

8. 蓄積した有機泥を燃料にした

発電・充電による池の浄化

学校法人 静岡理工科大学 静岡北高等学校 科学部水質班
2 年 塚越 舜 中島 祥太 大村 志穂

1 研究目的

麻機遊水地（以降、麻機池）に蓄積した有機泥を燃料にした発電と充電ができる簡便で安価な微生物燃料電池（Microbial Fuel Cells、以降、MFC）を開発することにより、ヘドロ化した底質を麻機池から持ち出さず、その場で除去できる方法を構築する。

2 背景

ヘドロ化した湖沼の底質を改善するには、酸欠になった底質に空気を送り込む方法が有効であるが、効果があるのは、水深が 5m 以上のときに限られる。麻機池は水深 1m 未満の水域が多いため、残された選択肢は重機等を用いた底質の入れ替えであるが、数億円の費用がかかる¹⁾。以上から、昨年度は、蓄積した有機泥を燃料にして発電を行い、麻機池の底質を改善することを研究の目標とした。典型的な MFC は正極と負極、セパレーターで構成される(Fig.1)。負極槽で有機物（燃料）は微生物によって酸化され、電子と水素イオンを生み出す。水素イオンがセパレーターを通過すると同時に、電子が外部の回路を通過し、正極槽へ移動する。これらの水素イオンと電子は正極で酸素と結合して、 H_2O を形成する。工夫を重ねた結果、 $44.4W/m^3$ の発電量と 52~94% の有機物除去率を得ると共に、以下のことが分かった。

- ① ヘドロの持つ最大の電位差（起電力）は 0.6V 程度であり、単に電極を底質に埋め込んで得られる電位差は 0.3~0.4V 程度である。
- ② MFC の起電圧が低いのは有機泥の持つ酸化還元電位が高いから。
- ③ MFC の発電量が小さいのは、内部抵抗から引き起こされる過電圧（電圧の損失）が大きいから。
- ④ 有機物の分解を促進するには、高い電圧の取得よりも回収効率（電子伝達能力）が重要である。

3 研究方法

3-1 底質から水素イオンを効率良く移動させる

MFC の弱点②③を改善するために、MFC の発電に伴う水素イオンの移動を調べた。幅 10cm×奥行 12cm×高さ 10cm の直方体の容器をダンボールで仕切り、Fig.2 の 3 槽式 MFC を作った。負極槽には麻機池の底質を入れた。セパレーター槽と正極槽はイオン交換水で満たした。負極と正極には 5cm×9cm の炭素繊維を用いた。負極と正極は 200Ω の外部抵抗を介して導線で結んだ。比較として、同じサイズの容器とダンボールを用い、極板を入れないで行った。極板ありと極板なしのどちらの負極槽の pH も 6 以下であることから、微生物が有機物を消費し、水素イオンと電子を放出している。セパレーター槽では、実験を開始してから 10 時間以降、極板ありの水素イオン濃度が低い。正極

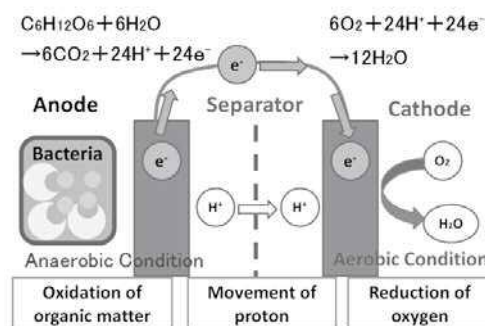


Fig. 1 典型的な MFC の仕組み。

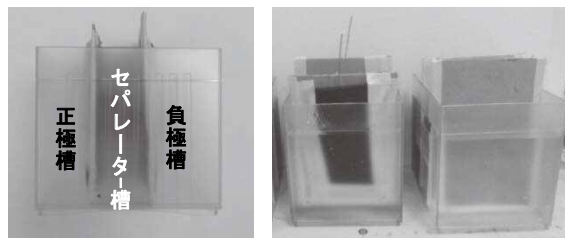


Fig. 2 検証実験用 3 槽式 MFC.

