

令和3年度博士論文

沿岸域の底層還元化解消のための

微生物燃料電池の開発と応用

**(Development and application of microbial fuel cells to relax  
reduced bottom layer in coastal areas)**

令和3年9月

広島大学大学院工学研究科

社会基盤環境工学専攻

Kim Kyeongmin

第1章	序論	
1.1	概論	1
1.2	本研究の目的と方法	6
1.3	既往研究と本研究の意義	8
第2章	鉄鋼スラグを用いた微生物燃料電池の電力増大	
2.1	概論	15
2.2	鉄鋼スラグ SMFC の電力生産量	20
2.3	電位低下による有機泥の電子伝達	30
2.4	鉄鋼スラグと有機泥の相互作用	38
2.5	本章のまとめ	47
第3章	SMFC による有機泥の酸化	
3.1	概論	49
3.2	SMFC による有機物の酸化	50
3.3	SMFC による水底質の改善	67
3.4	本章のまとめ	74
第4章	現地での SMFC 活用	
4.1	概論	78
4.2	バイオカソード	80
4.3	基準電極の劣化	91
4.4	SMFC の大規模化	100
4.5	本章のまとめ	110
第5章	SMFC を用いた水質計測システム	
5.1	概論	112
5.2	応答性の異なる電極を用いた海底堆積泥の動態把握	114
5.3	反応電流を用いた水質の計測	124
5.4	本章のまとめ	134
第6章	結論	

## 第1章 序論

## 1.1 概論

## 1.1.1 背景

沿岸域では過剰に堆積した有機物を原因として貧酸素化や富栄養化等の環境悪化を引き起こしている。強く還元化された底泥は酸素を猛烈に消費するため貧酸素化が急激に進む。沿岸域で行われる溶存酸素の消費（貧酸素化の原因）は有機物の分解に関する現象であり、微生物の介在する化学反応の結果である。ただし、蓄積する有機物を分解するのは微生物であり、微生物のいない場では有機物は分解されず、有機物は循環しなくなる。有機物は微生物の消化によって分解されるため、微生物が主語になる時には「消化」、有機物が主語となる時には「分解」が用いられる。

微生物は活動エネルギーである ATP（アデノシン 3 リン酸）を作るために有機物を消化（分解）する。図 1-1 には嫌気性微生物が餌である有機物（糖）を消化して、ATP を生成した後、水素イオン( $H^+$ )、電子 ( $e^-$ ) と  $CO_2$  を排泄する模式図が示されている。 $H^+$ は、陽子（プロトン）1 個の構造であることから、電子に対してプロトンと呼ばれる。図に示したようにプロトンは ATP の生産の動力として、電子は  $H^+$ の生産に利用されるが、役目を終えると、プロトンと電子は系外（細胞外）に排泄される。生物は排泄されたプロトンと電子を呼吸により処理している。嫌気性微生物においても排泄する電子を受け渡す酸化物質が無ければ呼吸を行えない。

生物の体内と同様に海底に堆積した泥内には酸素が供給され難いため、有機物は嫌気性微生物によって消化される。嫌気性微生物は酸素以外の酸化物に電子を渡す（呼吸する）ことができるため、無酸素の

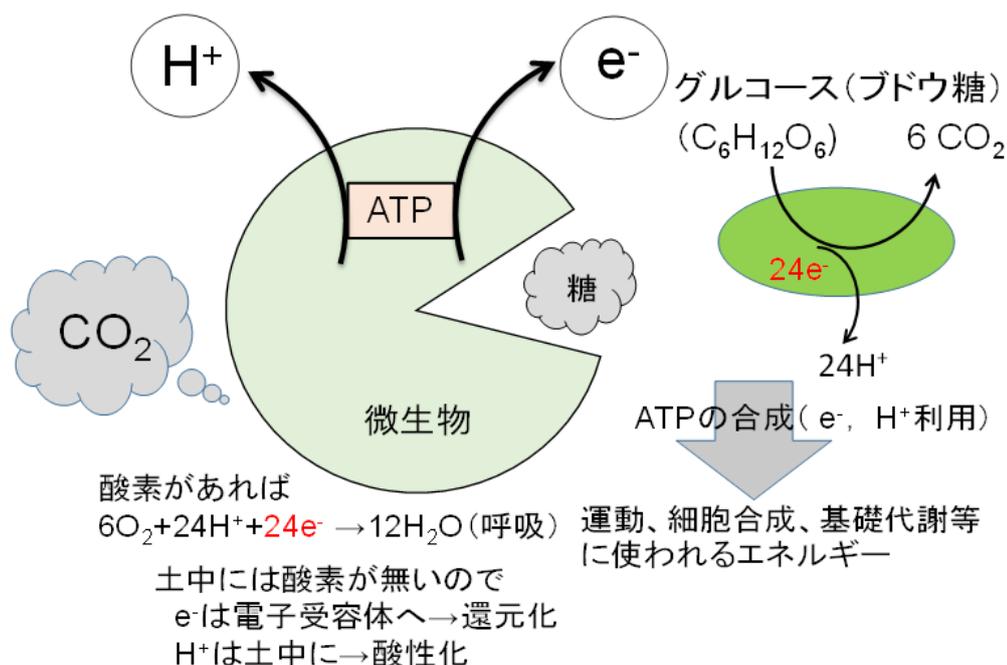


図 1-1 微生物による有機物の消化とプロトン，電子の排出  
(人間の身体（細胞）と同じ働き（有機物の循環）が底泥の中で起こっている)

環境で活動できる。活動できる微生物は底泥の還元状態（酸化還元電位, ORP）、酸性状態（pH）に依存しており、底泥の環境によって活動できる微生物の種類は変わっていく。有機物が嫌氣的に分解されると、底泥内の酸化物が電子を受け取り還元化（ORPの低下）されるとともに、プロトンが蓄積して酸性化（pHの低下）が強まっていく。泥内に存在する酸化物には限りがあるため、最終的に酸素が必要となる。一般的に海水中では硫酸(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) / 硫化水素(H<sub>2</sub>S)反応のエネルギー順位が最も大きいため、酸化物質である硫酸が全て還元物質である硫化水素に変わると電子を受けとれる酸化物はなくなる。この状態では、酸素の供給がなければ有機物を消化する微生物は活動できない。微生物が活動しない場では有機物は分解せず、循環できなくなる。

### 1.1.2 堆積泥を燃料とする微生物燃料電池

懸濁状態にある有機物の電力取得効率が高いため、下水等の有機排水が燃料として用いる微生物燃料電池(microbial fuel cell, MFC)が主体的に研究されてきた。堆積有機泥を燃料とする微生物燃料電池はMFCと区別してSMFC (sediment microbial fuel cell)と呼ばれている。堆積泥では有機排水の利用時に必要となるイオン交換膜を用いないため、自然状態に堆積する有機泥をそのままの状態利用できる差し込み型や埋め込み型のSMFCが設置できる利点である。

#### (1) 微生物燃料電池の起電力

微生物燃料電池では全体的な反応が熱力学的に良好である場合にのみ電気が生成される。反応はジュール (J) の単位で表されるギブズ自由エネルギー ( $\Delta G$ ) の観点から評価される。これは反応から導き出せる最大仕事の尺度であり、次のように計算される。

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 = RT \ln(\Pi) \quad (1-1)$$

ここに、 $\Delta G_r$  (J) は特定の条件でのギブズ自由エネルギー、 $\Delta G_r^0$  (J) はすべての種で 298.15 K, 1 bar の圧力、1 M の濃度として定義される標準条件下でのギブズ自由エネルギー、R (8.31447 J/mol/K) は普遍的な気体定数、T (K) は絶対温度、 $\Pi$  (単位なし) は生成物の活性を反応物の活性で割ったものとして計算された反応商である。標準反応ギブズ自由エネルギーは、多くの情報源から入手可能な水中の有機化合物の生成エネルギーの表から計算される。

SMFC の計算では、カソードとアノードの間の電位差として定義されるセル全体の起電力(emf)(=  $E_{emf}$  (V))の観点から反応を評価する。これはセルによって生成された仕事 W (J) に関連している ((1-2)式)。

$$W = E_{emf} Q = -\Delta G_r \quad (1-2)$$

ここに  $Q = nF$  は反応で移動する電荷であり、クーロン (C) で表される。これは反応で交換される電子の数によって決まる。n は反応モルあたりの電子の数、F はファラデー定数 (9.64853 x 10<sup>4</sup> C/mol)。これらの2つの方程式を組み合わせると、

$$E_{emf} = -\frac{\Delta G_r}{nF} \quad (1-3)$$

すべての反応が標準状態( $\Pi=1$ )で評価される場合,

$$E_{emf}^0 = -\frac{\Delta G_r^0}{nF} \quad (1-4)$$

ここに $E_{emf}^0$  (V) は標準のセル起電力である。したがって、上記の方程式を使用してポテンシャルの観点から全体的な反応を次のように表すことができる。

$$E_{emf} = E_{emf}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\Pi) \quad (1-5)$$

ここに、R は気体定数、T は絶対温度である。(1-5)式の利点は好ましい反応に対して正であり、反応の起電力の値を直接生成することである。SMFC から得られる実際の電位は、さまざまな潜在的な損失のために低くなるが、この計算された起電力は、セル電圧の上限を提供する。

## (2) 沿岸域における酸化還元反応及び SMFC 起電力

SMFC は図 1-2 に示すように底泥の中に埋めたアノード電極が微生物の排泄した電子を受け取って、カソード電極まで流れてきた電子は水に溶けた酸素と反応（電子の消費）して水を生成する ((1-6)式)。

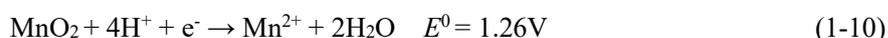
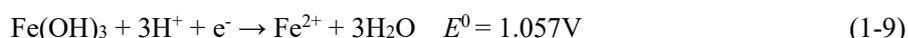
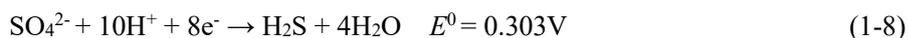


このように酸素が電子受容体として消費される反応がカソードで起こるとする時のカソード電位は(1-5)式、(1-6)式を組み合わせると、

$$E_{cat} = E_{cat}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{[H_2O]^2}{[O_2][H^+]^4} \right) \quad (1-7)$$

ここに、[ ] はモル濃度である。この電子の生産～消費により流れた電子が電流である。

一方で、有機物が多量に堆積した海底では強く還元化するため電子伝達は  $SO_4^{2-} / H_2S$  によって行われる。有機物の分解により生産された電子は、 $SO_4^{2-}$ 等の酸化物質に渡され還元化していくが、SMFC は  $H_2S$ 等の還元物質から電子を受け取るので底泥は酸化されていく（電極は電子伝達体として働く）。すなわち、図 1-3 において水中の酸素に電子を渡さず（貧酸素化させず）に還元状態を弱める ( $HS^- \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$ ; それぞれ(1-8), (1-9), (1-10)式) しくみが SMFC である。



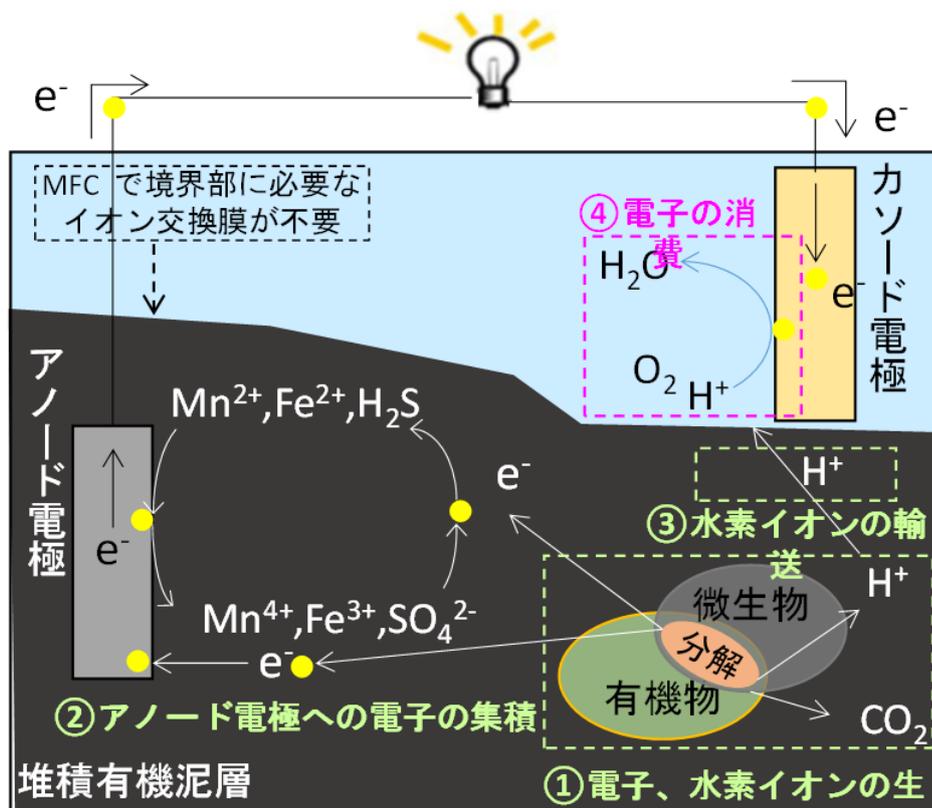


図 1-2 底泥を燃料とする微生物燃料電池のしくみ

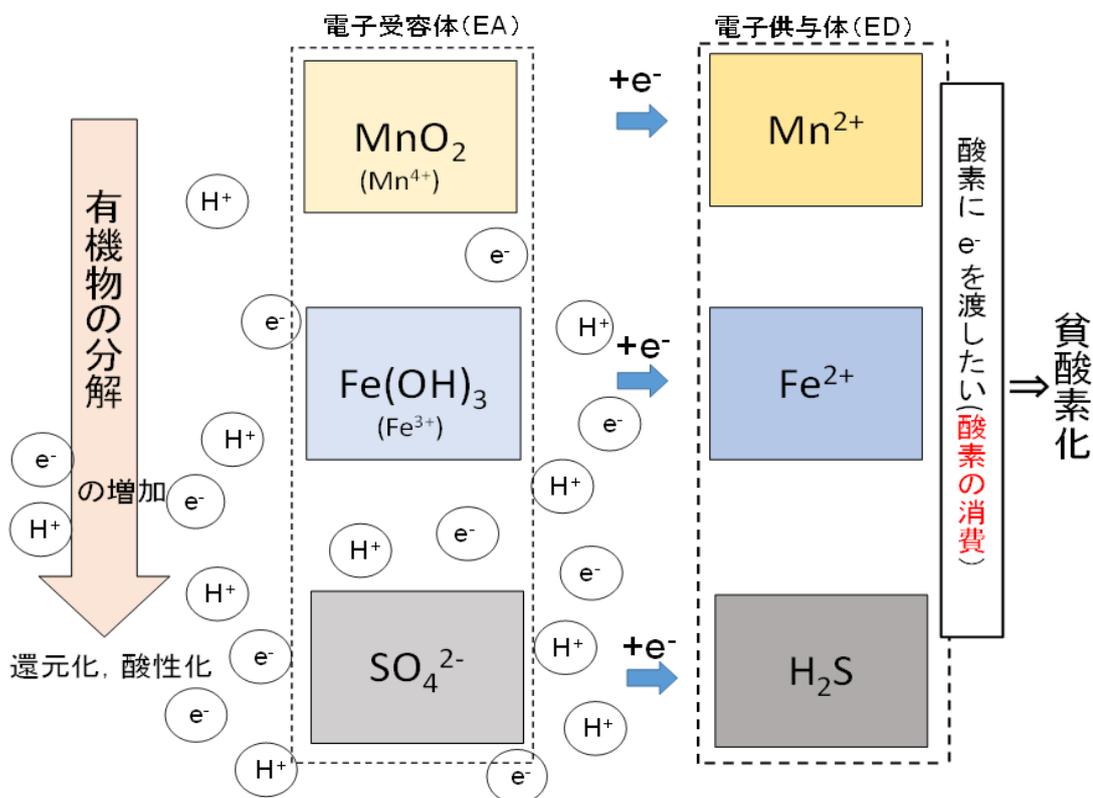


図 1-3 有機泥の還元化, 酸性化の電子伝達機構

ここに、 $E^0$ は標準酸化還元電位である。したがって、有機泥で SMFC 活用時に期待できる最大の起電力は  $H_2S$  が存在する時であり、 $H_2S$  が電子供与体の時のアノード電位は、

$$E_{ano} = E_{ano}^0 - \frac{RT}{8F} \ln \left( \frac{[H_2S][H_2O]^4}{[SO_4^{2-}][H^+]^{10}} \right) \quad (1-11)$$

セル起電力(emf)は次のように計算される。

$$E_{emf} = E_{cat} - E_{ano} \quad (1-12)$$

電子が回収され（電流が流れ）続けば還元物質が酸化され、底泥のへドロ化は解消されていく。有機汚濁した底泥では、有機汚濁物（へドロ）の分解プロセスに直接インパクトを与える SMFC は極めて有効な浄化方法である。底泥を燃料とする SMFC は、有機物の嫌気分解により発生する還元物質により悪臭を発するへドロを浄化し、かつ電力が獲得できる究極のエコ装置である。

## 1.2 本研究の目的と方法

本研究は微生物燃料電池を沿岸域底質の還元化を解消する技術に加え、回収した還元エネルギーを有効活用できる技術として活用することを目的として行われている。このため、微生物燃料電池の電子生産メカニズム、有機物酸化過程、外部電位への電極電位応答特性等、微視的観点から微生物燃料電池の特性を理解することを目指すだけでなく、これを基に高性能微生物燃料電池の開発、装置の大規模化、計測センサーとしての応用等、巨視的観点から微生物燃料電池の実使用段階の活用可能性を提案している。本研究で着目した主な項目は以下のとおりである。

- (1) 【第2章】SMFCの電力増大
- (2) 【第3章】SMFCによる有機泥の酸化
- (3) 【第4章】SMFCを用いた水質計測システム
- (4) 【第5章】現地でのSMFC活用

図1-4に研究の流れを示す。図中には上記(1)~(4)の項目を含め、最終目標までの段階的なプロセスが示されている。沿岸域の酸化還元反応系にとって底質の還元化は最も重大な問題である。還元化された底質から持続的に溶出される還元物質は水中の溶存酸素を消費して底面から貧酸素水塊を形成し始め、これは潮汐、降雨、季節などの外部要因によって時々刻々と変動する。微生物燃料電池を底質還元を解消技術として活用する上で最優先課題は、電力を上昇させることである。還元底質と水層間で発生しうる最大電圧は約1V以下であり、SMFCの期待電力は他の自然エネルギーより低い方である。したがって、従来の微生物燃料電池は、低い効率、狭い影響範囲、酸化対象の制限等の理由から、現地での活用潜在性が低いと評価される (Tabassum et al., 2021)。

第2章ではSMFCの電力生産量増大のため、電位差を増大できる材料の活用を提案している。これに適合する材料として、①還元底質より高いエネルギー準位を有する物質であること、②自然に無害な物質であること、③安価な材料であること等が求められ、これらの条件を満たす材料として鉄鋼スラグが検討された。鉄鋼スラグ内の鉄は底泥の $\text{H}_2\text{S}$ より高いエネルギー準位を持つ。また鉄の酸化反応により溶出する鉄イオンは生物の栄養素として活用されることに加え、産業副産物であるため経済的という長所があり、上記の条件を満たす材料と判断された。本章では、現地における2年間の長期通電試験、分極曲線試験等により、鉄鋼スラグがSMFCの過電圧低下、電力増加に与える影響を評価した。なお、鉄鋼スラグによる過電圧低下機構を調査するため、電界による有機泥内の陽イオン及び電子の移動、有機物の性状による過電圧の変動について検討している。

第3章では先に提案された鉄鋼スラグを活用した高性能SMFCをもとに、SMFCの底質酸化能力を検討した。酸化対象は還元有機物、還元イオンに分類された。有機物の場合、酸化還元度を単一分析で特定することは困難である。したがって、部分的な根拠を示す複数の分析手段を総合して結果を導き出すのが一般的である。本研究では熱分解法、化学的酸化法、赤外分光法を実施し、それぞれの結果を比較し、検証した。これを踏まえて、鉄鋼スラグSMFCの有機物酸化及び分解メカニズムを提案している。一方、2年間の長期現地実験を行い、SMFCの還元有機物、還元イオン酸化能を調査した。最後に還元物質の低減

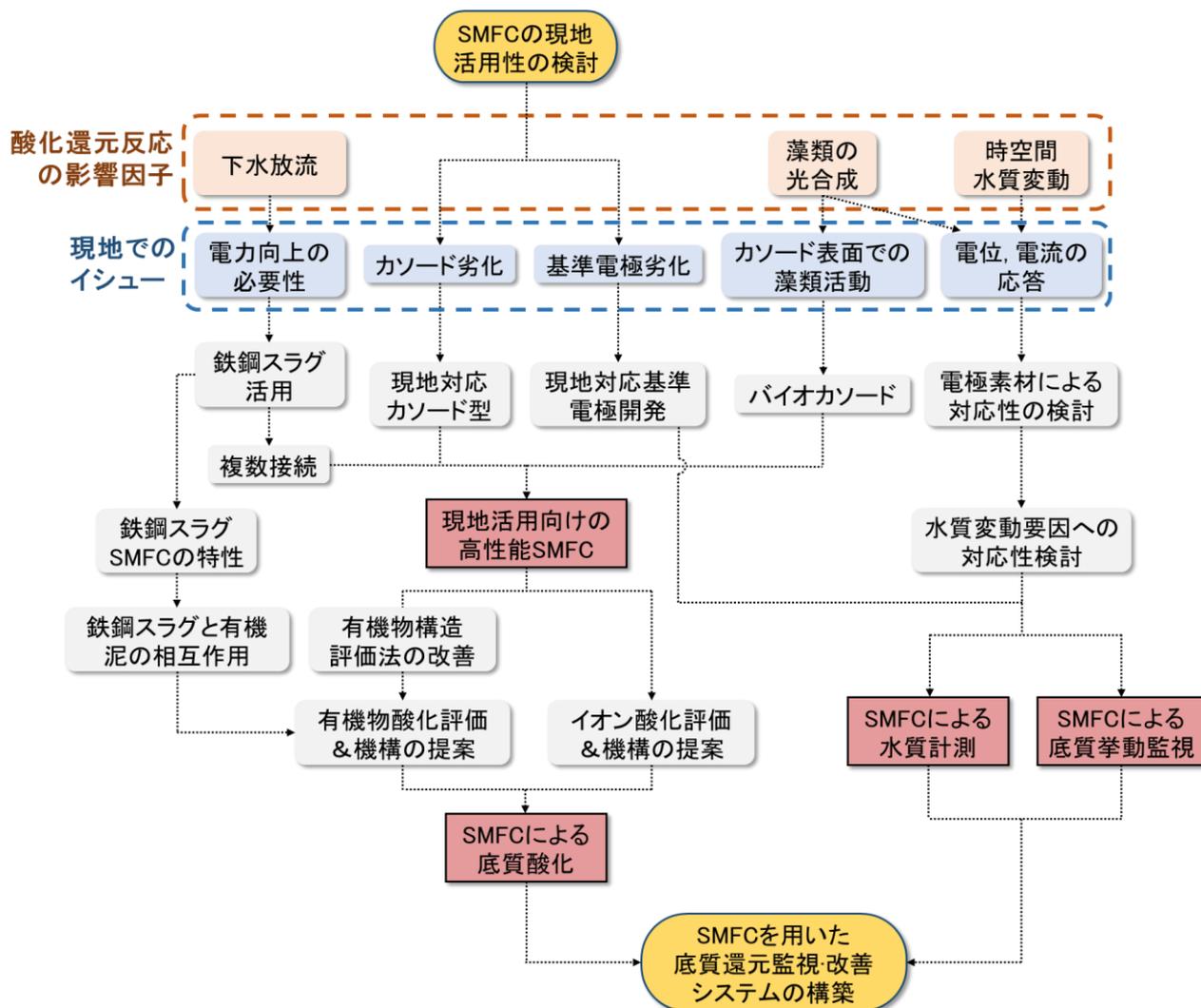


図 1-4 本研究の目的および流れ。

による酸化還元電位，DO の回復値によって底質の酸化度を評価した。

第4章ではSMFCを用いた水質計測システムを提案している。これはSMFCの電位及び電流が外部酸化還元反応に依存することから着目された。図1-4に示すように、沿岸域には下水放流、藻類の光合成活動のみならず、潮汐、貧酸素、赤潮など酸化還元電位を変動させる多様な因子が存在する。現地SMFC試験中DO、濁度、クロロフィル、水位変化を計測し、沿岸域における酸化還元度を変化させる影響因子とSMFC性能の相関関係を検討した。また、外部電位変化への応答速度が異なる2つの電極素材を活用し、電位変動要因を多角的に把握しようとした。以上の結果をもとに、SMFCによる水質計測および底質挙動監視システムを提案している。

第5章では現地の酸化還元反応がSMFCに与える特性について検討し、対策を提案している。そのためSMFC装置に与えるプラス要因（付着藻類の光合成活動等）を活用する一方、マイナス要因（絶縁体の付着、劣化等）は解決する方策をそれぞれ模索した。また、現地において装置の大規模化時に発生する問題点について検討し、過電圧を最小化できる接続手段を提案している。上記3項目は共通して現地での高性能SMFCを目指している。

### 1.3 既往研究と本研究の意義

本研究では燃料電池を用いた底質モニタリング・改善システムの構築という最終目標に向けて各章で段階的な成果を提案している。ここでは、各章での段階的目標に対する既往研究と本研究の意義について述べる。

#### 1.3.1 既往研究の研究テーマ

図 1-5 に 2020 年 1 月~2021 年 5 月まで出版された SMFC に関する 84 編の既往研究の研究テーマを分類して示す。電力増加は微生物燃料電池の根本的な問題を扱う研究テーマの一つである。したがって、詳細項目が最も多様に分類されるテーマである。近年電力増加に関して最も活発に行われている研究テーマは、並列接続 (8 編; 例えば Cao et al., 2021 等) および電極素材 (7 編; Yu et al., 2021 等) に関する研究である。また、近年活用され始めた研究は、昇圧装置を用いたパワーマネジメントシステム (PMS) の活用研究である (3 編; Prasad and Tripathi, 2020 等)。PMS は出力電圧を上昇させるシステムであり、SMFC の限界の一つとして指摘される低い電圧を克服するのに用いられている。一方、本研究において電力増加手段として検討した還元材料の場合、調査期間中の活用事例はなかった。調査期間を延ばしても還元材料を用いた研究はまれであり、還元材料を活用した微生物燃料電池の特性は明らかになっていないことが多い潜在性のある研究分野である。

水底質の浄化は SMFC の代表的な研究分野の一つである。詳細項目は水質(栄養塩, 重金属, DO, COD, BOD など)及び有機物に分類される。水質(16 編; Jamal and Pugazhendi, 2021 等)は、多くの文献で優れた効果が報告されており、SMFC が溶存性物質の酸化還元反応に関与するのに十分な電力を確保していることが示唆される。一方、洗剤、原油、染料など、下水で放流される有機物質を対象にした研究も行われている(7 編; Hamdan and Salan, 2020 等)。

SMFC を水質測定センサーで活用した研究の割合は相対的に少ないが、昨今注目され始めた分野である。測定対象は、注目する電極によって分かれており、カソードの場合 DO, COD, 油など水質測定に活用される一方、アノードの場合泥中の重金属、有機酸などの変化に対応することが報告されている(Olias and Lorenzo, 2021)。

その他にはレビュー(4 編)、電極表面の微生物群集(5 編)などに関して研究されている。一方、計 84 編

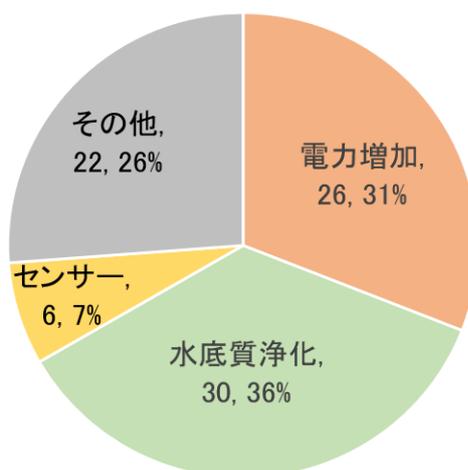


図 1-5 2020 年 1 月~2021 年 5 月まで出版された 84 編の既往研究の研究テーマの分類

の研究論文のうち、現地で実施された論文は4編に過ぎず、SMFCの現地対応性についての研究が不足しているのが現状である。これは現地実験が変数をコントロールすることが難しく、メンテナンスに困難があるためと考えられる。一方で本研究はその外部要因に対するSMFCの応答特性を活用することに意義がある。本研究は各章の主題と関連した実験を現地で検証することで、上記の三つの研究テーマ(電力の増大、水底質の浄化、センサー)において既往研究では取り上げられなかった考察を含めている。また、現地実験の経験を基に、現地実験時に発生しうる電極の劣化、メンテナンス等の問題点についての対応策を提案している。

### 1.3.2 SMFCの電力生産量

本研究ではSMFCの電力生産増大のために還元性材料である鉄鋼スラグを使用した。鉄鋼スラグを使用する意義は鉄鋼スラグが還元泥より高いエネルギー準位を持っていることにある。従来の研究でも鉄とSMFCの相関関係に関する研究が報告されている。鉄関連研究は、大きく鉄イオン、酸化鉄水酸化鉄、ゼロ価鉄(Fe)の3つに分類される。Hamdan and Salan (2020)は鉄イオン添加時の堆積物中の微生物群集の変化、SMFCの原油分解能の変化について調査した。鉄イオン添加はSMFCによる原油分解を加速化させたが、通電、無通電に伴う微生物群集の変化はないことから、SMFCの性能は変わらなかった。Zhou et al. (2014) 及び Yan et al. (2012)は水酸化鉄(それぞれ Colloidal iron oxyhydroxide, Amorphous ferrichydroxide)を堆積物に添加した際SMFCの性能変化について調査した。両文献共通して酸化鉄は対象有機物(それぞれ soil organic matter 及び phenanthrene)の分解に寄与したが、電力量に有意な変化はなかったと報告している。一方、Wu et al. (2019) および Zhang et al. (2015)はそれぞれ Fe および sheet iron を用いて鉄とSMFCの相関性について調査した。両文献共通して高いエネルギー準位を有する鉄から供給される電子はSMFCの電力量に寄与し、さらに対象有機物(それぞれ polychlorinated biphenyls 及び soil organic matter)の分解促進につながったと報告している。

本研究は三番目に分類されるゼロ価鉄を用いたSMFCの電力エネルギーの増大及び有機物分解を目指している。既往研究の場合、純度が高い鉄を用いたため実用化・商業化の価値が低い一方で、本研究では産業部産物である鉄鋼スラグを活用したため現地での大規模な実験を可能にした。また、既往研究は電力生産に関する考察において鉄によるアノード表面の微生物群集の変化に着目した一方、本研究は酸化還元電位、熱力学的安定性(結合エネルギー)、過電圧など、熱力学反応を元に鉄がSMFCの性能に寄与する要素を考察している。

### 1.3.3 有機泥の物質運送

本研究で着目している有機泥が運送する物質は、電子と陽イオンである。通電時アノード周辺の電子消耗による concentration loss 増加により電力損失が生じるため、有機泥の電子伝達能力はSMFCの電力において重要な要素の一つである。泥中の酸化還元反応に参加する物質はイオンまたは有機物に分類される。還元性低質の場合、還元状態のイオンのみが存在するため、イオンが電子伝達を行うことは困難である。一方、有機物は自然の堆積物における官能基の形態により-200 から 300 mV の広い範囲の標準酸化還元電位( $E^0$ )を持つため、一般に有機物が電子伝達を行うものと考えられている(Straub et al., 2001)。これに関連して、Lovley et al. (1996)は嫌気性堆積物の中で微生物が呼吸時有機物を電子伝達体として利用することを明らかにした。嫌気性堆積物内には溶存酸素がないため、呼吸時酸化鉄のような反応性の低い電子受

容体を活用する。図 1-6 には、この時有機物の有無によって微生物の酸化鉄利用性が大きく異なることが示されている。実験に用いたフミン酸は自然に多量に存在する異種 (heterogeneous) 高分子有機物の一種で、芳香族性と酸化度が高いのが特徴である。ベンゼンリングに二つの水酸基が存在するカテコールはラジカルを生成し、形態変換が相対的に自由であるため、フミン酸内のカテコールは電子伝達の役割ができると知られている(図 1-7)。一方、電子が導線を介して移動するためには、同量の陽イオンが泥の外に移動するか、陰イオンが泥の中に流入し、イオンの移動が必ず伴わなければならない。すなわち、泥内の水分または塩分が低い場合、イオンの輸送が制限され抵抗(ohmic internal resistance)を増加させ、これは SMFC 性能の制限につながる。これは現地 SMFC 実験時、淡水ではなく海水で相対的に高い電力を生産することと関係がある(Dumas et al., 2008)。これに関連し、Dunaj et al. (2012)は栄養塩、含水比、有機物などの堆積物の条件と SMFC の相関関係を調査しており、淡水域に堆積した伝導性が低い泥に対してシリカコロイドを添加することを提案するなどの研究が行われている(Dínguez-Garay et al., 2013)。

本研究においては、現地での SMFC の活用を目指すため、特定の形態の有機物ではなく、自然状態の不特定有機物を対象としている。本研究では文献の結果を基に有機物の酸素含有官能基を中心とし、海域による SMFC の性能差を泥中有機物に着目して考察している。このため、海域別堆積物の腐植物質抽出、元素(CHNS)分析、赤外分光法などにより有機物の構造を把握し、SMFC の性能との相関関係を調査した。また、鉄鋼スラグの電子伝達および過電圧低下においても有機物の性状が重要であることを明らかにし、今後還元性材料を加えた SMFC を現地に活用する際の適切な海域選定に必要な根拠資料を提示している。さらに、物質輸送制限がもたらす電子移動量への影響を把握した上で、過電圧による損失を低減させるための手段として、泥の電位低下を加えた SMFC 装置の提案及び評価を行っている。

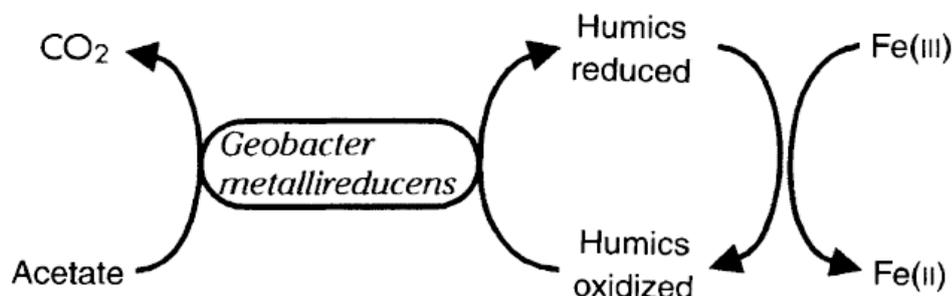


図 1-6 フミン酸が *G. metallireducens* による Fe(III)還元を刺激するメカニズムのモデル (Adapted from Lovley et al. (1996))

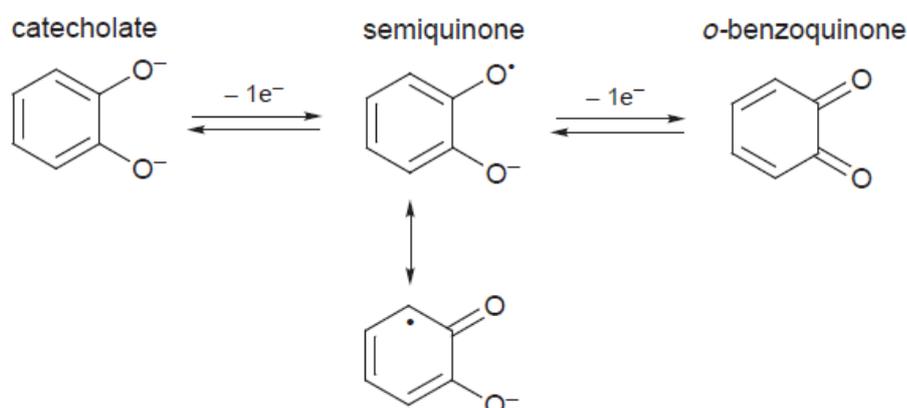


図 1-7 カテコールの単電子酸化 (Adapted from Bugg and Windfield (1998))

### 1.3.4 有機泥の酸化

有機物は SMFC の電力生産のための主要電子供与体である。従来の SMFC 研究では、以下の通りグルコース、アセテート、蔗糖のような低分子糖類あるいは有機酸を電子供給源として使用している(Yaqoob et al., 2021).

