

[原著論文]

無機多孔質体を活用した土壌微生物燃料電池の発電電力向上

森田 廣

山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部 電気工学科

Generation power enhancement of sediment microbial fuel cell utilizing inorganic porous material

Hiroshi MORITA

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University

Abstract

There is a need to develop new energy sources that can replace or complement renewable energies such as solar power generation and wind power generation, which have been put into practical use but have many problems in terms of economy and stability. The author has focused on the SMFC (Sediment Microbial Fuel Cell) power generation research as one solution to this problem. In particular, the control of microorganisms that are the source of power generation was examined to increase the electrical output, which is the key to practical application. By incorporating an inorganic porous structure into the fuel cell, the author has succeeded in accumulating microorganisms near the electrode for the first time. As a result, it was found that the output characteristics of the SMFC were remarkably improved by inserting the porous material, which was embedded in the soil in advance and promoted the accumulation of microorganisms and organic substances, in the vicinity of the anode. By improving the open-circuit voltage and the short-circuit current, the output power has increased about 6 times on average compared to the conventional one. It is considered that the reason for this is that the accumulation of microorganisms near the anode promotes electron charge transfer into the electrode, increases the amount of generated hydrogen ions, and accelerates the reduction reaction. Furthermore, the author tried to optimize the amount and arrangement of the inorganic porous material to be inserted, and to introduce iron ions that have the function of promoting electron transfer in the battery. As a result, excellent output characteristics for practical use could be obtained.

Keywords: energy, microbial power generation, sediment microbial fuel cell (SMFC), inorganic porous material
キーワード: エネルギー、微生物発電、土壌微生物燃料電池、無機多孔質体

1. 緒言

近年、地球温暖化の問題から、クリーンエネルギーに対する関心が高まっている。こうした状況下において、筆者らは新しいクリーンエネルギー源として今世紀になりその価値が見いだされ期待が高まりつつある微生物燃料電池(MFC:Microbial Fuel Cell)^{1,2)}に注目している。現状、微生物燃料電池は出力が低く実用化には至っておらず、特に不特定多数の微生物種を用いる土壌微生物燃料電池(SMFC:Sediment Microbial Fuel Cell)については、本来、地表に広く存在する土壌を用い、容易に形成できる優位性を有しているにもかかわらず、発電要素の特定が難しく、先行研究^{3,4)}も多くはない。こうした中、我々は土壌微生物燃料電池こそが、エネルギー代替用に安価で大規模な実現が可能と考え、研究を継続してきた。このたび、土壌微生物燃料電池に用いる基本構成を見直し、多孔質物質が発電の源泉である微生物の集積化や有機物の堆積を促進することに着目して、電極間に多孔質体を配設することを発案した。試作実験の結果、無機多孔質構造体であるポーラス α [®] (株式会社鳥取再資源化研究所製)を土壌微生物燃料電池に挿入することにより、出力を大幅に向上できることを見出した。また、鉄イオンが土壌微生物燃料電池中の電子伝達を促進する効果を確認でき、その検証も行った。

2. 実験

2.1 微生物発電の原理と基本構成

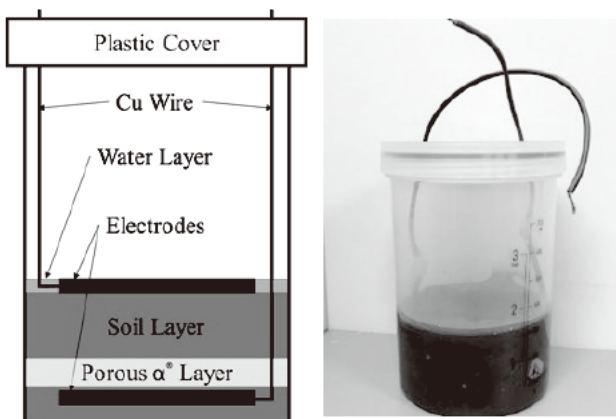
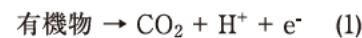