槽でも、極板ありの水素イオン濃度が低く、MFC の発電量が大きくなると正極での水素イオンの消費が活発になることが確認できたため、MFC の発電に伴い、ヘドロ化した酸性の底質を中和できることが分かった。次に、酸化カルシウム 1g を混ぜた底質を負極槽に入れた。他の条件は同一にした。比較として、酸化カルシウムを混入していない MFC と同時に実験を行った。負極槽では、酸化カルシウムを混合した影響で、酸化カルシウムを混ぜていないものよりも水素イオン濃度は低かったが、セパレーター槽と正極槽では、酸化カルシウムを用いた方が水素イオン濃度は高くなった。更に、電流量の増加速度が大きかったことから、カルシウムイオンは水素イオンを底質から取り出す効果があることが分かった。この結果をより明確に示すために、Fig.3 の MFC を用いて発電実験を行った。正極には備長炭を用いた。備長炭は通電率が良く、硬質であり、通気性が良いからである。セパレーターにはポリビニルアルコール（以降、PVA）製の布を用いた。ダンボールより耐久性と柔軟性が高いからである。負極には、酸化カルシウム 1g を 10%/w の PVA ゲルで包み、200℃で乾燥させ、固定した。比較として、酸化カルシウム以外は同一の条件の MFC を製作し、実験を行った。実験は麻機池の底質に MFC を挿入し、正極の上部を大気中に露出させて行った。実験期間中、酸化カルシウムを負極に固定した MFC の方が高い電力を得た。特に、最初の 4 日間は 0.1mW 以上の電力を得たことから、酸化カルシウムを PVA で固定したことによって、カルシウムイオンがゆっくりと負極付近で溶出し、底質から安定的に水素イオンを取り出したと考えられた。

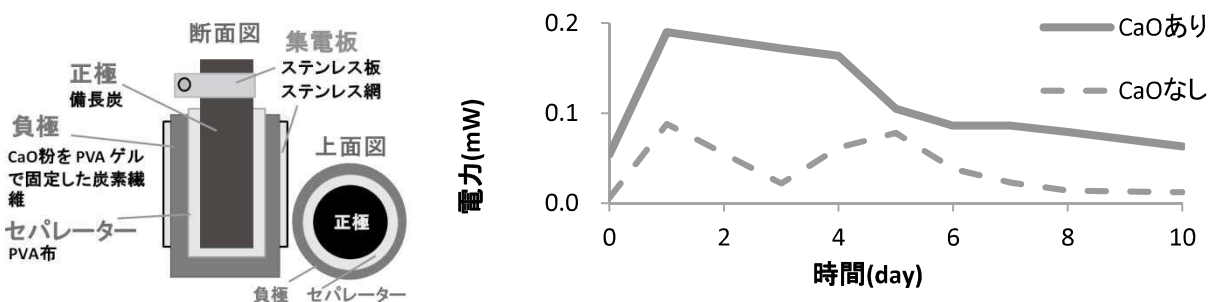


Fig. 3 負極に酸化カルシウムを PVA ゲルで固定した MFC の構造と発電した電力の変化。

3-2 底質から取り出す電子を増加させる

「④有機物の分解を促進するには、高い電圧の取得よりも電子伝達能力が重要」をもとに、効率良く底質から電子を取り出せる負極の工夫を行った。負極の素材は、炭素繊維のような通電性が高く、多孔質の形状が望ましい。表面積が大きくなり、微生物が棲みつきやすいからである。しかし、炭素繊維を大量に用いれば、MFC の製作費が高くなる。そのため、炭素繊維はセパレーターとの接面だけに使用し、安価な木炭や酸化鉄を炭素繊維の付近に混在させることにより、負極の表面積を拡大できることを検証した。MFC のサイズおよび構造は Fig.3 と同一である。違いは木炭または酸化鉄を混合した底質に MFC の負極を挿入したことである。木炭の混合割合は、底質の体積の 10 分の 1、酸化鉄は底質の重量の 500 分の 1 とした。実験期間中の電力の推移を Fig.4 に示す。