(a) If glucose is used as organic substrate



(b) If acetate is used as organic substrate



(c) If sucrose is used as organic substrate



一方、自然堆積物内に存在する難分解性有機物はリグニン、フミン酸が代表的であり、これらは全有機物の大部分の割合を占める。いずれも芳香族炭化水素構造体が水素結合、共有結合、配位結合により複合的に絡み合っており、芳香族性が高く、疎水性が高いという特徴を持つ (図 1-8)。このような特徴により、難分解性有機物は加水分解されないだけでなく、生物利用性も落ちるため、自然で長期間分解されずに存在する。難分解性有機物分解を目指した既往の SMFC 研究では、電子回収時の難分解性有機物の疎水性がさらに強化され、部分的な酸化のみが可能であると報告されている(Hong et al., 2010; Sajana et al., 2014)。これは SMFC が難分解性有機物を分解するだけの電力を生産できていないことを示唆している。

本研究では、鉄鋼スラグを用いた高性能 SMFC が難分解性有機物をエネルギー源として使用できるかについて検討し、成果を従来研究の結果と比較して鉄鋼スラグの効果を評価した。また、堆積物中の難分解性有機物の変化を評価するための改善した熱分解分析方法を提案している。分析結果をもとに、SMFC 単体および鉄鋼スラグ SMFC それぞれが難分解性有機物を分解するモデルを提案している。

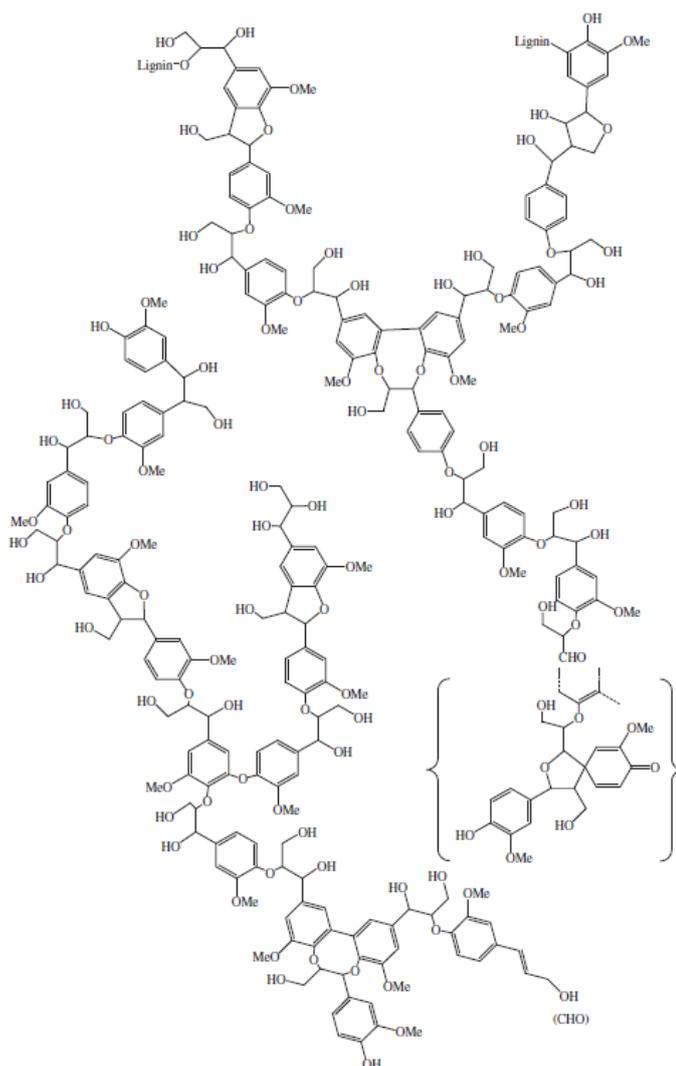


図 1-8 代表的なリグニンポリマーの構造 (Adapted from Brunow et al. (1998))

### 1.3.5 電気化学センサー

従来研究では SMFC の電流に対応するパラメータが様々に調査されている。すなわち、ほとんどの既往研究では目標対象-電流の相関関係性を提示したり、様々な条件のもとで検証して精度を上げる研究が行われている。一方、SMFC の電流は酸化還元反応に支配されるため、研究者が構築した統制された環境下での実験結果は実使用に制限があると判断される。また、室内実験の場合 SMFC の電圧は一定に保たれる一方で、現地の場合は様々な原因により変動するため、電流が着目した対象物質のみに対応することは期待しにくい。すなわち一つの因子が変動すると、酸化還元反応に関するすべての因子が同時に変動するのが現地の特性である。

現地においては、酸化還元電位を変化させる要因を定量的に評価できれば、因子を特定する余地はあると考えられる。例えば、潮位は狭い振幅、比較的短い周期で電位を変動させる一方、未処理下水の放流、貧酸素水塊、赤潮などのイベントは不規則に電位を大幅に変化させる因子である。本研究では反応性の異なる 2 種類の電極を活用し、スケールによって電位を変動させる外部要因を区分して測定することとし、そのために電位測定とともに DO、濁度、クロロフィル、水位、水温などの経時変化を計測する現地実験により微生物燃料電池を用いた水質計測システムを提案している。

## 参考文献

- 1) Tabassum, N., Islam, N., Ahmed, S., 2021. Progress in microbial fuel cells for sustainable management of industrial effluents. *Process Biochemistry* 106, 20-41.
- 2) Cao, X., Wang, H., Long, X., Nishimura, O., Li, X., 2021. Limitation of voltage reversal in the degradation of azo dye by a stacked double-anode microbial fuel cell and characterization of the microbial community structure. *Science of The Total Environment* 754, 142454.
- 3) Yu, B., Feng, L., He, Y., Yang, L., Xun, Y., 2021. Effects of anode materials on the performance and anode microbial community of soil microbial fuel cell. *Journal of Hazardous Materials* 401, 123394.
- 4) Prasad, J., Tripathi, R.K., 2020. Voltage control of sediment microbial fuel cell to power the AC load. *Journal of Power Sources* 450, 227721.
- 5) Jamal, M.T., Pugazhendi, A., 2021. *Journal of Environmental Management* 292, 112752.
- 6) Hamdan, H.Z., Salan, D.A., 2020. Response of sediment microbial communities to crude oil contamination in marine sediment microbial fuel cells under ferric iron stimulation. *Environ. Pollut.* 263, 114658.
- 7) Olias, L.G., Lorenzo, M.D., 2021. Microbial fuel cells for in-field water quality monitoring. *RSC Advances* 11, 16307.
- 8) Zhou, Y.-I., Yang, Y., Chen, M., Zhao, Z.-W., Jiang, H.-L., 2014. To improve the performance of sediment microbial fuel cell through amending colloidal iron oxyhydroxide into freshwater sediments. *Bioresour. Technol.* 159, 232–239.
- 9) Yan, Z., Song, N., Cai, H., Tay, J.-H., Jiang, H., 2012. Enhanced degradation of phenanthrene and pyrene in freshwater sediments by combined employment of sediment microbial fuel cell and amorphous ferric hydroxide. *J. Hazard. Mater.* 199–200, 217–225.
- 10) Wu, M., Xu, X., Lu, K., Li, X., 2019. Effects of the presence of nanoscale zero-valent iron on the degradation of polychlorinated biphenyls and total organic carbon by sediment microbial fuel cell. *Sci. Total Environ.* 656, 39–44.
- 11) Zhang, H.Z., Zhu, D., Song, T.-S., Ouyang, P., Xie, J., 2015. Effects of the presence of sheet iron in freshwater sediment on the performance of a sediment microbial fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* 40, 16566–16571.
- 12) Straub, K.L., Benz, M., Schink, B., 2001. Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH. *Microbiol. Ecol.* 34, 181–186.
- 13) Dumas, C., Mollica, A., Iron, D., Basseguy, R., Etcheverry, L., Bergel, A., 2008. Checking graphite and stainless anodes with an experimental model of marine microbial fuel cell. *Bioresour. Technol.* 99 (18), 8887–8894.
- 14) Dunaj, S. J., Vallino, J., Hines, M. E., Gay, M., Kobyljanec, C., Ronney-Varga, J. N., 2012. Relationships between soil organic matter, nutrients, bacterial community structure, and the performance of microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 46 (3), 1914–1922.
- 15) Domínguez-Garay, A., Ber A., Ortiz-Bernad, I., Esteve-N ez, A., 2013. Silica colloid formation enhances performance of sediment microbial fuel cells in a low conductivity soil. *Environ. Sci. Technol.* 47, 2117–2122.

- 16) Yaqoob, A.A., Ibrahim, M.N.M., Guerrero-Barajas, C., 2021. Modern trend of anodes in microbial fuel cells (MFCs): An overview. *Environ. Technol. Innov.* 23, 101579.
- 17) Hong, S.W., Kim, H.S., Chung T.H., 2010. Alteration of sediment organic matter in sediment microbial fuel cells. *Environ. Pollut.* 158, 185-191.
- 18) Sajana, T.K., Ghangrekar, M.M., Mitra, A., 2014. Effect of presence of cellulose in the freshwater sediment on the performance of sediment microbial fuel cell. *Bioresour. Technol.* 155, 84–90.
- 19) Brunow, G., Kilpeläinen, I., Sipilä, J., Syrjänen, K., Karhunen, P., Setälä, H., Rummakko, P., 1998. Oxidative coupling of phenols and the biosynthesis of lignin, In: *Lignin and Lignan Biosynthesis*, 131–147.

## 第2章 鉄鋼スラグを用いた微生物燃料電池の電力増大

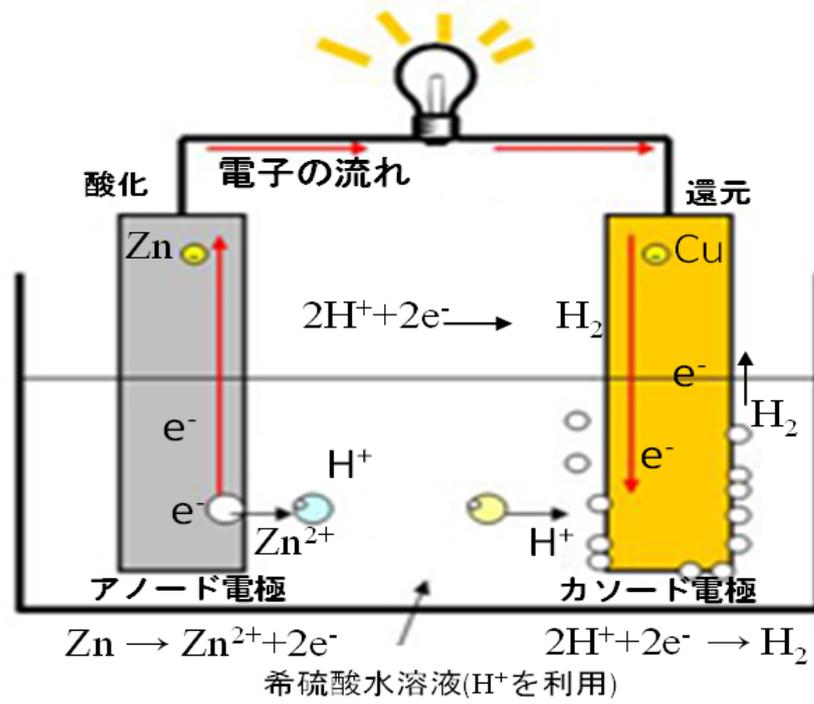
### 2.1 概論

#### 2.1.1 酸化還元反応を利用する電池のしくみ

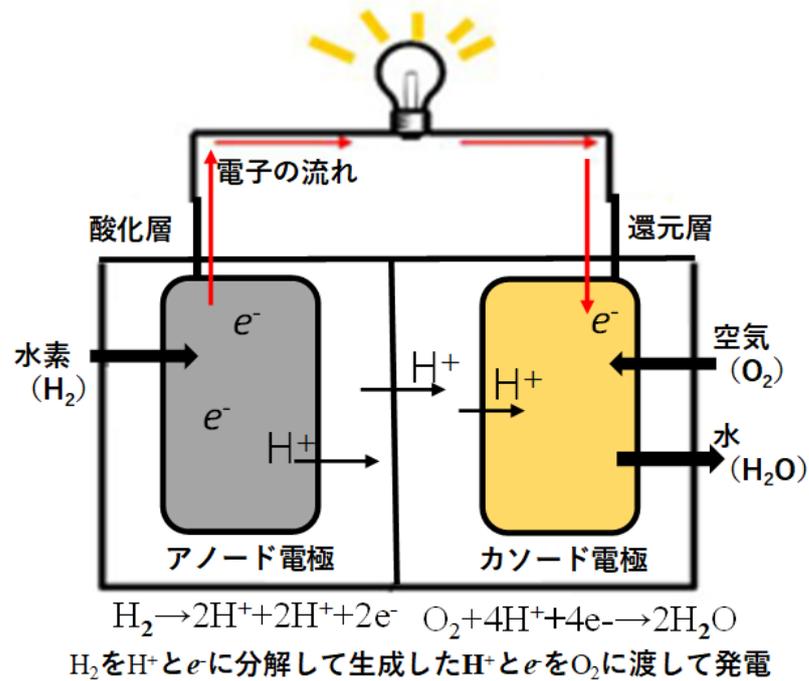
酸化還元反応を利用する簡単な電池にボルタ電池（図2-1(a)）がある。ボルタ電池はアノード電極（マイナス）である亜鉛が解ける反応（(2-1)式）で作られた電子が、カソード電極（プラス）に使用した銅の表面で水素イオン（ $H^+$ ）が電子を受け取る反応（(2-3)式）が同時に起こることで電子が流れる。「亜鉛が解けて電子を失う酸化反応」と「水素イオンが電子を受け取る還元反応」の各々の反応が起こる $E^0$ の差が起電圧になる。市販乾電池の電圧1.5 Vは起電圧1.5 Vを意味している。鉛が溶解する酸化反応の $E^0$ は-0.736 V（(2-1)式）、 $H^+$ が電子を受け取る還元反応の標準電極電位は0 V（(2-3)式）なので、起電圧は $0 - (-0.763) = 0.763$  Vであり、市販乾電池の1.5 Vよりも低い電圧である。ちなみに、ボルタの電池の起電圧が1.1 Vと言われるのは、カソード電極に用いる銅が当初から酸化（CuO）しているためである。CuO電極では(2-2)式の還元反応が起こることからこの時のボルタ電池の起電圧は $0.340 - (-0.763) = 1.102$  Vである。CuOが全て還元化された後には、起電圧は0.763 Vにもどる。



水素を燃料にして走る究極のエコカーと言われている燃料電池自動車の動力である燃料電池（図2-1(b)）も酸化還元反応を利用する電池である。燃料電池ではアノード電極で水素から電子を作り（(2-3)式）、カソード電極で空気から取り入れた $O_2$ が電子を消費して（(2-4)式）、電子が流れる。燃料電池の起電圧は(2-4)式と(2-3)式の各々 $E^0 = 1.229$  V、0 Vの差の1.229 Vである。



(a) ボルタ電池

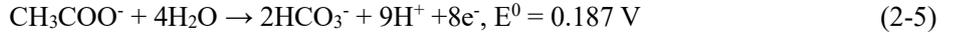


(b) 燃料電池

図 2-1 酸化還元反応を利用する電池のしくみ

### 2.1.2 SMFCの起電力

図 2-2 には SMFC の起電圧とエネルギー損失が示されている。図では酢酸を燃料とした場合の微生物燃料電池の起電圧と獲得電圧についてまとめている。



酢酸の  $E^0$  は  $0.187 \text{ V}$  ((2-5)式), 酸素による酸化反応の  $E^0$  が  $1.229 \text{ V}$  ((2-4)式) であることから, 酢酸を燃料とする微生物燃料電池の起電圧は  $1.229 - 0.187 = 1.042 \text{ V}$  である。しかし, 微生物は(2-5)式で生成された電子を自身の活動に利用するため, 実際には  $0.8 \text{ V}$  程度の起電圧に低下する。さらに, 電子が回路内を流れる時に生じる損失等による過電圧 (電圧の損失) により出力電力がさらに低下する。すなわち,  $1.042 \text{ V}$  は電流が流れない時の最大電位差であり, 微生物によってプロトン, 電子が生産される MFC では微生物活用ロスと電流量によって得られる起電圧が低下する。過電圧には電子の伝達以外に利用される損失 (metabolic loss) の他, 電子の電極への受け渡し損失 (activation loss) や電子の生産量と外部抵抗で決まる電流量との不整合による伝達損失 (concentration loss) があり, 電力への変換効率は低下する。これらの電圧損失は電子の動きによって発生するため電流量が多くなるにつれ, 電圧損失が大きくなり取得電圧は急速に低下する。高い過電圧が SMFC の実用化が進まない理由ある。

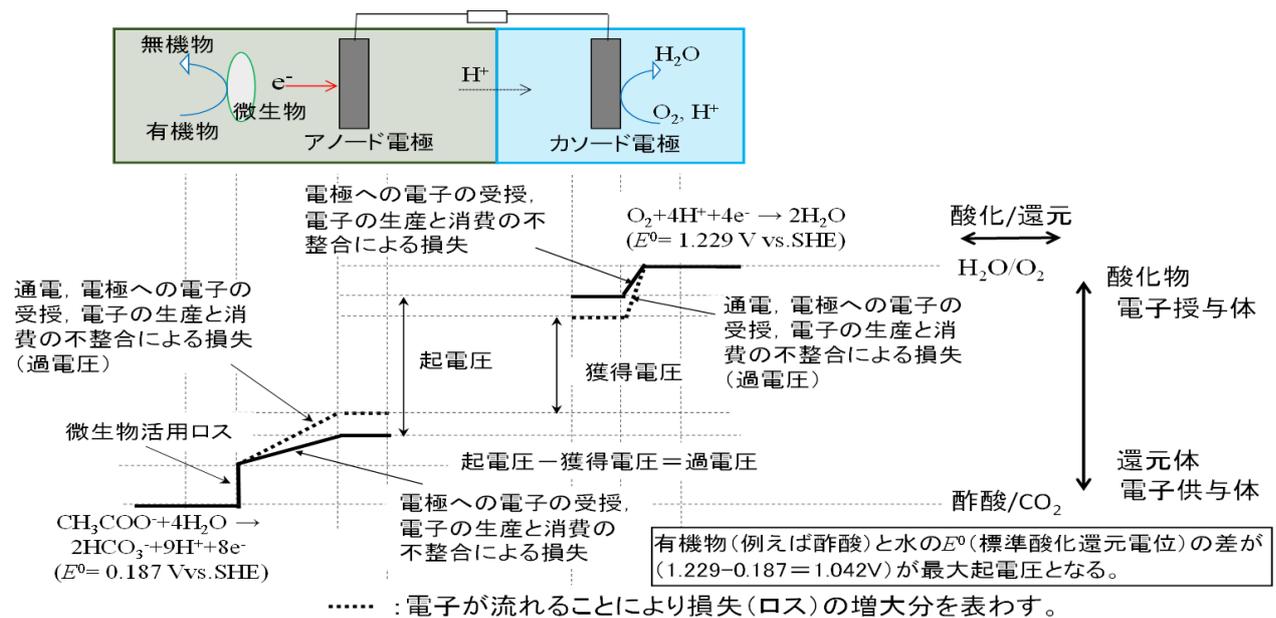


図 2-2 微生物燃料電池の起電圧とエネルギー損失

## 2.1.3 鉄の溶解電位の活用

有機物が多量に堆積する場では有機物の嫌気分解によって生産される電子と  $H^+$  が泥内に蓄積され土壌の還元化、酸性化が促進されることはすでに述べた。還元化が進むにつれ、生物の生息は制限されるが、一方で高い還元電位（負の ORP）は有機泥の有効な活用に繋がる。海底泥に多く存在する  $SO_4^{2-}$  の還元反応が起こる  $E^0_{pH=7} (=E^0)$  は  $-229 \text{ mV}$  であり、鉄鋼スラグによって得られる  $-400 \text{ mV}$  以下の電位は極めて利用価値が大きい。鉄鋼スラグと有機泥を混合させると高い還元エネルギーが得られる。有機泥と鉄鋼スラグの相互作用により電位が  $-0.4 \text{ V}$  程度まで低下することが確認できる（図 2-3）。なお、(2-6)式では  $H^+$ 、 $OH^-$  生成がないので pH に依存せず  $ORP = E^0$  となる。



この還元エネルギーは高電力の獲得やエレクトロフェントン法等を可能にする。土壌の還元化は人間生活に支障をきたすが、SMFC は電力のエネルギーの回収と同時に水・底質の浄化を促進させることができる。

底泥内に存在する  $SO_4^{2-}/HS^-$  の  $E^0$  は  $0.303 \text{ V}$  ( $E^0$  は  $-0.229 \text{ V}$ ) であるので、Fe の溶解に伴って泥内では ORP が低い状態が形成される。S の集積する海底泥（pH = 7）では ORP は  $-0.2 \text{ V}$  程度までの低下であるが、Fe の溶解（(2-6)式）があれば底泥の ORP は  $-0.440 \text{ V}$  まで低下する。

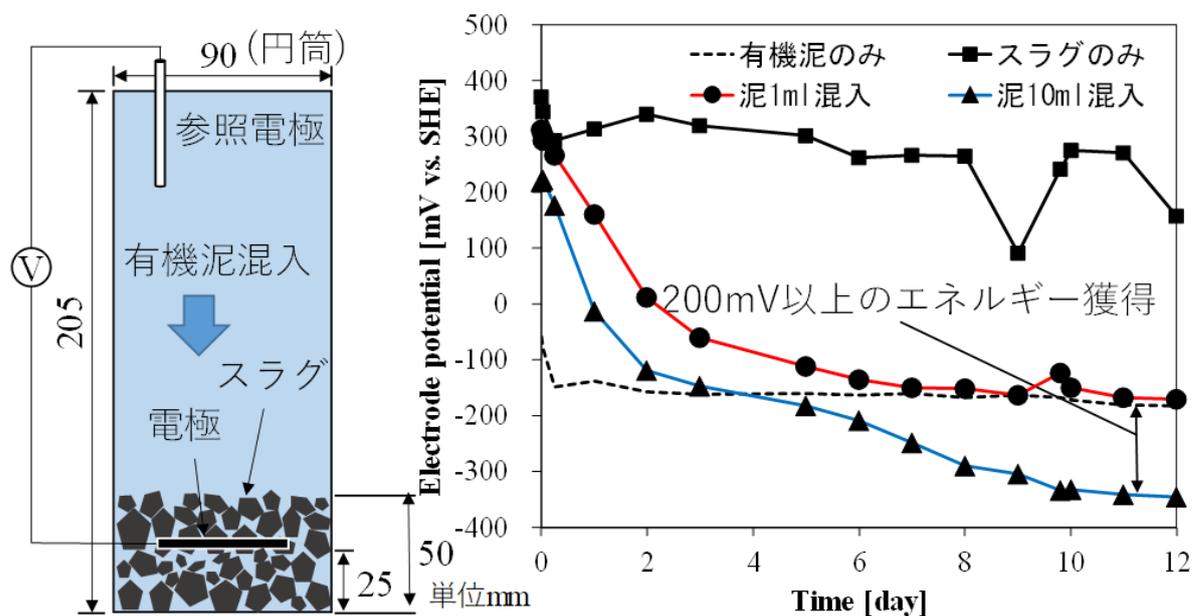


図 2-3 鉄鋼スラグに有機泥を混合して得られる高い還元エネルギー

## 2.2 鉄鋼スラグ SMFC の電力生産量

### 2.2.1 現地実験調査

#### (1) 調査地点

実海域への SMFC 適用実験は広島県福山市に位置する福山内港において行なわれた。福山内湾は、太平洋につながる半閉鎖性の陸棚海である瀬戸内海に位置する(34°28'52"N, 133°22'55"E)。この地域の地図を図 2-4 に示す。現場海域は未処理下水が年 60 回ほど放流されており、下水の影響を強く受けている。また、現場海底には有機泥が堆積しており、スカムや悪臭の発生、貧酸素化、魚類の斃死など様々な水環境問題が発生している(図 2-5)。図 2-6 には 2016 年 9 月 1 日から 2016 年 11 月 18 日までの水質条件変動を示す。溶存酸素(DO)は潮位に依存して 0~20 mg/L の大幅に変動する時期がある一方、9 月頃に貧酸素水塊が発達する時期も存在する。水深は約 5.5 m で、最大潮位変動が約 4 m と大幅に変わる。9 月頃の梅雨シーズンに降雨とともに未処理下水放流量が増加し、これは貧酸素水塊発生の原因が下水放流と関係があることを示唆する。

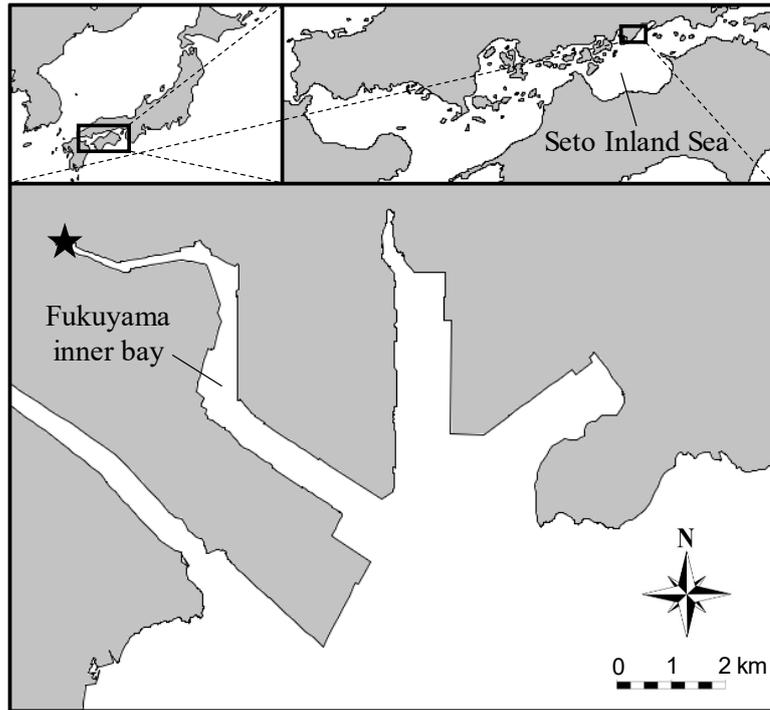


図 2-4 調査時点(星じるし)



図 2-5 (a) 下水放流, (b) 青潮, スカムの発生

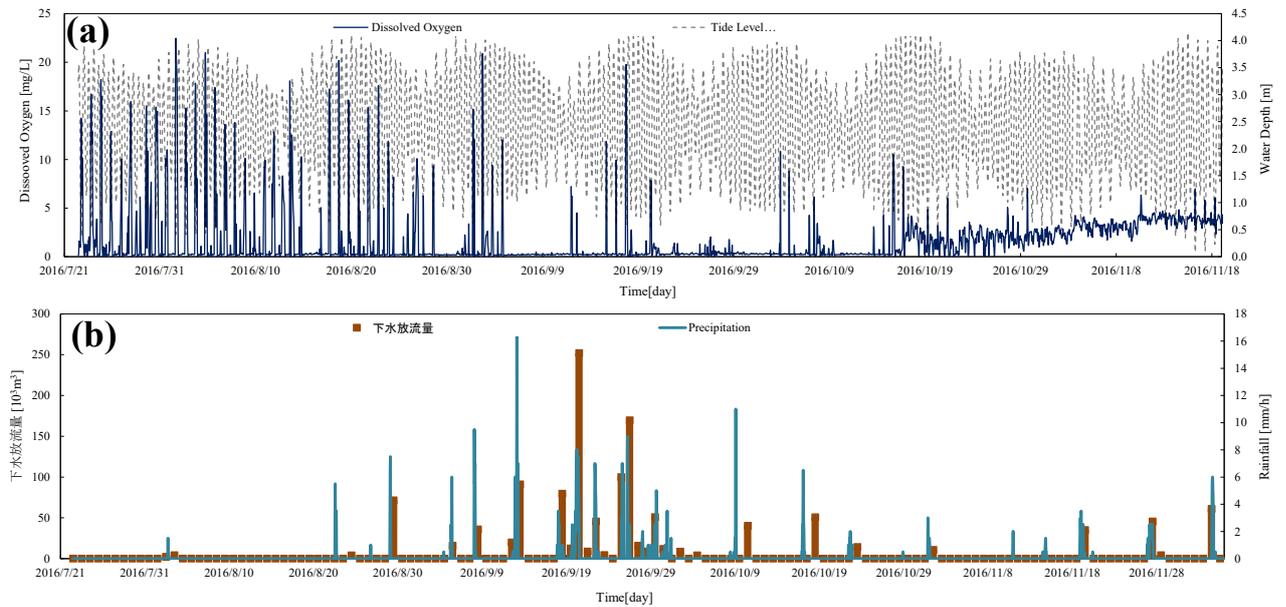


図 2-6 (a) DO 及び水深, (b) 下水放流量及び降雨量

## (2) SMFC と鋼スラグの調製

炭素繊維 (E-C-CC1-06, Electro-Chem) が電極として使用された。電極としての性能を高め炭素繊維 (0.18 m<sup>2</sup>) を 500 °C で 30 分間加熱して前処理し、カソードとアノードを Ti 線と Cu 線で外部抵抗 1.4 Ω に接続した。閉回路条件下でのアノードとカソード間の電圧は電圧レコーダー (VR-71, T&D Corp.) を使用して測定し、カソード電極電位はカソードの近くに配置された Ag/AgCl 基準電極に対して測定した。記録された電圧はオームの法則 (電流 = 電圧 / 抵抗) を使用して電流に変換され、電荷量は電荷 = 電流 × 時間の式を使用して決定された。電力は電力 = 電流 × 電圧に従って計算され、電流および電力密度はこれらの値をアノードの表面積で割ることによって正規化された。

製鉄所 (JFE スチール株式会社) で副産物として製造された鉄鋼スラグは、直径 1~3 cm であった。蛍光 X 線 (XRF) 分光計 (XRF-1800, 島津製作所) を用いて鋼スラグの化学組成を分析し、その結果を表 2-1 に示します。

## (3) SMFC の設置及び稼働

実験装置の概略図を図 2-7 に示す。なお、据付前の装置の様子を図 2-8 に示す。高さ 30 cm、直径 30 cm の 4 つのポリエチレン容器をダイバーが海底に埋めた。鉄鋼スラグ (以下 Steel slag 検体)、SMFC (以下 SMFC 検体)、鉄鋼スラグ+SMFC (以下 SS-SMFC 検体) が他の 3 つのコンテナで構成された。コントロール検体の場合、残り 1 つのコンテナをそのままにした。鉄鋼スラグとアノード電極はコンテナの底から 15 cm の高さに配置し、カソードは海面にあるブイに取り付け設置した。表 2-2 に実験海域の水深、水温、溶存酸素濃度 (DO) などの環境条件を示す。

実験開始時はコンテナに堆積泥は含まれていないつつ、堆積環境での SMFC システムの持続可能性を確認するために、堆積泥がコンテナ内に時間経過と共に沈殿するようにした。実験は 2017 年 1 月 30 日から 2018 年 12 月 11 日まで実施された。

燃料電池を評価する最も一般的な方法の 1 つである分極曲線測定は、589 日目に線形掃引ボルタンメトリーを使用して実施された。各抵抗値に対する電圧、電流値が安定するのに十分な時間 (5 分) を置いた後に記録された。

表 2-1 鉄鋼スラグの化学元素

Element (%)			
CaO	36.7	SiO <sub>2</sub>	23.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.9	MgO	4.1
MnO	3.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.4
P	1.7	TiO <sub>2</sub>	1.2

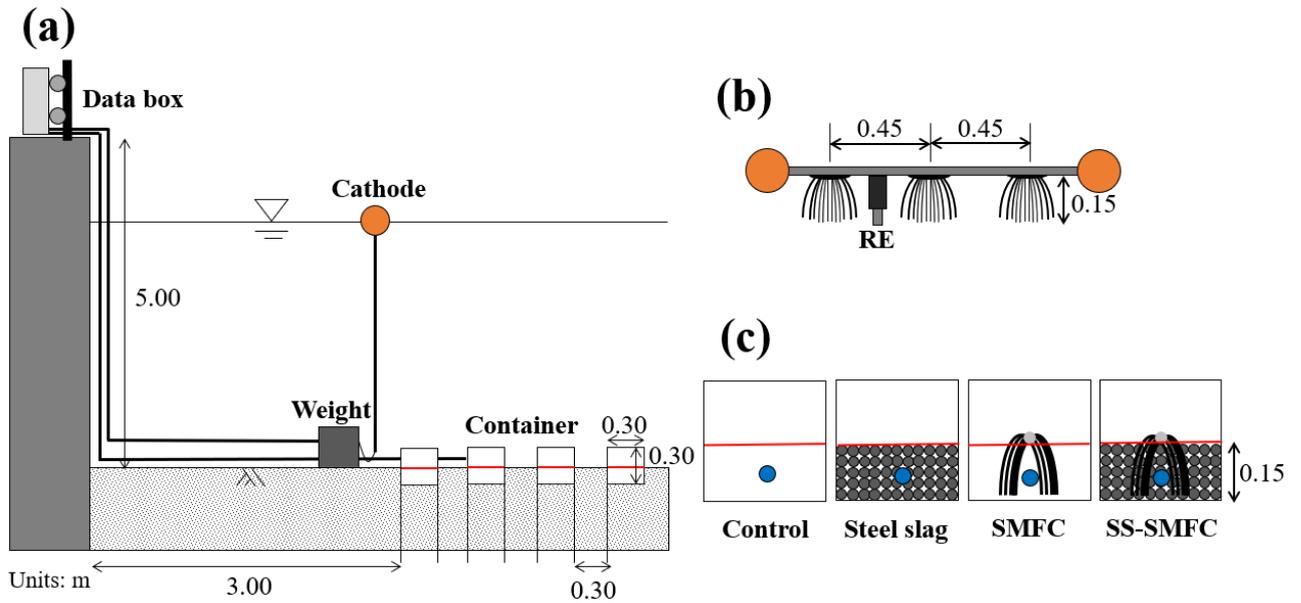


図 2-7 (a) 実験装置の概略図, (b) カソード, (c) アノード領域の詳細な条件. アノード領域の各コンテナは実験ケースを表す. RE は Ag/AgCl 参照電極します. 容器内の青い円はサンプリングチューブを示す.