Fig. 1. Configuration of standard experimental SMFC (left) and actual photograph (right)

微生物発電装置は、アノードとカソードとからなる1対の電極間に*Geobacter*属や*Shewanella*属等の電流発生に寄与する微生物^{5,6)}と、その分解対象である有機物を存

在させた構成を有する。Fig.1は我々の研究室で作製している標準的な微生物燃料電池(発電装置)である。微生物と有機物の支持媒体として水分を含む土壌を入れた容器に、電力取り出し用のリード線を設けた一対の電極を挿入して蓋をしたものである。発電の原理を述べる。微生物が有機物を分解した際に、電子、プロトン(H⁺)、二酸化炭素が発生するが、アノードで電子を回収し、カソードで電子とプロトンと酸素が反応し、水が生成される。アノードの有機物酸化反応(約-0.3V)とカソードの酸素還元反応(約+0.8V)に電位差があるため、アノードからカソードへ電子が流れ、エネルギーが得られる。

アノード:



カソード:

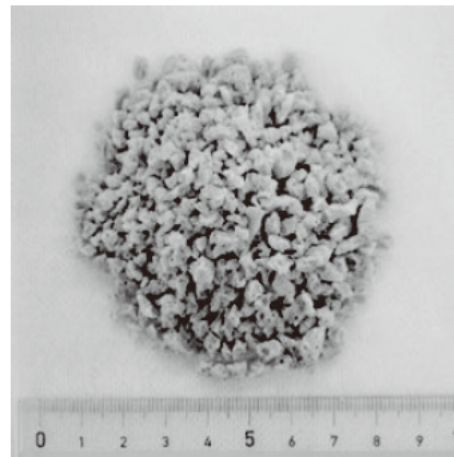


Fig. 2. Photograph of the porous body "Porous α "

次に、Fig.1に示した土壌微生物燃料電池について構成を説明する。構成部品には、直径9.5cm ϕ ×高さ14.1cmのポリプロピレン製円筒容器、直径10.7cm ϕ ×高さ1.7cmのポリプロピレン製円形蓋、電極として縦7cm×横5cm×厚み0.5cmのカーボンフェルト、微生物・有機物供与体として田圃の土壌を用いた。さらに、我々の研究の特徴である、Fig.2に示す微生物を集積するための多孔質体(商品名;ポーラス α [®] PG-35、(株)鳥取再資源化研究所製)を用いた。この多孔質体はガラスの再生品で、使用済みのガラス製品に発泡剤を加えて1000℃以上で焼成し、多孔質化したものである。容器に土壌を詰め、一対の電極を配設し、リード線をつないで準備する従来の実験用電池の構成に加え、新たにFig.1中に示すように、多孔質体を挿入した。

多孔質体は事前に田圃の土壌中に埋設し、微生物を集積し、有機物を堆積させたのち用いた。田圃への事前埋

設期間については4週間を基本としたが、これを変えた実験も行い、微生物の集積効果を比較した。Fig.1に示した実験用電池の作製手順を述べる。最初に田圃(山口県山陽小野田市)から採取した、水分を含んだ土壌120gを容器に投入し、その上にカーボンフェルトよりなるアノード電極を設置した。アノード電極上に多孔質体(ポラス a^{\circledR}) 30gを均一に配置し、その上に田圃から採取した土壌を280g加えた。なお、比較用のものには多孔質体は入れない。30分間放置したのち、上部にカソード電極としてカーボンフェルトを空気に触れるように設置した。両方の電極には予め絶縁被覆した銅線を接続しておき、先端を容器上部に設ける蓋から外に取り出し、最後に、容器内の乾燥を防ぐため蓋を装着して密封した。