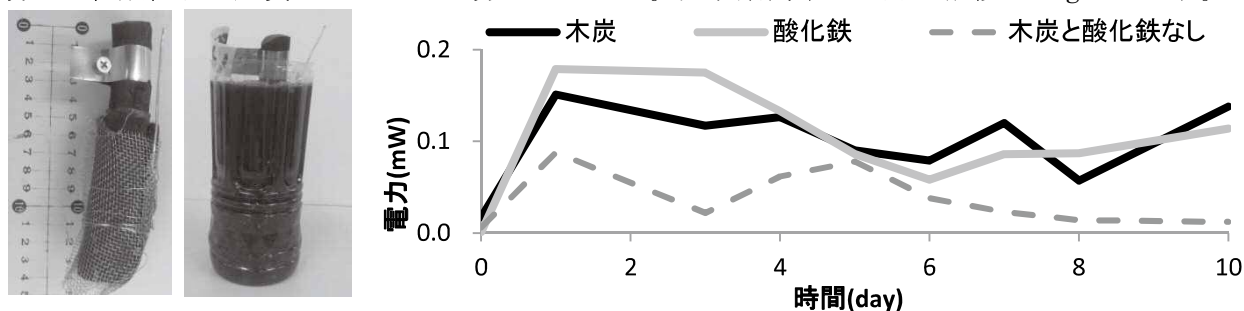


Fig. 4 負極付近に木炭や酸化鉄を混在させた実験の様子と発電した電力の変化。

結果は、木炭や酸化鉄を用いた方が高い電力を得られることを示した。Fig.3 と比較しても、0.1mW 以上の電力を長期間維持できた。これらから、微生物が木炭や酸化鉄の粒子に電子を渡し、粒子間を電子が移動し、負極から離れた電子も回収したと考えた。そのため、負極付近に木炭や酸化鉄を混在させると底質から取り出せる電子が増加することが分かった。

ここまでの成果を組み合わせ、より大きな発電量を得る目的で Fig.5 に示す MFC を製作した。基本的な構造は Fig.3 や 4 と同一である。異なるのは負極槽として用いた塩ビ管の体積が 1L(Fig.4 の 2 倍)であり、大型化に伴い、正極の備長炭と負極の炭素繊維の表面積をそれぞれ 2 倍、4 倍にした。更に、負極には酸化カルシウム 1g と酸化鉄 1g が 10%/w の PVA ゲルで固定してあるとともに、塩ビ管（内径 8.5cm×高さ 30cm）の負極槽には麻機池の底質と木炭が 10：1 で混合されたヘドロを入れた。負極槽の水位が一定になるように適宜、麻機池の水を追加しながら実験を継続した。実験開始から、10 日間は 3mW 以上を、35 日間は 1mW 以上を保った。