表 2-2 2017 年冬と夏の実験地域の環境条件 (それぞれ 1 月 30 日~2 月 28 日と 7 月 9 日~8 月 9 日)

		Depth	Temp.	Salinity	DO	EC
		(m)	(°C)	(psu)	(mg/L)	(mS/cm)
Feb.- 2017	Max.	5.2	11.3	31.8	15.95	35.4
	Min.	1.3	8.4	30.8	5.14	33.2
	Ave.	3.4	10.0	31.5	10.49	34.7
Jul.- 2017	Max.	5.5	29.0	30.6	2.59	49.0
	Min.	1.5	21.9	27.3	0.07	14.2
	Ave.	3.6	24.7	29.5	0.35	45.3

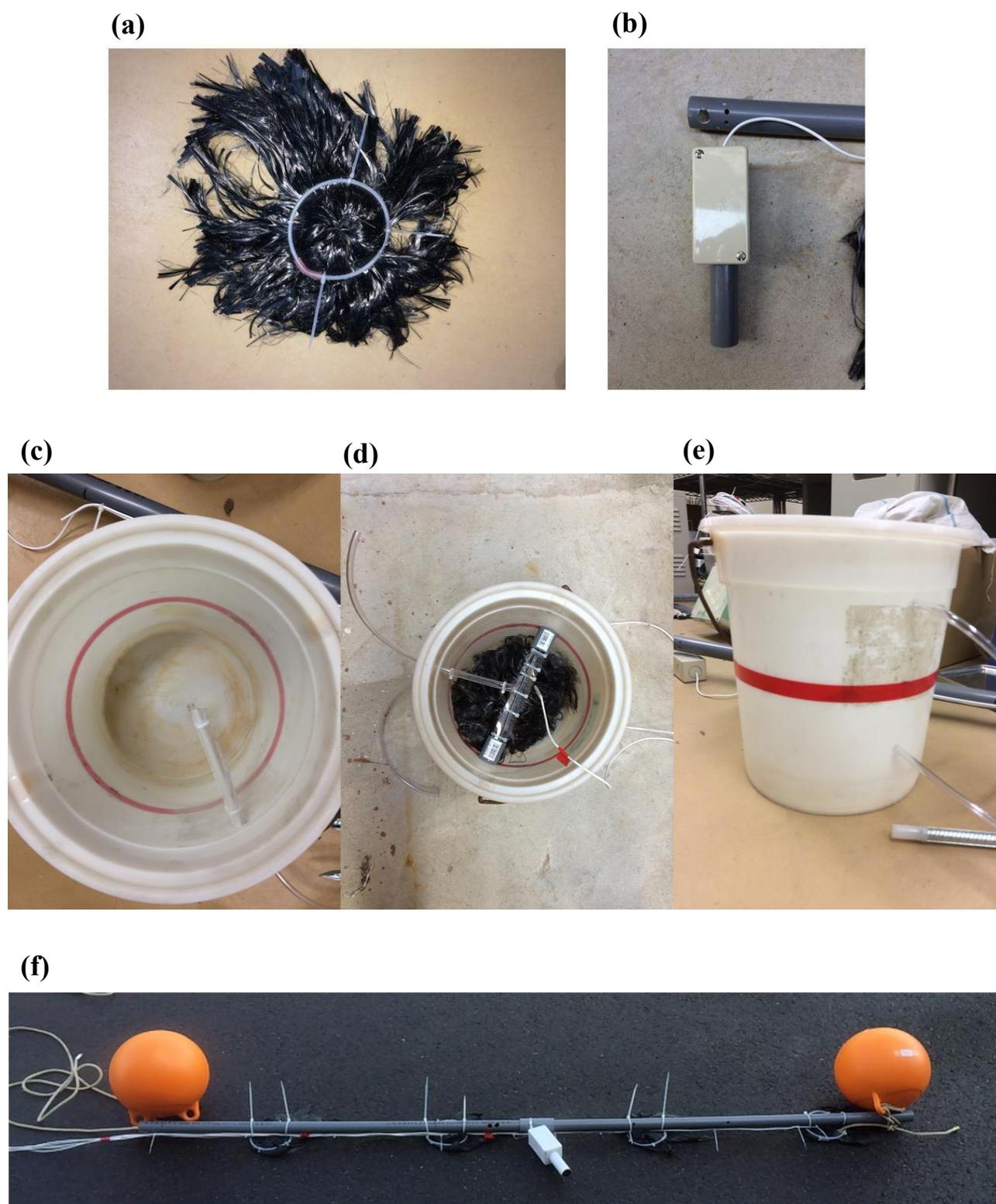


図 2-8 装置の様子 (a)炭素繊維電極, (b)Ag/AgCl 参照電極, (c)バケツ内部, (d)電極設置したバケツ内部, (e)バケツ外部, (f)カソード側の様子

### 2.2.2 鉄鋼スラグ SMFC の電力性能評価

アノード電位の時間変化を図 2-9 に示す。期間 1 では、SMFC システムを 9 日間開回路のままにして、アノード電位の下限を決定した。SMFC は 13 mV、SS-SMFC は -620 mV まで低下した。SMFC による電子回収は 10 日目に始まった。期間 1 では、10 日目から 40 日目までの SMFC および SS-SMFC のアノード電位はそれぞれ 88.9 および -191.7 mV であった。期間 2 では、アノード電位は 180 日目から 505 日目まで SMFC と SS-SMFC でそれぞれ 481.9 と -159.5 mV であった。期間 3 では、アノード電位は SMFC および SS-SMFC の場合 510 日目から 540 日目までそれぞれ 134.7 および -217.1 mV であった。期間 4 の場合のアノード電位に有意差はなかった。

電流密度の時間変化を図 2-10 に示す。期間 1 では、最初の 60 日間の SMFC および SS-SMFC の電流密度はそれぞれ 2.8 および 64.8 mA/m<sup>2</sup> であった。その後、160 日でそれぞれ 55.6 および 198.4 mA/m<sup>2</sup> に徐々に増加した。期間 2 では、180 日から 505 日までの SMFC および SS-SMFC の電流密度はそれぞれ 15.6 および 54.8 mA/m<sup>2</sup> であった。期間 3 では、電流密度は 21.2 および 150.4 mA/m<sup>2</sup> であった。期間 4 では、電流密度は 16.8 と 236.8 mA/m<sup>2</sup> に増加した。

分極曲線と電力密度対電流密度を図 2-11 に示す。最大電力密度は SMFC と SS-SMFC でそれぞれ 12.3 と 110.1 mW/m<sup>2</sup> であった。電流の増加に基づく過電圧は、電圧の最大値と最小値の差として計算される。電圧対電流の勾配の減少は、SMFC と SS-SMFC でそれぞれ -35.5 と -5.2 V/A であった。最大過電圧は SMFC と SS-SMFC でそれぞれ 0.60 と 0.48 V と計算した。

2 年間の SMFC 動作中に、総回収電荷は動作期間中に生成された電流を積分することによって決定され、SMFC および SS-SMFC の場合でそれぞれ 168 および 1,053 kC であった (247 および 1,549C/日)。図 2-12 には既往研究および本研究の SMFC 電力生産量の年間変化を示す。既往研究の電力密度は 200 mW/m<sup>2</sup> 以下と年間の電力増加速度が遅い。一方、本研究の SMFC 技術は 2018 年以降急速に電力密度を上昇させており、この成果は SMFC 分野の中で最高水準の成果であると考えられる。また、表 2-3 に本研究と既往研究の成果と条件を示す。本研究の焦点は、発電ではなく還元された堆積泥の酸化にあったため、過電圧の可能性はあるものの、堆積泥に蓄積されたすべての電子を回収するため、外部抵抗は非常に低かった。各研究で SMFC の動作条件 (電極材料、外部抵抗など) が異なるため、ある研究の結果を他の研究の結果と比較することは困難であるが、鉄鋼スラグの追加により、かなり低い外部抵抗で最高の発電が可能になることがわかった。

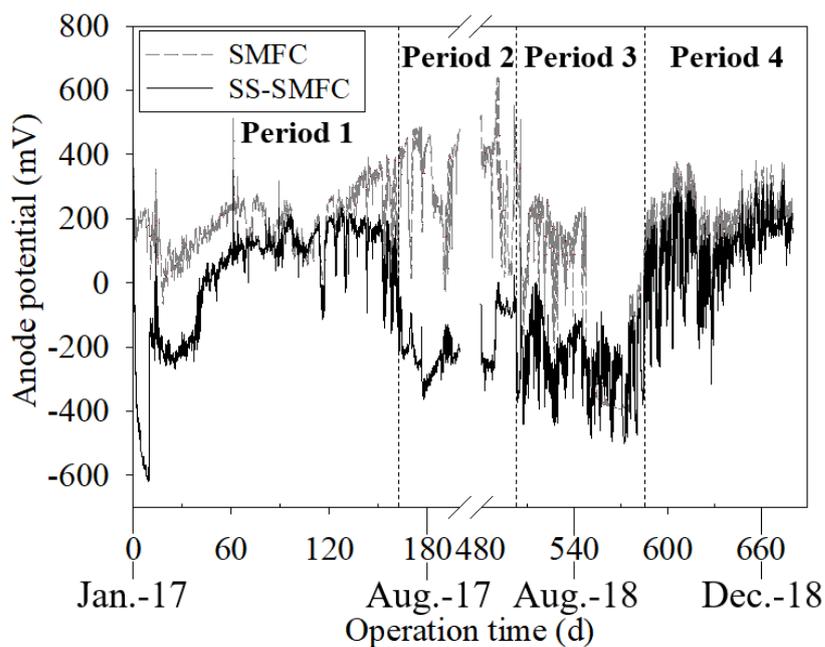


図 2-9 アノード電位の経時的変化 (mV vs. Ag/AgCl). 200 日～480 日の期間は省略された.

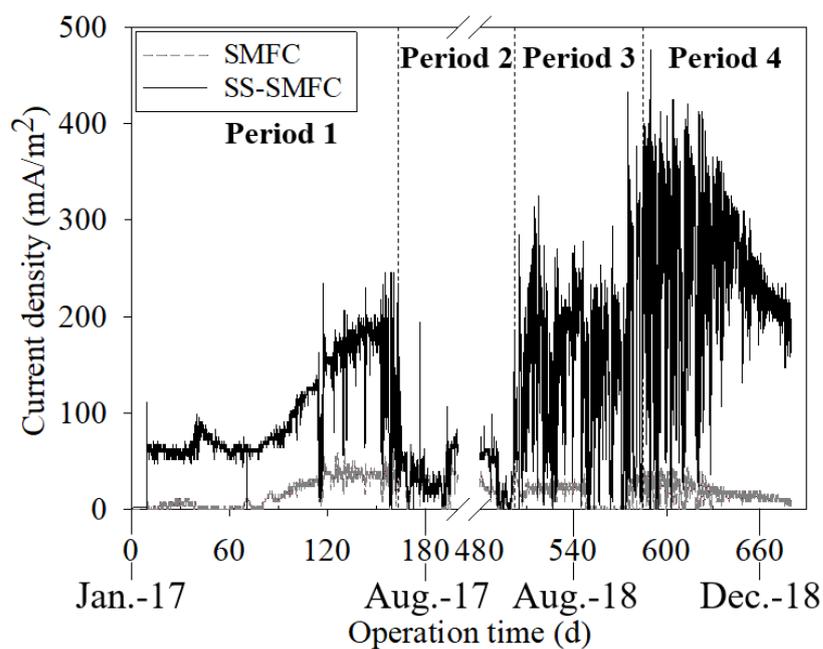


図 2-10 電流密度の経時的変化. 200 日～480 日の期間は省略された.

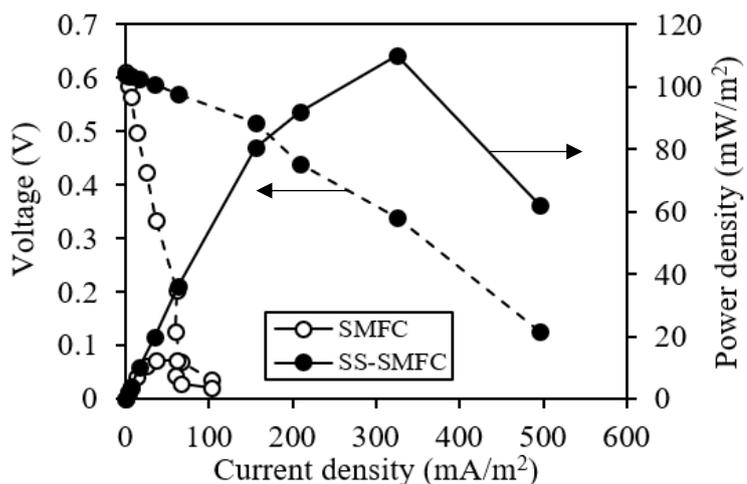


図 2-11 設置後 589 日目に得られた電流密度と電圧（点線）および電力密度（実線）の相関関係

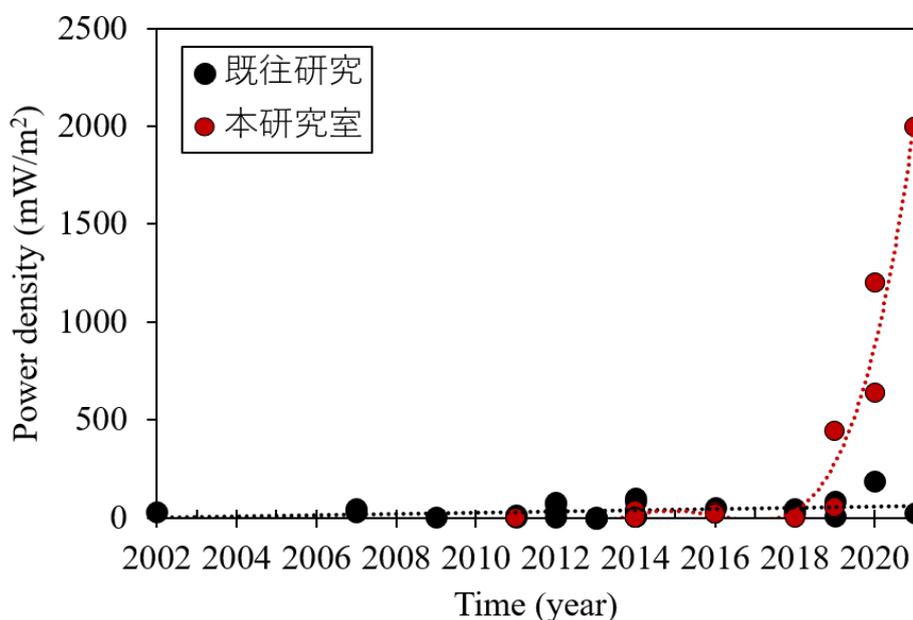


図 2-12 既往研究及び本研究室の SMFC 電力生産量の成果

表 2-3 SMFC の最大出力と動作条件の比較

Power density (mW/m <sup>2</sup> )	Current density (mA/m <sup>2</sup> )	Operating conditions	Reference
2	17	Eutrophic stream / Graphite felt / 10 Ω	Hong et al. (2009)
6	14	Polluted beach / Carbon cloth / 1000 Ω	Morris and Jin (2012)
8	250	Tidal river / Carbon cloth / 100 Ω	Touch et al. (2014)
13	6	Eutrophic lake / Graphite felt / 1000 Ω	Song and Jiang (2011)
25	–	Lake / Graphite felt / 1000 Ω	Song and Jiang (2018)
31	75	Salt marsh / Graphite disk / –	Tender et al. (2002)
2	79	Brackish river / Carbon cloth / 1.4 Ω	This study (SMFC)
57	476	Brackish river / Carbon cloth / 1.4 Ω	This study (SS-SMFC)

### 2.2.3 鉄鋼スラグによる過電圧の低下

鉄鋼スラグを使用する主な利点の1つは、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ の酸化還元電位の平衡を超えてアノード電位を下げることにより、発電量を増やすことである。海水中で最も電位が低い電子受容体は硫酸塩であり、汚染された沿岸堆積泥の酸化還元電位は $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ 平衡電位の $-420\text{mV}$  (vs. Ag/AgCl)まで低下する。したがって、従来のSMFCの電子生産は、アノード電極周辺の硫黄種の存在に依存する。ただし、鉄鋼スラグを使うことでこの制限がなくなる。鉄鋼スラグは、 $646\text{mV}$  (vs. Ag/AgCl)での $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ の平衡酸化還元電位により、9日目までの開回路中にアノード電位を $-620\text{mV}$ に低下させることが確認された(図2-9)。

堆積泥は75日目に鉄鋼スラグ層の内側にあるアノードの表面に入り始め、その後電流密度は150日目まで継続的に増加した(図2-10)。この期間のアノード電位と電流密度の相関関係を図2-13に示す。鉄鋼スラグは、SMFC単独の場合の10倍以上アノード電位に対する電流密度の勾配を増加させ、この増加は電流生成の効率の大幅な増加を伴った。SMFCの場合、アノード電位は最大 $400\text{mV}$ に増加した。これは、アノードが水層のDOの影響を受けたことを示している。鉄鋼スラグの存在は、酸素の妨害にもかかわらず、Feの酸化反応によるアノード電位の最大増加を約 $200\text{mV}$ に抑制した。鉄鋼スラグの主な効果は上述のようにアノード電位を下げることによって電流量を増やすことである一方、電流密度勾配の増加はアノード電位とは関係ない現象であった。同じアノード電位(たとえば $100\text{mV}$ )で、鉄鋼スラグはSMFCの電流密度と比較して電流密度を約7.4倍増加させた(SMFCとSS-SMFCでそれぞれ $31.7$ と $234.1\text{mA/m}^2$ )。したがって電流密度勾配の増加は、鉄鋼スラグの他の効果に起因する可能性がある。例えば鉄鋼スラグに含まれるFe(III)鉱物は、有機物と酸化還元反応に参加する可能性がある(Chen et al., 2003)。一般に、無酸素堆積泥内の微生物は、酸化鉄や酸化マンガンなどの鉱物からの酸素を使用して有機物を分解する(Lovley, 1991)。つまり、有機物から電子を受け取った後の固相Fe(III)鉱物は還元される。したがって、電流密度の勾配を増加は鉄鋼スラグに含まれる酸化鉄に起因することであり、難分解性有機物の分解を刺激させ、SMFCの燃料として使用させることと関連する可能性が考えられる。ただし、一般的な有機物はFe(III)と非酵素的に反応しない。SMFCの電子回収能力は、鉄鋼スラグと有機物の相互作用の触媒として機能することが期待されると述べたが、本研究では微生物群集に関する分析は行わなかったため、正確なメカニズムはまだ解明されていない。

図2-11の分極曲線試験の結果では、鉄鋼スラグの添加によりSMFC単体の場合と比較して最大出力密度が9倍増加したことを示している。また、鉄鋼スラグにより過電圧が $0.12\text{V}$ 低下した。これらの結果は鉄鋼スラグが電子を提供するだけでなく、電子伝達を刺激するという、鉄鋼スラグにおける鉄の役割に関する仮説を検証している。過電圧では、活性化損失、オーム損失、濃度損失の3つの異なる損失が現れる(2.3節で後述)。濃度損失は、利用可能な電子供与体が消費された後、電極から離れて輸送されるときに発生する。したがって、限られた物質移動の時間中の濃度損失は、より高いレベルの電流密度でますます顕著になった。対照的に、鉄鋼スラグの添加は輸送中の電子供与体の低下を鉄鋼スラグ中のFeが補ったため、濃度損失が少ない高レベルの発電を可能にした。

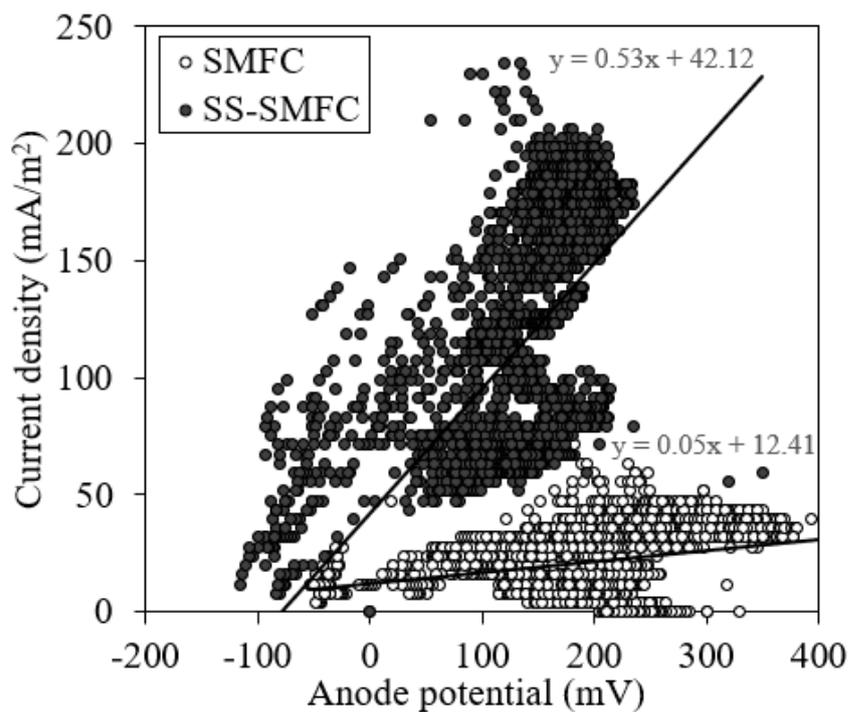


図 2-13 期間 1 の 75 日から 150 日までの電流密度とアノード電位の相関関係

## 2.3 電位低下による有機泥の電子伝達

### 2.3.1 有機泥電位低下の意義

SMFCの発電効率は電子伝達の、消費速度に加え、電極間の電界の強さ、電子生産速度やイオンの拡散速度に依存する。通電時のアノード層（泥層内）では、微生物が有機物を無機化する過程で生じる Metabolism Losses (ML), 得られた電子を電極に渡す過程で生じる Activation Losses (AL), 電極反応の進行に伴い、電子消費速度 > 電子伝達速度となり、電極近傍の電子供与体不足によって生じる Concentration Losses (CL) 等が原因で損失が生じているため、微生物活動の活性化のみでは SMFC の発電性能の向上は望めない (図 2-14)。2.2 節では鉄鋼スラグを有機泥と混合してアノード層の電位を鉄の標準酸化還元電位 ( $E^0$ ) まで低下させて (電子を生産して), SMFC の発電性能を向上させている。

本節ではアノード層内での電子伝達速度を向上させることを目的として、泥層電位の可能な低下範囲、電位の低下による泥層での電子生産 (有機物分解), 電界の形成強度, 通電に伴う陽イオンの拡散経路等を推定する。

### 2.3.2 泥層内に形成される電界実験

#### (1) 実験 1: 陽イオンの拡散経路

電子がアノード電極からカソード電極へ移動すると、ように電荷が保存されるアノード層側からカソード層側に陽イオンが移動する。実験 1 では、物理的に陽イオンの物質経路を制限し、陽イオンの輸送経路を検討した。図 2-15 には実験 1 で用いた 3 種類の装置, (a) Wc-type (泥層を区別), (b) Sc-type (水層

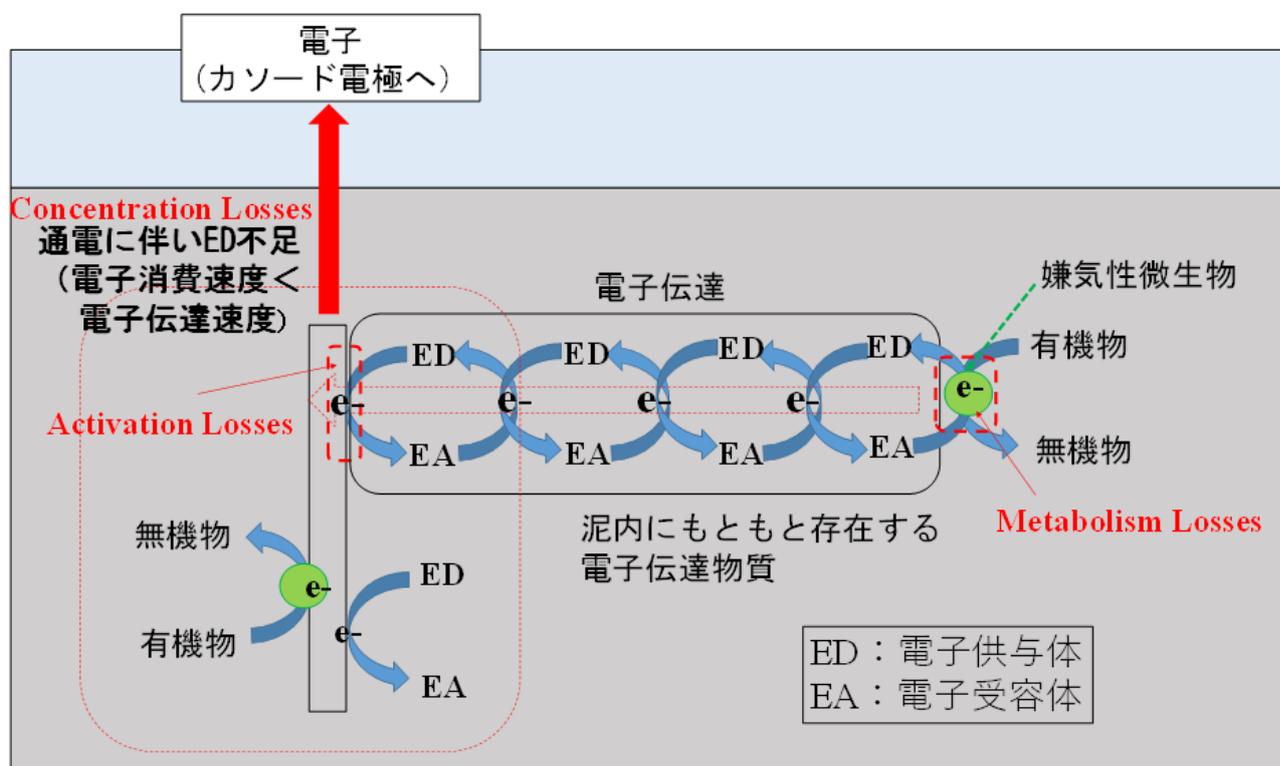


図 2-14 SMFC 通電時に生じる損失

を区別), (c) WSc-type (区切りなし) の概略図が示されている。概略図の左が鉄鋼スラグ(Steel slag; SS)泥層である実験1ではアノード電極, カソード電極とも泥層に設置され, SS泥層内にアノード電極を設置して両電極間に電位差を与えた。泥層には含水比280%の海底泥(有機泥), 水層には純水を使用した。アノード層は有機泥にSS 500 gを混合してSS泥層とした。全ての装置において面積0.0225 m<sup>2</sup>の分散型カーボン電極を用いた。電流量は抵抗(1.0 Ω)間の電位差から算出している。

全ての通電工程が終了後に, 水層と泥層で陽イオン分析を行った。採水時期は3装置とも通電開始前と通電終了後(水層連結型: 通電開始7.86日後, 泥層連結型・水層+泥層連結型: 通電開始12.2日後)である。分析試料採取箇所は, 図2-15に示す泥層表面から4 cm直上の地点(▲地点)と両電極の中央から左右2 cmの場所(■地点)である。泥試料は遠心分離(6000 rpm, 10分)により, 固液分離した間隙水を0.45 μmでろ過して分析した。陽イオン分析には, イオンクロマトグラフィーを用いた。

### (2) 実験2: 泥層内に形成される電界

図2-16に電界形成実験装置が示されている。SS泥層は高さ約8 cm程度, 有機泥を約10 cm容器に投入し, その後水道水で満たした。SS泥層端とカソード電極(ボート型)は, 15 cm離れた状態で設置した。カソード電極から2 cm, 5 cm, 10 cm離れた地点にモニタリング電極(ボート型)を設置した。SS泥層に組み込んだアノード電極(分散型)とカソード電極を銅線で接続させ, 約1日間カソード電極の周辺泥層に電子を送り込んだ。電子の送り込み開始後から各モニタリング電極を連続測定した。

### (3) 実験3: 有機泥層での電子の生産と伝導

図2-17に回路1(電子挿入), 回路2(電子回収)を有する泥層伝導実験装置の側面図と上面図が示されている。カソード電極1から2 cm離れた場所にモニタリング電極, 5 cm離れた場所にアノード電極2を設置した。通電は抵抗1 Ωとし, 電圧から, 回路1, 回路2の電流量を経時的に算出した。実験3はCase 1: 回路-1と回路-2とも通電(電子の送り込みあり), Case 2: 回路-2のみ通電(電子の送り込みなし)の2ケースが行われた。接続通電期間は320日間であり, 通電終了後に各電極間にある泥を採取し, 遠心分離させた後に, 泥内間隙水のイオン分析を実施した。

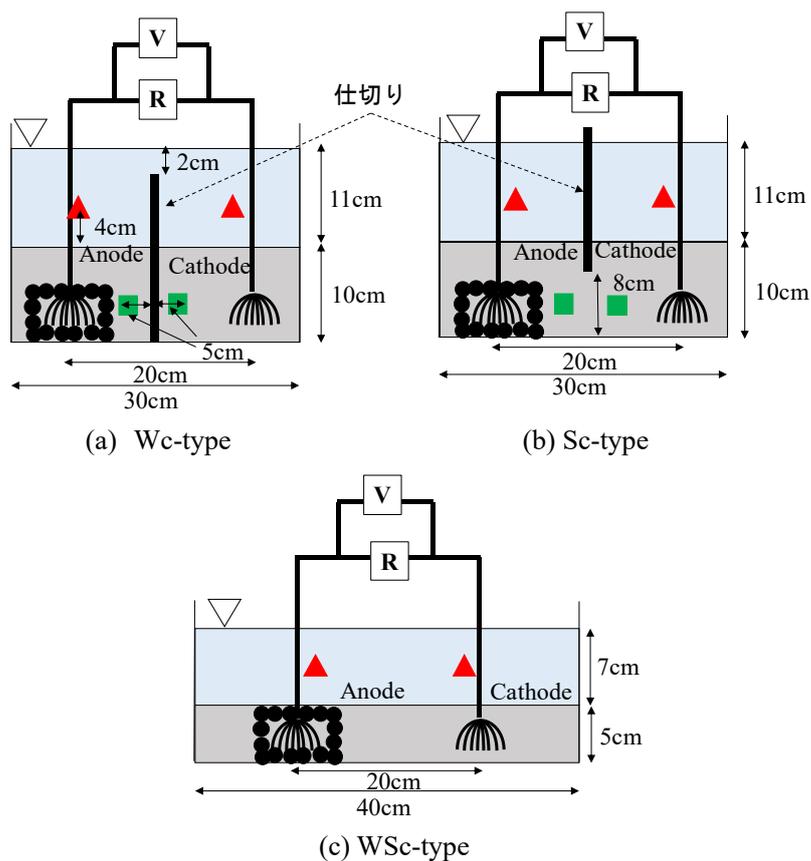


図 2-15 SMFC 通電時に生じる損失

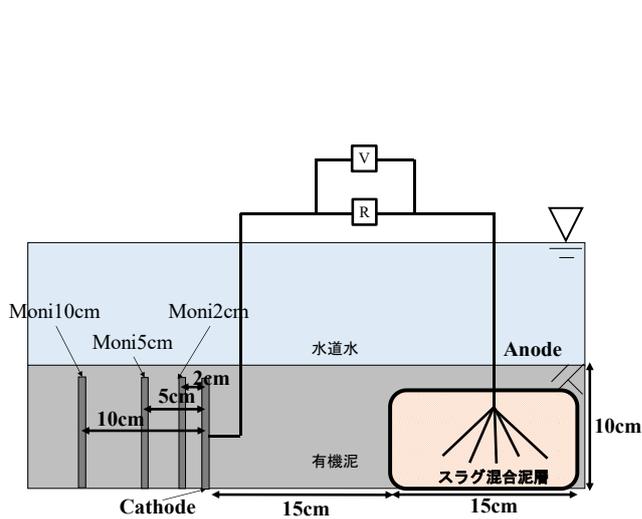


図 2-16 泥の電位低下に伴う周辺泥での電界形成 (実験 2)

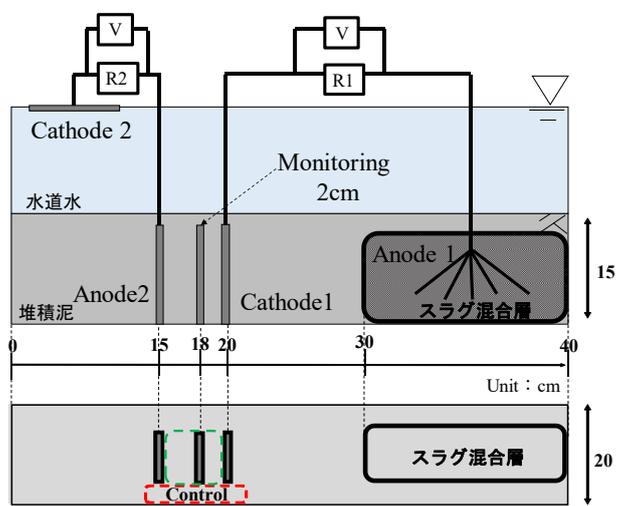


図 2-17 泥層伝導実験装置の概側面図と上面図 (実験 3)

### 2.3.3 電界による有機泥の陽イオン及び電子伝達

#### (1) 通電中陽イオンの拡散経路 (実験1の結果および考察)

図 2-18 には、3 つの装置を流れる電流量の経時変化、およびカソード層（泥層）に移動した累積電子量が示されている。本実験では SS 泥層と泥層への電子挿入が収束するまで電子の挿入量（電流）の測定が行われた。SS 泥層において生産された電子が電極を結ぶ導線を泥層に流れた量（電流）を測定するが、電極層間で電荷が保存されることを考えれば、SS 泥層側から泥層電極側への陽イオンの拡散量に見合う電子移動量が電流として測定されている。

水層連結型（Wc-type）と泥層連結型（Sc-type）の電流量を比較すると、0～5 時間経過後では、泥層連結型が水層連結型を大きく上回るが、5 時間経過後から、水層連結型が泥層連結型を逆転し 47 時間経過後から等しい電流に収束している。通電当初に水層よりも泥層で陽イオンの拡散が速いのは、電極層間の経路長が短いためである。通電当初は陽イオンが電極層間に一様に分布しているため、陽イオンがカソード電極に近い陽イオンからカソード電極層側に拡散できるが、アノード層での陽イオンの生成が拡散速度よりも遅く（カソード層側の陽イオン濃度が低く）なれば、見かけ上、陽イオンの拡散速度は遅くなる。水層を介した経路では泥層から出るイオンの拡散面積が広く、見かけ上の伝達速度が速くなると推定される。

図 2-19 には、通電前後の(a) 水層と(b) 泥層間隙水から採取した陽イオンの通電前後の濃度比が示されている。水層連結型、水層＋泥層連結型（WSc-type）では、全ての陽イオンが通電後に増加しているのに対し、泥層連結型では減少しており、水層に拡散経路がなければ水層から泥層へ陽イオンが入ることがわかる。陽イオンの拡散は電場からの力により水層～泥層の両方向に起こっている。図 2-18 では、水層連結型と泥層連結型での通電量の和が水層＋泥層連結型の通電量になっており、陽イオンは、水層と泥層の両方を輸送経路としていることがわかる。