以上は標準的な実験用電池の諸元と作製法であり、今回の実験では目的に応じて変更を加えた。個別の変更内容については各々の実験結果の前段に付記する。

2.2 評価方法

実験の評価には開放電圧(V_{oc})と短絡電流(I_{sc})の測定を行い、 V_{oc} と I_{sc} から理想飽和電力や内部抵抗を求めて比較した。以下に測定方法を示す。前記のようにして完成した電池を研究室内の実験台上に室温状態で放置し、一定経過時間毎に性能測定を行った。評価方法として毎回の測定開始から1分経過後の開放電圧(V_{oc})と5分経過後の短絡電流(I_{sc})測定を行い、 V_{oc} と I_{sc} から理想飽和電力($V_{oc} \times I_{sc}$)と内部抵抗($V_{oc} \div I_{sc}$)を計算した。各々の測定タイミング(経過時間)は各々の値の安定する標準的な時間とした。電流、電圧の測定にはデジタルマルチメーター(ヒューレットパッカード34401A)を用いた。なお、実験において測定に供した電池は各々の条件に対し3個ずつを準備し、実験結果のグラフにおける測定値は3個の平均値である。

2.3 課題と解決方法

研究の予備調査段階で、種々の場所で採取した土壌のいずれも発電可能であることを確認したが、発電電力量が不十分なことと、長期間の発電継続性が不明の点から実用化には課題のあることを認識した。電池の構成要素の改良を重ねることにより、発電量や発電維持時間に、ある程度の改善はみられたが、これら課題の抜本対策には至らなかった。様々な実験から、大幅な特性改善には、微生物の集積度を上げることにより発電電力を改善できることと、発電維持のための微生物の活動継続には、有機物の継続的補給が重要であることが分かった。そこで解決手段として導き出したのが、無機多孔質体を微生物燃

料電池内に挿入することである。発電量増大に寄与する微生物、発電の持続に必要な有機物を多孔質体空隙に取り込み、集積できる解決方法に行きついた。微生物と有機物を多孔質体により捕捉、集積化することが、上記の実用化を妨げている双方の課題解決に有効であると推測し実験を行い、以下の結果を得た。

3. 実験結果と考察

3.1 多孔質体の挿入効果

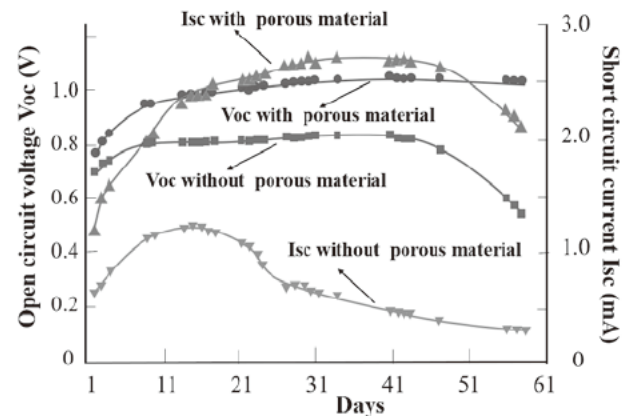


Fig. 3. Changes in Voc and Isc with elapsed days.

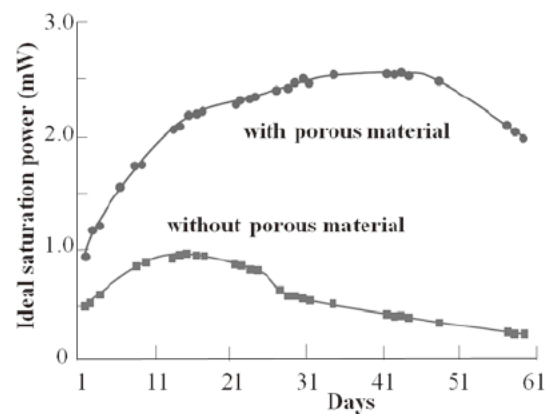


Fig. 4. Changes in ideal saturation power with elapsed days.

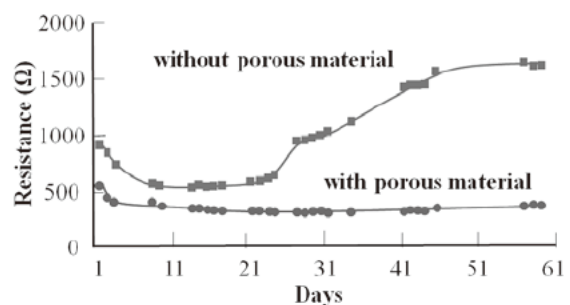


Fig. 5. Changes in internal resistance with elapsed days.