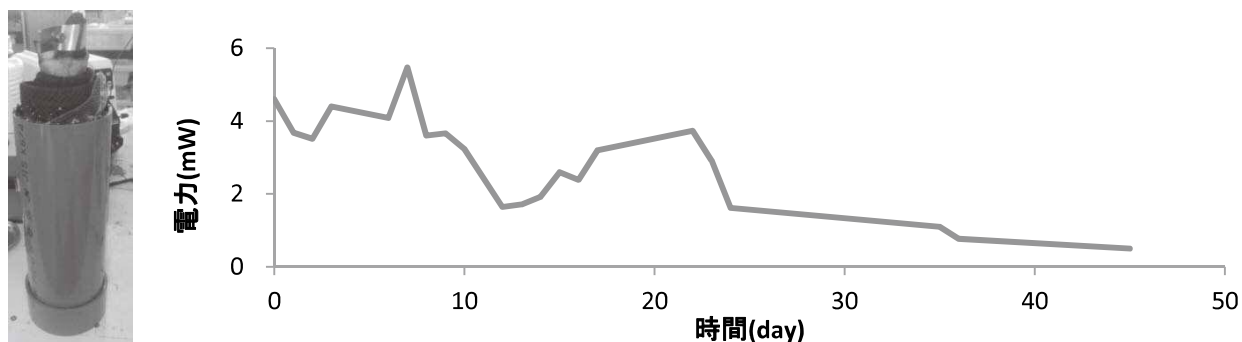


Fig. 5 負極付近に酸化カルシウム・木炭・酸化鉄を混在させた実験の様子と発電した電力の変化。

3-3 底質から取り出した電力を外部の電池に充電する

底質から水素イオンと電子を効率良く取り出す方法はある程度、構築できた。しかし、MFC の起電力が安定しないのは、負極で取り出した水素イオンと電子を正極で効率よく結合させられないからである。正極に白金を用いれば、解決できるが、白金は高価なため、使用は控えたい。白金の代替として、過酸化化物や水酸化ニッケルを正極に固定した実験では、瞬発的に大きな電力を得ることができたが、長期間、その電力を維持することはできなかった。更に、池の環境に与える影響も考慮する必要がある。そのため、私たちは正極と負極間に電圧を与えて、水素イオンと電子の流れを整えてみることにした。補助電源として、単三型充電電池（水素ニッケル充電電池を使用、以降、充電電池）を用いた。充電電池からの消費電力よりも大きな電力を MFC が生産できれば良いと考えた。Fig.5 の MFC と充電電池を並列につないで実験したが、正極と負極の距離が近すぎたため、充電電池の消費速度が大きすぎてしまい、失敗した。そのため、Fig.6 の MFC を製作した。正極は備長炭、負極は炭素繊維、集電板として正極はステンレス板、負極はチタン板を用い、絶縁のためにビニルテープを巻いた。正極と負極の距離は 5cm とし、セパレーターはない。MFC の負極を底質に挿入、正極を水面付近に設置し、Fig.7 の回路を用いた。外部抵抗を調整することによって、充電電池の消費速度はコントロールできた。更に、MFC の正極と負極間の電位差も充電電池の電圧と等しくなった。



Fig. 6 極板間が広い MFC.

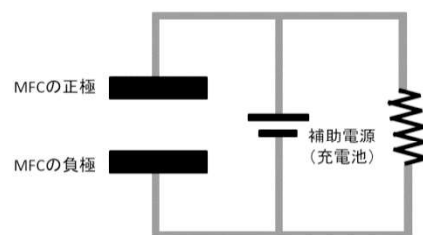


Fig. 7 MFC 内の水素イオンと電子を整流しようとした回路。

しかし、極板間を流れる電流は充電電池を用いる前と変化がなかった。外部抵抗の代わりに、同一の MFC を Fig.8 の回路のように直列につないで実験を行った。直列につないだ MFC 間の電圧は充電電池と等しかったが、回路を流れる電流の向きは $40\mu\text{A}$ 程度が充電電池の正極から MFC の向きに流れており、またしても失敗かと思われた。2 時間後、奇妙なことが起きた。電圧計の値が上昇を始めた。開始時に 1.261V だった充電電池の電圧が、12 時間後には 1.269V 、24 時間後には 1.270V になった。開始時の直列 MFC の解放端電圧は 0.804V であり、通常、MFC より電圧が高い充電電池が充電されることはないはずである。接続する充電電池を消耗させて、接続時の初期電圧を変えて、実験を行った(Fig.9)。MFC と充電電池の接続は Fig.8 の回路を用いた。充電電池の初期電圧が低いほど、24 時間における電圧の増加量が大きい。しかし、MFC の解放端電位は 0.8V 程度のため、充電電池の電圧が 0.75V であれば、充電する可能性はあるが、充電電池の容量は $1,900\text{mAh}$ であり、充電には大きな電流を必要とするはずである。そこで、Fig.10 に示す仮説を立てた。