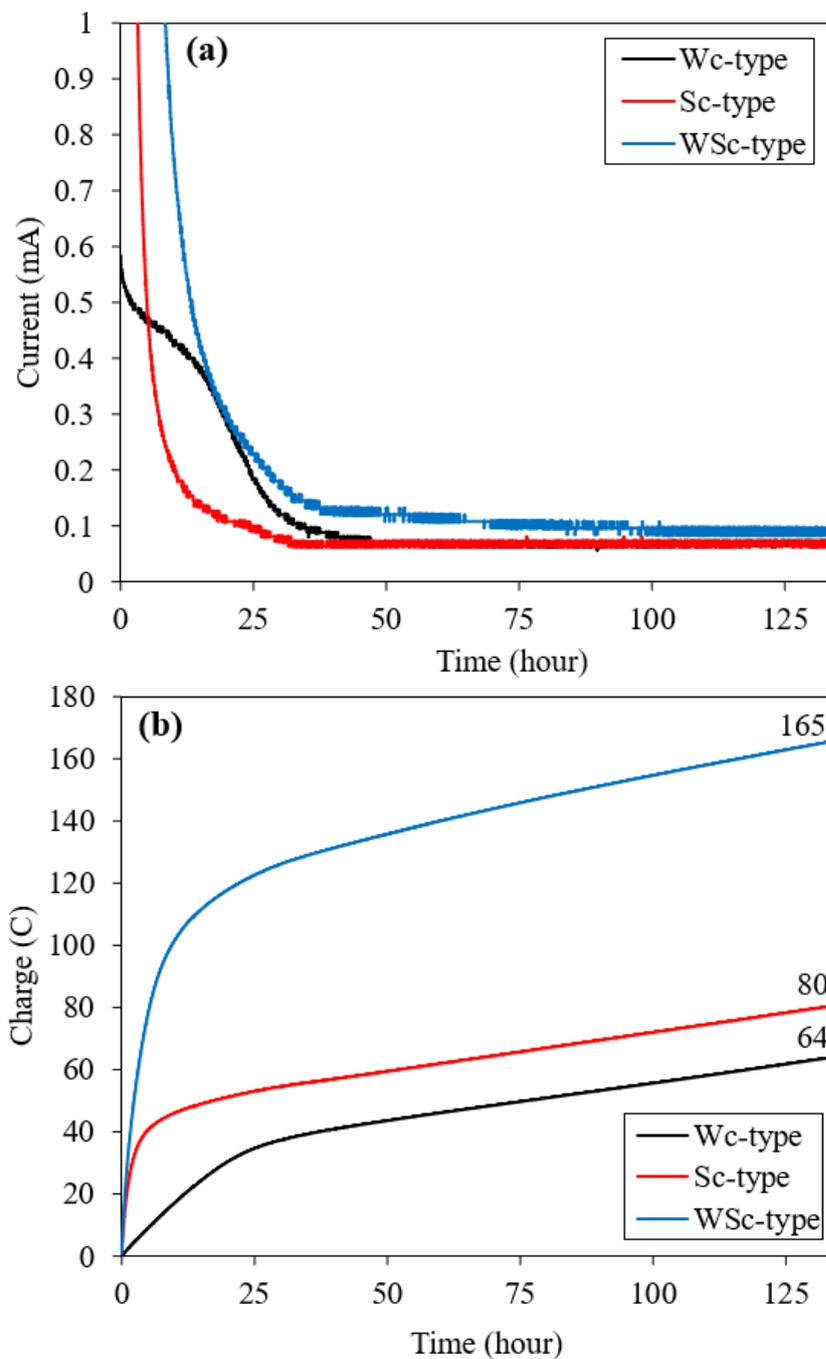


図 2-18 陽イオンの拡散に伴う(a)電流及び(b)累積電荷量の経時的変化

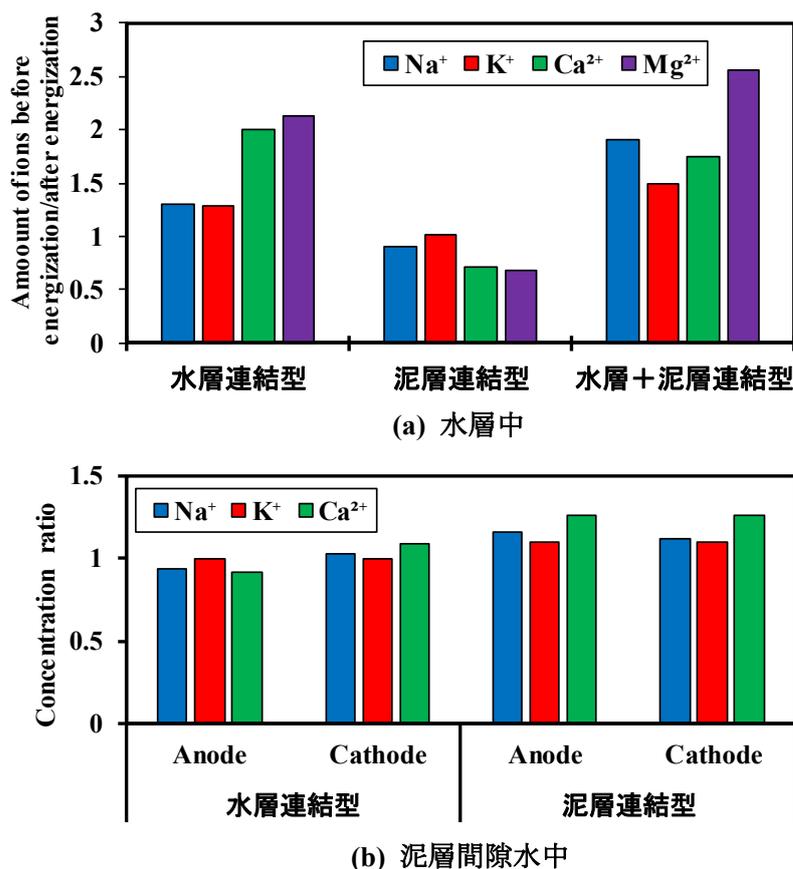


図 2-19 通電前後の陽イオンの濃度比

## (2) 泥層内に形成される電界（実験 2 の結果および考察）

図 2-20 に SS 泥層，カソード電極周辺泥層に形成される電位分布（Ag/AgCl 基準）の経時変化が示されている。カソードからの距離 = 0 cm がカソード電極の設置位置である。図中には SS 泥層電位が枠囲みで示されている。電流量-時間曲線（太実線）上のシンボルは電位分布のシンボルに対応している。

通電前（ $t = 0$ ）の電位分布が  $\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{S}$  の酸化還元電位を示している。SS 泥層に接続されたカソード電極（泥層）では，通電直後に SS 泥層で形成される電位（約-0.6 V）まで低下しており，SS 泥層で生産された電子がカソード電極に挿入されていることがわかる。カソード電極への電子の挿入開始から泥層電位が低下しており，20 時間経過後では，カソード電極から 2 cm 離れた泥層では通電前よりも電極電位は 0.13 V，10 cm 離れた場所で 0.06 V の低下がある。電子の送り込まれたカソード電極の周辺泥層から 10 cm 離れた泥層に向かって電界（電位勾配）が形成されており，泥層を電子が伝導していることがわかる。SS 泥層では通電直後に-0.64 V から-0.58 V まで上昇したが，20 時間通電後には-0.61 V まで再低下している。これらの現象から SS 泥層で電子が生産されること，泥層への電子供与により泥層電位を低下できること，カソード電極電位の 0.15 V の低下により 10 cm 離れた位置まで電子が伝導することがわかる。

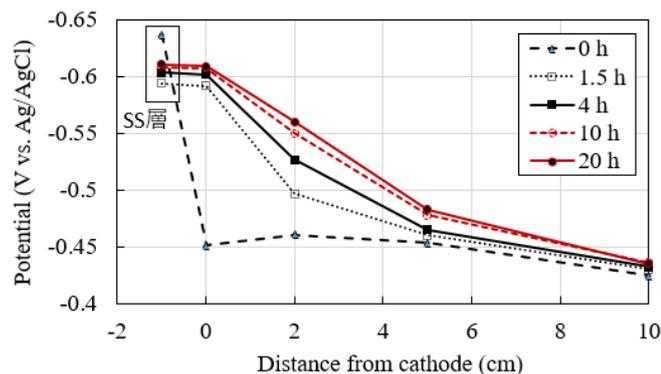


図 2-20 電位低下に伴う各電極電位の経時的変化

### (3) 有機泥層での電子の生産と伝導 (実験 3 の結果および考察)

図 2-21 には、回路 2 のみの通電 (Case 1, 2 日まで)、回路 1 と回路 2 の同時通電 (Case 2, 2 日から) 時の電流量が示されている。Case 2 の前に行われた Case 1 では、通電開始から約 1 日間は容量電流 (電極周辺に蓄積された電子の放出) として約 150 C が流れ、約 1 日経過後反応電流 (泥層での Redox 反応) が 0.8 mA 程度で流れた。これに対し、Case 2 の回路 2 では、通電開始から Case 1 と同程度の電流が流れ、通電開始 8 日経過した頃から、電流量が上昇し始め 3 mA 以上の電流が流れた。8 日間の通電により、SS 泥層からカソード電極 1 に挿入される電流 (回路 1) は 200 C 程度であるが、回路 2 から約 3000 C の電子を回収している。Case 1 においてアノード電極 2 から回収された容量電流量は約 200 C である。Case 2 ではカソード電極 1 に約 200 C 挿入された後にアノード電極 2 (回路 2) から回収電流が増大している。Case 1 の通電によりアノード電極 2 周辺から取り出された電子容量分が Case 2 の通電により供給されたと考えれば、カソード電極 1 とアノード電極 2 の間に形成させる電界の大きさに相当する電子を伝導 (移動) させることができる。Case 2 ; 回路 2 での電流上昇に要した約 8 日間は電極泥層での電子伝達経路の形成 (価電帯への電子の充填) に要した期間であり、回路 1 から挿入された電子伝導と泥層での電子の生産反応が伝達経路を形成したと考えられる。Case 2 において回路 1 からの挿入電流量が回路 2 での回収電流量より少ない (22 日時点で 3000 C に対して 350 C) ことから、回路 1 のカソード電位の低下が泥層内 (カソード電極 1 ~ アノード電極 2) において有機物による電子の生産と伝導を加速させていることがわかる。Case 2 での回路 2 の通電量が Case 1 での回路 2 の電流量の 4 倍程度多くなっていることから、挿入された電子によって形成された電界が有機物の電子生産を促進させることがわかる。

図 2-22 には、実験装置 (図 2-17) 左端を基準とした距離で採取された間隙水中の陽イオン濃度分布が示されている。図中の破線は電極位置、白抜きシンボルは実験装置に投入した試料での測定値を示している。Cathode 電極 1 (20 cm 地点) と Anode 電極 2 (15 cm 地点) 間では、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  が電子挿入 (電位低下) 先である Cathode 電極 1 近傍で濃度が高く、電子回収先である Anode 電極 2 近傍で濃度が低い顕著な傾向がある。さらに電子が生産されたアノード電極 1 層から最終的に電子を回収したカソード電極 2 層に向かってカチオン濃度が高くなっている。実験 IV においても実験 II と同様に電子生産場から電子回収場に送られた電子を補填するため、カチオンも電子の移動方向に拡散している。SMFC の性能向上には、電子の生産、伝導経路の形成とともにカチオンの拡散速度の増大が必須であることが示された。

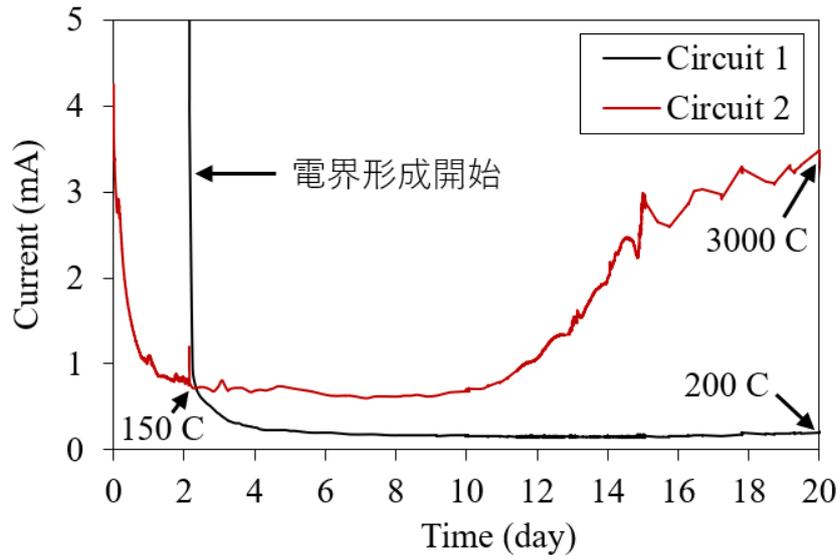


図 2-21 電子挿入の有無による獲得電流量の経時的変化

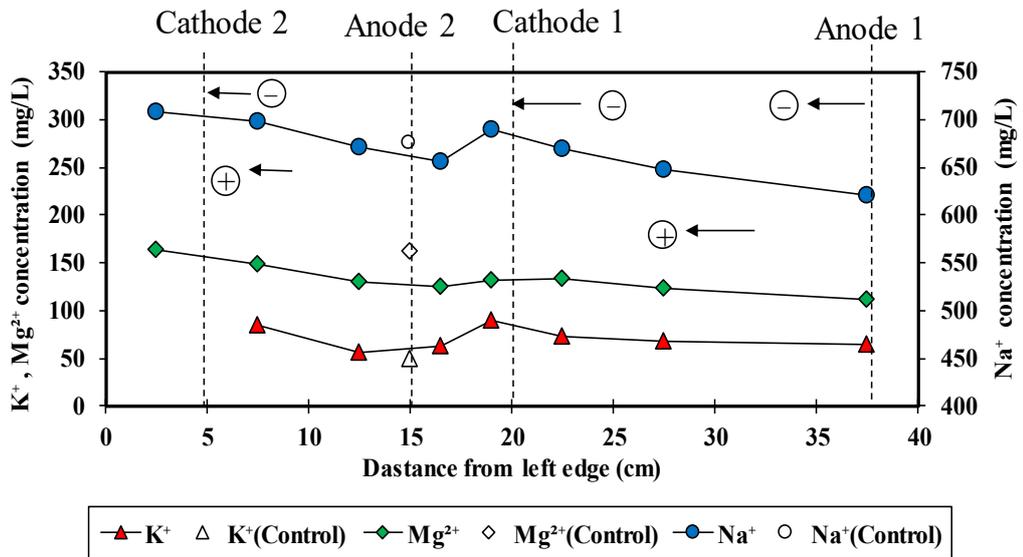


図 2-22 間隙水中の陽イオン濃度勾配

## 2.4 鉄鋼スラグと有機泥の相互作用

### 2.4.1 鉄鋼スラグの電位低下特性調査

#### (1) 実験1：泥の量による鉄鋼スラグの電位低下

直径 10 cm, 高さ 20 cm の円筒容器に底から 5 cm の高さまで SS を 320 g 投入した (図 2-23). SS の平均粒径は約 1.5cm であり, 間隙率は約 40%となった. 試料泥として, 海底から採取された IL9%, 含水比 82%の有機泥が用いられた. 試料泥の混入量を 10 mL, 20 mL, 30 mL とした 3 ケースと 2 ケースのコントロール試料が用いられた. 試料泥の混入量を 10 mL (乾燥重量 14.35 g), 20 mL (24.2 g), 30 mL (42.56 g) に各々純水と混合して総重量が約 160 mL となるように試料液作成された. 試料液を SS 層に流し入れた後, 純水を 15 cm 注いで電位の測定を開始した. コントロールとして試料泥を混入しない SS のみの装置, SS と混合せずに試料泥のみを 5 cm の高さまで敷き詰めた装置の 2 ケースが合わせて実施された. 試料の中心深さに 5 cm × 5 cm のボード型カーボン電極を設置して電位を連続測定した.

#### (2) 実験2：泥の性状による鉄鋼スラグの電位低下

実験条件は実験 1 と同じである一方, 泥の混入量を 10 mL で固定し, 性状が異なる三種類の泥を使用した. 泥の種類はそれぞれ福山泥, 江波泥, 呉泥を用いた. 泥の性状を調査するために, 示差熱分析, フミン酸抽出, フミン酸の CHNSO 分析を実施した. 泥投入に伴うスラグの電位変化を測定し電位が平衡状態に達した後, VI 試験を実施した.

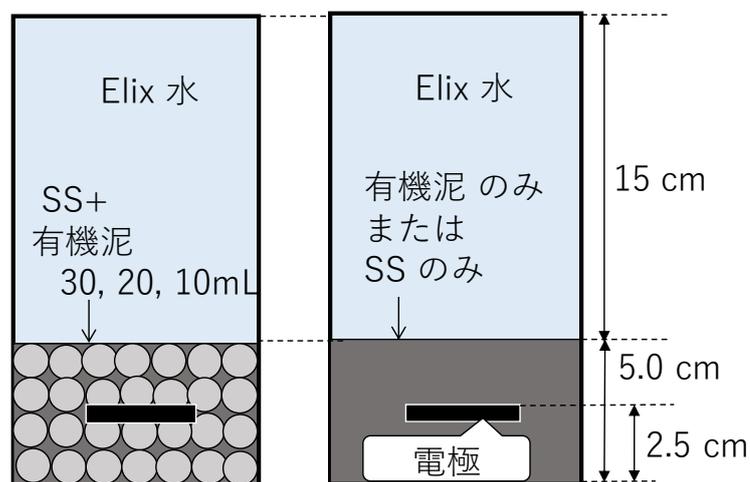


図 2-23 SS 泥層での酸化還元電位測定

## 2.4.2 鉄鋼スラグの溶解と電位低下(実験1の結果および考察)

### (1) 電位に現れる鉄鋼スラグの酸化特性

図 2-24 に SS 層に異なる量の有機泥を注入させた時の SS 泥層内の電極電位 E の経時変化を示している。カーボン電極は空気中では電極表面が正に帯電しているため、水溶液に浸漬すると、溶液内のアニオンを吸着する。電極電位は吸着アニオン量に応じた電位となる。なお、電極への印加や溶液内に Redox 反応がなければ、溶液内のバルク電位に収束していく。SS 泥層内では SS と有機泥の反応 (SS/有機泥反応) が起こるため、SS と有機泥間で起こる反応が電極電位に現われる。SS/有機泥反応が平衡に近づくと、カーボン電極電位は SS 泥層のバルク電位への収束していく。

図 2-24 に示される E の変化はカーボン電極表面電位が平衡状態に至るまでに、電極へのアニオン吸着、および種々の SS/有機泥反応電位が測定されている。浸漬初期の E の急激な低下は主にアニオンの電極への吸着によるものと考えられる。吸着するアニオンとして有機泥では  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  の吸着、SS では  $\text{OH}^-$  が考えられる。

実験に用いた有機泥では、E は  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$  の  $E^0_{\text{pH}=7} = -0.2\text{V}$  よりも低い  $-0.25\text{V}$  を示している。一般的に沿岸域に還元状態で堆積する底泥には、様々な有機物、金属錯体が含有されているが、底泥の E は  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$  系での  $E^0$  に代表されている。 $-0.25\text{V}$  程度の E を示す有機泥は強い還元状態にある堆積泥 ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$  濃度比 = 1/10 程度) として評価される。

SS を純水に浸漬させると SS に含まれる  $\text{CaO}$  が溶解 ( $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ ) して pH は 11 以上に上昇する。SS には Fe が含まれており、(2-6)式において電子の受容があれば、Fe の酸化 (溶解) が起こる。さらに、 $\text{O}_2$  の混入があれば、(2-7)式、(2-8)式の反応 (赤錆の生成) が起こる。



SS では  $-0.2\text{mV}$  までの電位低下であり (図 2-24)、水への浸漬のみでは Fe の酸化は(2-6)、(2-7)式の反応でとどまらず(2-8)式の反応まで進んでいるは起こっていないことがわかる。 $-0.2\text{mV}$  からの電位上昇は電極周りにできた電界が弱まり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の沈殿や吸着した  $\text{OH}^-$  の離脱により電極の表面電位が間隙水のバルク電位と平衡したと考えられる。

SS 層に有機泥が混入すると、有機泥、SS のコントロールケースよりも電位が低下していることから、SS/有機泥反応があることがわかる。さらに、混合泥量が増加すると、E は Fe の  $E^0$  ( $-0.44\text{V}$ ) に近づいている。 $\text{O}_2$  の混入等により間隙水が酸化反応が優先したためであり、有機泥内に  $\text{O}_2$  以外の電子を受容できる電子伝達物質 (電子受容体: EA) があることを示している。Fe の溶解は有機泥のフェルミ準位が低く、SS に含まれる Fe から電子を奪うことを示している。有機泥の混入量を増加するにつれ、SS 泥層での平衡電位の低下と低下速度の増大するのは、DO の低下、または電子を受容できる有機物が増加するためである。泥量 30 mL ケースで  $-0.4\text{V}$  が維持されるのは、 $\text{O}_2$  が消費され間隙水が(2-6)式の平衡電位まで低下したためである。また、10 mL の泥量で電位が再上昇するのは混合泥量が SS 泥層内の  $\text{O}_2$  量とも関連しており、泥量 30 mL ケースでの E は間隙水内の  $\text{O}_2$  が有機泥により消費されたことを示している。SS のみのケースよりも低い電位は SS のみのケースと同様に間隙水 (Redox 溶液) のバルク電位を測定してい

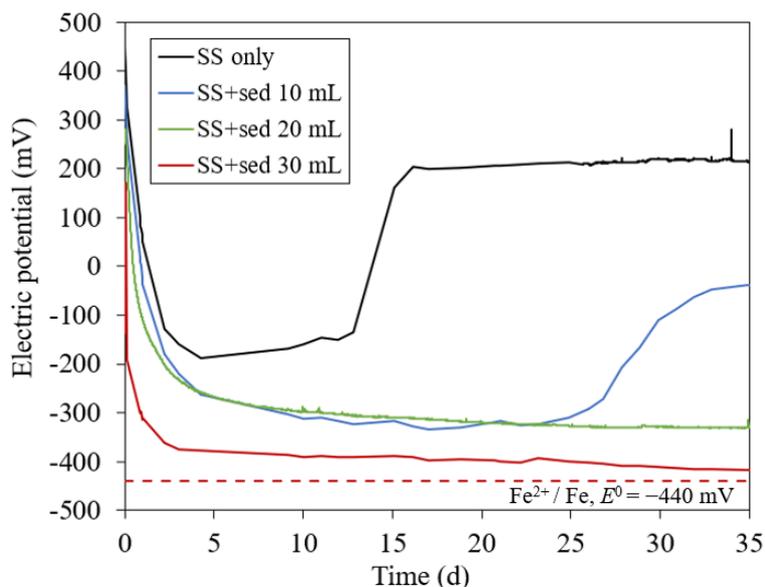


図 2-24 鉄鋼スラグ混合泥での電位低下

ると考えられる。

10 mL, 20 mL の有機泥では-0.3 V までの電位低下であり, (2-8)式や  $\text{Fe}^{2+}$  と有機物との錯体形成反応が考えられる。混合した泥には  $\text{Fe}^{2+}$  と錯体を形成する有機物と電子を受容できる有機物が存在している可能性が高い。

## (2) 有機泥の電子受容及び錯体形成

図 2-25 に 35 日間の電位測定後, 水層及び泥層の DO 変化を示す。間隙水の DO はすべてのケースで 3~5 mg/L 程度と有意な差がなかった。一方, 水層の場合, SS only, SS+sed 10 mL 検体は間隙水とほぼ同じの 4 mg/L であった。初期 DO 濃度が 9.5 mg/L であり, 鉄鋼スラグ及び泥の酸化反応により DO が消費されたため, 間隙水と水層の DO が同一であることは, 鉄鋼スラグ及び泥の酸化反応に消費される DO がすべて消費されたことを示唆する。一方, SS+sed 20 mL, SS+sed 30 mL 検体の場合, 水層 DO 濃度がそれぞれ 7.3, 6.1 mg/L と, 相対的に高い DO 濃度を維持している。このことから, 系内に電子受容体(酸素)がまだ残存しており, 図 2-24 に鉄の酸化反応が持続していることを裏付ける。つまり, これは DO 以外に追加的な電子受容体が存在したことを示唆する結果であり, 泥の投入と関連があると推定される。これに関して泥内の有機物の電子受容については, 三種類の泥を用いた次の試験結果で後述する。

図 2-26 に実験終了後の間隙水の鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )濃度測定結果を示す。鉄イオン濃度は 0.2 mg/L 以下の微量で検出され, 検体間で一定の傾向性が見られなかったが,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 濃度比は SS+sed 30 mL 検体を除いて一定の割合を持つことがわかる。つまり, 三つの検体においては,  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の順で酸化される速度が一定であった一方, SS+sed 30 mL 検体においては鉄イオンが  $\text{Fe}^{2+}$ の状態が多量存在した。有機物が存在する場合,  $\text{Fe}^{2+}$ はイオン状態で存在せず有機物の配位結合によって錯体を形成する。錯体は熱力学的に安定した状態であるため,  $\text{Fe}^{3+}$ での酸化反応は起こらず,  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 反応が起きない分 DO が保存できたと考えられる (図 2-25)。

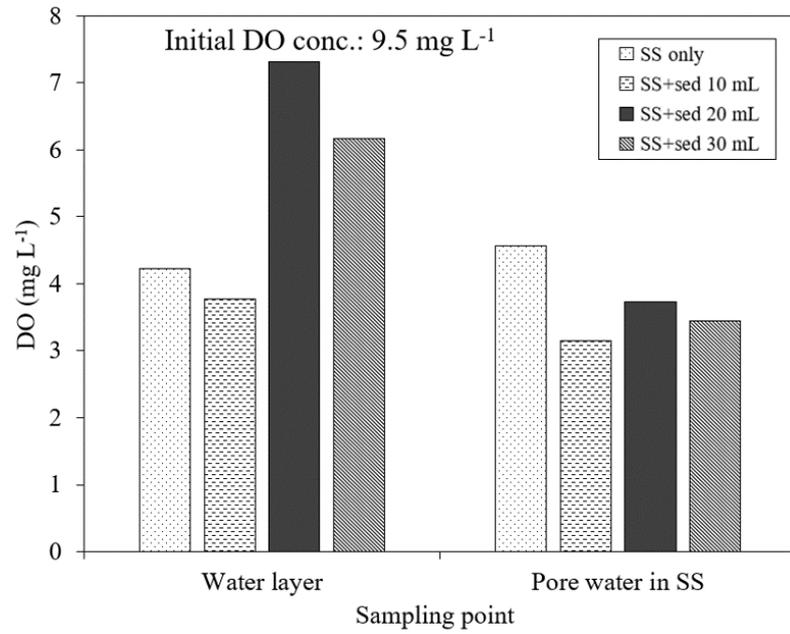


図 2-25 電位測定後測定した水層および泥層の溶存酸素濃度

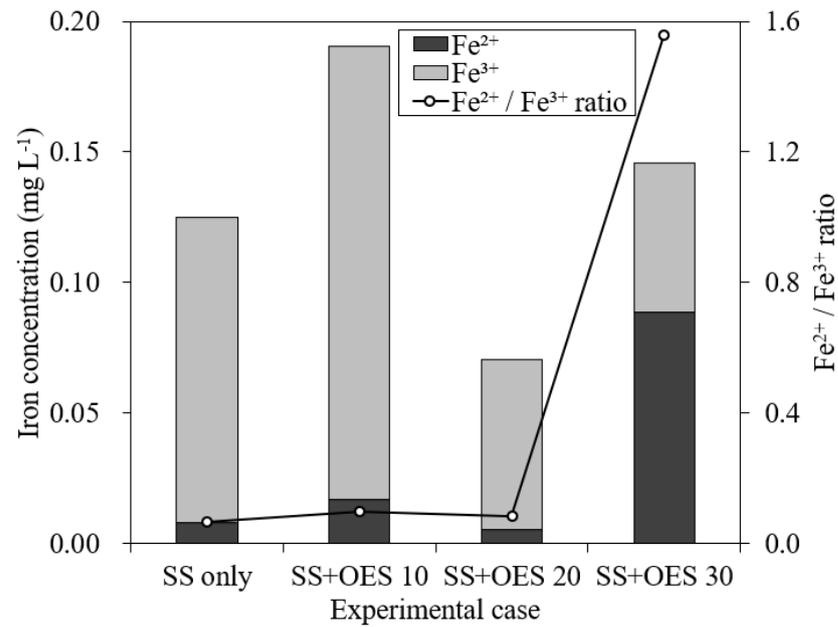


図 2-26 電位測定後測定した間隙水の鉄イオン濃度

**(3) Fe / Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup> 共存系の平衡電位**

DO 濃度, 鉄イオン濃度の結果から, 鉄鋼スラグの酸化反応により電位が異なって現れることがわかった. 鉄の酸化反応の平衡電位は(2-6)式に示され, Fe<sup>2+</sup>の酸化反応は以下のとおりである.



酸化還元反応で電子の収受のためにギブス自由エネルギー( $\Delta G^0$ )が必要である.

$$\Delta G = -nFE^0 \text{ (C/mol)} \quad (2-10)$$

ここに  $n$  は酸化数,  $F$  はファラデー数 ( $9.5 \times 10^4 \text{ C/mol}$ ),  $E^0$  は標準酸化還元電位である.  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  反応が共存する系の酸化還元電位を計算するために(2-6)式と(2-9)式を(2-10)式を用いて連立すると,

$$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \cdots G^0 = -F \times 0.771 \text{ V} \quad (2-11)$$

$$+ \text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe} \cdots G^0 = -2F \times -0.440 \text{ V} \quad (2-12)$$

$$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe} \cdots G^0 = -0.771F + (-2 \times -0.440F) = 0.109F \text{ V} \rightarrow E^0 = -G^0/nF = -0.109 / 3 = -0.036 \text{ V} \quad (2-13)$$

すなわち,  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  反応系の  $E^0$  は  $-0.036 \text{ V}$  であり, ネルンスト式から測定電位( $E$ )を計算すると,

$$E = -0.036 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}]} = -0.145 \text{ V} \quad (2-14)$$

ここに,  $R$  は気体定数,  $T$  は絶対温度,  $[ ]$  は濃度(M)である. 図 2-27 に平衡電位の実測値と計算値を比較して示す. 鉄鋼スラグのみ存在する系では, 酸素が電子を収容するため(2-14)式のように  $\text{Fe}, \text{Fe}^{3+}$  が共存する電位が 13 時間目まで現れ, その後酸素が十分でないため鉄の酸化反応が終わるにつれて電位が 200 mV まで上昇した. 一方, SS+sed 30 mL 検体では  $\text{Fe}^{2+}$  が有機リガンドを形成して  $\text{Fe}^{3+}$  が生成されないことにより鉄の酸化電位((2-6)式)が現れることがわかる.

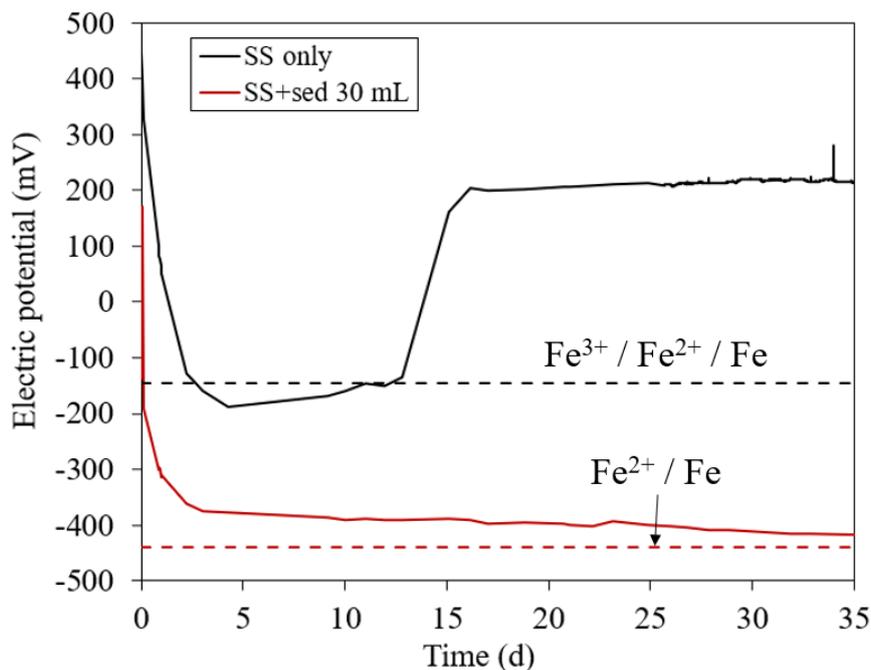


図 2-27 鉄の酸化段階による平衡電位

### 2.4.3 有機物の酸化度と鉄鋼スラグの溶解(実験2の結果および考察)

#### (1) 各有機泥の特性

2.4.2 節で有機泥の有機物と鉄鋼スラグの相互作用の可能性を確認したため、本節では有機物を中心に泥の特性を調査した。使用した泥は2.4.2 節の実験と同一の福山泥に加え、江波泥、呉泥を用いて同様の実験を実施した。図2-28に泥の示差熱分析結果を示す。IL600直は福山泥が19.5%で最も高い一方、江波泥が11.8%で最も低かった。ILを傾きで表すと3つのピークが現れ、100度付近のピークは水が蒸発するピークであり、300度、500度のピークはそれぞれ脂肪族有機物、芳香族有機物のピークが示される(Cuypers et al., 2002)。福山泥は下水放流の直接的な影響を受けるため、粗脂肪などの脂肪族有機物の含有量が多い。500度の芳香族有機物のピークが3泥ともに似ていることから、福山の高いILは脂肪族有機物含有量に起因することがわかる。一方、呉泥は脂肪族有機物の含有量が最も低い。また、100度ピークが最も高いことから含水比が最も高いことが分かり、これもまた呉泥の親水性有機物の保水特性である。江波泥は福山泥と同じく下水の影響を受ける潮間帯の泥であるため還元性が強いが、ILの結果から相対的に有機物含有量は少ないことがわかる。ORP値を加えて各泥の特徴を表2-4にまとめて示す。

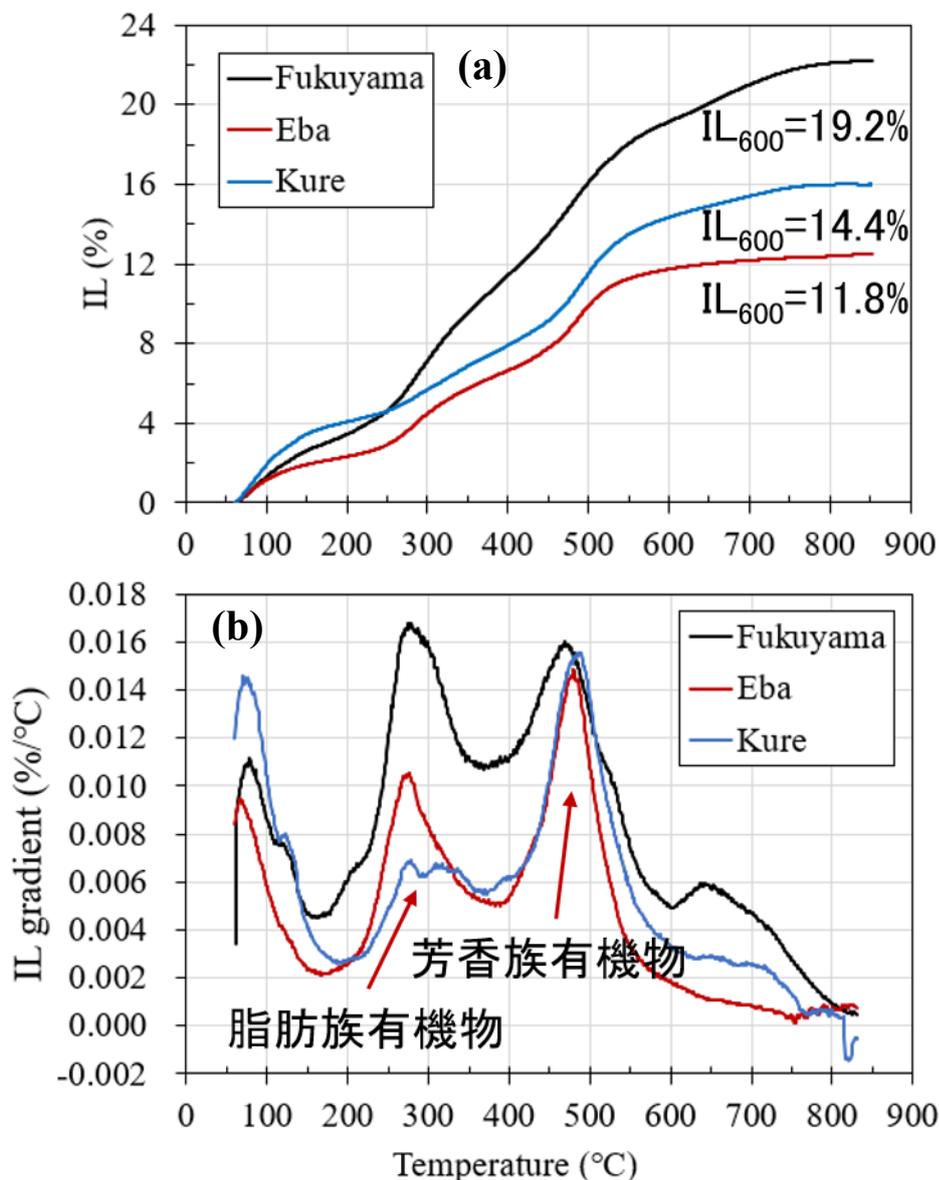


図 2-28 使用泥の示差熱分析結果

表 2-4 使用泥の特徴

	ORP (mV)	特徴
福山泥	-450	下水の影響で脂肪族有機物含量が高く、還元状の泥
江波泥	-420~-320	下水の影響で還元状態の泥であるが、相対的に有機物量が少ない
呉泥	-300	相対的に酸化状態の泥で、芳香族有機物の割合が高い

## (2) 各泥による鉄鋼スラグの酸化

図 2-29 に各泥の添加による鉄鋼スラグ表面の電位変化を示している。福山泥及び江波泥を添加した検体では、鉄鋼スラグのみの検体と同様の電位変動傾向を見せた。すなわち、約 3 日にかけて電位が-200 mV まで減少した後、鉄の酸化反応が終わって電位が再上昇した。一方、呉泥を添加した検体では実験終了時まで相対的に低い電位を維持し、鉄の酸化反応が続いた。これは 2.4.2 節に福山泥を 30 mL 添加した検体と有意な結果であり、10 mL を添加しただけでも泥の性状によって異なる結果が現れることがわかる。図 2-30 に各泥の元素分析結果を示す。呉泥は相対的に酸素度及び脂肪族度が高いことから酸素含有官能基が豊富であることがわかる。すなわち、電位測定結果から酸素官能基に富む呉泥は、鉄鋼スラグが酸化するための電子受容体として働き、鉄鋼スラグの電位を持続的に低く保つものと判断される。