多孔質体の挿入による発電特性の変化を調べた実験結果をFig.3~Fig.5に示す。多孔質体(ポーラス a^{\circledR})を挿入した土壤微生物燃料電池と挿入しない電池の室温放置下での測定結果である。

Fig.3は、開放電圧(V_{oc})と短絡電流(I_{sc})の59日間の推移である。 V_{oc} 、 I_{sc} ともに多孔質体挿入時のほうが大きな値を示している。 V_{oc} は電池の組み立て後、1週間程度まで徐々に値が大きくなり、その後はほぼ一定値となるが、多孔質体を挿入した電池のほうが、挿入していないものに比べて約1.25倍の電圧値となった。多孔質体を挿入していない電池は6週間後頃から値の低下が始まっている。 I_{sc} は、多孔質体を挿入した電池では4週間程度まで上昇し、7週間後頃に減少し出すが、多孔質体を挿入していない電池では、2週間後頃にピークとなり、その後は減少し続ける。電流値は当初は2倍、時間経過とともに10倍に値の比が広がった。

Fig.4には多孔質体を挿入した電池と挿入しない電池の開放電圧(V_{oc})と短絡電流(I_{sc})から求めた理想飽和電力($V_{oc} \times I_{sc}$)の推移を示す。Fig.3の I_{sc} の結果でも同様の傾向があったが、多孔質体を挿入した場合は挿入しない場合に比べ、平均して6倍、最大では約10倍の出力増加が確認できた。各出力の経時観察からは、多孔質体を挿入した電池では4週間程度まで増加を続け、以後一定化し、7週間後からは減少がみられ、多孔質体を挿入しない電池では出力は10日程度で最大に達するが、3週間後から徐々に減少した。

Fig.5には多孔質体を挿入した電池と挿入しない電池の内部抵抗値の推移を示す。両者の結果を比較すると、多孔質体を挿入しない電池は抵抗値が増加していくのに対して、挿入した電池の内部抵抗においては十分な低減が見られた。

以上の実験結果を以下のように考察した。微生物燃料電池では前述のように、微生物が有機物を分解した際に、電子、プロトン、二酸化炭素が発生する。すなわち、電子を回収するアノード電極と電子を放出するカソード電極での電子交換反応を利用して外部に電気として取り出す発電装置である。ここに多孔質体を挿入したことにより微生物と有機物がアノード近傍に十分に捕捉され、微生物が有機物を分解して発生する電子・プロトンが増加した。これにより、アノードでの電子の回収率が改善され、カソードでの還元反応がプロトンの発生量の増加によって促進された。多孔質体を挿入した電池で短絡電流が向上した要因はこのように考えられる。

一方、一般に電池の理想的な起電力はアノードでの反応とカソードでの反応の電位差であるが、微生物燃料電

池では微生物の代謝などに利用される電位の損失や微生物から電極への電子移動時の熱損失により起電力が低下すると考えられる。土壤微生物燃料電池の開放電圧も電子供与体から微生物までの抵抗と土壤抵抗を含む微生物からアノードまでの抵抗に関する。今回の実験では多孔質体の挿入により、微生物がアノード近辺に存在することによってエネルギー損失の少ない直接接触による電子伝達が増加し、エネルギー損失の多い電子伝導物質(メディエータ)を介する伝達が減少した。その結果、電子供与体から微生物までの抵抗と土壤抵抗が十分に低減されたため、開放電圧が向上したと考えられる。

上記の I_{sc} と V_{oc} の増大効果により、多孔質体の挿入により出力電力の増大化が起こる。しかし、この実験は容器を使った閉鎖系で行っているため、微生物が分解する内部の有機物量が減少していくことから、7週間後には出力が減少し始めたと考えられる。