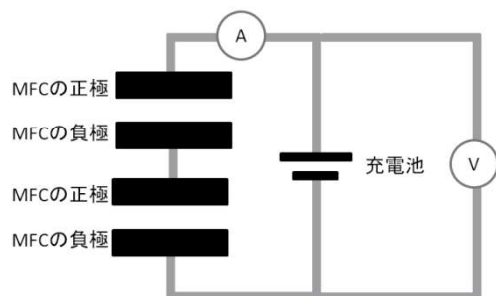


Fig. 8 MFC から充電電池に充電が起きた回路。

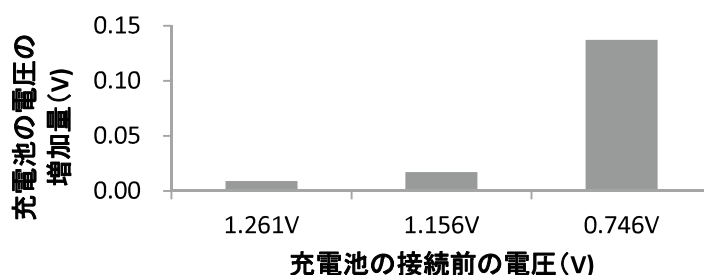


Fig. 9 MFC 充電による充電電池の電圧増加量 (24 時間)。

MFC と充電電池の電圧それぞれ V_1 、 V_2 とする。充電電池を接続した直後は $V_1 < V_2$ であるため、電流は充電電池から MFC に向かって流れる。これが大きな電流であるとする、充電電池の消耗が激しいため、MFC から充電されるとすれば、微電流であると予想され、充電電池の負極から出た電子の一部が MFC の負極付近に帯電する可能性がある。同時に MFC の負極付近では、微生物が有機物を消費して電子と水素イオンを生産する。特に異化的鉄還元細菌は有機物から得た電子を直接、負極に渡す。充電電池からの電子と微生物が生産した電子の帯電が大きくなると、本来は充電電池の正極へ戻ろうとするが、MFC の極板間の抵抗が大きいため、帯電が進む。やがて充電電池の負極よりも電位が下がると、帯電した電子が一斉に逆流する。これが $V_1 > V_2$ の状態である。充電電池の内部抵抗は 0Ω に近い、逆流した電子は MFC の正極に達する。 $V_1 < V_2$ のとき、微生物が生産した水素イオンは電子不足のため、MFC 内に残存しており、 $V_1 > V_2$ のときの逆流してきた電子と MFC の正極で反応して H_2O または H_2 に酸化される。この電子と水素イオン結合は瞬間的であるため、電流計では充電電池から MFC に微弱な電流が流れていると測定されるのではないだろうか。充電電池への充電が進むと $V_1 < V_2$ になり、上記のプロセスが繰り返されて MFC から充電電池への充電が行われると考えた。Fig.6 の MFC を Fig.11 のように接続し、充電電池の両端の電圧と回路の電流の変化を測定した。充電電池の初期の電圧は 800mV とし、10 秒間隔で 20 分間測定し、可変抵抗を 4 、 6 、 8 、 $10\text{k}\Omega$ にして、外部抵抗と充電速度の関係を考察した。充電電池の電圧の変化は、抵抗の高い順に増加量が大きくなった。充電電池から MFC への電流は $10\text{k}\Omega$ のとき $57.0\mu\text{A}$ 、

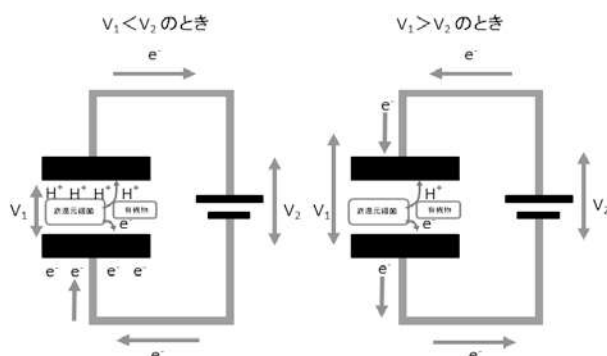


Fig. 10 MFC が MFC より高電圧の充電電池に充電できる仮説。

8k Ω のとき 72.0 μ A、6k Ω のとき 96.0 μ A、4k Ω のとき 143.0 μ A であり、充電電池から MFC に逆流する電流が小さいほど、充電速度が大きくなった。特に 6k Ω 以上のときは充電が促進されたが、4k Ω のときはほとんど充電されなかった。以上から、MFC から外部の電池に充電させるための条件は、MFC と充電電池を並列に接続し、充電電池から MFC に逆流する電流を 100 μ A 以下になるように制御すれば良いことが分かった。更に、Fig.11 のグラフにおいて、電圧が上昇する直前に電圧の小刻みな変動が観測できたことは、Fig.10 で示した仮説を支持した。