図 2-31 に各泥の V-I 試験の結果を示す。V-I 試験は泥とスラグを 1:1 で混ぜて作成した検体で実施されたことを参考にされたい。最大電力は呉 > 福山 > 江波泥の順であり、上述の坪型電位、元素特性と一致する傾向にある。すなわち、呉泥内の有機物は高い酸化度特性を持ち、このような特性は鉄鋼スラグ酸化時に電子受容体の役割をして過電圧 (V-I 線の傾き) の低減に寄与することで鉄鋼スラグからの電子回収効率の増加に寄与することが明らかになった。

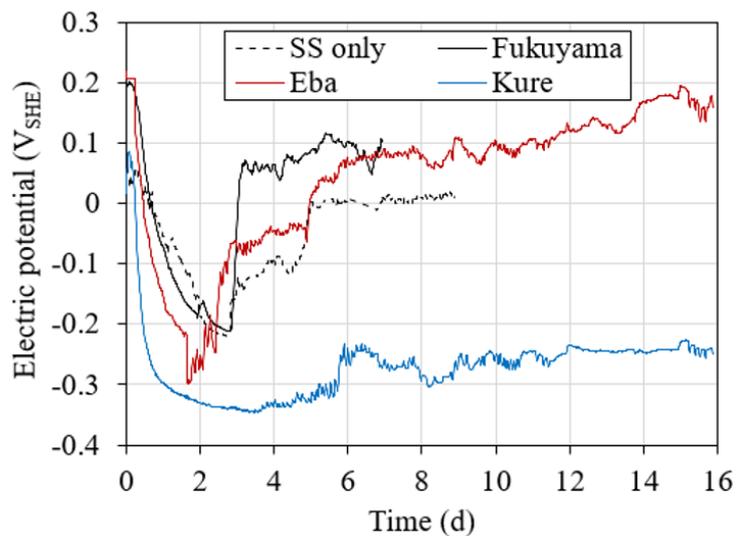


図 2-29 性質の異なる泥による鉄鋼スラグの電位変化

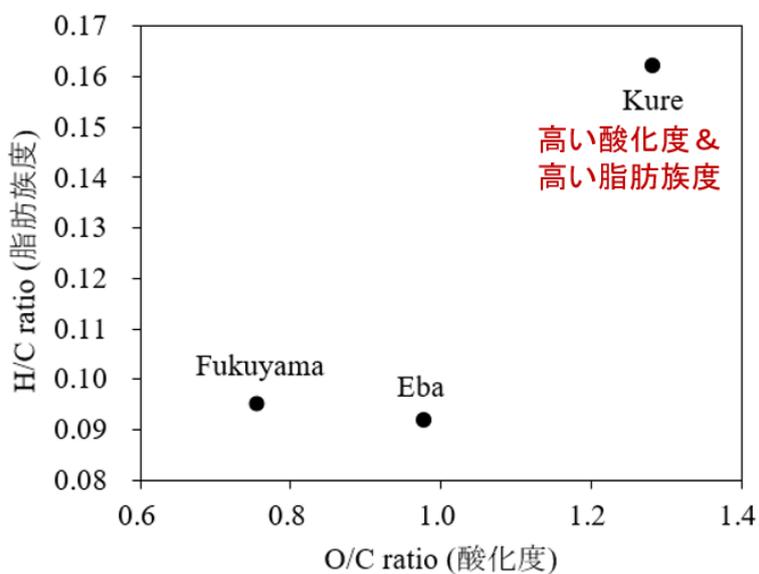


図 2-30 各泥の CHNSO 分析結果

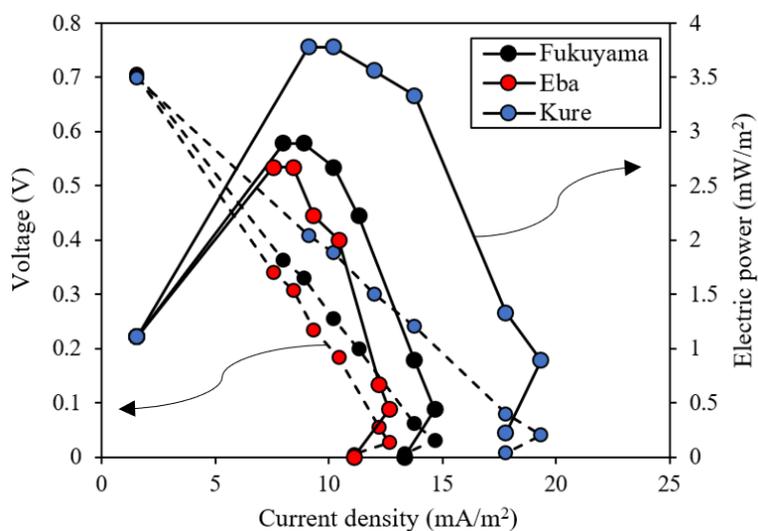


図 2-31 各泥の V-I 試験結果

## 2.5 本章のまとめ

本章では微生物燃料電池の起電力を上昇させる手段として、鉄鋼スラグの性能を検討した。以下に本章の成果を要約する。

### (1) 鉄鋼スラグによる SMFC の電力生産上昇

- ① 鉄鋼スラグはアノード電位を鉄の酸化電位である $-0.44\text{ V}$ まで下げ、これは SMFC の起電力増加に貢献した。
- ② 鉄鋼スラグは従来 SMFC より 6.3 倍高い電力を生産し、これは文献に報告されている SMFC の中で最も高い性能であった。
- ③ 鉄鋼スラグによる泥の電位低下は、アノード近傍の電子供与体不足を解消させることで、獲得電流向上（過電圧の損失）に貢献した。
- ④ 電界は電子の移動だけでなく陽イオンの移動を促進させ、SMFC の性能に貢献した。

### (2) 鉄鋼スラグと有機泥の相互作用

- ① 鉄鋼スラグのみでは鉄の酸化電位に至らず、鉄の酸化反応に泥が関与した。
- ② 泥の中の有機物は電子受容および伝達の役割をし、鉄の酸化反応を促進させた。
- ③ 有機物の電子受容および伝達特性は有機物の酸化度が高いほど向上した。
- ④ 酸化度の高い泥による円滑な電子伝達は過電圧を低下させ、鉄鋼スラグを活用した SMFC の性能を増加させた。

## 参考文献

- 1) Touch, N., Hibino, T., Nagatsu, Y., Tachiuchi, K., 2014. Characteristics of electricity generation and biodegradation in tidal river sludge-used microbial fuel cells. *Bioresource Technology* 158, 225-230.
- 2) Hong, S.W., Chang, I.S., Choi, Y.S., Chung, T.H., 2009. Experimental evaluation of influential factors for electricity harvesting from sediment using microbial fuel cell. *Bioresource Technology* 158, 185-191.
- 3) Morris, J.M., Jin, S., 2012. Enhanced biodegradation of hydrocarbon-contaminated sediments using microbial fuel cells. *Journal of Hazardous Material* 213-214, 474-477.
- 4) Song, T.S., Jiang, H.L., 2011. Effects of sediment pretreatment on the performance of sediment microbial fuel cells. *Bioresource Technology* 102, 10465-10470.
- 5) Song, N., Jiang, H.L., 2018. Effects of initial sediment properties on start-up times for sediment microbial fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 43, 10082-10093.
- 6) Tender, L.M., Reimers, C.E., Stecher, H.A., Holmes, D.E., Bond, D.R., Lowy, D.A., Pilobello, K., Fertig, S.J., Lovley, D.R., 2002. Harnessing microbially generated power on the seafloor. *Nature Biotechnology* 20, 821-825.
- 7) Chen, J., Gu, B., Royer, R.A., Burgos, W.D., 2003. The roles of natural organic matter in chemical and microbial reduction of ferric iron. *Science of The Total Environment* 307, 167-178.
- 8) Lovley, D.R., 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 55, 259-287.
- 9) Cuypers, C., Grotenhuis, T., Nierop, K.G.J., Franco, E.M., Jager, A.D., Rulkens, W., 2002. Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter. *Chemosphere* 48, 919-931.

### 第3章 SMFC による有機泥の酸化

#### 3.1 概論

##### 3.1.1 有機物分解による還元層形成

都市部の河川や海岸などの人間生活の周辺にある水域の多くでは、様々な環境問題が表面化している。栄養塩過多に起因する赤潮、底層の硫化水素が水面へと輸送される青潮、底層の貧酸素化、生態系の貧弱化などは水域の環境問題の代表的なものであり、景観や漁業、産業といった多様な側面から我々の生活に影響を与えている。これらの環境問題は様々な要因が複合的に重なることによってもたらされるが、問題の根源には有機泥内での有機物分解がある。有機泥は降雨時における下水処理場の未処理排水を起源としており、未分解な有機物を高濃度に含有している。堆積泥中の微生物は有機物を分解してエネルギーを得る。分解とは酸化反応であり、有機物が酸化されるためには電子受容体が必要であることを意味する。海に存在する電子受容体は大きく4つあり、 $O_2$ 、 $NO_3$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $SO_4^{2-}$ がある（図3-1）。標準酸化還元電位の高い $O_2$ が優先的に電子を受容し、 $O_2$ を利用する有機物分解を好気性分解という。有機物が多量に流入する海域の場合、その分微生物の有機物分解活動が活発になり、電子受容体を過剰消費することによって堆積泥は還元状態になる。 $SO_4^{2-}$ を用いた有機物分解に伴って硫化水素が生成されるため、貧酸素化や青潮、さらには生物生息環境の悪化が進行することになる。

##### 3.1.2 SMFC の電子回収による還元層の酸化

SMFC による電子回収は微生物による電子受容体消費と逆の反応であり、電子供与体から電子を回収する。上述の海の四つの電子受容体が還元される場合  $NH_4^+ \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow H_2S$  の順に電子供与体が生成される。電子回収手順も逆の順であって、標準酸化還元電位が最も低い  $H_2S$  から酸化反応が起こる。既往 SMFC は還元性イオンを酸化させる能力が優れていると報告されている一方、有機物から電子を回収するには

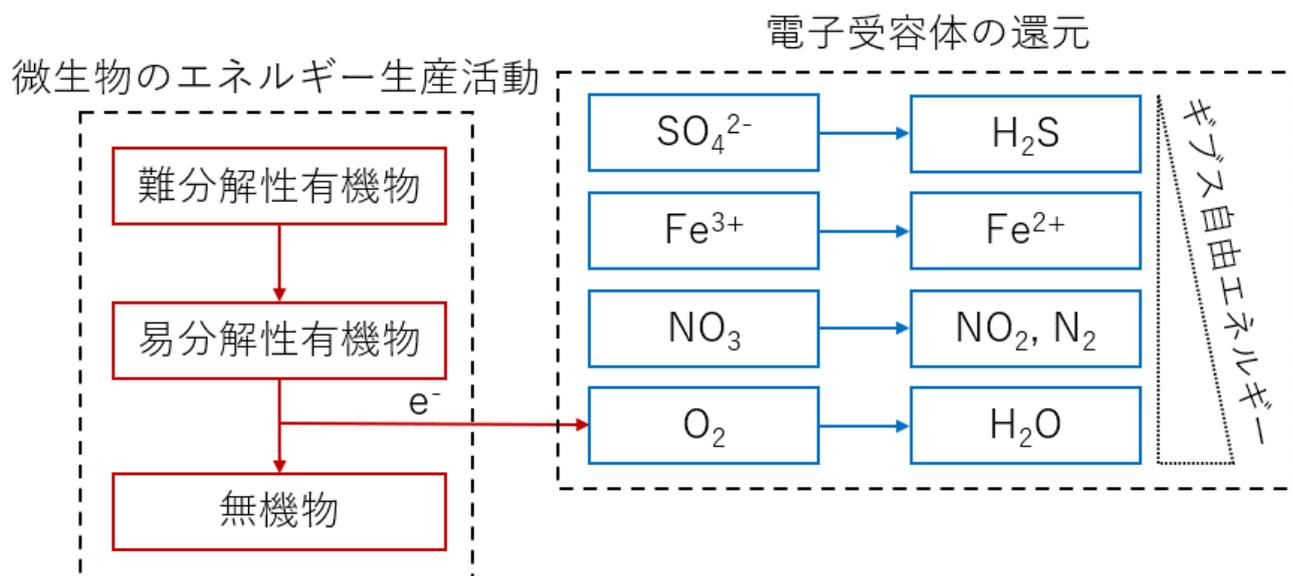


図 3-1 微生物の有機物分解による電子受容体の消費

電力が足りないと評価されている。しかし還元性イオンを除去しても微生物の有機物分解による堆積泥の還元化は変わらないため、SMFC による堆積泥の酸化は限界がある。また、有機物も固有の酸化還元電位を持っているため、還元状態の有機物が存在する限り堆積泥の酸化は期待しにくい。

従って、SMFC による堆積泥の酸化において有機物を分解させるための起電力を持つことは重要な課題である。微生物ではなく SMFC による有機物分解が起これば、微生物による有機物分解速度を制御できるだけでなく、電子は導線を介してカソードに移動して消費されるため、堆積泥中の溶存酸素等の電子受容体が消費されずに酸化度を維持できることが期待される。本章では、第2章で起電力を増大させた SMFC を活用し、還元性イオンおよび有機物酸化能を評価した。また、それに伴う酸化還元度および溶存酸素濃度の回復度を評価し、SMFC による堆積泥酸化機構を提案している。

## 3.2 SMFC による有機物の酸化

### 3.2.1 改善した熱重量分析による有機物評価

示差熱・熱重量 (TG-DTA) 分析は試料に熱を加えながら重量と熱量を同時に測定する手法であり、試料の酸化、熱分解、脱水などの熱反応特性を把握することができる。また、組成が既知の物質であれば含有量を測定することも可能である。堆積泥のように粘土鉱物や様々な有機物化合物が含まれる試料に対してはそれぞれの物質に対してピークが生じ、重なり合ってしまうため物質の特定が難しい(図 3-2)。50~350°Cで脂肪酸やペプチド、セルロースのような不安定な有機物が燃焼し、370~420°Cで耐熱性が低く生物分解されにくい安定した腐植物質(フルボ酸、フミン酸)が燃焼し、530~540°Cでは耐熱性の高い腐植物質(ヒューミン)が燃焼し、650~750°Cでは炭酸塩(主に炭酸カルシウム)が燃焼するという結果を得ている。また、堆積泥はカオリンやベントナイト等の粘土鉱物に有機物が付着したものであるため、強熱減量値には粘土鉱物中に存在する吸着水や層間水、構造水の減量も含まれている。吸着水は100°C以下では燃焼しないが、100°C以上で燃焼する毛管内に吸着された水である。層間水は粘土鉱物表面の水酸基面(SiOH や AlOH)の水酸基(OH)、層状ケイ酸塩の結晶層間に含まれる水であり、低温(200~400°C程度)の加熱で容易に脱水される。層状ケイ酸塩の結晶層間に含まれる水は2:1型単位層を持つ粘土鉱物(モンモリロナイト、ベントナイト等)のみに存在する。構造水は粘土鉱物の結晶中に水酸基の形で含まれ、カオリナイトであれば結晶構造式( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ )に含まれるOHである。構造水が1:1型単位層を持つ粘土鉱物(カオリナイトやハロイサイト等)では550~600°C、2:1型単位層を持つ粘土鉱物では550~750°Cで脱水することを示しており、カオリナイトの構造水が470~593°Cで燃焼することを示している。

#### (1) 過酸化水素処理法

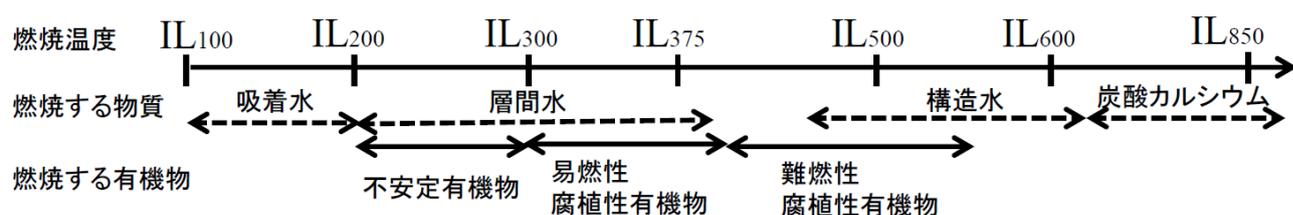


図 3-2 微生物の有機物分解による電子受容体の消費

堆積泥において粘土鉱物は残したまま有機物のみを除去するための方法として過酸化水素処理法が用いられている(Mikutta et al., 2005). 過酸化水素処理前後の堆積泥の熱重量分析により, 粘土鉱物の影響を除く有機物の特性を精度よく得られるかを検討した. 過酸化水素は熱力学的に不安定であり, (3-1)式のように  $O_2$  および  $H_2O$  に分解される.



土壌中の場合, 還元金属種 (鉄(Fe)やマンガン(Mn)等, (3-2)式中では M で表す) は  $H_2O_2$  の分解に対して触媒作用を及ぼし, (3-2)式に示すフェントン反応によって  $H_2O_2$  よりも強力な酸化剤であるヒドロキシラジカル ( $\cdot OH$ , OH ラジカル) を生成することができる.



過酸化水素は有機物に対して酸化剤として働き, 有機物を分解するが, その酸化剤の強さは標準電極電位によって比較できる. 過酸化水素の標準電極電位は 1.76 V であるが, フェントン反応によって発生する OH ラジカルの標準電極電位は 2.38 V と非常に高く, 強い酸化能力を有している. 土壌中に  $Fe^{2+}$  イオンが存在する理由は, 粘土鉱物の構造に依存している. 粘土鉱物にはカオリナイトやハロイサイトなどの Si 四面体シートと Al 八面体シートが一枚ずつ張り合わさった 1:1 型単位層とモンモリロナイトやベントナイトなどの一枚の Al 八面体シートを 2 枚の Si 四面体シートが挟んだ 2:1 型単位層があり, Si 四面体の  $Si^{4+}$  部分に  $Al^{3+}$  イオンが入ったり, Al 八面体の  $Al^{3+}$  イオンに  $Fe^{2+}$  イオンや  $Mn^{2+}$  イオンが入ったりしている. この Al 八面体に入り込んだ  $Fe^{2+}$  イオンや  $Mn^{2+}$  イオン等の金属イオンが過酸化水素と反応し, OH ラジカルを生成する.

実験に使用した堆積泥試料は第 2 章の福山内港で実施した実験の堆積泥を用いた(2.2 節参照). 検体は対照群(Control)をはじめとして SMFC, SS-SMFC(鉄鋼スラグ SMFC)処理堆積泥を 50 度で乾燥させた後, 200  $\mu m$  以下にろ過した後使用した. 過酸化水素処理は乾燥試料 1 g を 30%過酸化水素 50 mL に加え, 24 時間放置させた. 以降, 試料を 50 度で乾燥させて酸素雰囲気以示差熱分析を行った. 図 3-3 に各有機泥の示差熱分析結果を示す. 過酸化水素処理前, Control, SMFC, SS-SMFC 処理有機泥の IL600 値はそれぞれ 12%, 12%, 14.5%であり SS-SMFC 検体の IL が最も高かった. しかし, 過酸化水素を処理した後, 再度測定した結果, SS-SMFC 検体の 50~260 度区間の重量減少は有機物がない無機物によるものであることがわかる. SS-SMFC 検体有機泥試料が赤色だったことから, これは鉄鋼スラグから溶液された鉄イオンが乾燥時に酸化鉄に沈殿されたものと推定される. 結果として, SS-SMFC 検体の有機物の IL は約 4%に過ぎず, 相当量の有機物が SS-SMFC によって分解されたことが過酸化水素処理を通じてわかる.

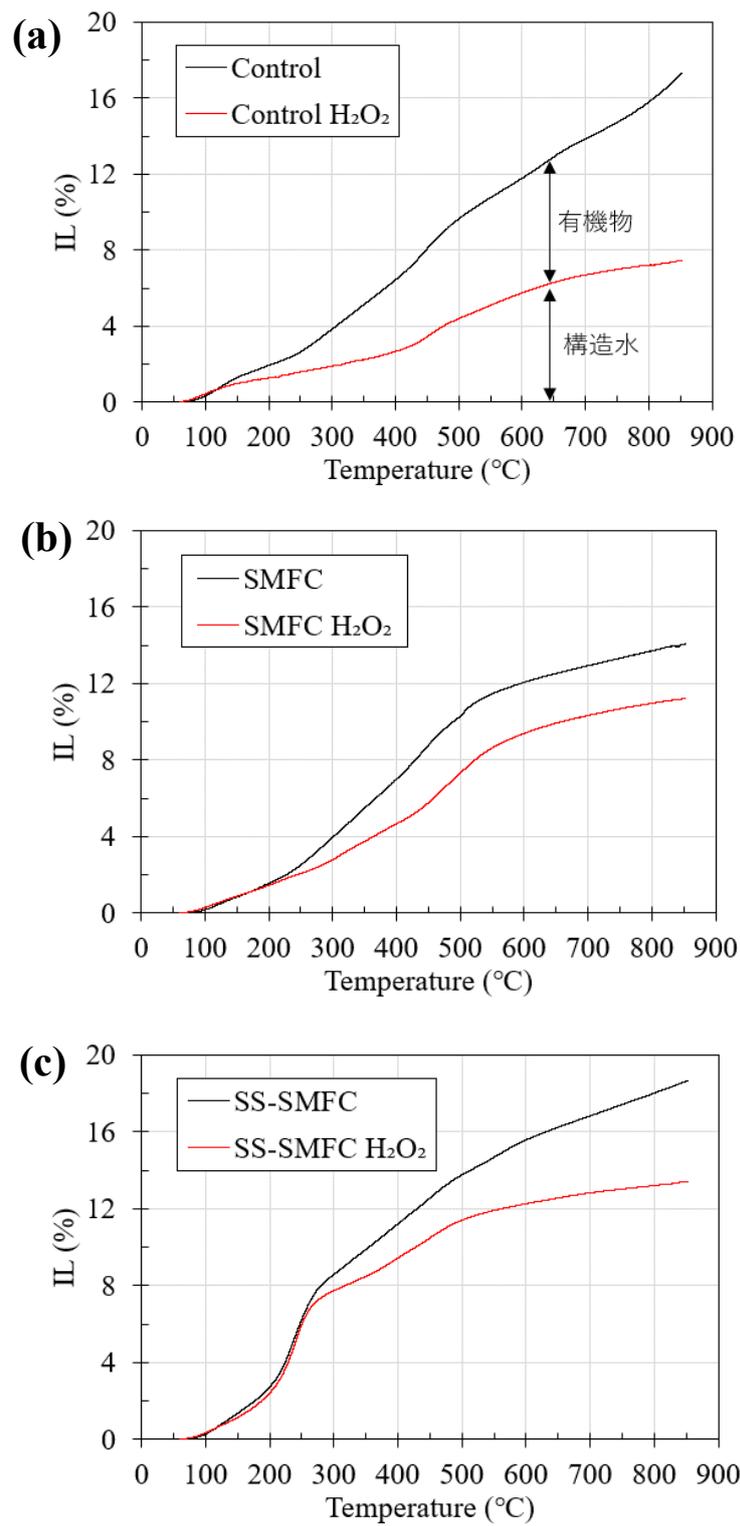


図 3-3 過酸化水素処理による有機泥の熱分解変化 (a) Control, (b) SMFC, (c) SS-SMFC

## (2) 燃焼雰囲気

燃焼雰囲気（ガスの種類）は有機物の燃焼環境を変えるため、各ガスの特性を理解することで雰囲気に応じた分解対象を選択できる。本研究では窒素・酸素雰囲気において熱分析を実施し、有機物の構造を把握するのに活用した。

窒素雰囲気でのサーモグラムで有機物の重量収量は、メタン、水素、一酸化炭素、二酸化炭素などのガス状生成物によって引き起こされますが、炭化された固体は残る。熱分解は炭素（C）よりも水素（H）と酸素（O）の脱離を促進する。したがって、有機物の性質によって炭素が気化するか炭化するかが決められる（Crombie et al., 2013）。空気中では、炭素でさえ可燃性ガスに変換される。高融点の鉱物・無機酸化物の固形残留物（灰）は残る。その結果、O 含有官能基を有する熱分解された可燃性有機炭素は、窒素雰囲気での重量収率に現れ、極性の低いより凝縮した有機炭素は比較的炭化されやすい（Cuypers et al., 2002）。したがって、炭化有機炭素は、空気と窒素雰囲気との重量収量の差として検出される。

図 3-4 に福山、江波、呉泥の窒素及び空気雰囲気における示差熱分析結果を示す。3 箇所の水質特性については 2.4.3 節を参照されたい。空気雰囲気での IL800 は順に 22%、12%、16%であり、福山、呉、江波泥の順に IL が高かった。一方、空気の雰囲気と窒素の雰囲気における IL の差（N<sub>2</sub>-air）の場合、福山泥が約 3%と最も高く、江波、呉泥の順で高かった。上述のように窒素雰囲気では燃焼後、空気雰囲気では追加的に燃焼される有機物から炭化された有機物の量を推定することができる。すなわち、福山泥中の有機物は主に疎水性有機物で構成され、燃焼時に炭化される割合が高い一方、呉泥の場合、酸化度が高いため有機物は N、O、S などの電気陰性度の高い官能基を多量に含んでいるため極性が高く、燃焼時に炭化より気化することがわかる。

## (3) 熱重量速度変化

改善された熱重量分析の最後の過程として、温度に応じた熱重量の速度を計算することを提案している。熱重量分析後の結果グラフは温度増加に伴う重量減少（IL）として示すのが一般的である。しかし、重量率（%）ではなく、温度による変化量（%/°C）で表す場合、有機物の熱分解区間を容易に区分することができる。図 3-4 に示した福山、江波、呉泥の熱重量分析結果を変化量に変換した結果を図 3-5 に示す。全ての泥から大きく 3 つのピークが現れている。これは順番に水分および揮発性有機物、脂肪族有機物、芳香族有機物が分解される区間である（Francioso et al., 2005）。燃焼雰囲気によらず、この三つのピークが現れる原則は同じであり、変化量で示すことで燃焼雰囲気による反応量の差を図 3-4 より容易に把握できる。

したがって、泥中有機物の特性を把握するための熱重量分析法は、次の 3 つの方法を適用した：①過酸化水素処理、②窒素・空気雰囲気条件、③燃焼速度への変換。これらの改善を行うことにより、熱分解分析により有機物の定量分析のみならず、定性分析（炭化水素構造体（脂肪族・芳香族）の分別、官能基（極性（N, O, S）、無極性（H））を可能とした。

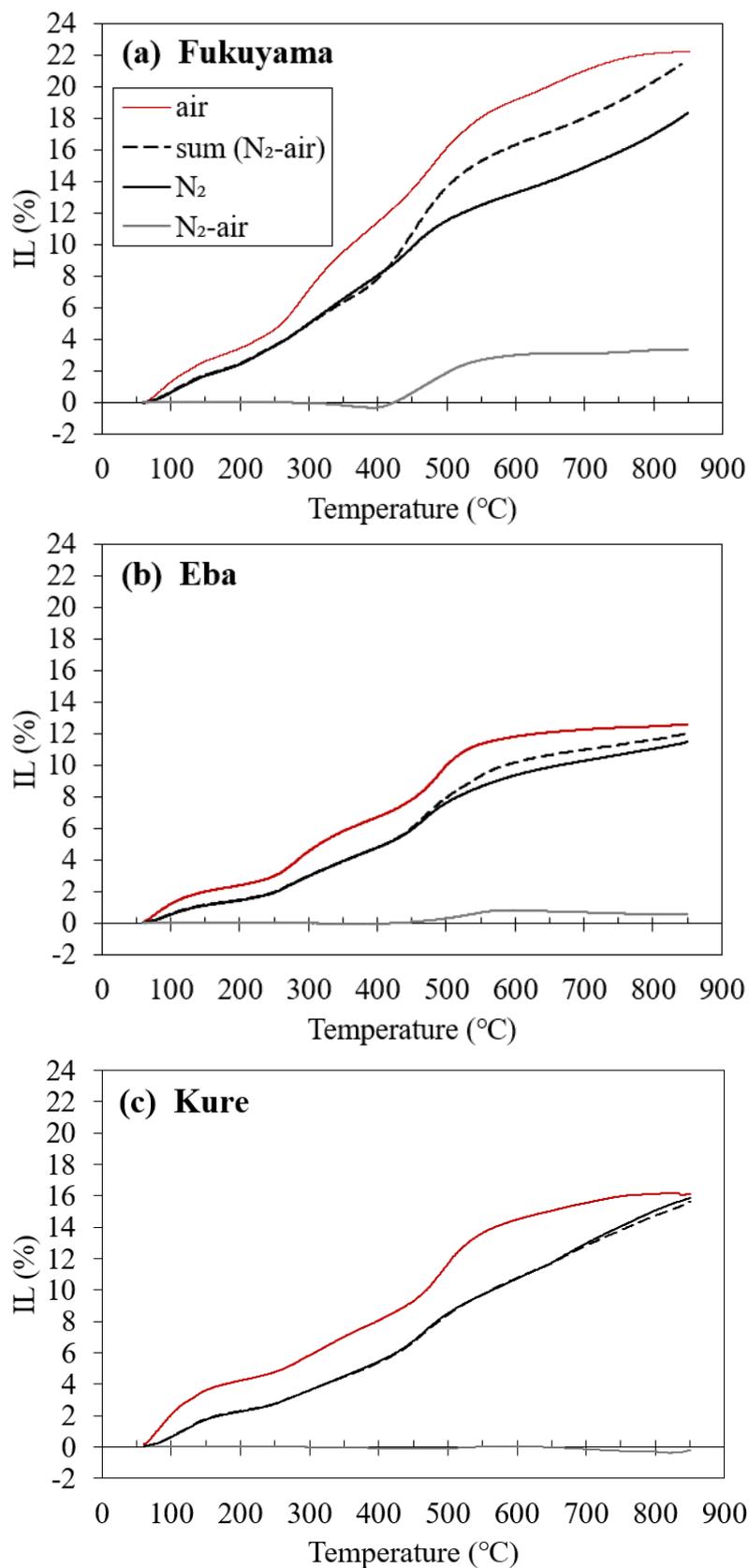


図 3-4 燃焼雰囲気による各泥の熱重量の変化の違い

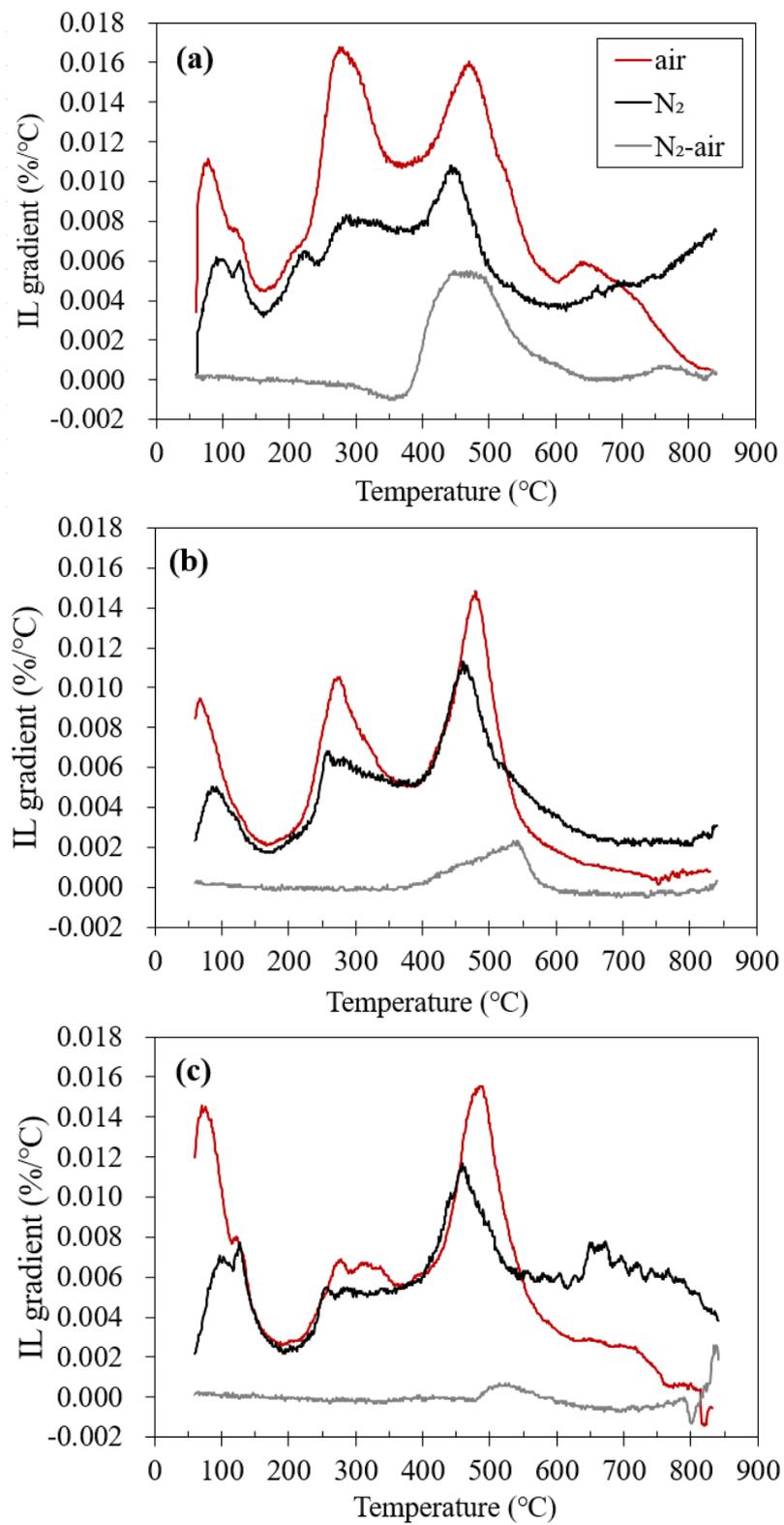


図 3-5 温度に対する熱重量速度変化

### 3.2.2 有機物の酸化度評価

#### (1) 改善された Walkley-Black メソッド

有機炭素の測定に使用されるほとんどの従来の方法は、C の酸化と回収を最大化するために開発された (Walkley and Black, 1934). ただし, 全有機炭素の測定値は土壌の質の変化を示す敏感な指標ではない可能性がある. より不安定な画分を優先的に抽出できる手順の採用は, さまざまな管理手法から生じる土壌有機炭素の特性評価にとってより有用なアプローチである可能性がある. 有機炭素の不安定性の尺度として過マンガン酸カリウムによって酸化可能な有機炭素の量を使用し, Blair et al. (1995)は作付けの下でより不安定な形態の有機炭素の減少を示しましたが, Walkley and Black (1934) によって指定された 20 mL の代わりに, 5 mL と 10 mL の濃硫酸を使用して, 酸化可能な炭素の測定を繰り返した. 得られた 0.5 : 1, 1 : 1, および 2 : 1 の 3 つの酸-水溶液比 (それぞれ 12 N, 18 N, 24 N の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に対応) により, 増加する酸化条件下で抽出された酸化性有機炭素の比較が可能になった. 全炭素濃度と比較した場合, 5, 10, 20 mL の濃硫酸を使用して決定された酸化性有機炭素の量により, 全有機炭素を酸化性が低下する 3 つの画分に分離できた:

Fraction 1 (12 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): Organic carbon oxidizable under 12 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

Fraction 2 (18 N – 12 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): Difference in oxidizable organic carbon extracted between 18 N and 12 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

Fraction 3 (24 N – 18 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): Difference in oxidizable organic carbon extracted between 24 N and 18 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### (2) フーリエ変換赤外(FTIR)分光法

FTIR 分析は物質に赤外光を照射し, 透過した光を測定することで試料の構造解析や定量を行う分析手法である. 紫外・可視光は物質の電子遷移に基づいて吸収される一方, 赤外光は電子遷移よりもエネルギーの小さい分子の振動や回転運動に基づき吸収される. これは赤外光 (2.5~25 μm) が紫外・可視光 (0.2~0.78 μm) よりもエネルギーが小さく, 電子遷移には足りず分子振動のエネルギーに当るためである. 分子の振動や回転の状態を変化させるのに必要なエネルギー (赤外光の波長) は物質の化学構造によって異なる. 従って, 物質に吸収された赤外光を測定すれば, 化学構造や状態に関する情報を得ることができる. FTIR 分析では, -OH や-COOH 等の官能基のピークが検出され, 化合物の部分的な構造を推定することが可能になる.

