

小型実験用微生物燃料電池の開発

Experimental Investigation and Development of Small Microbial Fuel Cells

倉嶋一壘*, 斉藤純**, 高橋克巳**, Gregory A. Buck**,***, 小原宏之*,**

Kazuki Kurashima* and Jun Saitoh**, Katsumi Takahashi**,

Gregory A. Buck**,***, Hiroyuki Obara *,**

*玉川大学大学院工学研究科, **玉川大学学術研究所TSCP,

194-8610 東京都町田市玉川学園6-1-1

***南ダコタ鉱山工業大学, 501E.St.Joseph Street, Rapid City, SD57701

* Graduate School of Engineering, Tamagawa University, ** TSCP, Research Institute, Tamagawa University,

6-1-1 Tamagawagakuen Machida-shi Tokyo 194-8610

*** South Dakota School of Mines and Technology, 501E.St.Joseph Street, Rapid City, SD57701

Abstract

At present, the majority of the world's energy is produced from fossil fuels such as coal, oil and natural gas, but alternative, environmentally sustainable energy sources are under active investigation. Among these sources, microbial fuel cells appear to offer much promise in support of the ultimate goal of "carbon neutral", biomass energy production for a sustainable society. Due to their excellent electrical characteristics, the application of carbon nanotube technology (CNT) to these fuel cells has been investigated, with the goal of improving the overall power generation efficiency. In addition, the possibility of employing microbial fuel cells for biomass hydrogen production was also studied, and results from both the power generation and biomass hydrogen production studies are reported.

Keywords: Microbial Fuel Cell, Biomass, Hydrogen, Carbon Nanotube, Geobacter

1. はじめに

現在、エネルギーの大半は石油や天然ガスの化石燃料を介して生産している。そこでクリーンで環境に優しいエネルギー源として、再生可能エネルギーが期待されており、研究が盛んに行われている。

TSCP (Tamagawa Solar Challenge Project) では持続可能な循環型社会へ向けて「カーボン・ニュートラル」と言われているバイオマスからのエネル

ギー調達を目標にセルロースから水素を得るために、藁などのセルロースを主食とする牛の糞を用いて、セルロースを分解、水素を生産する研究も行っている。昨今、微生物燃料電池は、微生物が有機物を嫌氣的に酸化する際のエネルギーを電気に変換回収することから土壌改質や、新エネルギーとしての期待されている。発電量が少ないことがデメリットとして挙げられるが、酸化鉄をコロイド状にすることにより発電量が増加し

たという報告もある。

そこで、本研究では高電流密度耐性、高熱伝導特性、高比表面積など優れた性質があり、電子材料や燃料電池への応用が期待されているCNT（Carbon Nanotube）に酸化鉄を付着させ、CNT電極を多層構造にすることにより、電極間により多くの微生物が付着し発電量が増加することを期待している。

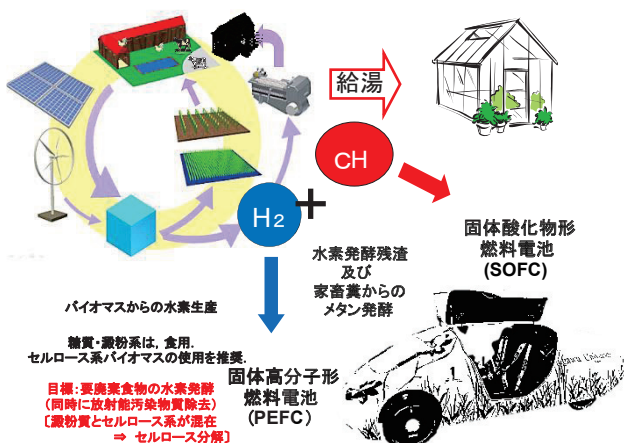


図1. 持続可能な循環型社会¹⁾

2. 目的

小型実験室用微生物燃料電池の開発と、微生物燃料電池を応用したバイオマス水素生産の可能性を摸る。

3. バイオマスについて

バイオマスとは、生物を表す「bio」にまとまった量を意味する「mass」を合わせて作られた言葉であり、エネルギー利用やマテリアル利用ができる程度にまとまった生物起源による物質という意味である。

石油等化石資源は、地下から採掘すれば枯渇するが、植物は太陽と水とCO₂があれば、持続的にバイオマスを生み出すことができる。このようなバイオマスを燃焼させた際に放出されるCO₂は、化石資源を燃焼させて出るCO₂と異なり生物の成長過程で光合成により大気中から吸収したCO₂であるため、バイオマスは、大気中で

