

土壌微生物燃料電池の発電効率を高めるための内部抵抗の低減策

High generating efficiency of soil-based microbial fuel cell by reducing internal resistance

主任研究員名：藤長 愛一郎

分担研究員名：草場 光博、部谷 学

1. 研究背景

近年、二酸化炭素濃度の上昇による地球温暖化に対する対策として、化石燃料を使わないエネルギーの開発が進められて来ている。原子力発電は、二酸化炭素を排出しないことから次世代エネルギーの主役として期待されていた。しかし、2011年3月の東日本大震災による福島第一原発事故で甚大な被害が出たため、事故が起こったときのリスクが大きく、そのための対策費用が莫大となるため、今後のエネルギー源として疑問が呈されている。その様な中、世界中で自然エネルギー（再生可能エネルギー）が注目されている。日本でも自然エネルギーによる発電を促進するため、固定価格買取制度が2012年から導入され、太陽光発電、風力発電、バイオマス発電などが、この制度によって導入されつつある。

この研究は、15年ほど前から研究が進められている微生物燃料電池により、廃水や汚泥などに含まれる有機物を利用して発電し、同時に廃水処理を行うという一石二鳥の技術を開発するものである。

微生物燃料電池の原理は、燃料電池と同様である（図1参照）。燃料電池は水素を燃料にして、水素の電子を利用して電流を流すというものである。燃料電池は既に自動車や発電機で実用化されている。燃料電池の燃料は水素であるが、微生物燃料電池は有機物であり、この有機物を微生物が分解して電子を取り出すものである。電子が電極から流れて、仕事をする仕組み（発電メカニズム）は燃料電池と同じである。しかし、微生物燃料電池は、エネルギー源である有機物の分解や微生物の働きなど、発電に至るメカニズムが複雑であるので、制御するのが難しく、実用化には課題が多い。

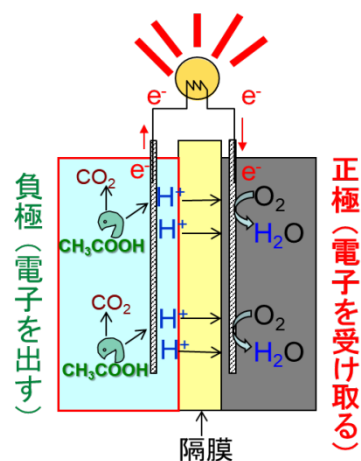


図1 微生物燃料電池の原理

2. 研究課題

有機物の分解は何段階にも分かれて、まず高分子の有機物が酢酸などの低分子の有機物に分解され（有機酸発酵）。その後、電子を利用する微生物（電気生成菌）によって分解される必要がある。この有機酸発酵は酸素のない状態で進行し、次の電気生成も酸素は必要ないが全く酸素がないとメタン発酵が主な反応になってしまうので、環境条件を整える必要がある。そこで重要となるのが、酸素濃度と有機物濃度、さらに微生物量とのバランスである。しかし、廃水中の有機物濃度や微生物量は日々変化するので、その量をコントロールすることが難しい。

そこで、本研究では土壌やたい

肥などの固形物を用いた。図2に研究目的と得られた成果のフロー図を示す。廃水中の有機物が高濃度であれば土壌に吸着し、低濃度であれば土壌から脱着して供給される。また、微生物の生息場所となるために微生物量が一定に保たれる。これらのメカニズムを期待して、土壌などを導入した。しかし、電池内部に電流の妨げになるものがあるとそれが損失となる。土壌などの伝導性のない固形物を使えば抵抗が増えるので、損失を増やすことになる。また、エネルギー源の有機廃水自体も電力損失の原因となる。そこで、この研究では電力損失を抑えるため、電力損失を把握することから始め、その次にこの電力損失を極力低減させる方法を実験により行った。

具体的には、内部抵抗を把握するために、まずはMFC自体の直流電源を用いて内部抵抗を求めた。また、外部電源から交流を用いて、MFCの論理的な内部抵抗を求めることを検討した。

3. 研究成果

本研究では、安定した発電が長期間可能な土壌を用いた微生物燃料電池（土壌MFC）を開発するために、土壌中有機物の挙動や微生物分解に基づく発電メカニズムをモデル化して、発電量を最大にする条件を見つけ、実際の有機性廃液を連続処理するシステムを開発することを目標としている。