3.2 多孔質体の事前埋設効果

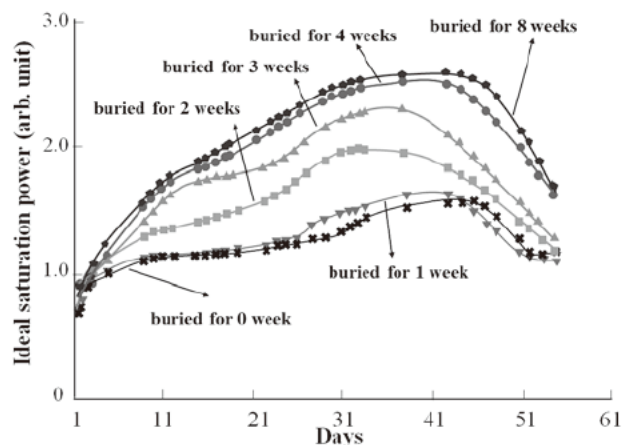


Fig. 6. Experimental results with different porous material burial periods.

Fig.6に多孔質体の土壤への事前埋設期間を0、1、2、3、4、8週間と変えたときの電池の飽和電力特性変化を示す。埋設期間が長いほど出力は大きくなった。Fig.1の電池構成において、多孔質体によって微生物がアノード付近に集積されるが、埋設期間が長いほど捕捉量が増加する。その結果、微生物による有機物分解によって生ずる電子、プロトンの発生量が大きくなるので発電量が大きくなるものと考えられる。埋設期間1週間から4週間までの出力増加は顕著であるが、埋設期間4週間と8週間とは大きな差ではなくなる。4週間あたりで微生物の集積量が飽和するものと推測できる。電池作製後の経過日数6~7週間目あたりから確認される全体的な出力低下傾向は電

池内の有機物の減少によると思われる。

3.3 多孔質体挿入量の検討

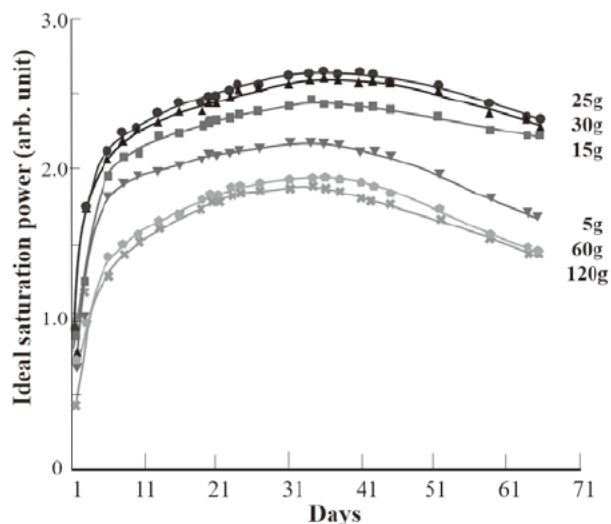


Fig. 7. Experimental results with different amounts of porous material in the battery.

電池内の多孔質体量を変えた実験を行った。実験用電池の多孔質体挿入量の基本は30gとしているが、5gから120gまで6水準(5g、15g、25g、30g、60g、120g)を選び、上記の実験用電池の製作手順に従って準備した。多孔質体は予め4週間、土壌に埋設したものである。Fig.7に66日間のセルの飽和電力特性変化を示す。標準的な実験用電池の製作条件である多孔質体挿入量30g前後の25g、30g、15gの電池が高い発電量を示した。微生物を集積した多孔質体が電極近傍に密集して配置された結果と考えられる。多孔質体量の少ない5gの電池の出力が低かったが、組み立て時に電極周辺に拡散してしまう分も考慮すると、この量では電極面全体をカバーするには少ない量であり、微生物の有機物分解効果が十分に発揮できていないものと考えられる。他方、60g、120gと多孔質体量を多くしたものはさらに低い出力となったが、電極間の多孔質体層が厚くなり電荷移動に対する内部の抵抗が高まってしまうことが原因と推定される。Fig.1の標準実験用電池の電極面積や容器容積に対して最適な多孔質体の充填量は15gから30gであると分かった。なお本実験結果でも電池作製後、6、7週目から出力の低下が起きたが、電池容器という閉鎖系での有機物の枯渇によるものと考えられる。