新たにCO₂を増加させない「カーボン・ニュートラル」な資源といわれている。

4. 電流生成菌とCarbon Nanotubeについて

微生物電池で用いられている代表的な微生物は「電流生成菌」とも呼ばれる。Shewanella属とGeobacter属の細菌である。この細菌の導電性の線毛が電気を発生させると考えられている。この線毛が環状構造を持つCNTと絡み合うことで、微生物と電極間で行われる電子の受け渡しによりスムーズに行われると予想した。これにより微生物が活動しやすくなり発電量の増加が期待できる。

5. 微生物燃料電池について

微生物燃料電池とは、省エネルギー、創エネルギー技術の中のひとつであり、微生物が有機物を分解する過程で生じた電子を電気エネルギーとして回収する装置である。

図2を基にして微生物燃料電池の原理を示す。アノード側に有機物が投入されると微生物による分解が行われる。その過程で発生した電子がアノード電極、外部抵抗を通し、カソード電極へと移動する。この時、同時にプロトンが発生し、発生したプロトンはナフィオン膜を通り、カソード側へと移動する。また、カソード側に移動してきたプロトンとカソード電極へ移動してきた電子が酸素と反応をし、水へと還元される。

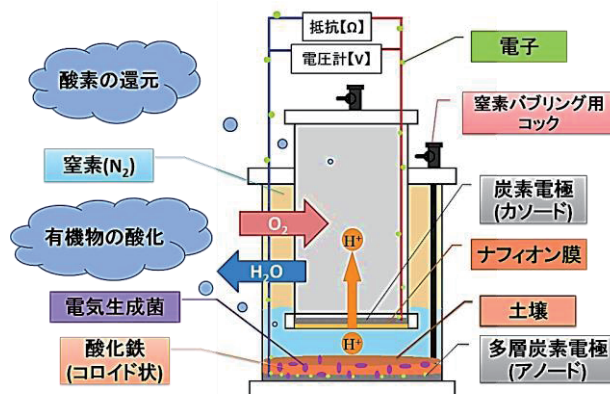


図2. 微生物燃料電池の原理図

6. メディエーター

微生物電池では、菌の細胞内から細胞外の電極に電子を渡すメディエーター（電子伝達材）²⁾が必要となる。メディエーターの選定に関しては、多くの論文等で検討も行われている。メディエーターの劣化と流失が発電力と持続運転に大きな影響を及ぼす。

しかし、土壌や活性汚泥等を接種源とする複合微生物系を用いた場合、メディエーター無添加条件下においても長期発電が可能であることが報告されている。

本研究ではCNTがメディエーターとなり、*Geobacter*など線毛を持たない微生物も電子の受け渡しができるようになり、発電量が増加すると考えた。

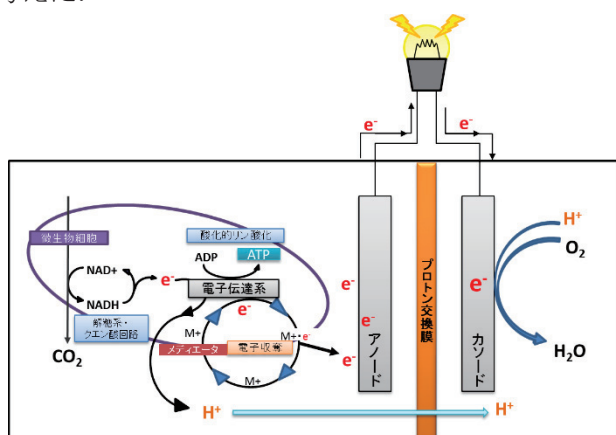


図3. メディエーターの電子収奪²⁾による電流生成

7. 微生物燃料電池の発電実験(1)

条件

- ・土壌（学内の田んぼより採取）・チタン電線
 - ・赤錆1（ Fe_2O_3 試薬）1g
 - ・赤錆2（鉄ワイヤーから採取した自然赤錆）1g
 - ・CFRPカソード電極・純米酢・プロトン交換膜
- 以上の条件の微生物燃料電池に以下の2タイプのアノード電極を用いた。