平成27年度には土壌MFCの発電効率を高めるための方法として、放電と充電を繰り返すことで放電効率が高まる現象について、繰り返し時間を数秒から数十秒と短く取り、

微生物燃料電池(MFC)による下水処理の課題

- ① 発電量が微小
- ② 下水の水質変動に影響(不安定)

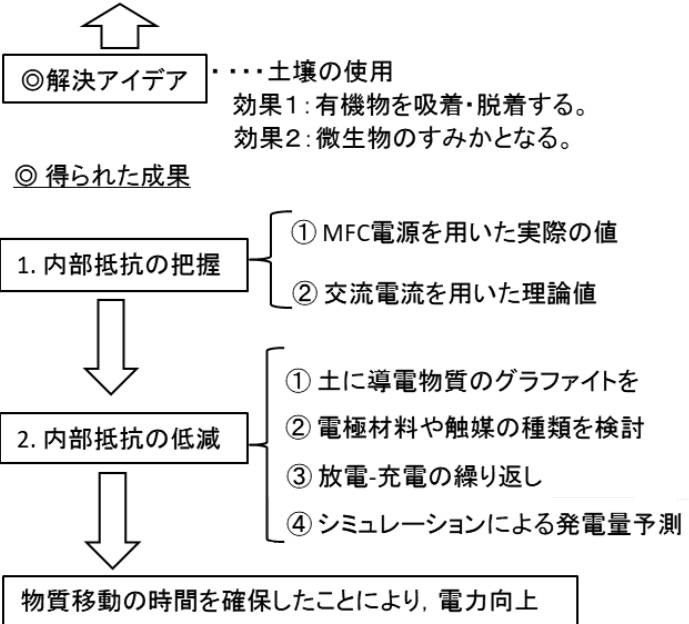


図2 研究目的と得られた成果

どの程度高まるかを把握した。平成 28 年度には、安定した発電を長期間継続させるための条件を把握するために、土壌 MFC を 20 個作成し、約 3 か月にわたって充電特性および放電特性を計測した。そして、特徴的な変化を詳細に把握するため、交流インピーダンス法を用いて、MFC の内部抵抗の解析を試みた。

その結果、論理回路が容易に求められるものでなく、メカニズムが複雑なものであることが分かった。しかし、水溶液の抵抗、土の抵抗、電極の抵抗などが存在し、相互作用しているものがあつた。

また、平成 29 年度には、実験結果から土壌 MFC の発電メカニズムを解析するために、モデル式を用いてシミュレーションを行った。土壌を用いた MFC の外部抵抗への接続 (Close Circuit: CC, 放電) と開放 (Open Circuit: OC, 充電) を短い時間で切り替え、くり返す際の電力を試算した。その結果、CC で消費された酢酸が OC で回復し、その回復には、時間が短い方が有利で 5 秒以下が最適であることを示した。

4. 今後の課題

今回構築したモデル式をどのような状況の MFC についても適用できるのかどうか、検証する必要がある。そして、発電に関する条件を整えて電力向上と省エネ型水処理を同時に進めたい。

研究発表

- 1) 土壌微生物燃料電池の閉回路・開回路の繰り返しによる発電特性: 藤長愛一郎, 高浪龍平, 谷口省吾, 尾崎博明, 玉谷常晴, 部谷学, 第 15 回環境技術学会年次大会予稿集, 15, 224, 50-51, 2015.
- 2) The Effect of Graphite to Decrease the Internal Resistance for Microbial Fuel Cell Using Soil: Fujinaga, A., Tei, K., Ozaki, H., Takanami, R., Taniguchi, S., Water and Environment Technology Conference 2015, 1B-13, 2015.
- 3) Improvement of the Electronic Quantity of the Microbial Fuel Cell Using Soil with Graphite: Fujinaga, A., Tei, K., Ozaki, H., Takanami, R., Taniguchi, S., The 5th international meeting on microbial electrochemistry and technologies, 1-60, 2015.
- 4) The Effect of Graphite to Decrease the Internal Resistance for Microbial Fuel Cell Using Soil: Fujinaga, A., Tei, K., Ozaki, H., Takanami, R., Taniguchi, S., J. Water and Environment Technology, Vol.14, No.3, 141-148, **2016**.
- 5) Evaluation of the Effect of Graphite Powder for Soil-Microbial Fuel Cell by Simulation Using Reaction Models: Fujinaga, A., Ozaki, H., Takanami, R., Taniguchi, S., Tei, K., The 3rd Asia-Pacific Conference of international meeting on microbial electrochemistry and technologies, 3-5, 2016.
- 6) Model-Based Evaluation of the Effect of Repeating Discharge-Charge Modes of Microbial Fuel Cell on Electric Power Generation, Fujinaga, A., Taniguchi, S., Takanami, R., Ozaki, H., Tamatani, T., Heya, M., Kishimoto, N., Water and Environment Technology Conference 2017, 2B-08, 2017.
- 7) モデル式を用いた微生物燃料電池の閉回路・開回路の繰り返しによる発電特性の評価: 藤長 愛一郎, 谷口省吾, 高浪龍平, 尾崎博明, 玉谷常晴, 部谷学, 第 50 回日本水

