

H4-10

微生物燃料電池の出力に与えるポリアニリン重合電極と炭素源の相違による影響

Effect of the difference of carbon source and the polyaniline-polymerization on the performance of microbial fuel cells

○瀬田和紀¹, 吉田征史², 須川晃資³, 齋藤利晃², 松島眸²

*Kazuki Seta, Yukihiro Yoshida, Kousuke Sugawa, Toshiaki Saito, Hitomi Matsushima

Abstract: As a fundamental study of wastewater treatment systems using microbial fuel cells (MFCs), four MFCs were operated using different carbon sources to compare power generation and COD removal ability. Two MFCs were fed with glucose, and the other two MFCs were fed with acetate. The anode electrode which was electropolymerized with the conductive polymer (polyaniline) was used in order to improve the electron transfer. Compare to unmodified anode electrode, it was suggested that the polyaniline-polymerized electrode improve the MFC performance.

1. 背景および目的

我が国の下水道事業から排出される温室効果ガス (GHGs) は日本全体の GHGs 排出量の約 0.5% を占めており、その内、下水処理場内の電力消費由来の CO₂ 排出が 50% を占めている。下水処理は多量の下水を短時間に処理する事が可能である反面、処理を行うためにエアレーションや送液ポンプ設備の稼働に約 0.3kWh/m³ の電力を必要としている。一方、下水中の有機物が含有するエネルギーを電力換算すると約 0.7kWh/m³ との試算結果がある。近年、排水処理をしながら電気エネルギーを回収する微生物燃料電池(Microbial Fuel Cells : 以下 MFC)が着目されている。MFC の研究においては発電効率の向上のために高価な触媒を用いる事があるが、コスト面から実用的ではない。出力向上のポイントとしては①微生物からの電子の取り出し、②負極(以下アノード)での電極への電子の受け渡し、③イオン交換膜でのプロトンの選択的透過性、④正極(以下カソード)での電子受容体への電子伝達などが挙げられる。一般的な MFC はアノード槽、カソード槽から構成される 2 槽式の構造であるが、近年ではカソード反応の促進およびカソード槽でのエアレーションポンプの動力削減を目的に、大気中の酸素を電子受容体として利用する 1 槽式 MFC (エアカソード) が用いられている。本研究ではエアカソード式の MFC 装置を用い、アノード電極への電子の受け渡しの効率化を目的として、導電性高分子のポリアニリン(以下 PANI)を重合した電極を使用し、また、生物分解性の異なる有機物 (酢酸とグルコース)を炭素源とした場合の発電および有機物除去に与える影響を検討した。

2. 実験方法

実験にはアノード槽の有効容積が 500mL の円柱型リアクター(Fig.1)を 4 台用いた。カソード電極には 4×4cm の白金を塗布したカーボンペーパーを用いた。実験開始時の種汚泥は高度処理を行なっている下水処理場の返送汚泥を用い、初期 MLSS 濃度 1050mg/L(実測値)となるように投入した。プロトン交換膜には有効面積約 50cm² の Nafion117 を使用した。リアクターは微生物から電極に受け渡された電子を回収するための集電板(ステンレス板)と水漏れ対策のためのシリコンゴムシートで両電極とプロトン交換膜を挟み込み固定した。外部抵抗には 1kΩ を接続し、外部抵抗に掛かる電圧を電圧計(GL220, GRAPHTEEC)にて 10 分おきに自動記録した。4 台の実験条件の相違は炭素源としてグルコース、酢酸を用いた場合と、アノード電極に用いたカーボンフェルトへの PANI の修飾の有無である(Table.1)。基質の組成は

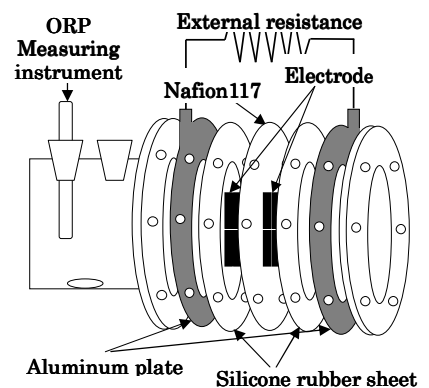


Fig.1 Schematic of MFC reactor

Table.1 Difference of each reactor

	G-P	G	A-P	A
Carbon source	Glucose	Glucose	Acetate	Acetate
Anode electrode	Carbon felt (PANI) 40 × 40 × 5mm	Carbon felt 40 × 40 × 2mm	Carbon felt (PANI) 40 × 40 × 5mm	Carbon felt 40 × 40 × 2mm

Table.2 Composition of substrate

NH ₄ Cl	310mg/L
Na ₂ HPO ₄	2750mg/L
NaH ₂ PO ₄	4872mg/L
NaHCO ₃	3130mg/L
KCl	130mg/L
COD	640mg/L
T-N	80.37mg-N/L
T-P	1858.6mg-P/L

1 : 日大理工・院(前)・土木 2 : 日大理工・教員・土木 3 : 日大理工・教員・応化

Table.2 に示す通りである。また、アノード槽内の状態を確認するため ORP 計(YUSB-01OR)にて ORP を 10 分おきに自動記録し、2 日に一回程度アノード槽よりサンプルを採取し、0.45 μm の濾紙で濾過後 COD_C(HACH 社)を測定した。なお、COD が不足し、電圧が低下した際に基質を入れ替える回分式で実験した。