①電極にCFRP（Carbon-Fiber-Reinforced Plastic）のみを用いたタイプ（Type1）

②CFRP電極のカソード側にCNTを塗布したタイプ（Type2）

③カソード電極に、CNTをCFRPに塗布し、それを多層構造にしたタイプ（Type3）

7-1. 実験1

Type1, Type2の二つの微生物燃料電池のセットアップから24時間後のI-V, V-W特性を測定した。

7-2. 測定結果

図4に示すように電圧、電流がマイナスとなった。CNTを塗布したタイプが高い出力を得られた。

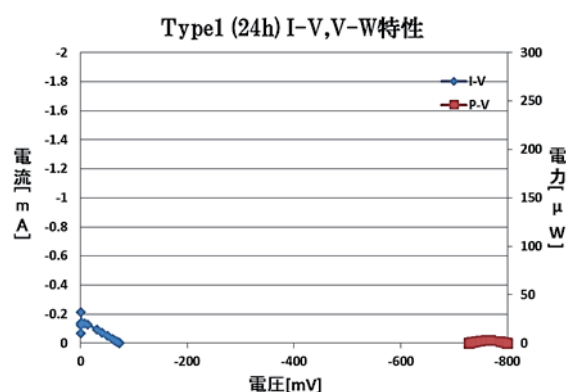


図4. Type1 24時間後測定結果

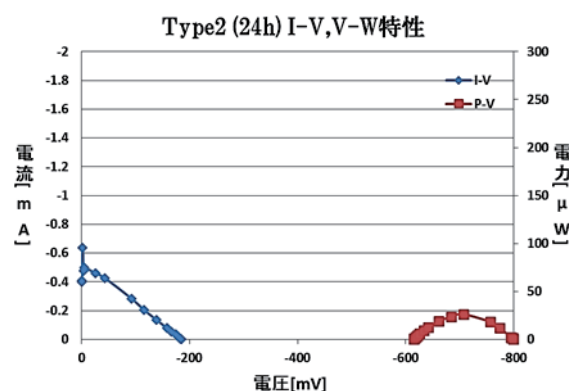


図5. Type2 24時間後測定結果

7-3. 考察

今回の実験では土壌中の酸素濃度が高くジオバクターとは別の酸素を好む菌が作用した可能性があると考えている。また、ジオバクターなどの菌は酸化鉄（赤錆）を好み、そこに集まる習性があり土壌と酸化鉄を混ぜすぎた結果、カソード電極側に微生物が付着し、本来とは逆の電子のやり取りが行われた可能性もあると考えている。

7-4. 実験2

実験1の考察を活かしCFRP+CNT電極の微生物燃料電池に、カソード電極の周りをシリコンで保護し、酸化鉄をアノード電極の上に散布し、その上から土壌をいれ、Type2の改善を行った。これをType2改とする。

7-5. 測定結果

Type1, Type2とは異なり電圧、電流がプラスとなった。75時間後時点で電圧0.34【V】、最大電力約35 μ Wの結果が得られた。

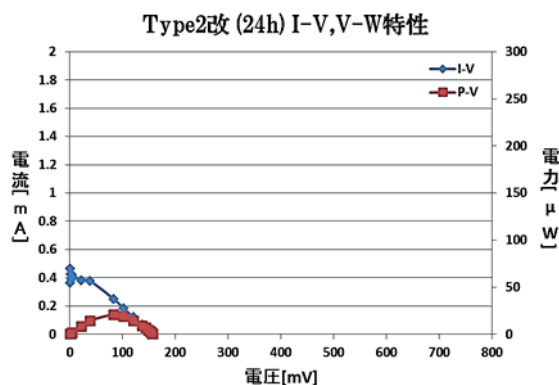


図6. Type2改 24時間後測定結果

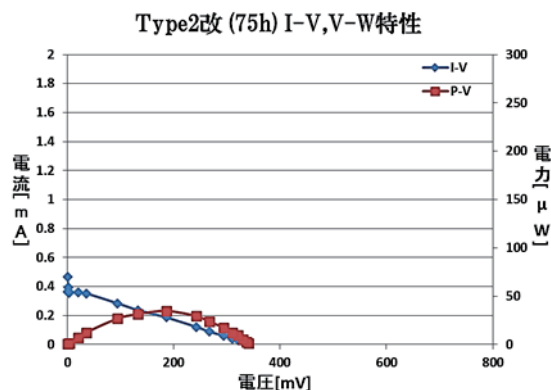


図7. Type2改 75時間後測定結果

7-6. 考察

酸化鉄をアノード電極に散布したことで、微生物がアノード電極に集まったと考えられる。またカソード電極をシリコンで保護したことにより、カソード電極に直接微生物が付着することを防いだと考えた。