環境学会年会, 3-G-15-3, 2017.

- 8) モデル式を用いた土壌微生物燃料電池の閉回路・開回路の繰り返しによる電力向上の現象
解明: 藤長愛一郎, 高浪龍平, 谷口省吾, 尾崎博明, 玉谷常晴, 部谷学, 第 17
回環境技術学会年次大会, No.115, p.14, 2017.
- 9) Model-Based Evaluation of the Effect of Discharge-Charge on Electric Power
Generation of Microbial Fuel Cell, Fujinaga,A., Shogo Taniguchi,S.,
Takanami,R., Ozaki,H., Tamatani,T., Heya,M., Kishimoto,N., Water and
Environment Technology Conference 2018, 2B-03, 2018.

土壌微生物燃料電池の閉回路・開回路の繰り返しによる発電特性の把握

藤長 愛一郎（工学部都市創造工学科）

1. 研究の目的・計画・方法（概要）

近年、微生物燃料電池（Microbial Fuel Cell: MFC）は、有機物を電気に直接変換できる技術として注目を浴びているが、発電量が小さくて不安定なことが課題である。我々は、土壌を用いた MFC の外部抵抗との閉回路（Close Circuit: CC）と開回路（Open Circuit: OC）を短い時間で切り替え、くり返すことにより、CC を同じ時間続けるよりも発電量が増加することに気が付いた。そこで堆肥を用いて MFC を作成し、CC-OC の時間を変えて実験を行った。そして、モデル式を作成して、CC-OC の繰り返しによる電力を試算した。

牛ふん堆肥 200g に蒸留水 200g を混合し、底面に負極、表面に正極を設置し、CC-OC の繰り返し時間を 15 秒から 120 秒で設定した。CC と OC の合計時間はそれぞれ 6 分間で、合計 12 分間測定した。また、各 CC-OC の比較のために連続 CC (6 分) を各条件の直前に実施した。実験状況を図 1 に示す。

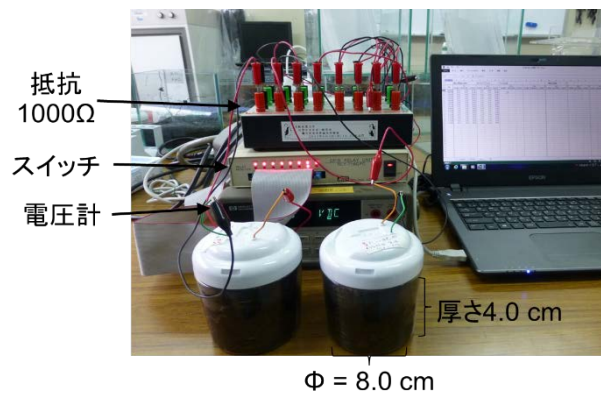


図 1 作製した微生物燃料電池(MFC)および実験装置

2. 研究成果および考察

CC-OC の電力密度を直前の連続 CC と比較すると、最大 1.2 倍になることが分かった（図 2）。どれも約 1~1.2 mW/m² で、繰り返し時間の長短による増加や低減は見られなかった。

