンレス鋼カソードとTiO₂でコーティングされたステンレス鋼アノードからなる海洋微生物燃料電池(MFC)を海水中で開発している。TiO₂は、紫外線照射下で光触媒作用を示すn型半導体としてよく知られている。我々は、MFCの出力密度を高めるために、TiO₂アノードの特性を改善しようと試みた。本研究の目的は色素増感太陽電池(DSSC)のメカニズムに基づいてMFCのTiO₂アノードに色素増感を導入することにより、TiO₂電極の光ポテンシャル特性を改善し、N719(シス-ジイソチオシアナト-ビス[2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート]ルテニウム[II]ビス[テトラブチルアンモニウム])として一般的に知られているルテニウム錯体(Ru)を増感剤として用いた。ヒドロキシルアパタイト(Hap)をRuとTiO₂膜との間の結合剤として使用した。TiO₂電極の光電位及び分極挙動を測定し分析した。

3. 研究の方法

電極用の基板は、タイプ329J4Lステンレス鋼(40mm角、厚さ1mm)であった。厚膜スクリーン印刷により繰り返しTiO₂ペーストをコーティングすることにより、ベース金属上に二層の酸化チタンTiO₂膜を形成した(図1)。

TiO₂膜コーティングとRuによる増感プロセスを図2に示す。まず、#60サンドペーパーで基板を研磨し、超音波洗浄機でエタノール溶液で洗浄した。その後、硝酸溶液(10容量%)中60で30分間不動態処理を行った。次いで、基板をスクリーン印刷法により2層TiO₂膜でコーティングし、続いて熱処理焼結プロセスを行った。第1層のTiO₂の焼成条件は、150で60分、550で30分であった。Ru溶液(150mL)を10時間入れて電極をRu錯体で増感した。Ru溶液は、Ru錯体(4mg)をアセトニトリル(250ml)とt-ブチルアルコール(250ml)の2つのアルコールの溶液に溶解することによって調製した。電極は、はんだ溶接およびエポキシコーティングによって測定のために準備された。

一方、電極をスキージ印刷によりヒドロキシルアパタイト(Hap)フィルムで被覆した(図3)。この方法では、基板電極の2つの反対側をテープで固定し、Hapペーストを基板電極

の第3の面上に広げ、スライドガラスで掃引してHapを表面に均一に分布させるTiO₂膜を形成する。その後、電極を150℃で60分間熱処理した。電極をRu溶液に入れ、測定の準備をした。

4. 研究成果

本研究では、二層TiO₂電極に色素増感を施すことを試みた。この研究の一部では、ヒドロキシアパタイトを結合剤として用いた。この研究から得られた結果は以下の通りである。

(1) 電解質が持続可能な酸化還元反応を実施するのに不十分であり、したがって色素再生が不十分である場合、TiO₂電極の光触媒作用はRuによって抑制された。(図4, 5)

(2) Hapは、特に光照射下でのTiO₂膜との良好な相溶性を示した。(図6, 7)

(3) 色素増感の要求に合致した電解液の特性が得られれば、最適なTiO₂の光触媒作用が達成された。(図8)

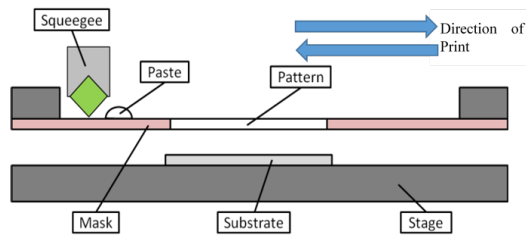


Fig. 1 Schematic representation of screen printing for TiO₂ film forming.

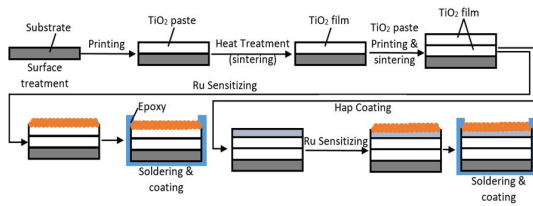


Fig. 2 Schematic representation of film forming and dye-sensitizing.

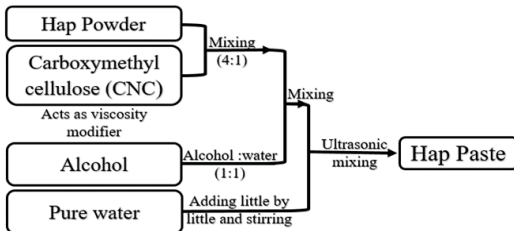


Fig. 3 Schematic representation of

preparation of Hap paste.

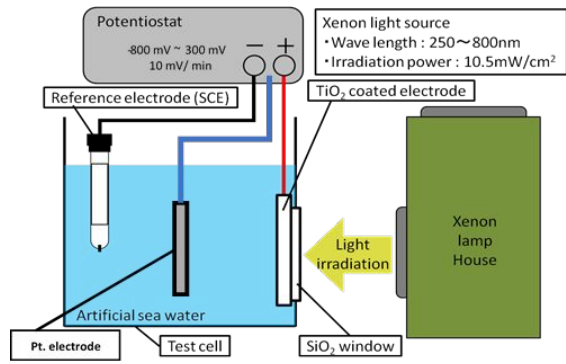


Fig. 4 Schematic representation of photo potential and polarization measurement.