3. 実験結果及び考察

電圧及び COD の経日変化を Fig.2, ORP の経日変化を Fig.3 に示す。実験開始初回は全ての系列において COD の減少および低 ORP 値が確認されたにも係らず電圧は上昇しなかった。しかし、10 日目以降では COD の減少速度、ORP 値が初回と同程度である事に加え電圧の上昇(発電)が確認され、特殊な発電微生物を用いずとも、一般的な下水処理場の活性汚泥から発電に寄与する微生物が獲得可能であった。炭素源に酢酸を用いた系とグルコースを用いた系と比較すると、酢酸系は 10 日以降から安定して 400mV 程度の電圧が得られているのに対し、グルコース系では基質を投入する毎に徐々に最大電圧が上昇する傾向が見られ、基質の生物分解性の相違により発電効率への影響がある事が確認された。一方、炭素源毎に

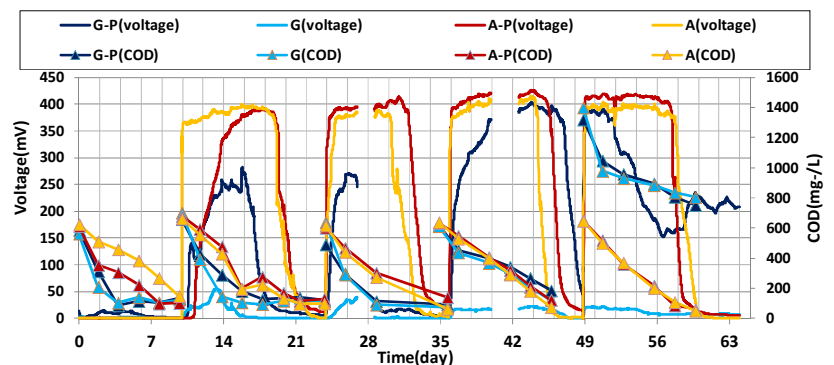


Fig.2 Behavior of voltage and COD

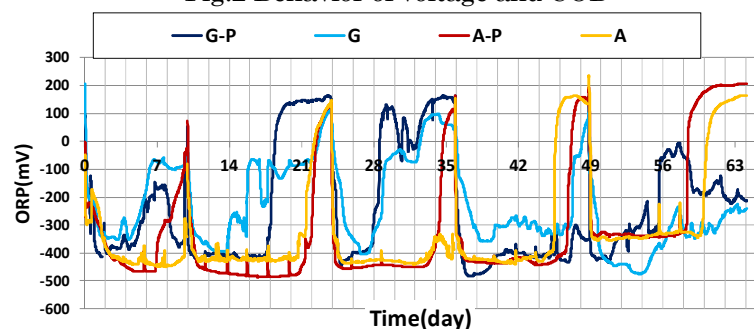


Fig.3 Behavior of ORP

PANI 重合電極と未重合電極の実験結果を比較すると、グルコース系では G 系に比べ G-P 系の最大電圧が約 8 倍となった。このため、PANI を重合した事によるアノード電極への電子伝達が促進された可能性が示唆された。しかしながら、酢酸系 (A 系, A-P 系) では最大電圧に大きな差異は認められなかった。酢酸系では基質投入を繰り返しても最大電圧が段階的に上昇せず初期から 400mV 程度で安定していた事から、酢酸が易分解性であるため PANI 重合とは別の要素が出力を律速していた事により、PANI 重合による影響が観察できなかった可能性が考えられる。なお、今回は PANI 重合電極と未重合電極の厚さが異なった事も、電極上での微生物の生息域やプロトンの移動に影響を与えたと考えられるため、統一した条件での再確認が必要である。

4. まとめ

電子伝達を促進させる効果を検討する目的で導電性高分子 (ポリアニリン) を重合させたカーボンフェルトをアノード電極とした 1 槽式 MFC (エアカソード) を運転し、ポリアニリンを重合させていない場合の同一装置と比較して電圧および COD 除去能力を観察した。その際、有機物組成の相違による影響も見る目的で、炭素源としてグルコースおよび酢酸の 2 種類を用いた。その結果、酢酸を用いた系では実験初期から発電が確認されたのに対し、グルコースを用いた系では基質入れ替え毎に徐々に電圧が上昇し、基質の生物分解性による影響が確認された。また、ポリアニリン重合による影響は、グルコースを用いた系においてポリアニリンによる電子伝達の効率化が図られた傾向が観察されたが、酢酸を用いた系ではポリアニリン重合の有無による差異が認められず、用いた電極の厚みによる影響も考えられたことからその効果は明らかとならなかった。今後、実験条件を統一し、酢酸基質においてもポリアニリン重合の有無による差異が観察されるかを検討する必要がある。

5. 参考文献

- [1] 惣田訓ら:合成下水を基質とした微生物電池の TRFLP およびサイクリックボルタンメトリーによる微生物群集解析, 環境工学研究論文集, 第 46 巻, pp.483-491, (2009).
- [2] 窪田恵一ら:排水の有機物組成変化が微生物燃料電池の性能に与える影響評価, 第 48 回環境工学研究フォーラム講演集, pp.97-99, (2011).