CC-OC の繰り返しで電力が増加する理由として、①抵抗損失（電流の抵抗）、②活性化損失（化学反応の熱）、③濃度損失（物質の供給：生成、移動）が考えられる。

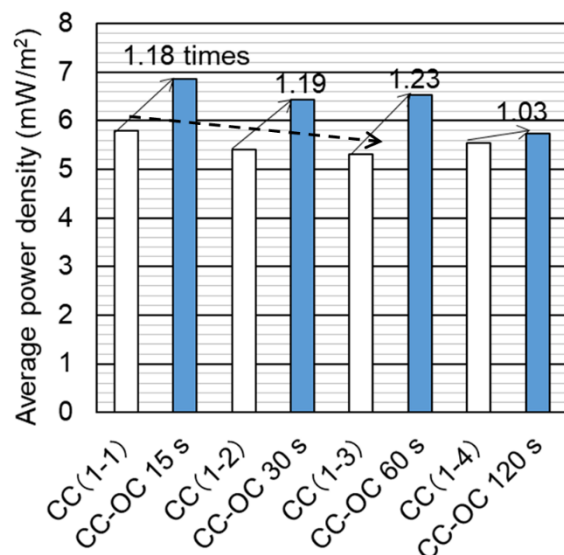


図 2 閉回路連続 6 分間と閉回路-開回路の時間ごとの電力密度

図3に閉回路時の有機物の消費と開回路時の有機物の拡散を示した模式図を示す。有機物濃度は、電流で消費され、その分が拡散で供給されると仮定した式である。ここでは、式(1)で電流を有機物濃度で表し、式(2)で有機物濃度(COD)が電池の底にある負極に供給されるメカニズムを考慮した数式を考案した。

$$I = I_{MAX} \frac{C_s}{K + C_s} \quad (1)$$

ここで、

I : 電流 (mA)

I_{MAX} : 最大電流 (電流の初期値) (mA)

C_s : 負極上のCOD (mg/L) (式(2)で計算)

K : 半飽和定数 (mg/L) (最小二乗法により求める)

$$\frac{dC_s}{dt} = - \frac{M_a}{n_e F C E \pi r^2 d} I + D \frac{C_b - C_s}{d^2} \quad (2)$$

ここで、

n_e : CODの酸素1分子あたりの電子数 (4).

F : ファラデー定数 (96,500 C/mol).

M_a : 酸素の分子量 (32 g/mol).

CE : クーロン効率 (実測値から最小二乗法で求める) .

d : 拡散層厚 (cm)

D : 土壌中酢酸の拡散係数 ($1.29 \times 10^{-5} \times 0.5 = 6.45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).

r : MFC容器の半径 (4 cm).

C_b : MFCの大部分のCOD.

C_s : 負極表面上のCOD.

電力密度 (平均値) を式(1)と式(2)を用いてをCC-OCの繰り返し時間を1秒から120秒に変えて計算した結果を図4に示す。電力密度が最も高いCC-OCの繰り返し時間は、5秒程度以下ということが分かる。その場合、CCのみの場合に比べて電力密度が1.5倍程度に増加することが分かる。

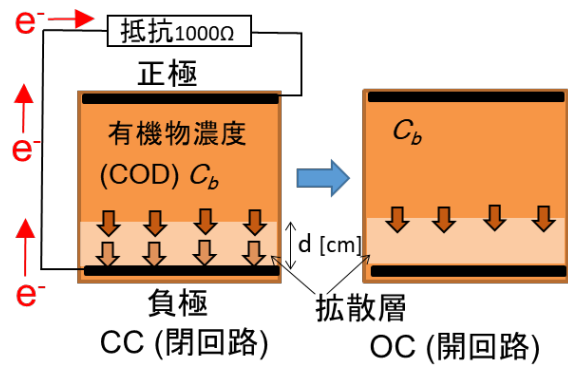


図3 閉回路時の有機物の消費と拡散および開回路時の有機物の拡散の模式図

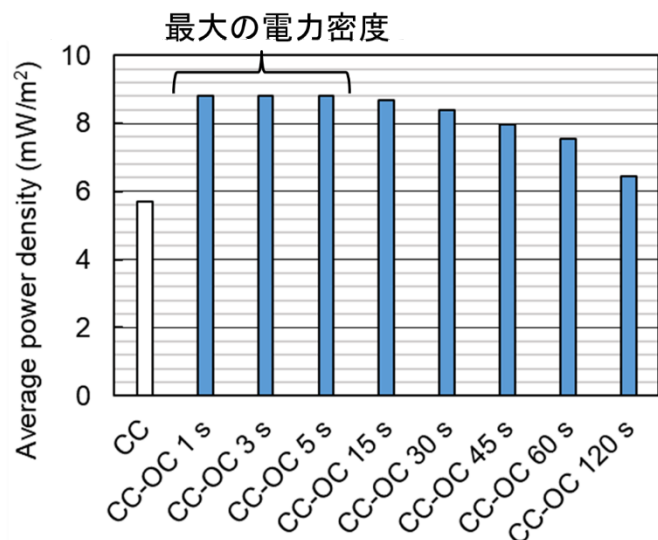


図4 CC-OCの繰り返し時間を変化させた場合の電力密度のシミュレーション結果

電極の材質や触媒の違いによる各種内部抵抗の低減

草場 光博 (工学部電子情報通信工学科)