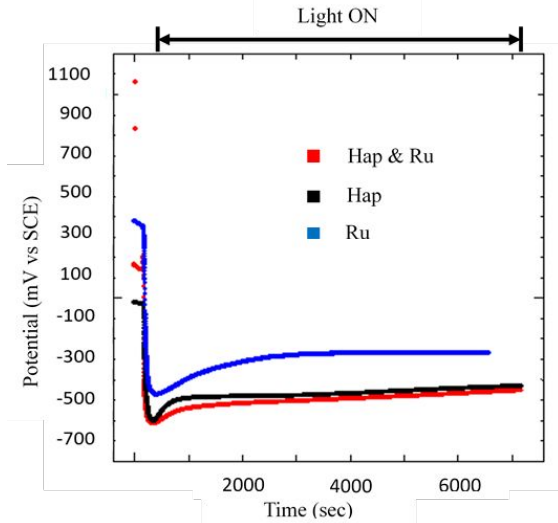


Fig. 5 Time variations of electrode potentials of various electrodes.

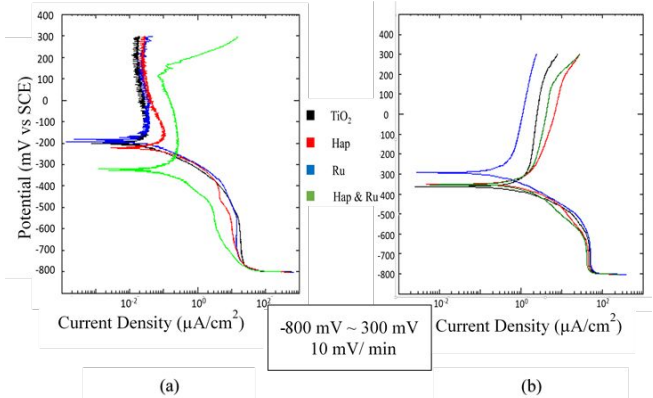


Fig. 6 Polarization curves with applied current densities under dark condition (a), and illuminated condition (b).

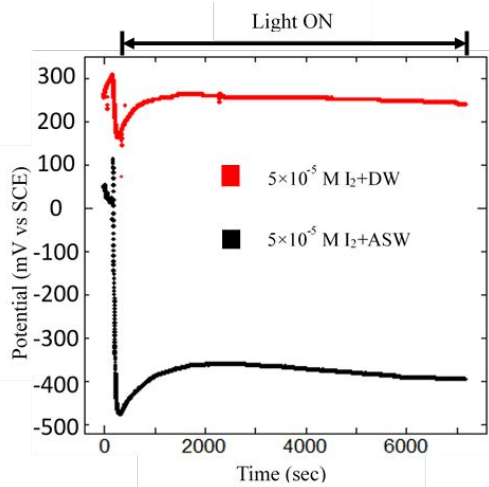


Fig.7 Time variations of electrode potentials of various electrodes.

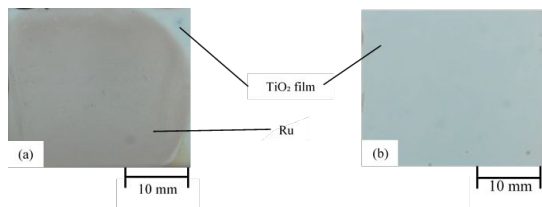


Fig.8 Appearance of TiO₂-Ru electrodes after measuring in ASW with 5×10⁻⁴ M Iodide (a), and ASW with 5×10⁻⁵ M Iodide (b).

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4件)

1. S. Tamura, S. Motoda, S. Uematsu, T. Shinohara, Improvement of Photo-potential Characteristics of TiO₂ Electrode Assembling to Marine Microbial Fuel Cell, ECS Transactions 58(30)39-46(2014)

2. F. Watanabe, S. Motoda, M. Morita, Photo Potential Property of TiO₂ Electrode Prepared by the Screen Printing Method, ECS Transactions 75(18)93-100(2017)

3. S. Motoda, M. Morita, S. Tamura, Characteristic of Double Layered TiO₂ Anode Assembling to Marine Microbial Fuel Cell, ECS Transactions 75(18)133-143(2017)

4. H. NayWunn, S. Motoda, M. Morita, Photopotential and Polarization Characteristics of Ruthenizer Complex Sensitized TiO₂ Electrode for Marine Microbial Fuel Cell, ECS Transactions 80(10)65-73(2017)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称: 酸化銅電極の製造方法、酸化銅電極、および湿式太陽電池

発明者: 盛田元彰、元田慎一

権利者: 国立大学法人東京海洋大学

種類: 特許

番号: 特願 2017 - 169674

出願年月日: 2017.9.4

国内外の別: 国内

○取得状況(計1件)

名称: 光電極及びその製造方法、並びに該光電極を備えた海洋微生物燃料電池

発明者: 元田 慎一、盛田 元彰、田村 翔

種類: 特許

権利者: 国立大学法人東京海洋大学

番号: 第 6324699 号

取得日: 2018.4.20

6. 研究組織

(1)研究代表者

元田慎一 (SHINICHI MOTODA)

東京海洋大学・学術研究院・教授

研究者番号: 10190696

(2)研究分担者

盛田元彰 (MOTOAKI MORITA)

東京海洋大学・学術研究院・准教授

研究者番号: 30636626