FTIR 分析は, IRAffinity-1S 分光計 (島津製作所) を使用して 400~4000 cm<sup>-1</sup> の範囲で, 4 cm<sup>-1</sup> の分解能で実行された. サンプルは 1 mg の堆積泥と 10 mg の KBr の混合物として調製し, 粉碎機を使用して光散乱を低減するために粉碎および均質化した. スペクトルは純粋な KBr を使用してバックグラウンド補正した.

図 3-6 に FTIR 分析に示す代表的な 5 つの官能基を酸化還元度に従って並べた. 有機物で酸化還元度は電子ではなく酸素の数と評価される. 有機泥の性状を把握するため, 有機泥を 50~850°C で 4 時間燃焼させた後, FTIR 分析を実施した (図 3-7). 5. C=O 結合は 50~200°C でよく表れているが, 300°C からピークが右側へ少し移動した. カルボニル基(C=O)の酸素には, nucleophile(求核剤)と容易に反応する特徴がある.

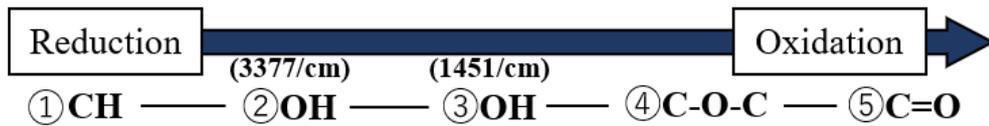


図 3-6 酸化還元度による有機物官能基配列

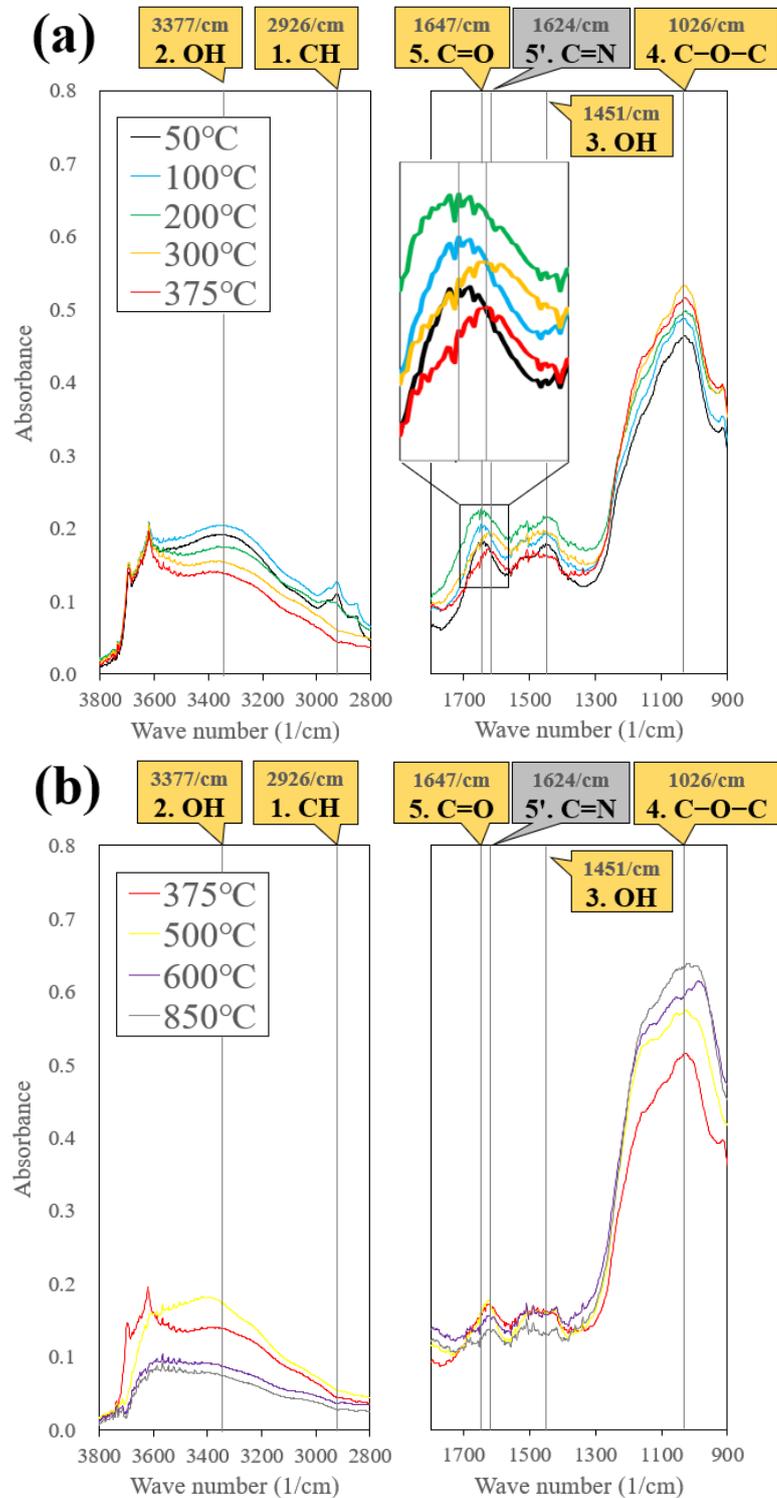


図 3-7 有機泥の燃焼による FTIR スペクトル (a) 低温, (b) 高温

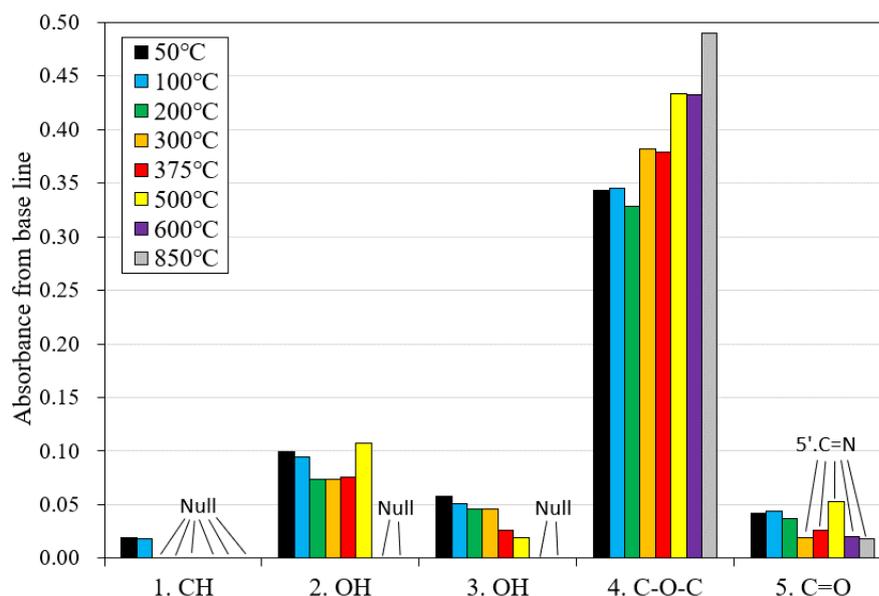


図 3-8 燃焼による FTIR ピークの高さの変化

代表的な求核には、アルコール(ROH)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)、アミン(RNH<sub>2</sub>)などがある。したがって 5. C=N はアンモニアなどの影響と考えられる。一方、3600 cm<sup>-1</sup>の水産機ピークは 500°Cから減少している。また、図 3-8 に 1~5 の吸光度の変化を示した。最も還元状態にある 1. CH は 50°C, 100°C以降は表示されなかった。3. OH, 4. C-O-C では酸化還元変化が最もよく表れた。また、2. OH, 4. C-O-C, 5. C=O では 500°Cに大きく増加する特徴がある。375~500°Cでは腐植性有機物が分解する区間であるため、500°Cの特徴は腐植性有機物の分解と関係があると考えられる。

### 3.2.3 SMFC 及び鉄鋼スラグによる有機物の酸化還元反応

#### (1) 不安定有機炭素の測定 (Walkley-Black メソッド)

硫酸反応による有機物分類結果を図 3-9 に示した。Fraction 1~3 の総量は、棒の上に示している。SMFC の場合、総量は変化せず Fraction 2 の比率が増えた。SMFC の電子回収による有機物の酸化が分解のみならず、難分解性有機物の増加に寄与したことが推測される。また、Steel-slag ケースで溶解性の有機物の総量は 15.1 g OC/kg と Control に比べてむしろ増えた。また、Control に比べて Fraction 2, 3 の量が増えた。これは、Steel-slag により難分解性有機物が生成される可能性があることを示唆する。SMFC と鉄鋼スラグはそれぞれ異なる機構により難分解性有機物を増加させ、これは(3)熱重量分析で後述する。一方 SS-SMFC の場合、Control に比べて 4 g C/kg 減っており、Fraction 3 が検出されなかった。これにより SS-SMFC が難分解性有機物まで分解したことがわかる。

また、硫酸処理前後の熱重量分析を応用することが可能である。図 3-10 に硫酸処理前後の IL 結果を示す。300°C前後を低温/高温とした場合、Control は低温、高温いずれも硫酸によって減少した。SMFC は高温で減少しており、SS-SMFC は相対的に変化がなかった。IL 値は、水、揮発性物質、有機物などが重さ変化に影響を与えるため、硫酸による有機物分類の結果と正確には一致しない。ただし、SMFC, SS-SMFC が Control より有機物の残存量が少ないことが確認できる。

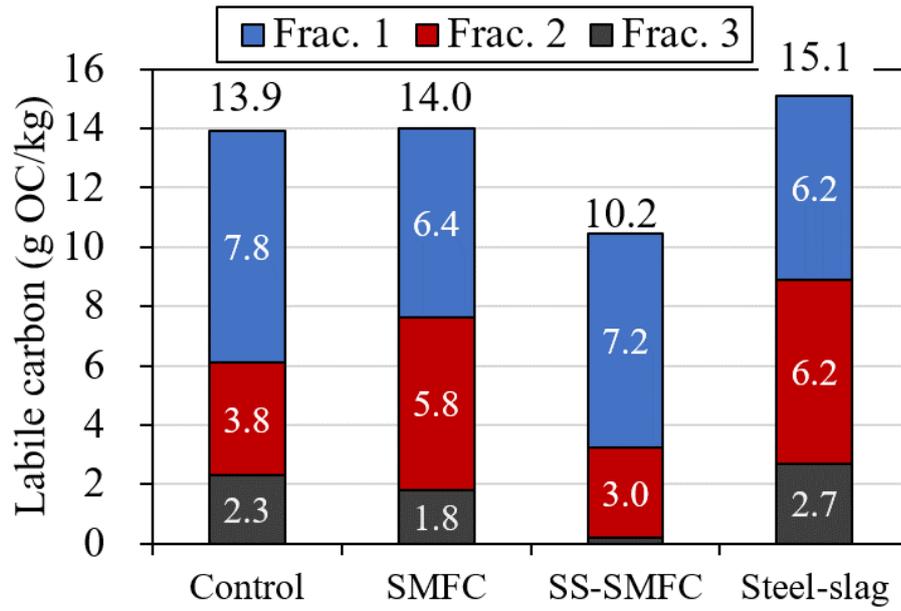


図 3-9 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>による有機炭素の分布

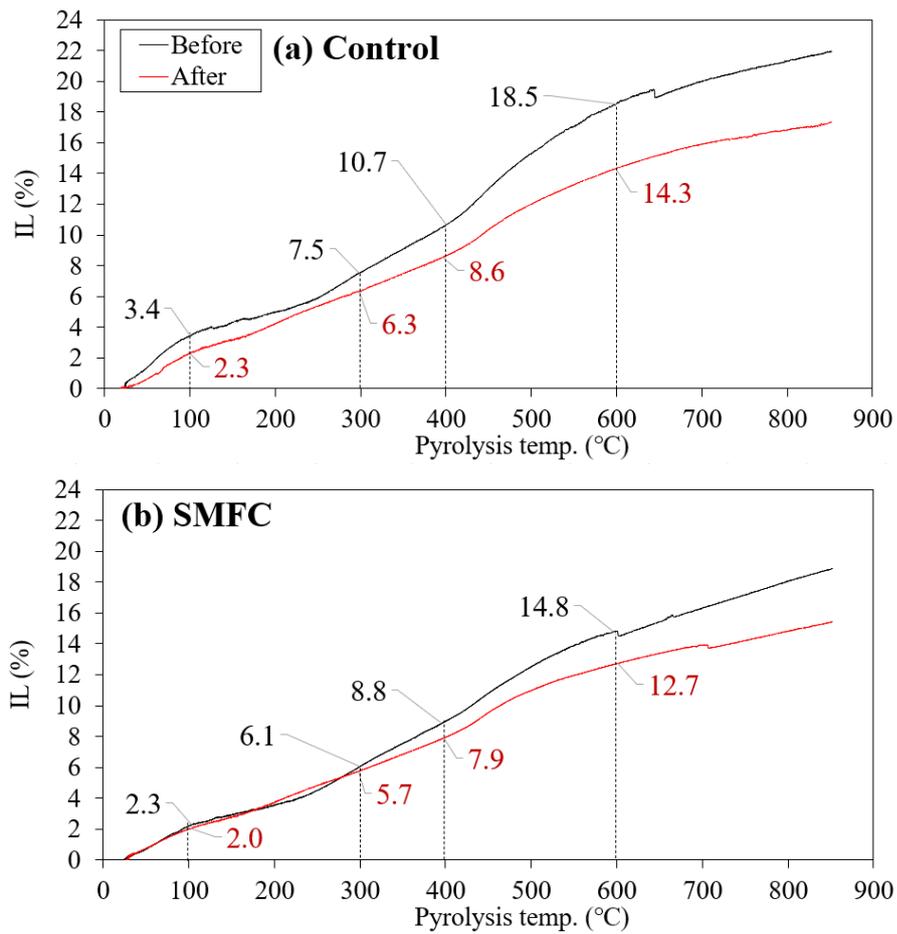


図 3-10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 処理前後の示差熱分析結果

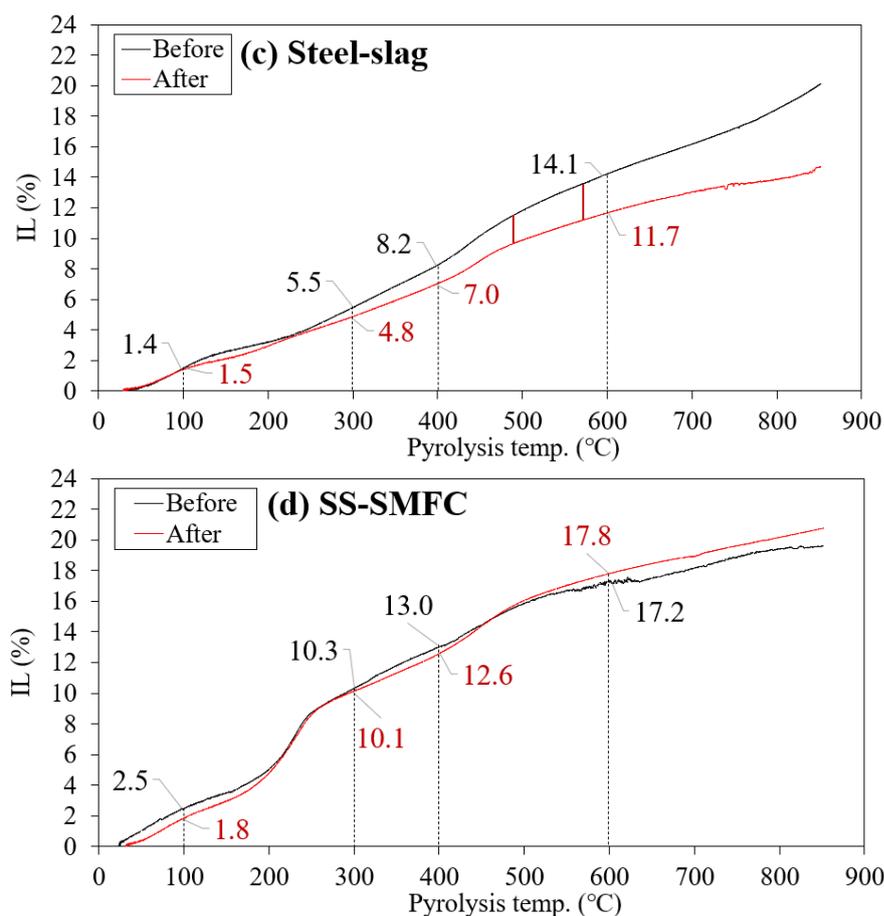


図 3-10 Continue

## (2) FTIR 分析

図 3-11 に鉄鋼スラグ，SMFC, SS-SMFC を適用した堆積物サンプルの FTIR スペクトルを示します。実験概要は 2.2.1 節を参照されたい。直鎖アルカン/アルケン( $2900\text{ cm}^{-1}$ )と芳香族物質( $1630\text{ cm}^{-1}$ )の両方が Control で高い。鉄鋼スラグの場合，カルボキシル基と第三級アミド( $1230\text{ cm}^{-1}$ )の非対称 C-O ストレッチのピーク，およびアミド( $1630\text{ cm}^{-1}$ )の芳香族 C=C と C=O が Control と比較して増加し，芳香族性が鉄鋼スラグによって強化されたことを示している。対照的に脂肪族  $\text{CH}_3$  および  $\text{CH}_2$  基( $2900\text{ cm}^{-1}$ )の C-H 伸縮のピークはわずかに減少した。SMFC の場合，第三級アミド( $1230\text{ cm}^{-1}$ )と芳香族 C=C( $1630\text{ cm}^{-1}$ )のピークが減少する傾向があり，芳香族有機物が部分的に脂肪族有機物に分解されたことを示している。これらの官能基はレドックス活性であると報告されており，レドックスメディエーターの作用に関与している可能性がある(Mezzetti, 2010)。つまり，有機物の劣化は SMFC での電子収集に関連していると考えられる。SS-SMFC の場合，アミド( $1630\text{ cm}^{-1}$ )の芳香族 C=C および C=O に起因するピークは SMFC の場合よりも減少しただけでなく，脂肪族  $\text{CH}_3$  および  $\text{CH}_2$  基に起因するピーク( $2900\text{ cm}^{-1}$ )もほとんど検出できなかった。さらに，第三級アミド( $1230\text{ cm}^{-1}$ )と第二級アミド( $1630\text{ cm}^{-1}$ )のピークが減少し，アミンの N-H ストレッチ( $3270\text{ cm}^{-1}$ )のピークが増加した。これは SS-SMFC の場合に難分解性有機物の分解傾向が強いことを示している。

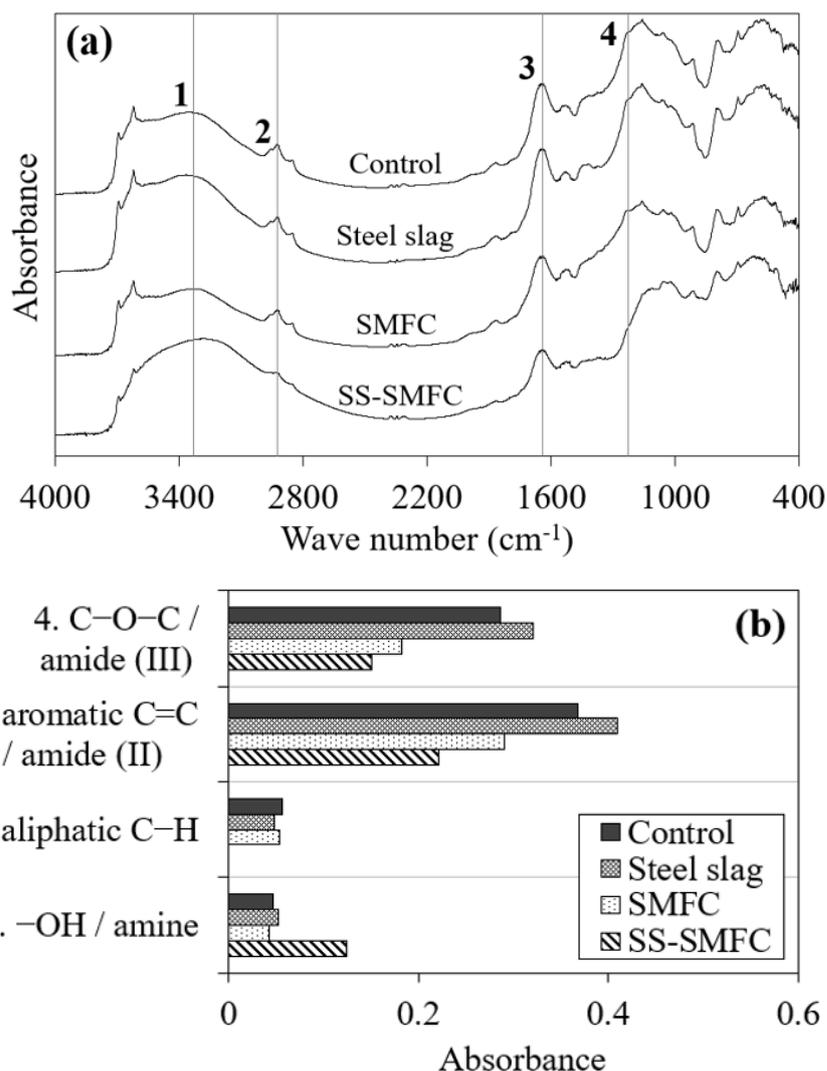


図 3-11 堆積物サンプルの(a)フーリエ変換赤外(FTIR)スペクトル, (b)官能基の吸光度

### (3) 熱重量分析

図 3-12 に過酸化水素処理後示差熱分析の IL の割合を示す。重量変化には 3 つの段階があり, 120~130°C (ステージ 1), 330~350°C (ステージ 2), および 510~530°C (ステージ 3) の温度範囲内で最大値を示している。ステージ 1 は水の放出に割り当てられていますが, 揮発性有機物が関与している可能性もある (Grisi et al., 1998)。ステージ 2 は, 脂肪酸, ペプチドおよび単糖や, セルロース, ヘミセルロースなどの炭水化物を含むヒドロキシル化脂肪酸構造に割り当てられる。ステージ 3 は, 主に芳香族有機物で構成される高分子量の多核系に割り当てられる。これらの成分には, 腐植物質, リグニン, およびケロゲンなどが含まれる (Francioso et al., 2005)。ステージ 1 で化学反応はほとんど起こらなかったため, 本研究でステージ 1 については議論していない。

最大値が異なる温度は, 燃焼量と熱安定性によって異なる (Boguta et al., 2017)。Control の場合, 窒素雰囲気中に明確なピークは現れなかった。この熱プロファイルは, リグニンの非典型的なポリマー構造に起因する可能性があり, これは主に嫌気性環境の特性が現れていると考えられる (Francioso et al., 2005)。一方でサーモグラム上のピークは, 鉄鋼スラグと SMFC の場合に明確に表れている。これは, 結合の切断, フリーラジカルの出現, カルボニル基の形成などの内部転位に対応していると考えられる。

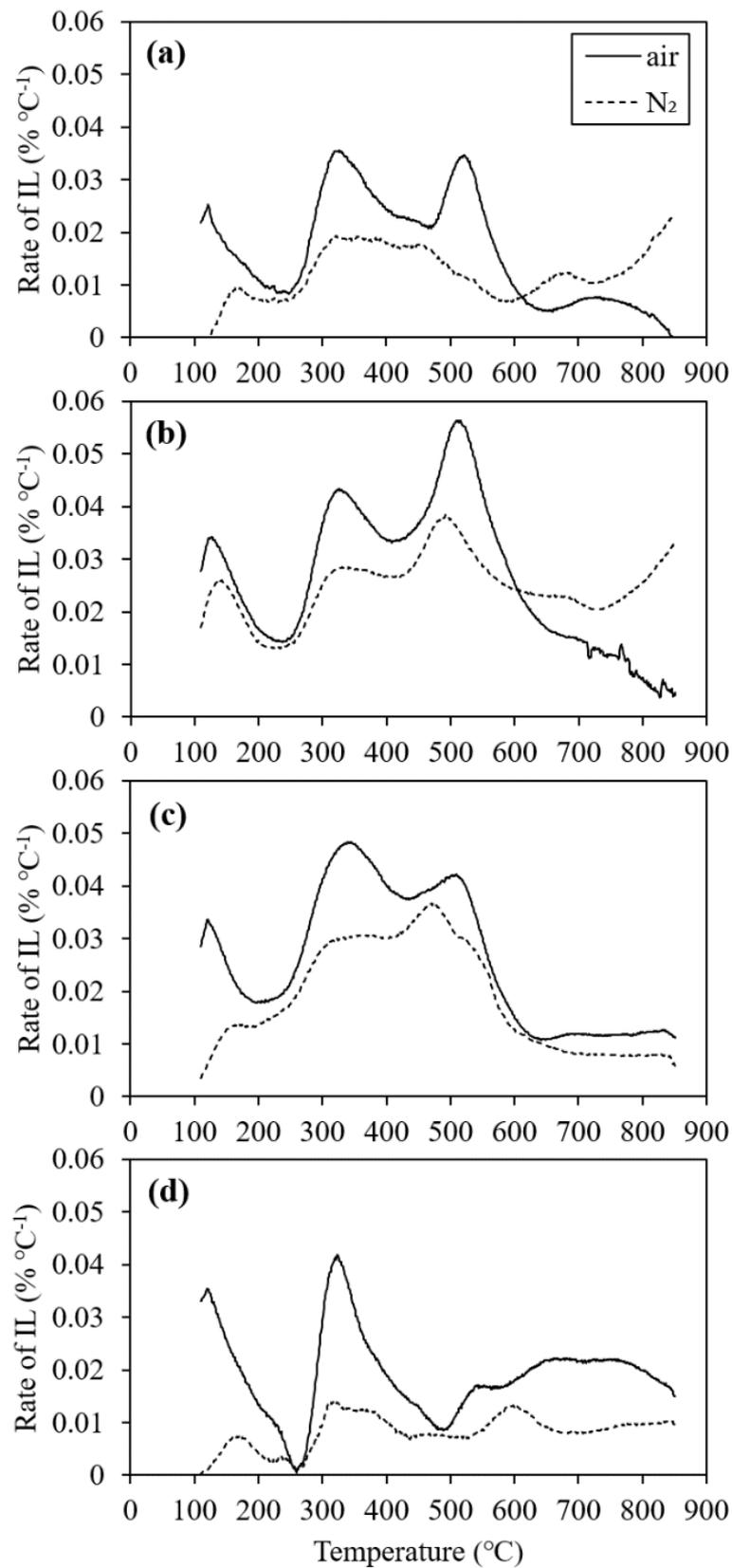


図 3-12 (a) Control, (b) steel slag, (c) SMFC, (d) SS-SMFC 検体泥の示差熱分析結果

腐植化(humification)反応は、ステージ3の最大値を増加させることが報告されている(Grisi et al., 1998)。鉄鋼スラグの場合のみ、ステージ3の最大値はステージ2の最大値よりも高く、これは有機物の腐植化を示唆している。SMFCの場合も、窒素雰囲気でのControlと比較してステージ3のピークが明らかになった。これについては、ステージ3は2つの部分に分けられ、SMFCが芳香族化合物を部分的に酸化したことを示している。これは芳香族化合物のカルボキシル基とフェノール基の増加によって引き起こされる縮合に起因すると考えられる(Peuravuori et al., 1999)。一方、SS-SMFCの場合のサーモグラムは明確であり、スペクトルのピークがないことからわかるように、芳香族化合物のかなりの割合が分解された。250°C前のピークは水酸化鉄としての $\text{Fe}^{2+}$ の沈殿に起因することを過酸化水素処理前後の示差熱分析結果からわかった(図3-3(c))。

図3-13に熱プロファイルを評価するためのステージ2および3でのILの変化をまとめている。鉄鋼スラグはControlと比較してステージ3の間に有機物の量をわずかに増加させた。還元材である鉄鋼スラグは、可溶性で不安定な有機物を蓄積することが原因であると推測される。低分子有機物は、反応中間体と見なすことができ、鉄鋼スラグとさらに重合する(Nishimoto et al., 2013)。SS-SMFCは、空気雰囲気中のSMFCと比較して扱いにくいSOMを分解させた。これは、高分子炭化水素構造が炭化ではなく気化したことを示唆している。原因として、SS-SMFCによる酸素化官能基(C-O, C=O, COO-など)の形成に関連していると考えられる。言い換えれば、アノード還元プロセスは酸素を結合して有機物から電子を回収するため、SS-SMFCは酸素結合を伴う芳香族化合物の極性の増加に寄与したと考えられる(Fukushima et al., 2011)。芳香族化合物は、Controlに基づいてSMFCによって脂肪族化合物よりも活発に分解された。これは、芳香環が脂肪族構造よりも比較的小さいイオン化ポテンシャルを持っているSMFCのアノード還元メカニズムに関連している可能性がある。したがって、共有電子対を持つ官能基(-OH, -NHなど)から電子を取得したり、電子を欠いた官能基(-COOHなど)に電子を伝達したりすることができる(Yang et al., 2016)。一方で脂肪族有機物と低分子カルボン酸の場合、酸化還元反応が相対的に起こりにくい特性がある(Mikutta et al., 2005)。

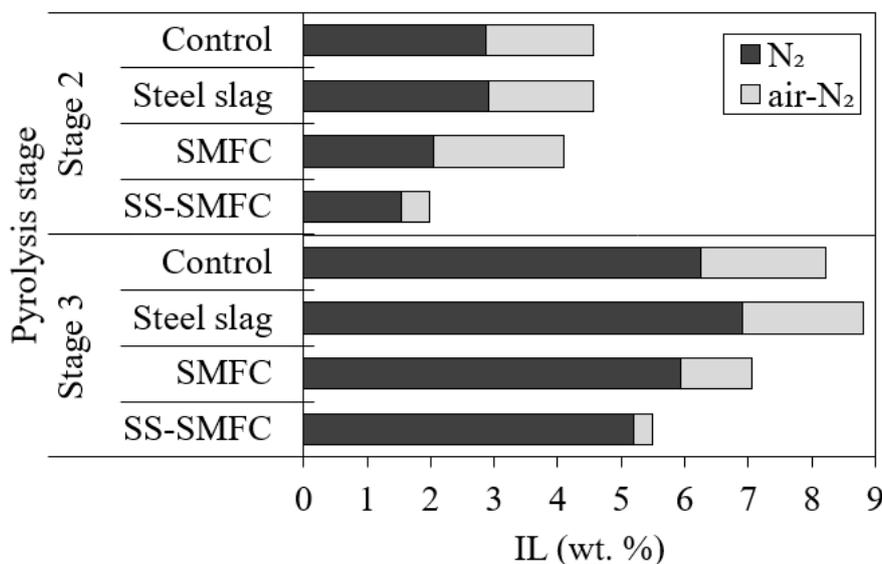


図3-13 燃焼雰囲気による各泥のIL値

### 3.2.4 鉄錯体による芳香族有機物の安定度変化

#### (1) 微生物の鉄錯体を利用した有機物分解

SMFCでは、アノード還元経路により、堆積泥中の難分解性化合物の分解が促進される。このメカニズムでは、微生物の芳香環開裂(aromatic ring cleavage)が主なメカニズムである (Huang et al., 2011)。SMFCは鉄鋼スラグがない場合でも芳香族化合物を部分的に酸化することが3.2.3節でわかった。Song et al. (2015)はSMFC堆積物泥の*Rhodospirillaceae*と*Sinobacteraceae*の存在を観察し、これらは環の還元または環のヒドロキシル化で機能する。このジオキシゲナーゼ(dioxygenase)活性に関与する補因子はFe等の遷移金属である (Bugg and Winfield, 1998)。キノンとFeの結合は基質(substrate)からFe中心への電子の移動を促進し、酸素の活性化に重要な役割を果たす (Dong et al., 2016)。鉄錯体に関連するSMFCの研究として、Yan et al. (2012)はアモルファス $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を使用して $\text{Fe}^{3+}$ をアノード層に供給し、多環芳香族炭化水素の分解が腐植化によって向上させ、 $\text{Fe}^{3+}$ が微生物の生分解における電子受容体として利用されたことを報告している。本研究では、 $\text{Fe}^{2+}$ が鉄鋼スラグから溶出されており、リガンド結合の有無による有機物分解の違いを確認する。芳香族化合物の酸化還元挙動は、Fe錯体によって変化するため (Kikuchi et al., 2017)、鉄鋼スラグは有機物とFeの結合に寄与し、有機物の分解を加速すると仮説を立てた。

#### (2) 実験方法

フミン酸(HA)はカルボキシル基とフェノール基が豊富な芳香族有機物の一種に分類され、金属種と相互作用して有機錯体の特性を持つ (図3-14)。Feリガンド結合によるHAの熱分解特性の変化を調べた。HA溶液の2つの遠心分離管は、15 mgの市販のフミン酸 (Sigma-Aldrich) を50 mLの脱イオン水に加えて用意した。10 M NaOH溶液を用いてpHを12.5に調整した。溶液を窒素雰囲気下で180 rpmで24時間攪拌させた。HAが溶解した後、200 mLの窒素パージした脱イオン水を各溶液に添加した。Fe-HA複合体は、次のように酸性および塩基性条件で作成した。10 mLの0.2M  $\text{FeCl}_3$ 溶液を2つのHA溶液にそれぞれ添加した。 $\text{FeCl}_3$ が加水分解によってHClを生成するため、HA溶液のpHは2.2に低下した。2つのサンプルの1つに10 M NaOH溶液を加えて、すぐにpHを9.0まで上げた。24時間後、サンプルを6000 rpmで5分間遠心分離し、上澄み液を捨てた。最後に、沈殿物は凍結乾燥によって得られた。また、鉄鋼スラグ-HA (SS-HA) 複合体を調製するため、上記の手順の $\text{FeCl}_3$ を300 mgの鉄鋼スラグ (直径<10 mm) に置き換えた。鉄鋼スラグは、使用前に脱イオン水で完全に洗浄して酸化カルシウムを除去した。溶液のpHは1 M HClおよびNaOH溶液を使用して24時間4に維持された。HAおよび3つのHA錯体 (酸/塩基中のFe-HAおよびSS-HA) の熱重量・示差熱分析 (TG-DTA) を空気雰囲気で行った。