1. 研究の目的・計画・方法 (概要)

微生物燃料電池 (MFC) に使用する電極材料の材質や形状によって発電電圧がどのように変化するか実験し、最も発電に適した材料を検討する。微生物が増殖し、電子を供給する負極の材料として、カーボンを用いたカーボンフェルト、カーボン PAN、カーボンファイバー、カーボンレイヨン、グラファイトを用いたグラファイト PAN、グラファイトシート、また活性炭繊維を用いて、まず電極だけの抵抗を測定し、そして発電電圧を測定した。また、正極については、酸素が反応を促進する触媒として、白金 (Pt) を $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ の割合で塗布したもの (PT1 倍)、その 2 倍の割合で塗布した PT2 倍、その 3 倍の PT3 倍、また酸素の拡散層がつけられるという PTFE を塗布したもの (PTFE)、および PTFE を塗布した上に Pt を $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 塗布したもの (PTFE+PT1 倍) とした。

2. 研究成果

(1) 導電性のある炭素系 (グラファイトやカーボン) が電極に適していた。

(2) 形状は、シート状よりも表面が粗いフェルト状や繊維状がよいことが分かった。

(3) 正極に Pt 触媒を塗布 ($0.5\text{mg}/\text{cm}^2$) すると、電圧が 0.3V 程度上昇した。また PTFE を用いた酸素拡散層も効果があった。しかし、Pt を $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上塗布しても電圧上昇の効果はなかった。また、PTFE と Pt をどちらも塗布したからといって、効果が増すわけではなかった。