7-7. 実験3

次にカソード電極に、CNTをエアーガンでCFRPに塗布し、図8に示す多層構造にしたType3を用いて測定を行う。

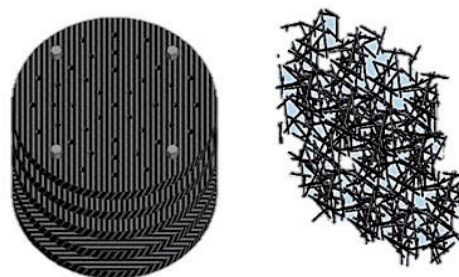


図8. 層構造CFRP電極, CNTイメージ図

7-8. 測定結果

24時間後、75時間後共に電圧0.6【V】以上を記録し、Type1, Type2, Type2改とは異なり数値の大きな変化も見られなかった。

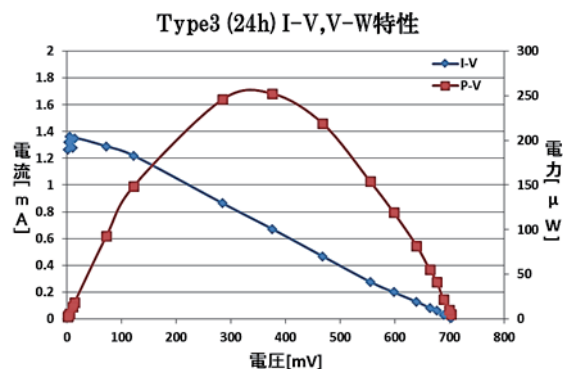


図9. Type3 24時間後測定結果

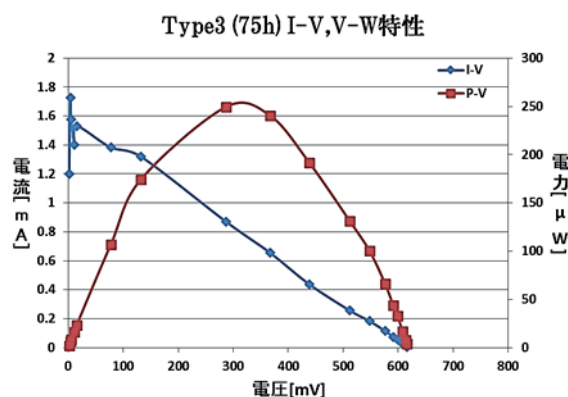


図10. Type3 75時間後測定結果

7-9. 考察

電極に用いたCFRPを多層構造にしたことと、電極にCNTを塗布したことにより、電極と微生物間で電子の受け渡しが多く行われ図10に示した結果が得られたと考えられる。そこでType2改とType3の測定結果より内部抵抗を求め比較する。内部抵抗は次の関係式で表わされる。

$$V = E - rI \quad (1).$$

V: 電圧【V】，E: 起電力【V】，r: 内部抵抗【Ω】，I: 電流【A】。

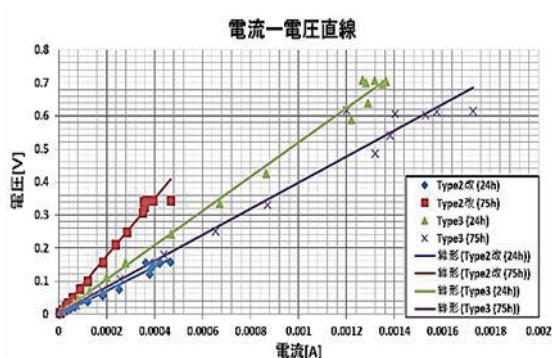


図11. Type2改, Type3 電流-電圧直線

傾きが小さいほど内部抵抗が低くなり、内部抵抗が低いほど最大発電量が高くなる。図11より、Type2改は24hの時、傾きが小さいが75hの時には傾きが大きくなっている。一方Type3は時間経過と共に傾きが小さくなっている。

今回用いたCFRPは樹脂が含浸されている為、抵抗が大きくなったと考えている。以降、内部抵抗に変化が生じる要因を調査する。

8. 微生物燃料電池の発電実験 (2)

実験(1)より酸化鉄をコロイド状にすることで発電特性が向上すると考え、CFRPとCarbon-Matを組み合わせ、CNTを塗布したものを電極に用いた。カソード電極は1層、アノード電極は3層の電極を用いた。実験1と同様の微生物燃料電池を用い、純米酢からリンゴ酢へエサを変更し、長期間の電圧・電流特性を測定し、発電量を比較した。また新たに設けたコックから窒素(N₂)をバブリングしアノード側を嫌気状態に保つ。