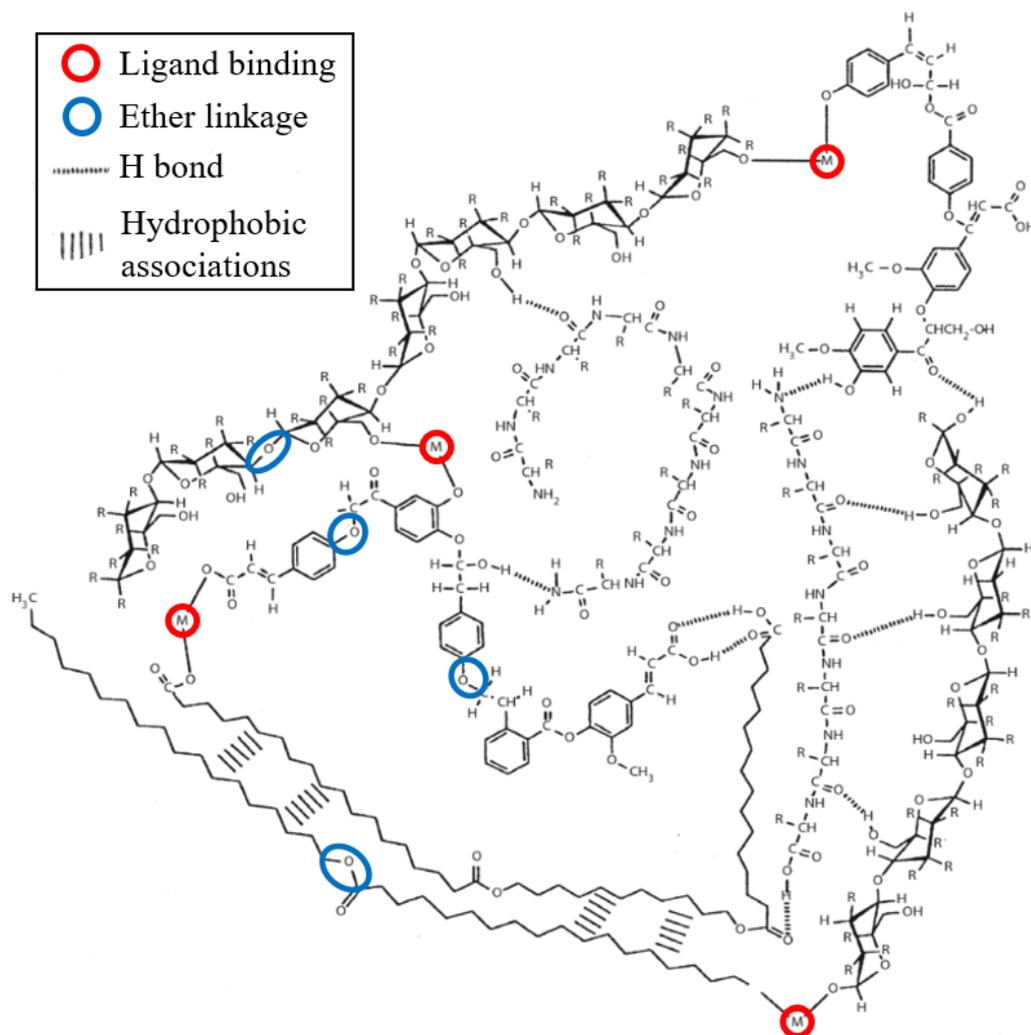


図 3-14 フミン酸の構造モデル

### (3) 錯体によるフミン酸の結合エネルギー変化

図 3-15 に Fe 錯体有無による HA のサーモグラム (DTA および IL) を示す。HA には低分子構造と高分子構造がそれぞれ熱分解する 2 つの発熱ピークが表れている。Fe-HA 錯体が酸性条件下に存在する場合、HA の低分子構造のピークが消失し、H 結合を持つ低分子構造のカルボキシル基が Fe イオンと高分子構造の配位化合物を形成したことを示している。さらに、高分子構造のピークは 477°C から 376°C にシフトした。塩基条件では、HA のカルボン酸塩と反応する代わりに、Fe イオンよりハードルイス塩基である水酸化イオンと結合する。したがって、配位のない低分子構造の DTA ピークのみが現れ、IL は 23% と非常に低かった。SS-HA 複合体の場合、DTA ピークは 418°C であり、鉄鋼スラグから溶出した Fe が HA との配位結合に使用できることが確認された。しかしながら熱安定性は Fe-HA 錯体よりわずかに高く、850°C まで熱分解は不完全であった。これは鉄鋼スラグの還元特性またはカルシウムの溶出に起因する可能性がある。図 3-16 は、上述の実験結果に基づく芳香族化合物の開裂メカニズムを示している。SMFC による部分酸化は、芳香族化合物のカルボキシル基やフェノール基を増加させたが、分解するには不十分であった。鉄鋼スラグによる有機物の腐植化は、Fe イオンが酸素化された官能基と配位する

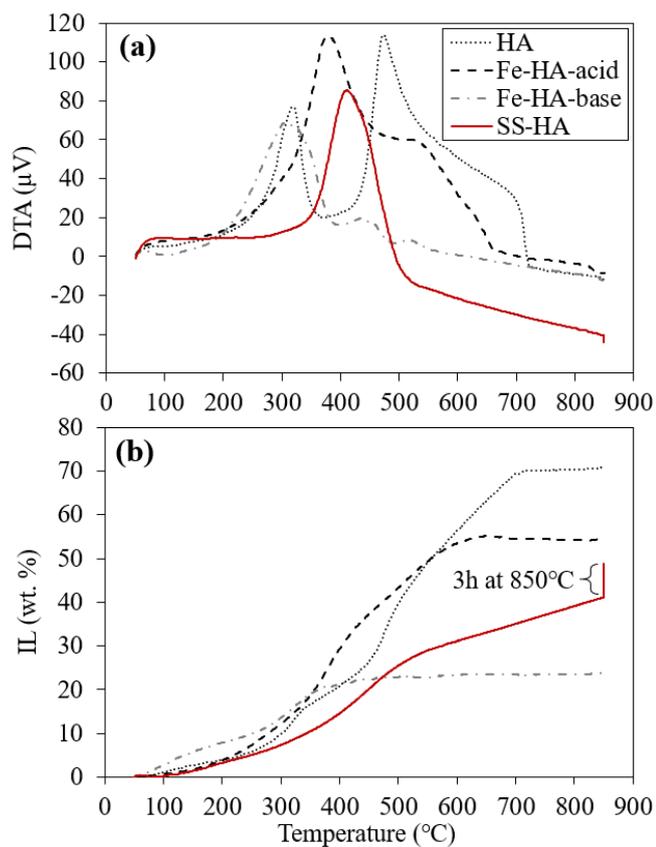


図 3-15 Fe 錯体有無によるフミン酸のサーモグラム (DTA および IL)

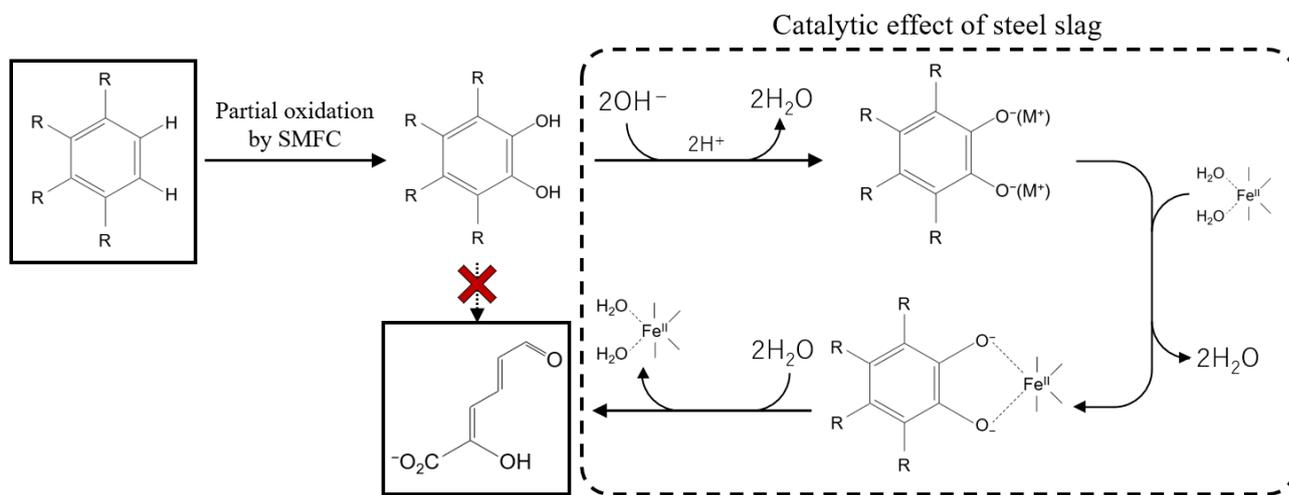


図 3-16 鉄鋼スラグによる芳香族有機物の脂肪酸化モデル

ことを示した。参考として、各金属イオンによる有機錯体は、カルボン酸塩との結合エネルギーが異なる。Fe, Cu, Mn は HA の安定性を低下させる一方、Al, Zn, Mg は HA の安定性を向上させる結合エネルギーを持つ (Tan, 1978; Klučáková and Nováčková, 2014) 。したがって、Fe イオンは構造を配位、解離、および不安定化することができ、酸素官能基の分子間力を低下させた。その結果、鉄鋼スラグは酸性条件下での有機物の酸素アクセスに影響を与えることがわかる (Adusei-Gyamfi et al., 2019) 。これは Fe 錯体が有機物の  $E^0$  値を変更することによって活性化エネルギーの低下に寄与することを意味する (Straub et al., 2001; Struyk and Sposito, 2001) 。

### 3.3 SMFC による水底質の改善

本節では、SMFC および鉄鋼スラグによる還元堆積泥の酸化過程についてまとめている。実験に使用した間隙水は第2章の福山内港で実施した実験で取った試料である(2.2 節参照)。2017/1/30 ~ 2018/12/11 間の2年間の実験期間中、夏及び冬に計4回間隙水を採水した。実験検体は Control, SMFC, steel slag, SS-SMFC である。

#### 3.3.1 間隙水イオンの変化

##### (1) 分析方法

間隙水サンプルは 0.45  $\mu\text{m}$  メンブレンシリンジフィルターでろ過した。鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ )濃度は紫外 (UV) ー可視分光光度計 (V-730) を使用してオルトフェナントロリン比色法で決定された。硫化水素( $\text{H}_2\text{S}$ )濃度は 670 nm で分光光度的に決定された。また、分光光度計でリン酸塩( $\text{PO}_4^{3-}$ )、アンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ )濃度を測定した。各サンプルの pH と ORP は pH-ORP メーター (LAQUAF-73) を使用して測定した。Ag/AgCl 電極を使用して決定された ORP 値は標準水素電極 (SHE) に変換された。

##### (2) 鉄イオン

図3-17に間隙水の $\text{Fe}^{2+}$ 濃度測定結果を示す。SS-SMFCの場合、 $\text{Fe}^{2+}$ 濃度は6か月後に1200 mg/Lを超え、2年後の最終濃度は44500 mg/Lまで大幅に増加した。 $\text{Fe}^{2+}$ の溶出はSMFCのみによっても刺激され、Control および鉄鋼スラグ検体を数桁上回った。これは有機物の分解によるpHの低下に伴う水酸化鉄の溶解に起因する可能性がある (Lindsay, 1991) 。一般に、自然堆積物の低い導電率はSMFCの重要な制限要因である (Wu et al., 2020) 。2018年12月のSS-SMFC検体の伝導率は7.2 S/mであって、他の検体より2倍高かった (図3-18)。 $\text{Fe}^{2+}$ による導電率の増加はSS-SMFCの電力に追加の影響を及ぼした可能性がある。鉄鋼スラグ検体の $\text{Fe}^{2+}$ 濃度がControlの場合と類似していることからわかるように、鉄鋼スラグ中のFeは安定しており、自己酸化しない。したがって、鉄イオンはSS-SMFCにより電子回収時のみに溶出するため、鉄鋼スラグから回収される電子の数は $\text{Fe}^{2+}$ 濃度に対応する。鉄の安定性はpHと関連しており、酸性条件では鉄はイオンとしてあり得るが、塩基条件では水酸化イオンと不溶化される (図3-19) 。鉄鋼スラグ内の酸化カルシウムは加水分解反応によってpHを増加させるため、鉄鋼スラグのみでは鉄をイオン化させることができない。

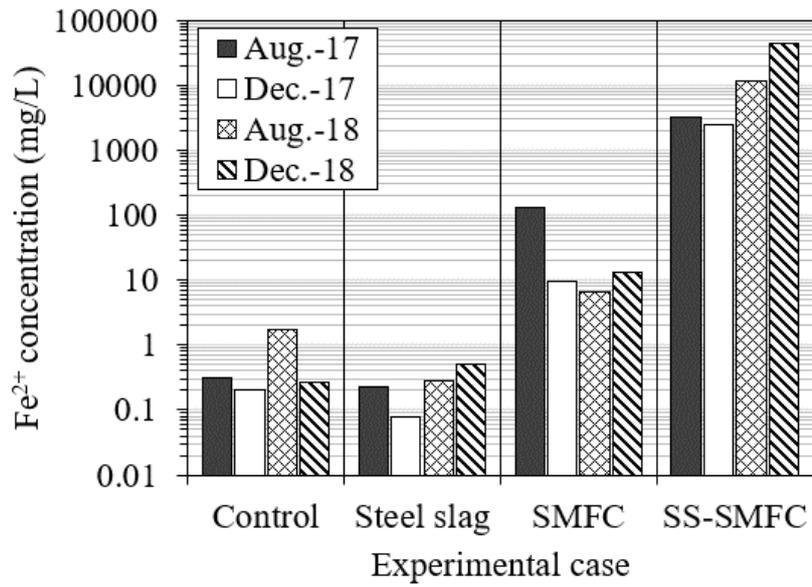


図 3-17 間隙水中の鉄イオン濃度

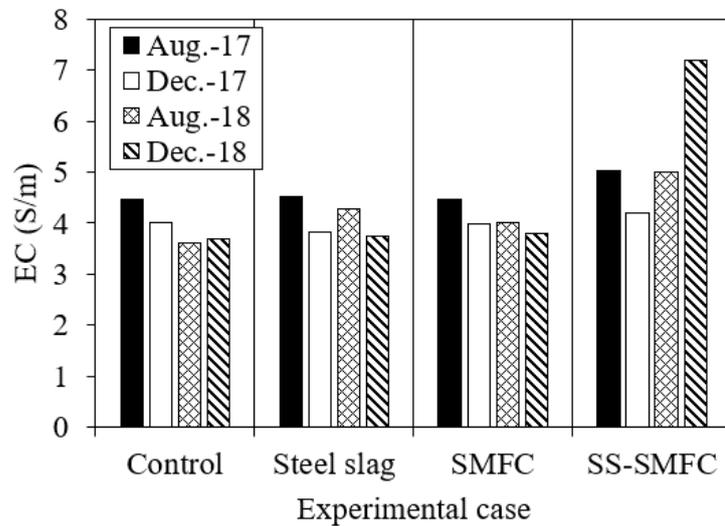


図 3-18 間隙水の電気伝導度

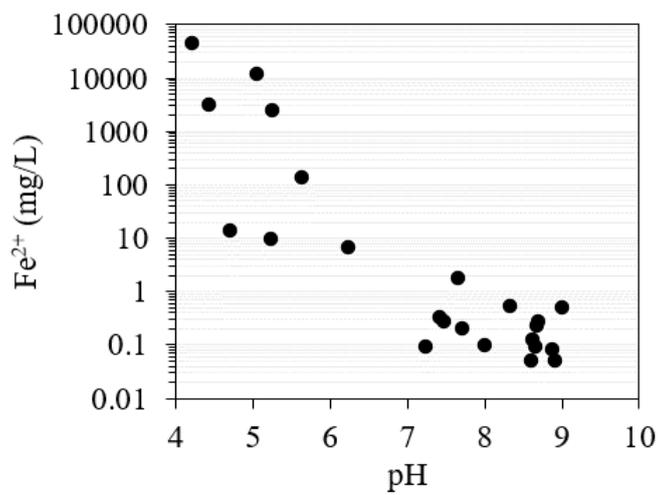


図 3-19 pH と鉄イオンの相関関係

鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ )は鉄鋼スラグ中のFeから回収された電荷の量に対応して次のように溶出される((3-3)式).



SS-SMFC の場合に溶出された  $\text{Fe}^{2+}$  から生成できる回収電荷量は次のように計算された:

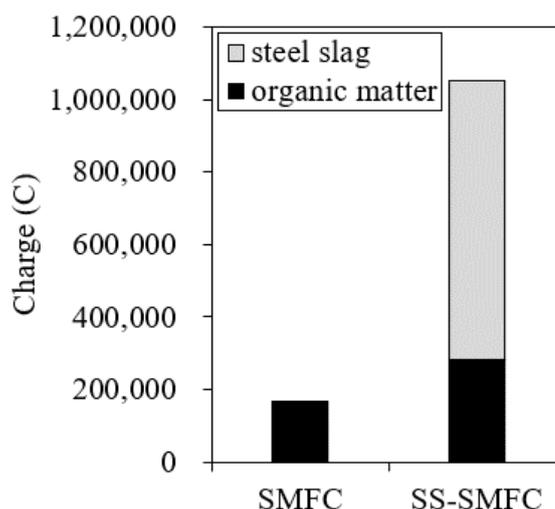
$$\text{Fe}^{2+} (\text{mol}) \times n \times \text{Faraday constant}, \quad (3-4)$$

ここに,  $n$  は酸化数(=2), ファラデー定数は 96,500 C/mol である. 実際に回収された電荷の量と比較するために次のように電荷量を計算した:

$$\text{Charge} = \text{current (A)} \times \text{time (s)}. \quad (3-5)$$

研究の終わりに鉄鋼スラグ層上の厚さ 10 cm の厚さで堆積した堆積泥から微量の  $\text{Fe}^{2+}$  (<0.05 mg/L) が検出されたため,  $\text{Fe}^{2+}$  の潜在的な拡散は計算から除外された.

図3-20に回収された電荷の発生源を示す. SS-SMFCの主な動力源は鉄鋼スラグであり, 73%を占めている. 重要なことに, SS-SMFCの有機物からの電荷量はSMFCより69%多かった. これは, 鉄鋼スラグが単に追加の電子源であるだけでなく, 有機物の分解にも関与していることを意味する. これに関するメカニズムは鉄錯体と関連付けて3.2節で述べたとおりである.



表図 3-20 鉄鋼スラグ有無による SMFC で回収された電荷の量および起源

### (3) 栄養塩類

間隙水内の $\text{NH}_4^+$ 及び $\text{PO}_4^{3-}$ の濃度測定結果をそれぞれ図3-21, 図3-22に示す.  $\text{NH}_4^+$ および $\text{PO}_4^{3-}$ は季節的傾向を示した. ControlおよびSMFC検体は, 2018年8月に著しく重度の富栄養化を示しました一方, SS-SMFC検体では2年間栄養塩が検出されなかった.  $\text{NH}_4^+$ は還元または中程度に酸化された条件下 (pH7で  $E_h < 400 \text{ mV}$ ) で優勢になるため, 自然海水条件で $\text{NH}_4^+$ を硝酸化することは難しい (Husson, 2013) .

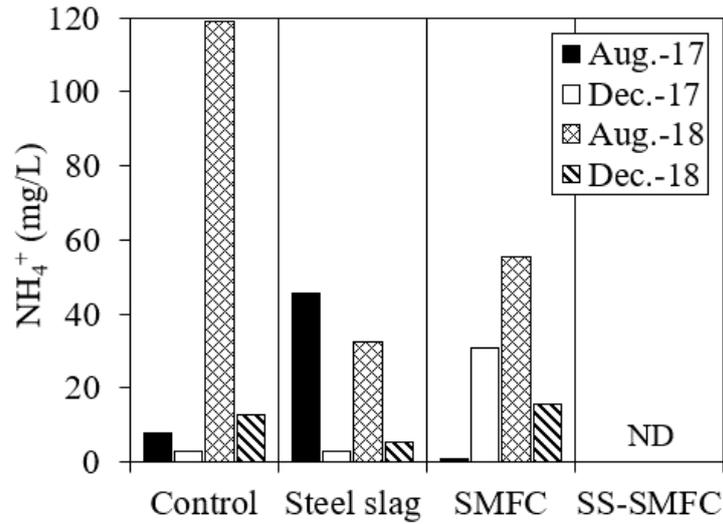


図 3-21 間隙水中のアンモニウムイオン濃度

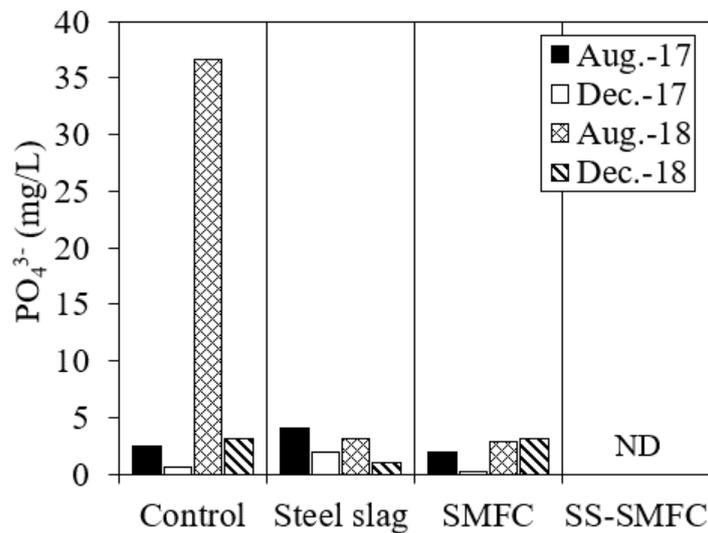


図 3-22 間隙水中のりん酸塩濃度

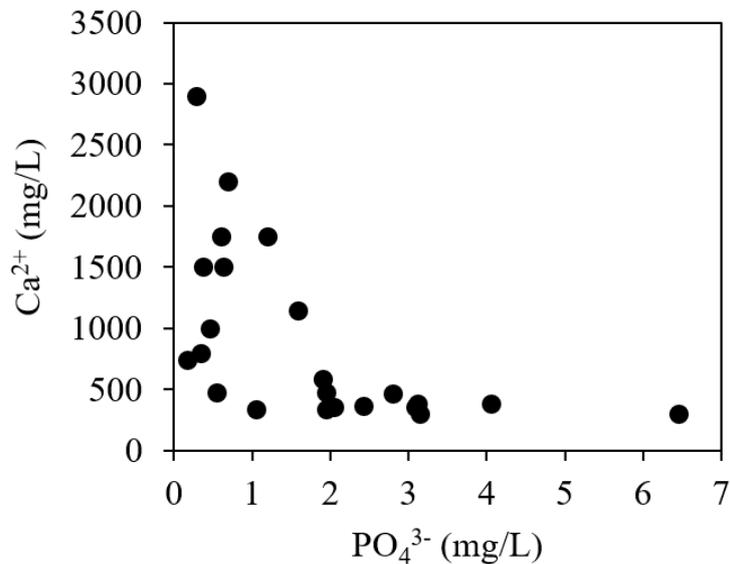


図 3-23 間隙水中のりん酸塩とカルシウムイオンの相関関係

したがって、SS-SMFCによる $\text{NH}_4^+$ 濃度の減少は、アノードでの電子回収によるものと考えられる。SMFCは以下のメカニズムを介して堆積泥中の $\text{NH}_4^+$ を変換および移動させる：(1) $\text{NH}_4^+$ がアノードへ電子を渡し、ニトロ化される (Sajana et al., 2014) , (2)  $\text{NH}_4^+$ がエレクトロマイグレーション(electromigration)の作用下で水層に放出される (Wu et al., 2020) 。どちらのメカニズムもSMFCの性能に直接関係しているため、SS-SMFCでは $\text{NH}_4^+$ 除去能力が向上したことを意味する。SMFCによる底質中の $\text{PO}_4^{3-}$ 制御のメカニズムは、直接的および間接的な方法と見なすことができる。SMFCは微生物の活動、特に底質中のポリリン酸(polyphosphate)蓄積微生物の活動を刺激するため、SMFCの電気発生中に著しく低い $\text{PO}_4^{3-}$ が観察されたことが報告されている(Xu et al., 2018)。この文献はSMFCが $\text{PO}_4^{3-}$ モビリティの抑制に直接関係していることを示唆している。さらに、ORPとpHはFeやCaなどのイオンの溶解度に影響を与えることにより、間接的に $\text{PO}_4^{3-}$ の移動度に影響を与える(図3-23; 3.3.2節に後述)。したがって、SMFCに鉄鋼スラグを適用するとpH低下およびORP上昇し金属イオンが溶解することにより、 $\text{PO}_4^{3-}$ の固定を強化する。また、SMFCによってFe結合PとCa結合Pの量が増加し、堆積泥中リンの安定性の増加に寄与したと報告されている (Martins et al., 2014) 。本研究ではSS-SMFCによって $\text{Fe}^{2+}$ が大量に溶出されたため (図3-17) , 鉄イオンが $\text{PO}_4^{3-}$ 固定に寄与したことがわかる。これはSMFCとSS-SMFCの場合の $\text{PO}_4^{3-}$ 濃度の違いによっても推測できる (図3-23) 。

#### (4) 硫化水素

硫化水素濃度測定結果を図3-24に示す。 $\text{H}_2\text{S}$ は亜硫酸層でも酸化されやすいため、冬のControlケースでも検出されなかった。一方で、2018年8月のControlケースで $\text{H}_2\text{S}$ 濃度は170 mg/Lと非常に高かった。SMFCとSS-SMFCのケースではそれぞれ41と0 mg/Lであり、SS-SMFCは $\text{H}_2\text{S}$ を非常によく酸化し、SMFCでさえも分解した。これは $\text{H}_2\text{S}$ が自然の嫌気性堆積泥の還元物質の中で最も低い標準電位を持っているためであって、 $\text{H}_2\text{S}$ がSMFCの最初の電子源になることを意味する。 $\text{H}_2\text{S}$ の特性はpH, ORP, 鉄イオンと関連付けて説明されるが、これは3.3.2節で後述する。

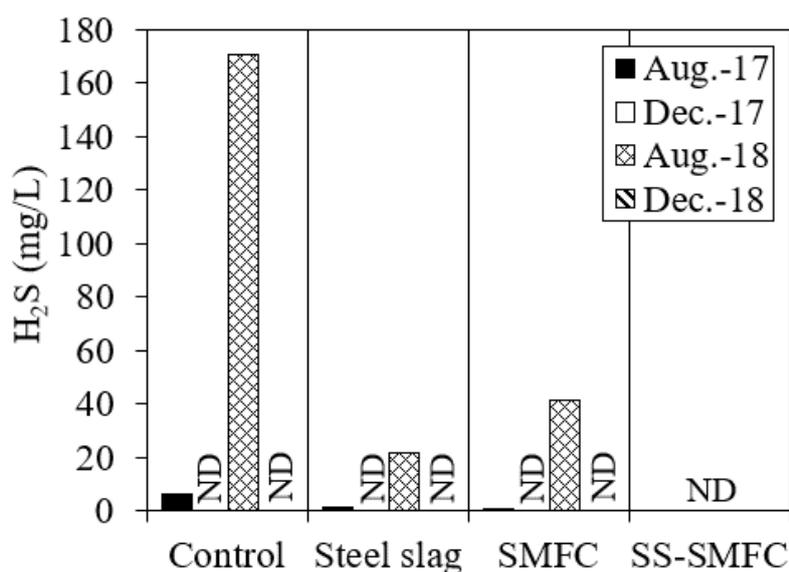


図3-24 間隙水中の硫化水素濃度

## 3.3.2 間隙水の酸化度変化

図 3-25 に熱力学的法則に基づいたレドックス活性イオン(Fe および S)の安定領域を表す Pourbaix 図を示す。土壌の ORP と pH は一般に時間変動を示し、季節的な影響が強い (Mansfeldt, 2003)。Control, steel slag, SMFC 検体の場合、ORP が夏に低下し、冬に上昇する傾向が見られた。一方 SS-SMFC の場合、約 300 mV と一貫して高かった。このような ORP 緩衝能力は、有機物の酸化還元条件の進化、特に電子の入力に対する応答の速度と振幅の変化を示している (Schüring et al., 2000)。Control と鉄鋼スラグ検体の pH はそれぞれ約 7.7 と 8.9 で比較的一定であった。鉄鋼スラグは酸化カルシウムの加水分解により pH を上昇させたことがわかる。SMFC 検体は季節変動とともに徐々に pH が低下し、SS-SMFC 検体では pH が最低 4.2 に達した。pH の低下は有機物分解時に発生する水素イオンに起因するため、pH 低下は SMFC および SS-SMFC の有機物の分解の間接的な指標である。さらに、海水の pH では Fe が沈殿するため、pH の低下は鉄鋼スラグの利用における SMFC の重要な役割である。

硫黄(S)は自然環境の pH-ORP 特性の主要な決定要因の 1 つである。嫌気性堆積物では、ORP を  $\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{S}$  の平衡電位まで低下する。これは図 3-25 で  $\text{H}_2\text{S}$  の濃度が高い夏場に Control および SMFC 検体の ORP が  $\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{S}$  の平衡電位まで低下することから確認できる。Fe は自然環境に微量存在するため電位に大きく影響を及ぼさない。ただし、大量の  $\text{Fe}^{2+}$  が溶出した SS-SMFC の場合、pH-ORP 特性を解釈する際に Fe を考慮する必要がある。具体的には、大量の  $\text{Fe}^{2+}$  が存在する場所で FeS が容易に形成されることが考えられる。これは 2 年間の実験中に SS-SMFC 検体で  $\text{H}_2\text{S}$  が検出されなかったことで確認できる。したがって、準安定 FeS の形成は、 $\text{H}_2\text{S}$  の除去や酸性揮発性硫化物(acid volatile sulfur; AVS)の生成を制限し

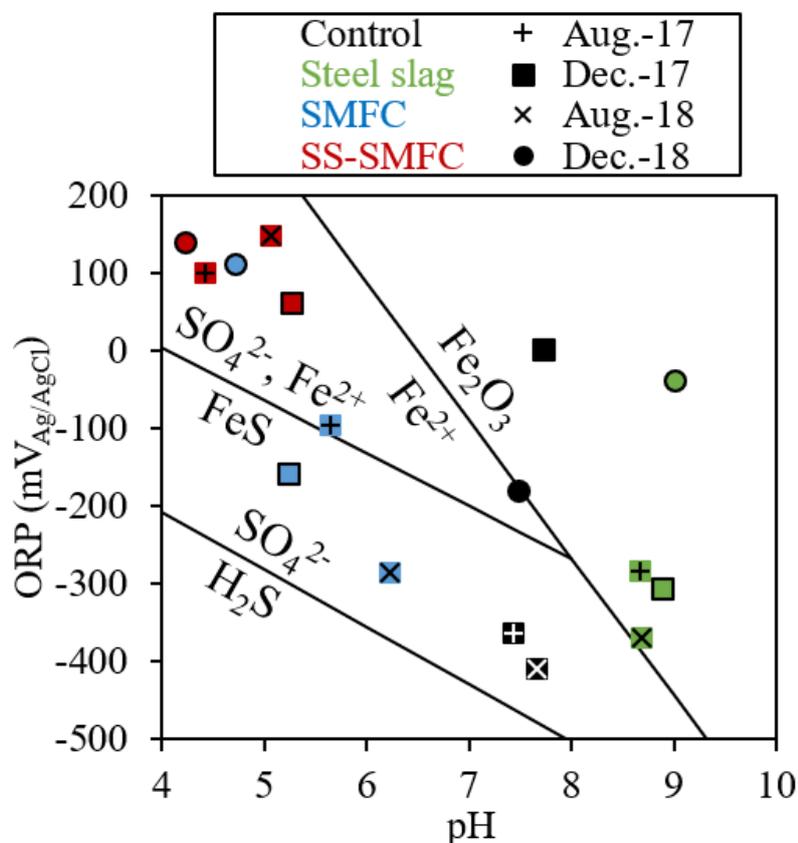


図 3-25 pH-ORP 相関関係(Pourbaix diagram)

(Moqsud, 2020), 還元された堆積泥の酸化に寄与する。これはまた、低 pH での Fe のイオン化が原因であり、SMFC または鉄鋼スラグのみでは H<sub>2</sub>S 除去を達成できない。一方、重金属 (Co, Ni, Zn など) の生物学的に利用可能な有毒物質が FeS 中の Fe と容易に置換し、より高い親和性で S と結合するため、FeS は底生環境にさらに寄与する可能性がある (Boman et al., 2010; Gong et al., 2014)。

観察された酸化還元反応速度は SS-SMFC によって主に支配されていた。これは、大幅に還元された堆積泥から還元有機物や H<sub>2</sub>S, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>などの還元物質を除去することに寄与した (図 3-26)。図 3-27 に ORP-DO の相関関係を示す。溶存酸素(DO)が枯渇されていた最初の堆積泥 (夏の DO 濃度 <1 mg/L) で実験した結果、DO 濃度は 2 年間の実施後に ORP に比例して約 5 mg/L まで回復することができた。

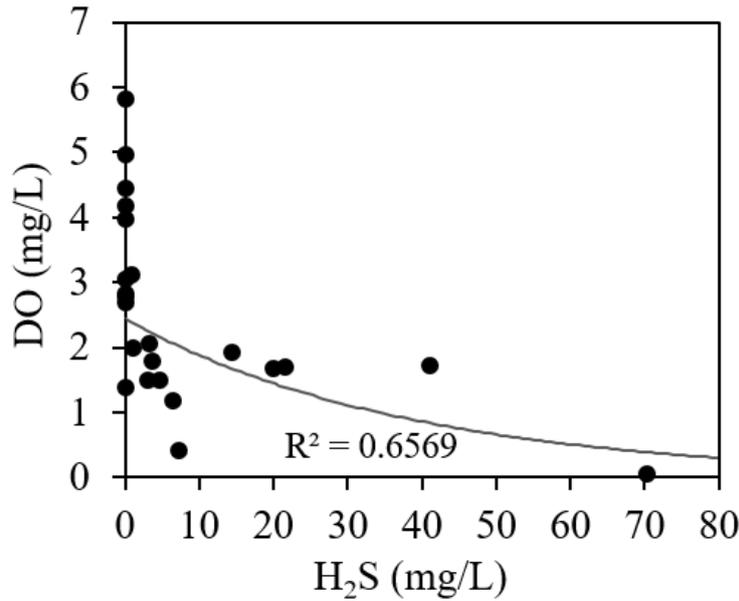


図 3-26 H<sub>2</sub>S-DO 相関関係

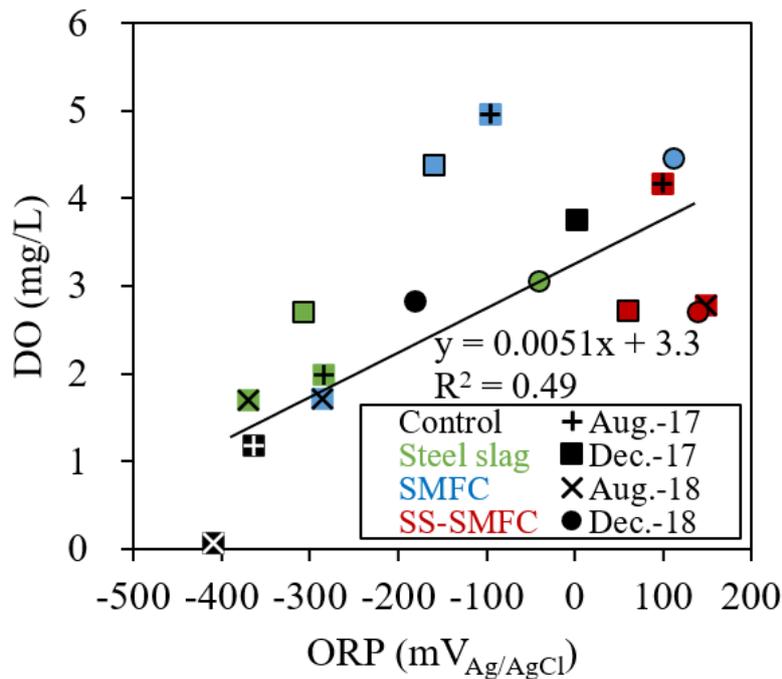


図 3-27 ORP-DO 相関関係

### 3.4 本章のまとめ

本章では還元された有機泥の酸化を目的に微生物燃料電池と鉄鋼スラグの相互効果機構を検討した。以下に本章の成果を要約する。また、図 3-28 に SS-SMFC による底質酸化プロセスを示す。

#### (1) 有機物の酸化

- ① SMFC単体は脂肪族及び芳香族有機物を部分的に酸化し、酸素結合を増加させたが、分解までには至らなかった。
- ② 鉄鋼スラグは鉄錯体を形成し、有機物を高分子化させた（脂肪族および芳香族有機物量の増加）。
- ③ 一方、SS-SMFCは脂肪族及び芳香族有機物の分解能力に優れていた（それぞれ53%, 44%分解）。
- ④ SS-SMFCの有機物分解能力は高い電力のみならず、鉄錯体が有機物の結合エネルギーを下げることに起因した。

#### (2) 堆積泥の酸化

- ① 鉄鋼スラグ単体は鉄のイオン化を起こさず、SMFCが有機物の分解によって $H^+$ を供給することで、SS-SMFCは鉄を有効活用できた。
- ② 鉄のイオン化は $PO_4^{3-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $H_2S$ 等のイオンを除去させ、富栄養化状態の有機堆積泥内の還元イオン濃度を制御した。
- ③ その結果、酸化還元度及びDO濃度がそれぞれ100 mV<sub>Ag/AgCl</sub>, 4.2 mg/Lまで回復し、還元堆積泥を酸化させることが確認できた。