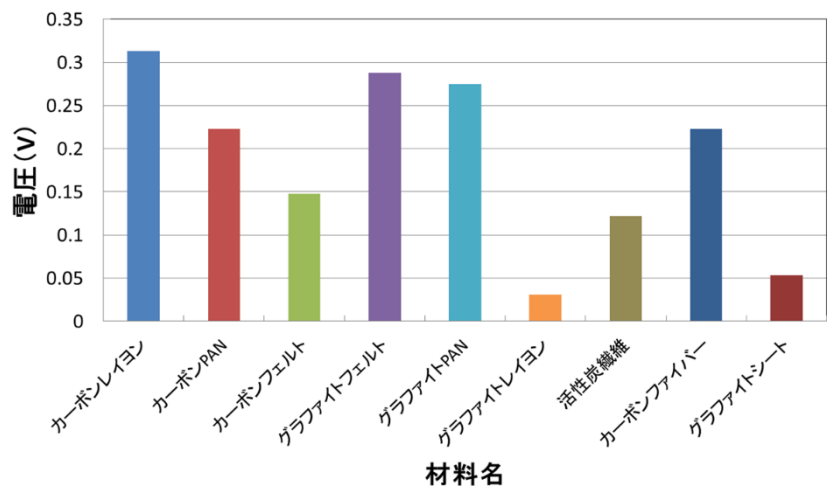


図 1 MFC 負極の電極材の違いによる発電電圧の違い

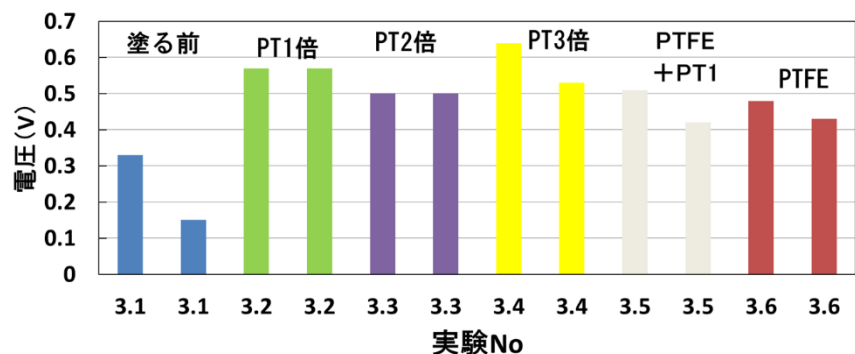


図 2 MFC 正極の白金密度や PTFE の有無による発電電圧の違い

土壌評価及び交流インピーダンス法による各種内部抵抗の測定

部谷 学（工学部電子情報通信工学科）

1. 研究の目的・計画・方法（概要）

本研究では、安定した発電が長期間可能な土壌を用いた微生物燃料電池（MFC）を開発するために、土壌中有機物の挙動や微生物分解に基づく発電メカニズムをモデル化して、発電量を最大にする条件を見つけ、実際の有機性廃液を連続処理するシステムを開発することを目的とした。平成 28 年度では、20 個の MFC を約 3 か月にわたって発電特性および放電特性のばらつきを計測した。平成 29 年度では、複数の負荷抵抗を用いた V-I 特性の計測システムを製作し、内部抵抗の計測を行った。

2. 研究成果

図 1 に無負荷電圧と負荷電圧の時間変化の一例を示す。図では 8 個の MFC の測定データしかのせていないが、実際は 20 個の MFC の測定を行った。最初の発電期間では、まれに特異な振る舞い（急激な電圧低下）が観測されたが、おおむねばらつきの

少ない、0.8 V でほぼ安定した発電特性が得られた。放電期間においては、負荷電圧は 0.1-0.2 V で安定していた。

負荷抵抗を 8 つ用いて V-I 特性を計測した(図 2)。いずれの場合においても右下がりの直線的な特性が得られた。これは、負荷抵抗を 8 つ用いて導出

した内部抵抗の値と 1 つの負荷抵抗を用いて求めたそれが一致することを意味している。

このように、本研究では、ばらつきの少ない電池の作製方法を確立させ、電池の内部抵抗の計測法として 1 つの負荷抵抗を用いた計測方法が妥当であることを示した。

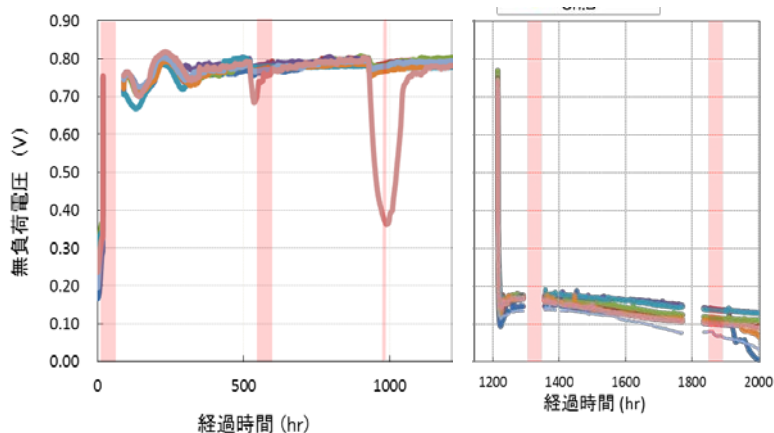


図 1 発電および放電特性の測定例。左図は発電特性（無負荷電圧）、右図は放電特性（負荷電圧）を示す。測定開始が 0 時間である。発電試験に引き続き、放電試験は約 1200 時間から開始した。

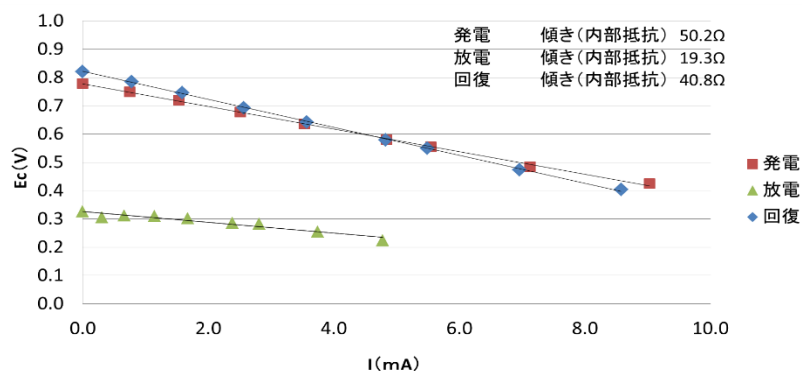


図 2 バーク入り腐葉土の発電時、放電時、回復時の V-I 特性。