表1に示した様に3タイプの酸化鉄を作成した。蒸留水に塩化鉄を入れ100℃まで加熱し、水酸化ナトリウムを添加し中性(pH7)にする。その後蒸留水で洗浄、ろ過を行った。

Type5にCNTを用いることで、CNTを酸化鉄に付着させ、細菌が持つ、導電性の線毛が環状構造を持つCNTと絡み合い、微生物と電極間で行われる電子の受け渡しがよりスムーズに行われると予想した。

表1 酸化鉄コロイド成分

	蒸留水	塩化鉄(Ⅲ)	腐食液	CNT水溶液
Type4	60ml		20ml	
Type5	60ml	3.59g		20g
Type6	60ml	3.02g		

8-1. 測定結果

Day1運転当日の結果を見るとType6が高出力で、Type4, Type5は低出力であった。そこで嫌気状態にする為N₂でバブリングを行った。その結果Day3は3タイプ共にP-Maxが約100【μW】まで上昇した。(図13.)

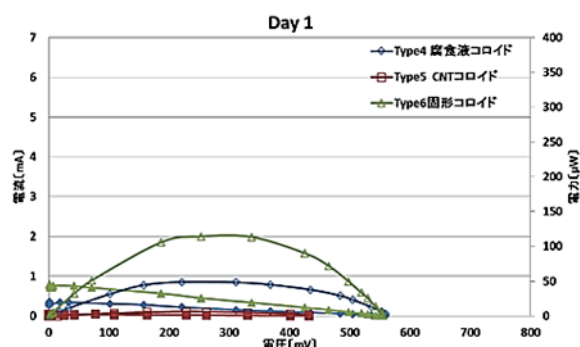


図12. Day1測定結果

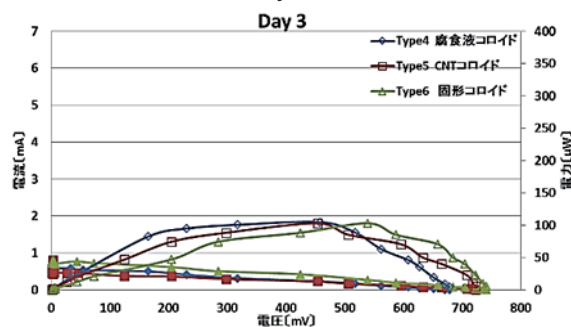


図13. Day3測定結果

Day5の結果からType4, Type6は電力値を維持したが, Type5は約70 [μ W] まで低下した.