3.4 多孔質体配置位置の影響

標準実験用電池では多孔質体をアノード電極の上に設

置してセル作製を行っている。この多孔質体の配置が適切であるのかを確かめるための実験を行った。多孔質体の配置をFig.8のように、アノード電極の上(A)、アノード電極の下(B)、アノード電極の上下(C)に変化させ、土壌微生物燃料電池の出力にどの程度影響が生じるのかを実験した。実験に用いた電池の作製手順は標準実験用電池(A)の手順をもとに、電池(B)ではアノード電極の設置前に多孔質体30gを配設して作製、電池(C)ではアノード電極の設置前に15gの多孔質体を加え、電極設置後に多孔質体15gを乗せて作製した。66日間の理想飽和電力値の測定結果をFig.9に示す。多孔質体を電極上部に配置した標準実験用電池(A)よりも、下部に配置したもの(B)の方が大きな出力が得られた。3.3の実験結果でも考察したように、多孔質体が電極間に存在すると内部抵抗が大きくなり電荷の移動が妨げられてしまう。このための出力低下が、電池(A)が(B)、(C)に比べて低い特性となった原因であると考えられる。さらに電池(B)、(C)では電極下層の微生物の捕捉を含め、電極への電荷の、より効率的な伝達が行われることが出力増加に有利に働いていると考えられる。

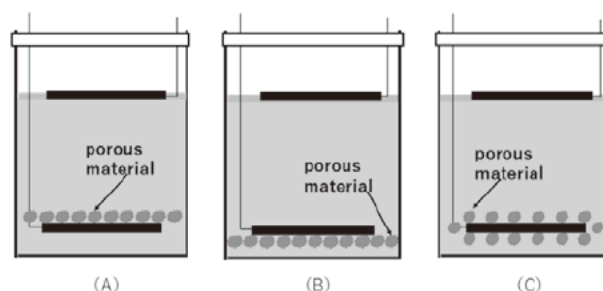


Fig. 8. Experiments on various porous material placement in batteries.

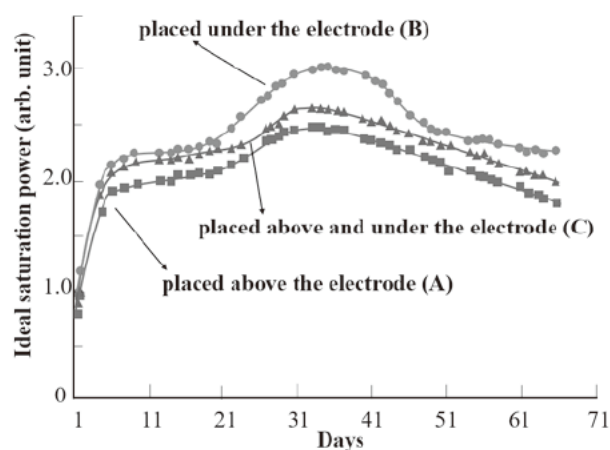


Fig. 9. Experimental results of changing the position of the porous material in the battery.

3.5 鉄の導入効果

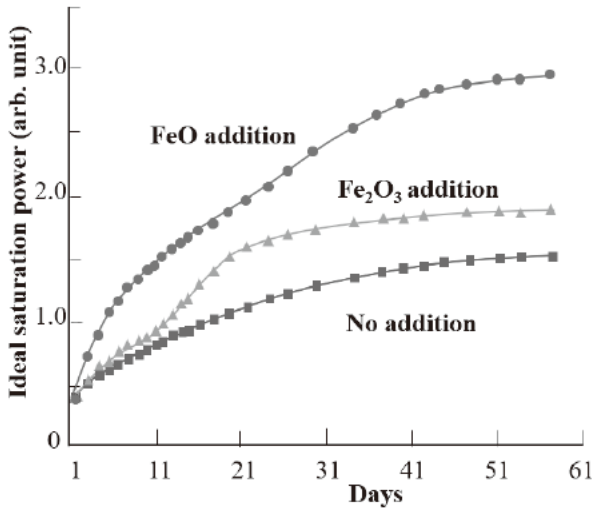


Fig. 10. Experimental results of the effect of adding iron oxide to the battery.