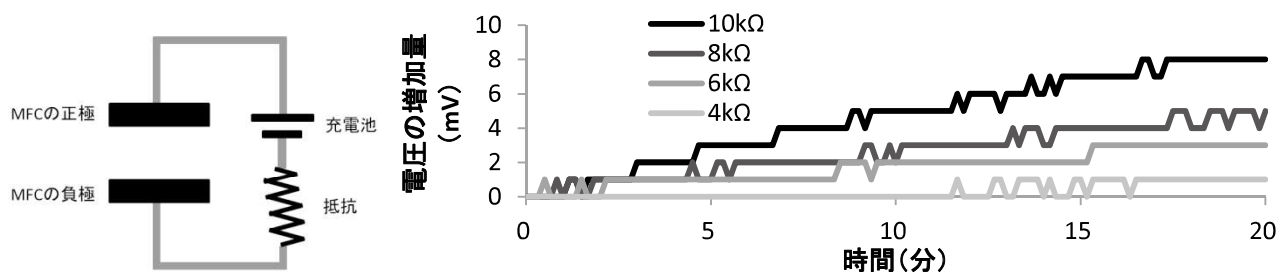


Fig. 11 外部抵抗を利用して MFC から充電電池へ充電する実験。

上記の実験結果から、10k Ω の抵抗を用いて 24 時間、MFC と充電電池を接続したところ、0.730V から 0.943V に上昇した。充電電池に充電された 0.213V を 100 Ω の抵抗で放電させたところ平均 8.53mA の電流が 620 秒間流れた。ファラデー係数を用いて電子の物質質量に変換すると、 $(8.53 \times 10^{-3} \text{ A} \times 620 \text{ 秒}) \div (9.65 \times 10^4) = 5.48 \times 10^{-5}$ モルである。この電子がすべて、微生物が有機物（便宜上グルコースとして計算、グルコース 1 分子から 24 個の電子が取り出せる）から取り出したとすると、 $(5.48 \times 10^{-5} \div 24) \times 180.15 = 4.11 \times 10^{-4} \text{ g}$ の有機物が分解できたことになる。すなわち、24 時間で 0.4mg の有機物を分解し、1.47mAh を充電できた。この結果は、「有機泥の持つ高い酸化還元電位」や「MFC の内部抵抗から引き起こされる過電圧」という従来 MFC の起電圧や発電量を上げるために障害になっていた要因を利用して外部の電池への充電を促進できることが分かった。

3-4 充電効率をあげる（MFC の条件を整えてから充電する）

3-2 で検証した酸化カルシウム、3-3 で検証した木炭と酸化鉄を混合した底質を用い、Fig.6 の MFC を 2 個、Fig.8 のように直列につないで充電電池に充電を行った。10k Ω の抵抗のときは充電電池から MFC に流れる電流が 56.3～57.4 μ A であったが、本実験では 0～24.0 μ A に抑えられた。電圧は 24 時間で 0.730V から 1.110V に上昇した。充電電池に充電された 0.380V を 2-5 と同様に放電させたところ、平均 8.94mA の電流が 3,420 秒間流れ、有機物除去量や充電量は共に 5.78 倍になった。以上から、酸化カルシウム、木炭、酸化鉄の利用は MFC から外部の電池への充電効率を上げる効果があることが分かった。

4 結論

これまで MFC の欠点だと考えていた内部抵抗の高さを利用すれば、外部の電池に充電が可能になることを示し、カルシウムイオン、木炭、酸化鉄を利用することにより充電速度を約 6 倍にできた。更に、実験で用いた MFC の製作費は 100 円未満であるため、量産や大型化が可能である。以上から、麻機池に蓄積した有機物の除去がその場ででき、有機物を燃料に発電した電力を充電し、更にその電力を活用した浄化計画が実現できることが明らかになった。

5 参考文献

1. 巴川流域麻機遊水地自然再生協議会.巴川流域麻機遊水地自然再生全体構想.2007,64p.