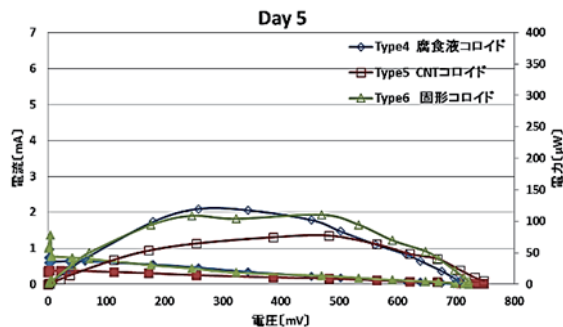


図14. Day5 測定結果

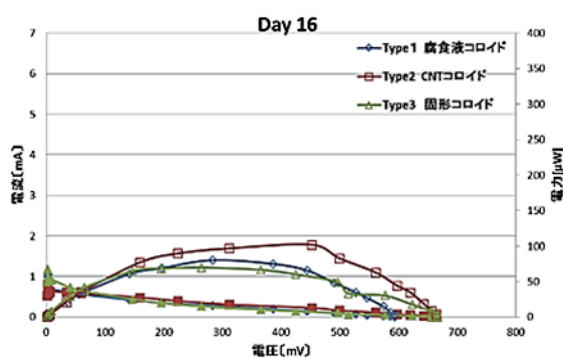


図15. Day16 測定結果

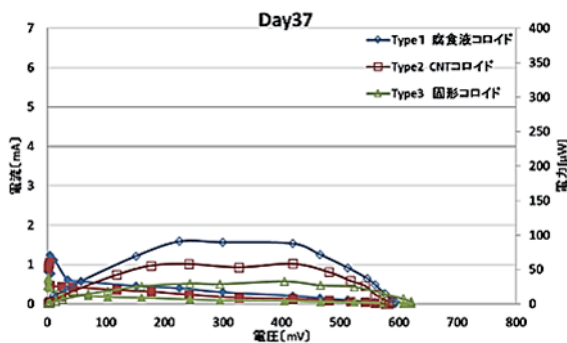


図16. Day37 測定結果

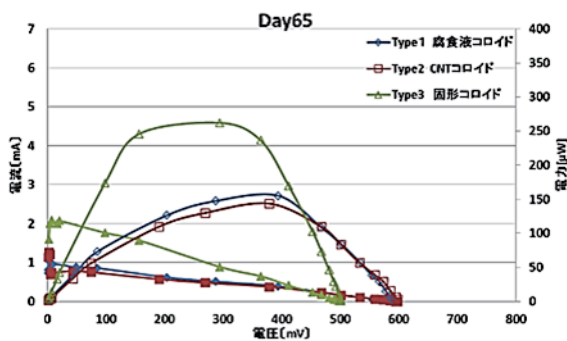


図17. Day65 測定結果

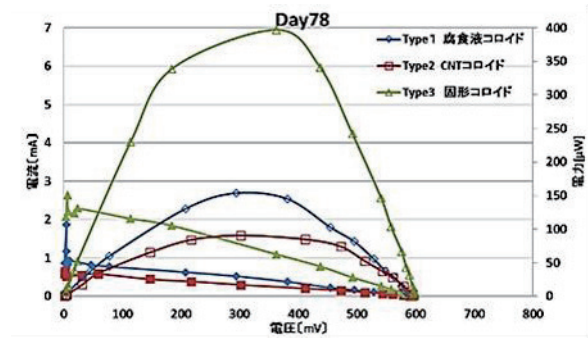


図18. Day78 測定結果

稼働後1ヶ月くらいは特性に大きな変化がなく, アノード側を嫌気状態にしたところ, 出力に増加の変化がみられた. また約2ヶ月が経過した時点で, 出力特性に変化がなくなった為, エサとなるリンゴ酢の投与を行ったところ出力の向上がみられた.

8-2. 考察

長期間の測定を行い, 出力の向上がみられたが, 当初予想していた, Type2の出力がType3より低い結果となった. 要因としてType2のコロイドを作る際の酸化鉄とCNTの比率と, 酸化鉄がCNTにうまく付着しなかったと考えた. しかし, 酸化鉄をコロイド状にしたことによって, アノード電極付近に多くの微生物が集まり発電特性が向上し, 長期間の発電に繋がったと考えた.

9. 比較

粉状酸化鉄をアノード電極の上に散布し,

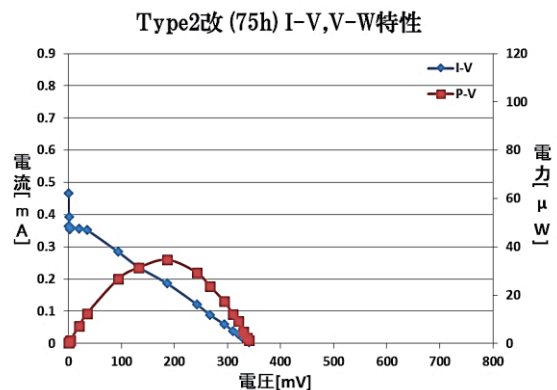


図19. 比較測定結果 (Type2改)

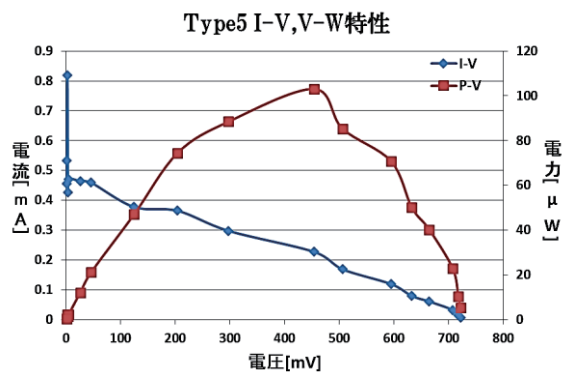


図20. 比較測定結果(Type5)

CFRP+CNT電極を用いたType5のMFCとCFRP+CNT多層電極を用いたMFCのI-V, V-W特性を比較した。

- ・電力値は約4倍，電流値は約2倍，
- ・電圧値も0.6～0.7【V】を安定して出力している．比較結果より，酸化鉄をコロイド状にしたMFCの方が，発電量が向上することが確認できた。