本研究室では初期の実験で電池のカーボンフェルト電極と銅線の接合固定に鉄製の止め具を用いたことがあり、使用した場合の方が用いない場合に比べて出力が高い傾向があることを確認していた。その後の実験は電池セル中の鉄の介在を排除して行ったが、あえて鉄製タワシの一部や鉄製ネジを電池中に混入させることにより、通常よりも出力が上昇することも確認した。純水中に電極を挿入し、これらの鉄関連物質を入れた実験も行ったが、その場合には出力は確認できなかった。これらの結果から鉄元素が微生物による発電になんらかの影響を及ぼしているのではないかと推察し鉄元素混入実験を行った。実験には、2価と3価の粉末状鉄酸化物を用いた。2価鉄(黒錆)はフルウチ化学株式会社製の製品名「Iron(II) Oxide (FeO), 99.9%」を、3価鉄(赤錆)は同じくフルウチ化学株式会社製の製品名「Iron(III) Oxide (Fe₂O₃), 99.9%」を使用した。鉄の電池中への混入は、組み立て時に、アノード電極設置後に電極上に各々の粉末状鉄酸化物10gを均一に添加して行った。その他の構成や作製手順は標準実験用電池と同じである。発電量の測定は58日間行い、結果をFig.10にまとめた。理想飽和電力に関して、FeO添加、Fe₂O₃添加、添加なしの順に高い出力が観察された。とくに、FeO添加のセルについては添加なしの電池に比べ、7週間以降には2倍の出力が得られた。

鉄元素添加による微生物燃料電池出力向上の要因をFig.11に示す電子伝達モデルに基づいて考察する。

微生物発電の原理は前述のように、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する反応と理解されている。

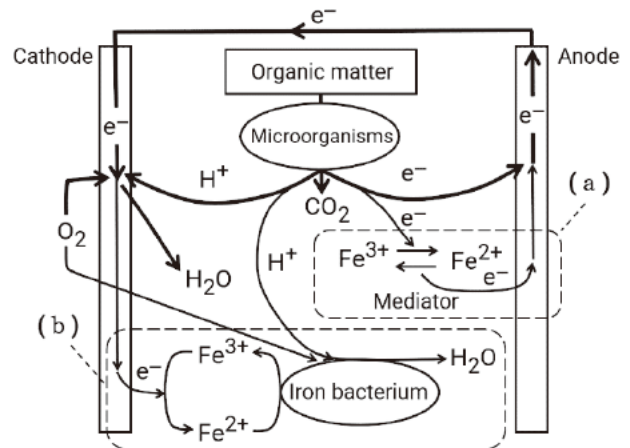


Fig. 11. Electron transfer model of iron-added microbial fuel cell.

この場合、微生物からアノードへの電子移動については、微生物が電極に直接接して電子を電極に伝える直接電子伝達とFig.11中の(a)に示すメディエータと呼ばれる電子伝達物質の介在がある間接電子伝達の双方の様式があると考えられている。鉄は後者におけるメディエータとして働き、電子伝達を促進する効果を有する。すなわち、三価の鉄イオン(Fe³⁺)が微生物から電子を受容し、二価の鉄イオン(Fe²⁺)となり、アノード電極へ電子を伝達して三価の鉄イオン(Fe³⁺)に戻ると考えることができる。この効果により鉄酸化物の混入の無い電池に比べてFe₂O₃を添加した電池の出力が向上する。Fe₂O₃起因の三価の鉄イオンがアノード電極付近に存在することにより微生物が電極へ電子を受け渡ししやすい環境が整えられ、アノード電極での電子回収量が増加、出力が増加したと考えられる。