10. MFCによる水素生産

図2で示した原理図のように，MFCは微生物が有機物を分解し発電する際，水素イオンを放出し，水素イオンがナフィオン膜を透過し水素に変化する．その水素がカソード層の酸素と化合し水になっている．

そこでカソード層で酸素と化合させずに水素を取り出す．また，MFCに電源装置で電荷を加えることで微生物の電気培養を行い，MFC内に発生したガスをガスクロマトグラフィーで分析し，水素が発生しているか確認し，生産量の向上を試みる．

10-1. 測定方法

MFCのカソード側，アノード側それぞれにガス抜き用の弁を設置し，シリンジで5ml抽出し，ガスクロマトグラフで分析を行う．

使用した測定装置，設定

- ・ガスクロマトグラフィー (SHIMADZU GC-8A)
- ・カラム：SHINCARBON ST 4m
- ・INJ温度：120℃

- ・COL温度：200℃
- ・CURRENT：70mA
- ・キャリアガス：Ar

発電実験(2)で使用したType4, Type5のMFCと，新たに白金触媒とCNTをカソード電極に担持したType7と触媒なしのType8のMFCを用意しガス分析を行った．

最初はMFCに印加なしの状態でガスを測定し，その後0.5V, 0.7Vと徐々に印加し，再度ガス分析を行った．

10-2. MFCガス測定結果

次式を用いて水素量の計算を行った．

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (2).$$

$P=1$ 【気圧】， $V=0.0005$ 【ℓ】， $R=0.082$ 【atm/K・mol】， $T=273.15+10$ 【K】(サンプル容量0.5ml, 室温10℃)

$$X(\text{サンプルのモル数}) = \frac{n \times \text{サンプル水素エリア値}}{\text{純水素エリア値}} \quad (3)$$

純水素エリア値：978021 純度 (99.99%)

$$\text{水素量【ml】} = X \times 1200 \times 22.4 \times 1000 \quad (4)$$

(スペース比：1200)

表2 条件別GCエリア値

条件	H ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	総エリア
印加前Type4	330	354174	0	0	354504
印加前Type5	0	343523	0	0	343523
印加前Type7	0	346523	0	970	347493
印加前Type8	0	349694	0	337	350031
0.5[V]Type4	0	330562	0	0	330562
0.5[V]Type5	0	321963	0	0	321963
0.5[V]Type7	50	316574	0	781	317405
0.7[V]Type4	0	338545	0	0	338545
0.7[V]Type5	0	334912	0	0	334912
0.7[V]Type7	52	350798	0	0	350850
0.7[V]Type8	0	358391	0	366	358757
0.9[V]Type4	0	347144	0	0	347144
0.9[V]Type5	0	349649	0	0	349649
0.9[V]Type7	92	343087	0	0	343179
0.9[V]Type8	0	346796	0	0	346796
0.9[V]Type4 エサ3ml	0	328982	0	0	328982
0.9[V]Type5 エサ3ml	0	341778	0	0	341778
0.9[V]Type7 エサ3ml	85	319745	0	0	319830
0.9[V]Type8 エサ3ml	124	354058	0	0	354182
0.9[V]Type4 エサ4ml	63	352749	0	0	352812
0.9[V]Type5 エサ4ml	282	356268	0	0	356550
0.9[V]Type7 エサ4ml	101	360268	0	0	360369
0.9[V]Type8 エサ4ml	277	353172	0	0	353449
0.9[V]Type4 エサ5ml	246	358967	0	0	359213
0.9[V]Type5 エサ5ml	590	359010	0	0	359600
0.9[V]Type7 エサ5ml	108	358356	0	0	358464
0.9[V]Type8 エサ5ml	391	354194	0	0	354585