一方、ある種の微生物で、呼吸ともいえるべき鉄酸化反応が知られている。土壤中に存在する鉄バクテリアと呼称される微生物群(*Leptothrix*, *Gallionella*)は二価の鉄イオン(Fe²⁺)を三価の鉄イオン(Fe³⁺)に酸化(鉄呼吸)する微生物であり、生じた三価の鉄イオン(Fe³⁺)はFig.11中の(b)に示すように、カソードから電子を受容して再び二価(Fe²⁺)に戻ることができる。電池中にFeOを添加すると、土中に存在する鉄酸化微生物(鉄バクテリア)により二価の鉄イオンが酸化され、生じた三価の鉄イオンは赤茶色の鉄さびとして沈殿物にもなるが、カソード電極にて電子を受容し二価の鉄イオンに戻る還元過程⁷⁾も存在すると考えられる。さらに三価の鉄イオンは上記のアノード側でのメディエータとして働くことも考えられる。

以上のように、三価の鉄イオンを有機物酸化微生物がメディエータとしてアノードでの電子供与に利用し、鉄バクテリアが電池内の二価の鉄イオンを酸化しカソードで

の電子受容効果を生むことから、鉄添加の無い場合に比べてアノード、カソード双方での電荷の移動が促進され、総合的に微生物燃料電池の出力向上が図られたと実験結果を考察することができる。

なお、Fig.10でFeOの添加による微生物燃料電池の出力増加が同重量のFe₂O₃を添加した場合の出力増加に比べて大きい値を示すが、これはFeO中におけるFe²⁺数が等重量でのFe₂O₃中におけるFe³⁺数より多いことや、Fe²⁺の水への溶解度がFe³⁺のそれよりも高いことの要因に加え、FeO(Fe²⁺)のほうが直接的にアノード電極への電子供給体として有効に働く効果が大きいことによるものと思われる。なお、Fe²⁺の酸化反応で生じた三価の鉄イオン(Fe³⁺)は前述のように水酸化鉄として沈殿して以後の電子伝達には寄与しない場合もあると考えられる。実際、鉄混入の電池において長期間の動作後に鉄さびの存在を確認した。

4. 結論

無機多孔質体(ポラスα[®])を土壤微生物燃料電池のアノード電極近傍に配設すると、発電に寄与する微生物が多孔質体に捕捉され、アノード付近に集積される。その結果、微生物による有機物の分解が促進され、電子、水素イオンの発生量が増加し、発電電力の増加が達成されると考えられ、実験では多孔質体挿入の無い場合に比べ、最大約10倍の出力が得られた。また、多孔質体の配置や敷設量の最適化や鉄イオンの供給を行うことにより電池内の電子伝達反応を促進し、さらなる出力の向上が見込めることを確認した。これらの効果が実際に使用する場で発揮できれば、土壤微生物燃料電池として実用出力を向上でき、性能の長期安定化が図れ、しいては、人類のエネルギー事情の課題解決に貢献ができる。

謝 辞

本研究は山口東京理科大学森田研究室(当時)において実施したものであり、多くの実験について、所属した学生たちの協力を得た。彼らに感謝したい。また、研究内容の一部はタイガーマシン株式会社、株式会社鳥取再資源化研究所との共同研究によるものであり、ご支援に感謝する。

参考文献

- 1) B. Logan et al., *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5181-5192(2006)
- 2) K. Watanabe, *J. Biosc. Bioeng.*, 106, 528-536(2008)
- 3) C. E. Reimers et al., *Environ. Sci. Technol.*, 35, 192-195(2001)
- 4) N. Ueoka et al., *J. Sustain. Bioene. Sys.*, 6, 10-15 (2016)
- 5) D.R.Lovley, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 19, 564-571(2008)
- 6) J.K.Fredrickson et al., *Nat. Rev. Microbiol.*, 6, 592-603(2008)
- 7) N.Matsumoto et al., *Biotechnol. Bioeng.*, 64, 716-721(1999)