表2のエリア値より水素量を算出し，図21にグラフに示す．

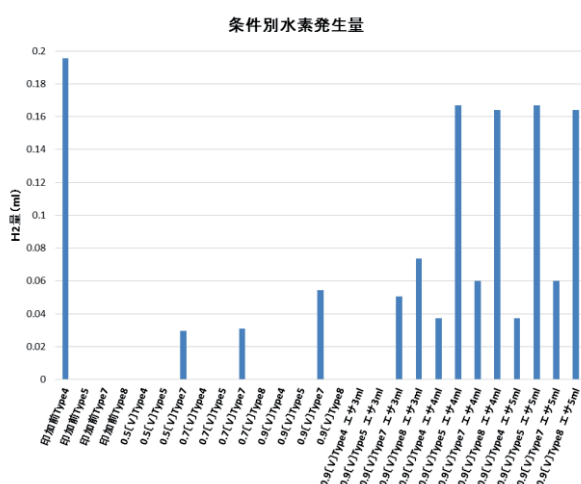


図21 条件別水素発生量

印加前はType4以外からは水素は検出されずCO₂が検出された。印加後はType7から水素が継続的に検出され、その後リンゴ酢を少量ずつ投与した結果、全てのMFCから水素が検出された。また、Type5, Type8では急激な水素量の増加がみられた。

10-5. 考察

印加する前はType7以外のMFCから水素が検出されなかったが、印加後全てのMFCから水素が検出された。この要因として、カソード側の残酸素と化合し水になっている。次に印加期間が短く、電気培養がうまくいかない。一方で電気培養によって微生物は増殖したが、エサとなる有機物が減少し、微生物の活動が阻害されていることが考えられる。

おわりに

MFCのカソード電極にCNTを塗布し、多層構造にすることでカソードの比表面積が上がりP-Maxが約10倍になることを確認した。また、酸化鉄をコロイド状にすることによって発電量が増加することを確認したが、CNTを酸化鉄コロイドに含有したMFCが他の酸化鉄コロイドのMFCより高性能にならなかった。

この要因としてCNTに酸化鉄がうまく担持されず、性能が向上しなかったと考えている。CNT

と塩化鉄の含有比率を変えながらコロイドを作り、CNTに酸化鉄担持させることで発電特性の向上する可能性があると思われる。

ガスクロマトグラフィーでMFC内に発生したガス成分を分析し、すべてのMFCのカソード側で水素が検出され、MFCによる水素発生を確認した。

本研究でMFCの電極素材や酸化物の条件を変えて発電特性の向上を探り、且つMFCによる水素発生実験ができる装置を開発し、MFCによる水素生産の可能性のあることを示した。

参考文献

- 1) 小原, 井組, 弦弓, 高橋, 本波, 吉村「ソーラーハイドロジェンカーの新たな展開」第59回応用物関係連合講演会講演予稿集18a-GP2-1 (2012 春).
- 2) 柿菌俊英「微生物細胞利用型燃料電池を用いる廃棄物バイオマスからの直接発電法の開発」(2006).
- 3) 長島雄志「バイオマスからのエネルギー調達」平成26年度玉川大学大学院 工学研究科 修士論文概要集 32-35頁 (2015).
- 4) 柿菌俊英「微生物利用バイオ燃料電池の開発, 電池革新が拓く次世代電源」(株) エヌ・ティー・エス P44-54 (2006).
- 5) 関川, 林, 岩堀「フェリハイドライト培地を用いた驚異的還元細胞の検出と同定」土木学会第65回年次学術講演会VII-024 (2010. 9).
- 6) 山澤哲「廃棄系バイオマスを原料とする微生物燃料電池の研究開発」
- 7) 高妻, 橋本, 渡邊「微生物燃料電池での電流生産を可能にするShewanella oneidensisの細胞外電子伝達機構」環境バイオテクノロジー学会誌 Vol. 9, No. 2, 105-108, (2009).
- 8) 江邊, 大地, 岡南, 阿野「酵母を用いた微生物燃料電池における発電能力向上の試み」Mem. Faculty .B. O. S. T. Kinki University No. 34:15~26(2014).
- 9) 神田, 大塚「多層カーボンナノチューブの電気伝導特性の解明」Annual Report No.18 (2004).
- 10) 山村「遠くて近い12mm-細菌による細胞外電子伝達-」バイオメディア2010年 第9号 (2010).
- 11) 嶋幸彦「燃料電池と微生物水素発酵層を連結した微生物リアクターに関する実験」平成21年度玉川大学大学院工学研究科 修士論文.
- 12) 倉嶋, 高橋, 小原「CNTを用いた微生物燃料電池の試作」第62回応用物理学会春季学術講演会 11a-P1-15 (2015. 3).
- 13) 倉嶋, 高橋, 小原「CNTを用いた微生物燃料電池の試作 続(1)」第76回応用物理学会秋季学術講演会 15a-PA2-2 (2015. 9).

2016年3月23日原稿受付, 2016年3月30日採録決定
Received, March 23, 2016; accepted, March 30, 2016