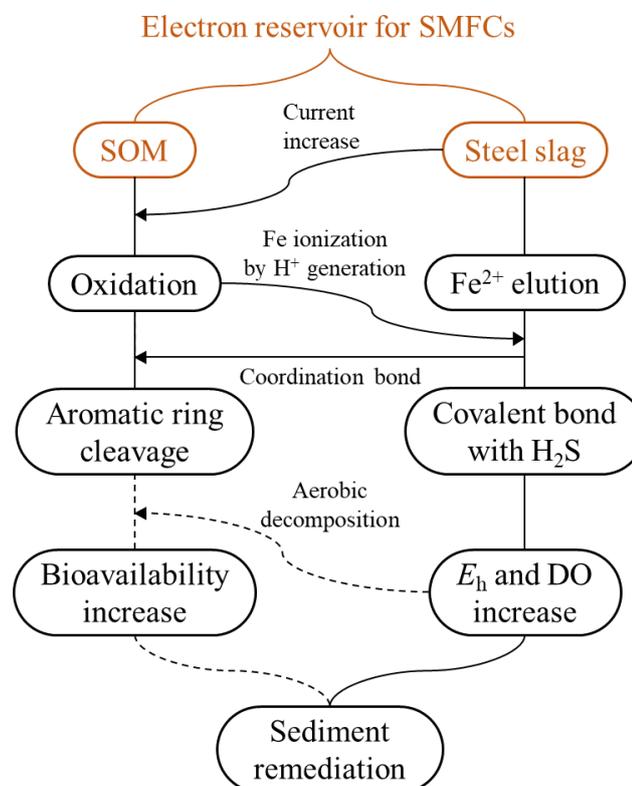


図 3-28 鉄鋼スラグを用いた SMFC による堆積泥の酸化プロセス。実線は本研究で確認されたプロセスを示し、点線はこれらの結果から期待されるプロセスを示す

## 参考文献

- 1) Mikutta, R., Kleber, M., Kaiser, K., Jahn, R., 2005. Review: Organic Matter Removal from Soils using Hydrogen Peroxide, Sodium Hypochlorite, and Disodium Peroxodisulfate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69, 120-135.
- 2) Crombie, K., Mašek, O., Sohi, S.P., Brownsort, P., Cross A., 2013. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. *Bioenergy* 5, 122-131.
- 3) Cuypers, C., Grotenhuis, T., Nierop, K.G.J., Franco, E.M., Jager, A., Rulkens, W., 2002. Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter. *Chemosphere* 48, 919-931.
- 4) Francioso, O., Montecchio, D., Gioacchini, P., Ciavatta, C., 2005. Thermal analysis (TG–DTA) and isotopic characterization ( $^{13}\text{C}$ – $^{15}\text{N}$ ) of humic acids from different origins. *Appl. Geochem.* 20, 537-544.
- 5) Walkley, A., Black, I. A., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37, 29-38.
- 6) Blair, G. J., Lefroy, R.D. B., Lisle, L., 1995. Soil carbon fractions based on their degree of oxidation, and the development of a carbon management index for agricultural systems. *Aust. J. Agric. Res.* 46, 1459-1466.
- 7) Mezzetti, A., 2010. Rapid-scan FTIR difference spectroscopy applied to ubiquinone reduction in photosynthetic reaction centers: Role of redox mediators. *Spectrosc.* 24, 79-87.
- 8) Grisi, B., Grace, C., Brookes, P.C., Benedetti, A., Dell'Abate, M.T., 1998. Temperature effects on organic matter and microbial biomass dynamics in temperate and tropical soils. *Soil Biol. Biochem.* 30, 1309-1315.
- 9) Boguta, P., Sokołowska, Z., Skic K., 2017. Use of thermal analysis coupled with differential scanning calorimetry, quadrupole mass spectrometry and infrared spectroscopy (TG-DSC-QMS-FTIR) to monitor chemical properties and thermal stability of fulvic and humic acids. *PLoS One* 12 (12), e0189653.
- 10) Peuravuori, J., Passo, N., Pihlaja, K., 1999. Kinetic study of the thermal degradation of lake aquatic humic matter by thermogravimetric analysis. *Thermochim. Acta* 325, 181-193.
- 11) Nishimoto, R., Fukuchi, S., Qi, G., Fukushima, M., Sato, T., 2013. Effects of surface Fe(III) oxides in a steel slag on the formation of humic-like dark-colored polymers by the polycondensation of humic precursors. *Colloids Surf., A* 418, 117-123.
- 12) Fukushima, M., Furubayashi, K., Fujisawa, N., Takeuchi, M., Komai, T., Otsuka, K., Yamamoto, M., Kawabe, Y., Horiya, S., 2011. Characterization of humic acids in sediments from dam reservoirs by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry using tetramethylammonium hydroxide: Influence of the structural features of humic acids on iron(II) binding capacity. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 91, 323-331.
- 13) Yang, Z., Du, M., Jiang, J., 2016. Reducing capacities and redox potentials of humic substances extracted from sewage sludge. *Chemosphere* 144, 902-908.
- 14) Huang, D.-Y., Zhou, S.-G., Chen, Q., Zhao, B., Yuan, Y., Zhuang, L., 2011. Enhanced anaerobic degradation of organic pollutants in a soil microbial fuel cell. *Chem. Eng. J.* 172 (2–3), 647–653.
- 15) Song, N., Jiang, H.-L., Cai, H.-Y., Yan, Z.-S., Zhou, Y.-L., 2015. Beyond enhancement of macrophyte litter decomposition in sediments from a terrestrialized shallow lake through bioanode employment. *Chem. Eng. J.* 279, 433–441.
- 16) Bugg, T.D.H., Winfield, C.J., 1998. Enzymatic cleavage of aromatic rings: mechanistic aspects of the catechol

- dioxygenases and later enzymes of bacterial oxidative cleavage pathways. *Nat. Prod. Rep.* 15, 513–530.
- 17) Dong, G., Lu, J., Lai, W., 2016. Insights into the mechanism of aromatic ring cleavage of noncatecholic compound 2-aminophenol by aminophenol dioxygenase: A quantum mechanics/molecular mechanics study. *ACS Catal.* 6, 3796–3803.
  - 18) Yan, Z., Song, N., Cai, H., Tay, J.-H., Jiang, H., 2012. Enhanced degradation of phenanthrene and pyrene in freshwater sediments by combined employment of sediment microbial fuel cell and amorphous ferric hydroxide. *J. Hazard. Mater.* 199–200, 217–225.
  - 19) Kikuchi, T., Fujii, M., Terao, K., Jiwei, R., Lee, Y.P., Yoshimura, C., 2017. Correlations between aromaticity of dissolved organic matter and trace metal concentrations in natural and effluent waters: A case study in the Sagami River Basin, Japan. *Sci. Total Environ.* 576, 36–45.
  - 20) Tan, K.H., 1978. Formation of metal-humic acid complexes by titration and their characterization by differential thermal analysis and infrared spectroscopy. *Soil Biol. Biochem.* 10, 123–129.
  - 21) Klučáková, M., Nováčková, K., 2014. Comparison of thermal and chemical stability of Cu–humic complexes. *J. Soils Sediments* 14, 360–367.
  - 22) Adusei-Gyamfi, J., Ouddane, B., Rietveld, L., Cornard, J.-P., 2019. Natural organic matter-cations complexation and its impact on water treatment: A critical review. *Water Res.* 160, 130–147.
  - 23) Straub, K.L., Benz, M., Schink, B., 2001. Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH. *Microbiol. Ecol.* 34, 181–186.
  - 24) Struyk, Z., Sposito, G., 2001. Redox properties of standard humic acids. *Geoderma* 102, 329–346.
  - 25) Lindsay, W.L., 1991. Iron oxide solubilization by organic matter and its effect on iron availability. *Plant Soil* 130, 27–34.
  - 26) Wu, Q., Jiao, S., Ma, M., Peng, S., 2020. Microbial fuel cell system: a promising technology for pollutant removal and environmental remediation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 6749–6764.
  - 27) Husson, O., 2013. Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. *Plant Soil* 362, 389–417.
  - 28) Sajana, T.K., Ghangrekar, M.M., Mitra, A., 2014. Effect of presence of cellulose in the freshwater sediment on the performance of sediment microbial fuel cell. *Bioresour. Technol.* 155, 84–90.
  - 29) Xu, P., Xiao, E., Xu, D., Li, J., Zhang, Y., Dai, Z., Zhou, Q., Wu, Z., 2018. Enhanced phosphorus reduction in simulated eutrophic water: a comparative study of submerged macrophytes, sediment microbial fuel cells, and their combination. *Environ. Technol.* 39, 1144–1157.
  - 30) Martins, G., Peixoto, L., Teodorescu, S., Parpot, P., Nogueira, R., Brito, A.G., 2014. Impact of an external electron acceptor on phosphorus mobility between water and sediments. *Bioresour. Technol.* 151, 419–423.
  - 31) Mansfeldt, T., 2003. In situ long-term redox potential measurements in a dyked marsh soil. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166, 210–219.
  - 32) Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J., Duijnsveld, W.H.M., 2000. *Redox Fundamentals, Processes and Applications*. Springer, Berlin.
  - 33) Moqsud, M.A., 2020. Bioelectricity generation and remediation of sulfide contaminated tidal flat sediment. *Int. J. Sediment Res.* 35 (1), 91–96.

- 34) Boman, A., Fröjdö, S., Backlund, K., Åström, M.E., 2010. Impact of isostatic land uplift and artificial drainage on oxidation of brackish-water sediments rich in metastable iron sulfide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1268–1281.
- 35) Gong, Y., Liu, Y., Xiong, Z., Zhao D., 2014. Immobilization of mercury by carboxymethyl cellulose stabilized iron sulfide nanoparticles: reaction mechanisms and effects of stabilizer and water chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 48, 3986–3994.

## 第4章 現地での SMFC 活用

### 4.1 概論

現地実験は多くの変数を伴うため、室内実験よりも注意が必要であり、維持管理に困難がある。一方で、同じ SMFC 装置を駆動しても室内実験と現地実験の性能差を比較すると、現地の方がはるかに高い性能を見せるメリットがある。また、SMFC の実用化のためには現地での検証は必須である。しかし 2020 年から 2021 年 5 月まで SCI(E)ジャーナルに出版された 84 編の SMFC 論文のうち、現地で実施された研究は 4 件に過ぎず(Kimet al., 2020; Kamarajet al., 2020; Joineret al., 2020; Moqsud and Khong, 2021), SMFC の現地対応性についての研究が不足しているのが現状である。また、現地で大規模 SMFC 装置駆動時に現れる問題点を示す。図 4-1 に現地における SMFC 装置への長短期的な影響を肯定的な要因、否定的な要因に加え装置大規模化時の問題を示す。

#### ① 肯定的な要因

アノード層の還元物質(例えば $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , 有機物など)、カソード層の酸化物質(溶存酸素など)の高い濃度は SMFC の性能に大きな影響を及ぼす。電流の生産によって酸化還元物質が消費されたことによって concentration loss が発生するため、アノードやカソードに還元物質および酸化物質が持続的に供給されることは重要である。これと関連して、水の流れはカソードと溶存酸素の反応において肯定的な影響を及ぼし、電流量の増加に貢献する。一方、泥層内アノードの性能と関連しては電気伝導度を挙げられる。上述の還元物質の持続的な供給、通電時アノードからカソードへの陽イオン移動の際に電気伝導度が影響を及ぼすため、電気伝導度は SMFC の性能に影響を及ぼす因子の一つである。これによって海水と淡水を比較した時 SMFC の性能は海水ではるかに高いと評価されている(Domínguez-Garay et al., 2013)。一方、現地では水面に浮かんでいるカソードに各種の異物が付着されており、付着された藻類の光合成作用はカソードにおける電子消費に肯定的な影響を及ぼす可能性が示唆された。

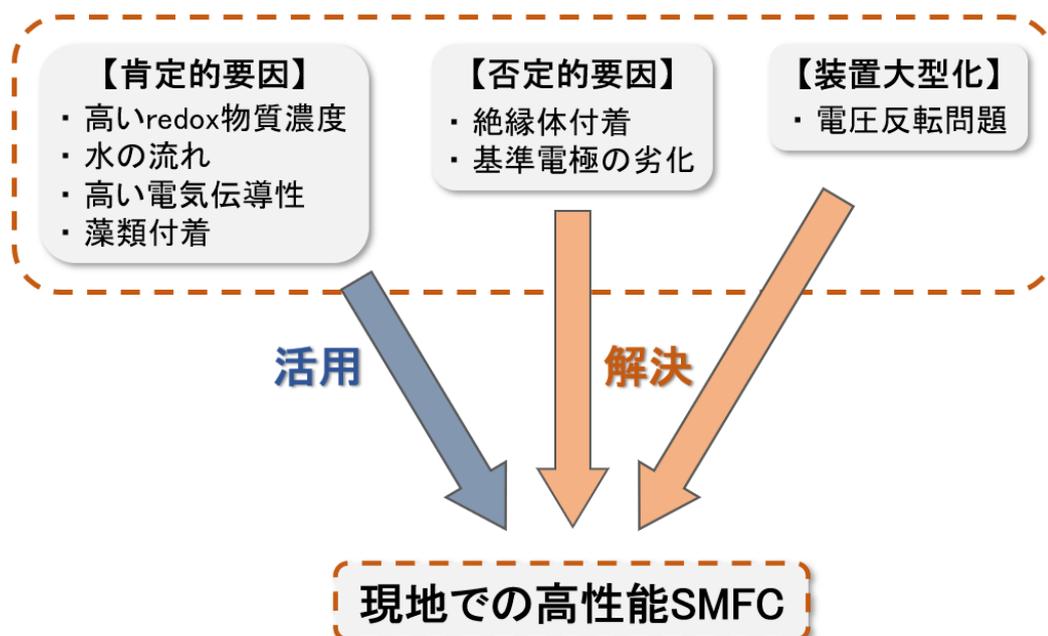


図 4-1 現地 SMFC に影響を及ぼす要因及びそれに対応した SMFC の活用策

## ② 否定的な要因

カソードに付着する物質のうち、藻類などの植物は一部分に過ぎず、大部分は泥などの絶縁物質である。絶縁体の付着はカソードの反応面積を減らし、SMFC の否定的な影響を及ぼす。したがって絶縁体付着に伴う性能低下に至るまでにかかる時間の把握や絶縁体付着を防ぐための電極構造の改善などの対応を必要とする。

基準電極は SMFC の電位を測定するため水面に設置される。基準電極は二重構造になっており、各ガラス管には 3 M KCl 溶液が満たされている (図 4-2)。測定対象の外部溶液 (海水) は多孔成層を通して極めてゆっくりと内部に流入し、このとき内部の Ag/AgCl 電極が電位を測定する。しかし、時間の経過により KCl 溶液が外部溶液に置き換わることにより、Ag/AgCl 電極の電位測定能力を失うことになる。このような基準電極の老化は SMFC の性能には影響しないが、電位が測定できなくなり研究に困難があるため現地実験において大きな障害となる。

本研究では、絶縁体付着特性を把握し、付着に対応したカソード電極の活用を検討した。また、既存の基準電極の問題を解決した独自の型の基準電極を開発し、現地 SMFC 研究での活用可能性を検討した。

## ③ SMFC 装置の大規模化

SMFC の大規模化は電極単体の大きさの増加および複数電極の接触を意味する。大規模化は燃料電池の重要な研究テーマの一つであり、電極の大きさが大きくなるほど電極内部の不均衡が生じ、並列接続をすると電圧反転(Voltage reversal)現象が発生し、装置の大規模化に苦労している。

本研究では、電極の大きさによる SMFC の性能を検討し、電極サイズの増加による損失量を調査した。また、並列接続時の損失量を最小化するための手段 (回路改善、電極材料改善) について検討した。

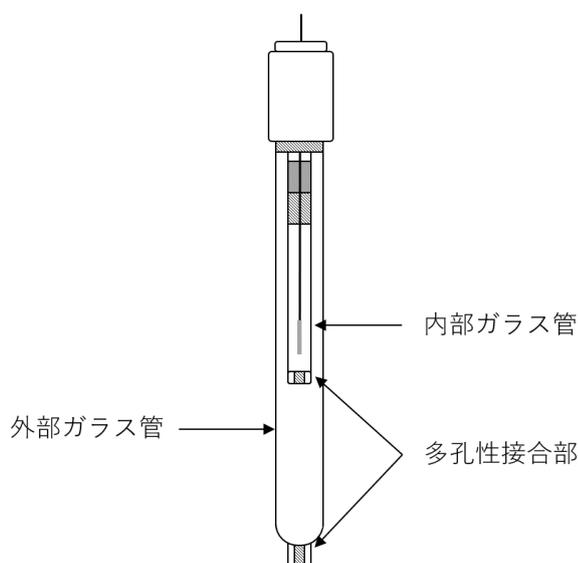


図 4-2 Ag/AgCl 基準電極の二重構造

## 4.2 バイオカソード

### 4.2.1 電極状の改善

本節ではカソード形態による付着特性を調査し、現地での付着物への対応策を検討した。また、カソード性能を向上させる付着物（藻類等）と低下させる付着物（泥等）の影響を分けて付着物と SMFC 性能の関連性を評価した。

#### (1) 付着物保護カソード

電極の酸化還元反応において重要な影響因子の一つは表面的である。本研究で使用した電極は炭素繊維であり、髪の毛の形のように繊維を細かく分けて表面積を広げた電極を作成した（図 4-3(a)）。福山内港に電極設置し、SMFC のカソードとして用いた（2017 年 1 月 30 日設置）。図 4-3(b)は 2018 年 6 月 19 日に撮影した電極の様子を示す。電極は水層に露出し、魚介類、植物、泥などの様々な付着物が付着したことがわかる。図 4-3(c)に回収した電極の様子を示す。電極全体に泥が絡まり凝集しているだけでなく、電極の長さ及び体積が減り、電極自体が損傷していることがわかる。

電極損傷問題に対応するために、網で囲って保護した形態の電極を作成した（図 4-4(a)）。電極が 2 つに分かれているが、電極の面積は元の電極と同一である(30x30 cm<sup>2</sup>)。改善された形の電極を元の電極と取り替えた（2018 年 6 月 19 日設置）。図 4-4(b)に実験終了した 2018 年 12 月 11 日に回収した電極の様子を示す。網は泥等の付着物から電極を保護し、泥の損傷や損失なく元の電極を維持できると判断された。しかし、完全な付着物質を遮断することは難しかった。付着物は 2.1 節で述べたように肯定的、否定的影響ともに持っているため、完全に遮断するよりは肯定的な影響のみを選択的に利用すれば SMFC の性能を向上させることができると判断される。本研究において網内に付着した物質が SMFC の性能にどのような影響を及ぼしたかについては 5.2.2 節で扱う。

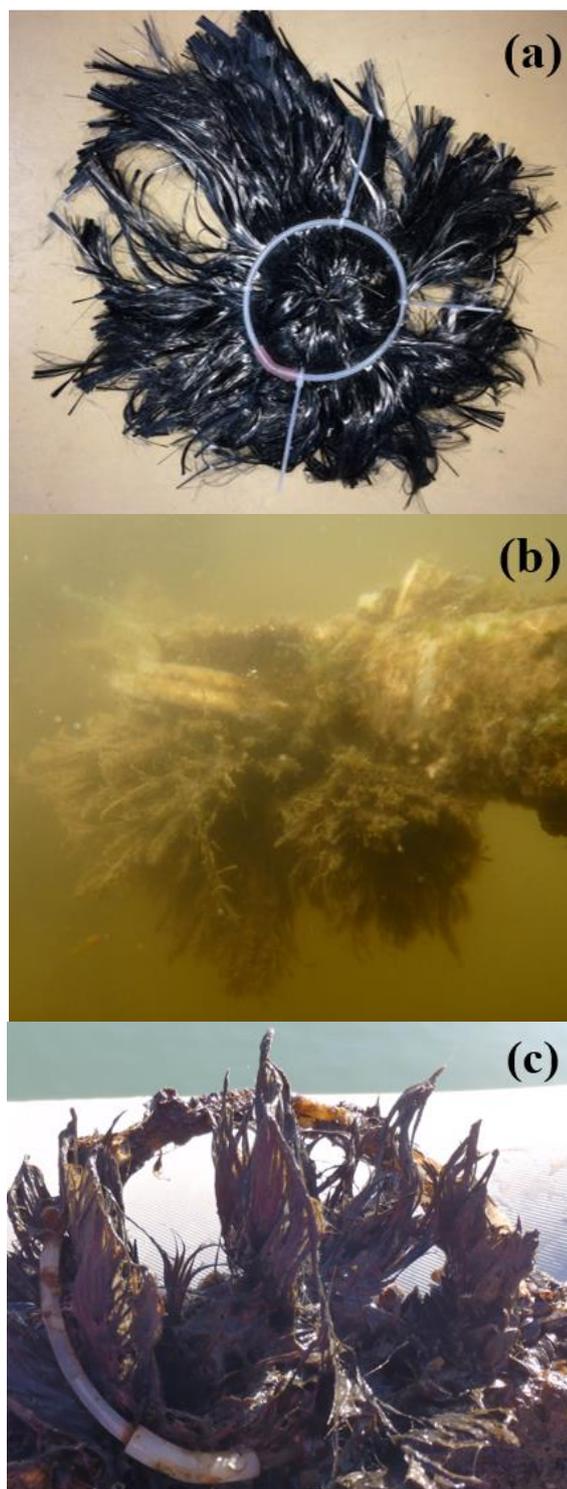


図 4-3 現地に設置した炭素繊維電極の様子. (a)設置前の様子, (b)水中での様子, (c)回収後の様子

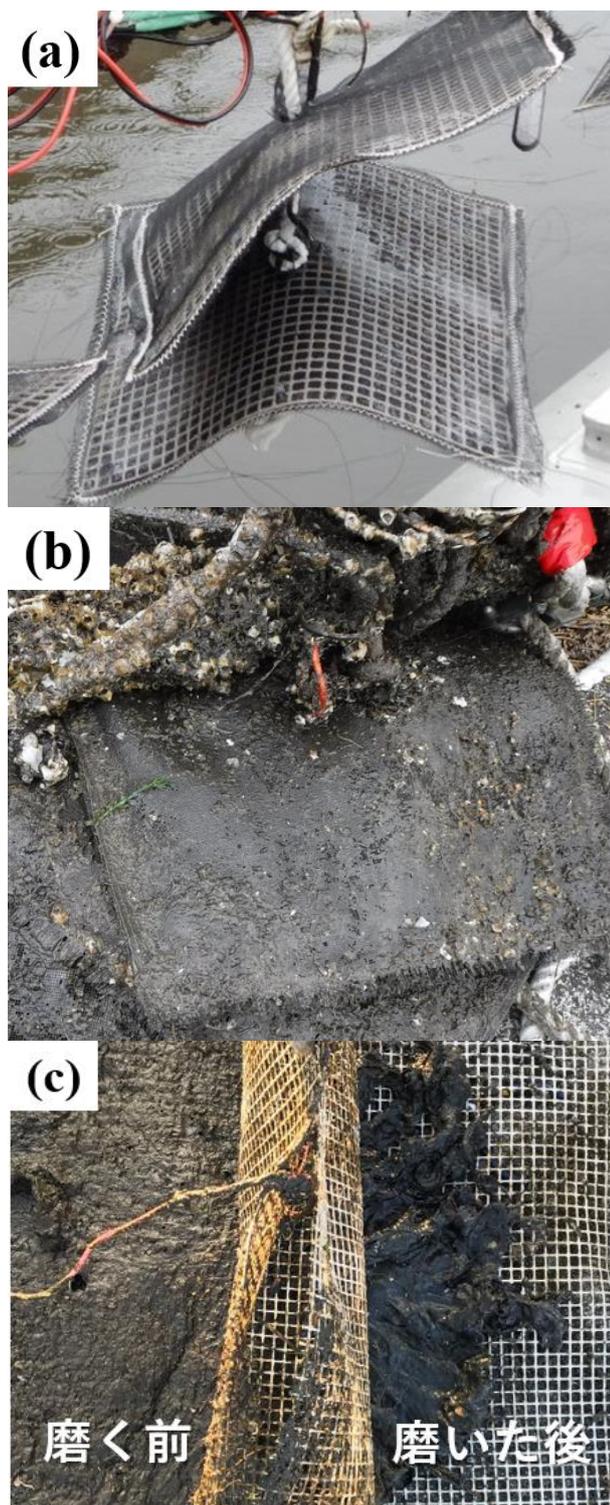


図 4-4 網で覆った形の炭素繊維 (a)設置前の様子, (b)現地で回収後の様子, (c)磨く前後の様子

## (2) エアカソード (Air cathode)

カソードでの主な反応物質は標準酸化還元物質が高い酸素である。一般に水が空気より電気伝導度が高いため溶存酸素が主な電子受容体と認識されるが、大気中の酸素も SMFC の電子消費反応に参加することが知られており、空気中の酸素を電子受容体として活用するエアカソードは微生物燃料電池において活発に研究されているテーマの一つである(Rinaldi et al., 2008)。カソードを空気中の酸素と反応を活発にさせるため、水面上に露出した形のカソードを作成した。このような形態は、空気中の酸素と反応を促進させるだけでなく、前述の付着物の影響を低減させる目的もある。網を用いた付着物保護カソードとエアカソードの性能を比較することにより、付着物質が SMFC にどのような影響を及ぼすのかについて検討した結果は 5.2.2 節で扱う。

### 4.2.2 藻類付着によるカソードの性能変化

#### (1) 実験概要

図 4-5 にはカソード形態および設置位置に伴う SMFC の性能変化を調査した実験の概要が示されている。実験は福山来航で実施された(34°28'52"N, 133°22'55"E)。形状が異なる電極(カーボン繊維, 0.09 m<sup>2</sup>)を設置し、SMFC のカソードとして用いた。Conventional cathode (以下 CC) 検体は平面形状カソードを使用しており、Air cathode (以下 AC) と Submerged cathode (以下 SC) 検体では同面積の電極が浮きを覆って設置されている(図 4-6)。アノード層は鉄鋼スラグおよび堆積泥で作成した。SMFC 装置を設置後、無通電及び通電電位を連続測定した(無通電: 2020 年 12 月 3 日~18 日, 通電: 12 月 18 日~2021 年 2 月 3 日)。

カソードの表面に 100 cm<sup>2</sup> のステンレス板を装着し、ステンレス板に付着する堆積物を回収した。電極重量変化から電極に堆積する懸濁態の重量を測定し、電極に設置したステンレス板(100 cm<sup>2</sup>) の付着物から含有藻類量を測定した。ステンレス板に付着した微細藻類量(Chl. a, Pheo. a) はアセトン抽出後、分光光度計(日本分光株式会社, V-750)により測定された。

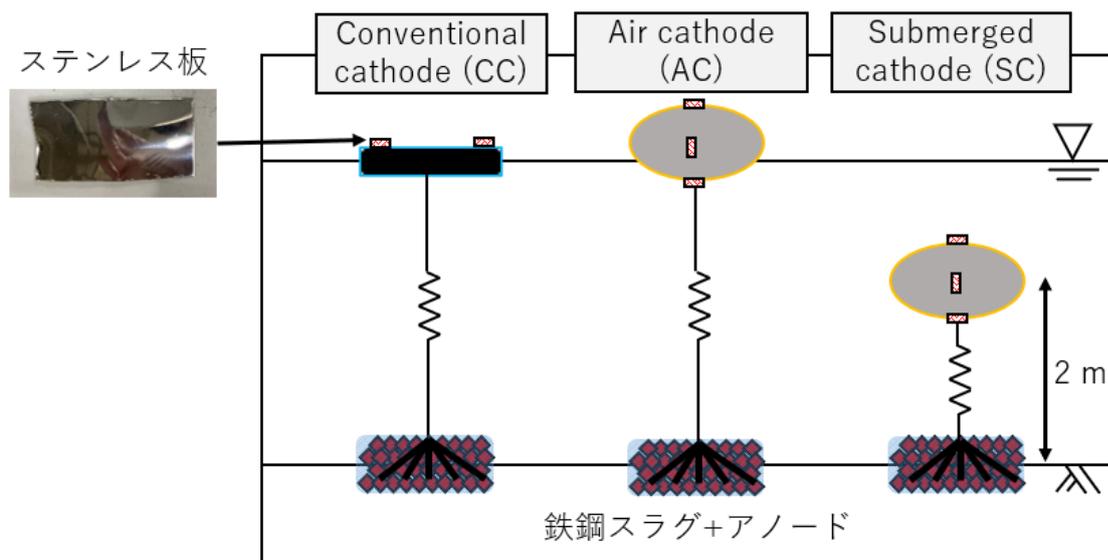


図 4-5 カソード形態及び位置による SMFC 性能実験の概略も

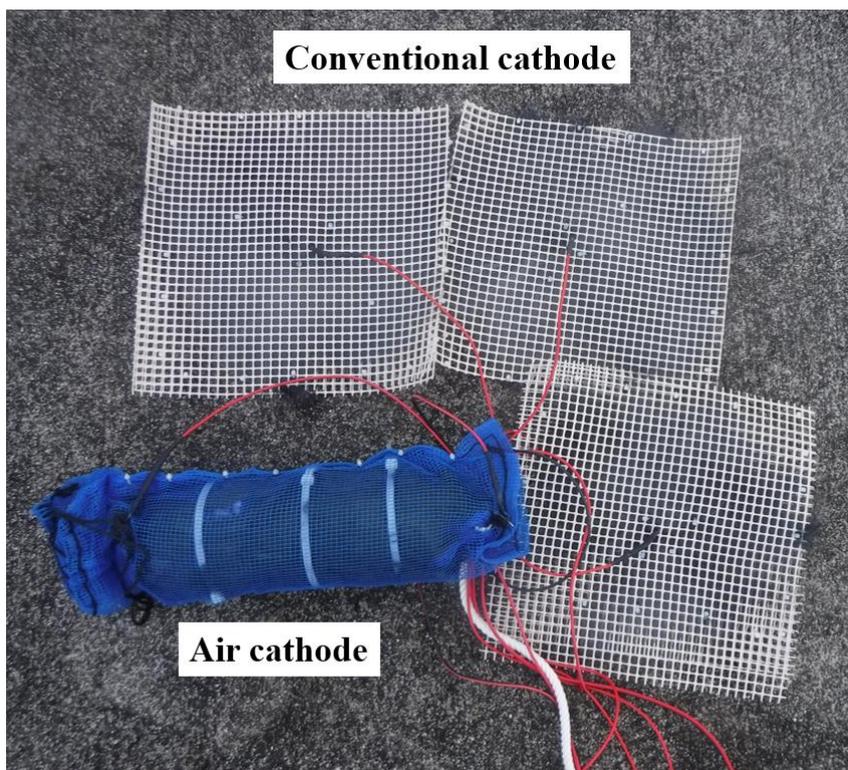


図 4-6 Air cathode 及び Conventional cathode (網で覆った形) 写真

## (2) 藻類付着量

図 4-7 に電極設置 15 日間の電極付着物重量とステンレス板に付着した  $1 \text{ cm}^2$  当たりの Chl-a, Pheo. a 量を示す。通常、有光層では生物活動に関与する有機物の堆積が多くなるが、本実験ではカソードの形状や水深の違いによって、付着藻類に 1 オーダ以上の差が生じている。冬季の 15 日間では、水面に浮遊設置された CC, AC 検体においては最大  $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  の Chl-a の付着であったのに対し、水面から 1~2 m (潮汐変動を含む) 水深に設置された SC 検体においては堆積物量が多く、 $18 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上の Chl. a, Pheo. a の付着があった。SC 検体での藻類の付着量が水面よりも多く、浮きの裏側においても藻類付着が少なかったため、富栄養状態にある対象水域では水面下においても活発に一次生産があることがわかる。また、水面と異なり Pheo. a の付着率が高いことから枯死した沈降植物も含まれていることがわかる。SC 検体と同様の浮きを用いて設置した AC 検体において藻類の付着量が少ないのは設置用の浮きが波、流れの影響を受け易い形状にあるためと考えられる。ただし、AC 検体では電極本体への付着物量が多く、ステンレス板上と異なる種類の藻類の付着も考えられる。また、沈降物の堆積量が少ない水面において、付着量が多くなる傾向は水と大気境界に設置してあるためと考えられる。水面 (境界面) では、気体が液体、固体と直接接触することで各相間での電子の受授が可能になり、電子伝達が加速されることから、電子伝達が物質循環を促進させることが考えられる。

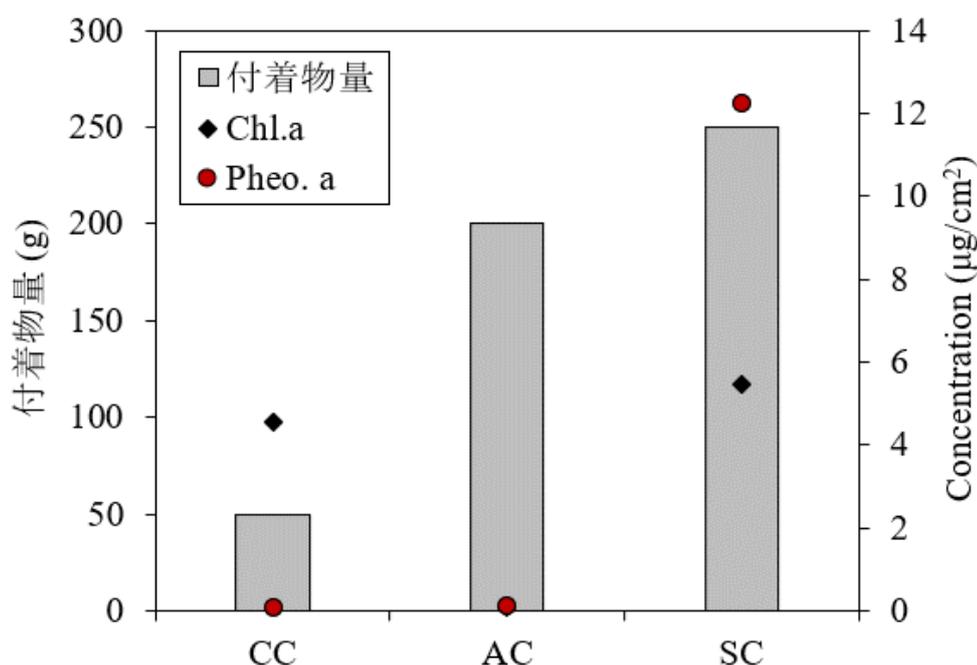


図 4-7 電極設置 15 日間の電極付着物重量と電極上部ステンレス板に付着した  $1 \text{ cm}^2$  当たりの Chl- a, Pheo. a 量

## (3) バイオフィルムの形成

図 4-8 には実験期間 (無通電 : 2020 年 12 月 3 日~12 月 19 日, 通電 : 12 月 19 日~2021 年 2 月 3 日) のカソード電極電位の経時変化が示されている。装置設置後, 約 3 日目頃にカソード電極電位が上昇し始め, 5 日目には  $0.6 \text{ V}$  まで上昇している。藻類を含む微生物が付着 (堆積) したことにより電極, 電位は  $0.4 \text{ V}$  から  $0.6 \text{ V}$  に上昇しており, 5 日間程度でバイオフィルムが形成されたことがわかる。電極電位の上昇は付着生物の電子消費 (利用) または, 標準酸化還元電位の高い物質反応があることを示してお

り、電極に形成されたバイオフィームが好氣的に（電子を消費して）生態活動を行っていることが推定される。

バイオフィームの形成速度は電極全体が水面に設置された CC 検体で速いのに対し、水面下設置された SC 検体では形成速度が遅く、電位も低くなっている。通電後も SC 検体での電位が水面設置ケースに比較して低いことから、図 4-7 に示された付着物（Chl- a, Pheo. a）がカソードの設置水深によって異なる性質を持っていることがわかる。SC 検体で通電時に電位が低くなるのは、相対的にカソード電極での電子の消費能力が低いためである。電子消費能力の低下の原因として、生物の生体/死体比の低下や有機泥の蓄積が考えられる。

AC 検体では、CC 検体と比較してバイオフィームの形成速度は遅い（Chl-a, Pheo. a の付着量が少ない）が、通電後の電位が CC 検体に比較して高い傾向があり、電極の設置形態が付着生物の生態活動の活性を高めると予想される。通電時にアノード層から流れた以上の電子がカソード電極で消費、利用されれば、電位は上昇する。電位の高い AC 検体において電子の利用度が高く、図 4-7 の結果のみから藻類の付着を決定する必要性は低いと考えられる。また、電極から受容した電子の利用は生きている藻類のみならず、枯死した藻類によることも考えられ、藻類が枯死して露出した Pheo. a が電子の利用（電子伝達）に関与している可能性がある。

図 4-9 に 3 検体の約 47 日間の総電荷量を示す。CC, AC, SC 検体の総電荷量はそれぞれ 94,243 C, 166,455 C, 81,365 C であり、エアカソードの方が電子消費能力が最も優れていた。逆に、総電荷量が最も低い検体は水中カソードであることから、カソードの電子消費能力は酸素濃度あるいは酸化度と関連があることがわかる。この結果は付着物のうち、肯定的な影響よりは否定的な影響を及ぼす絶縁体の影響がより大きいことを意味し、肯定的な影響を選択的に活用する手段がない場合には、カソードに絶縁体が付着しないように保護するのが良いと判断される。

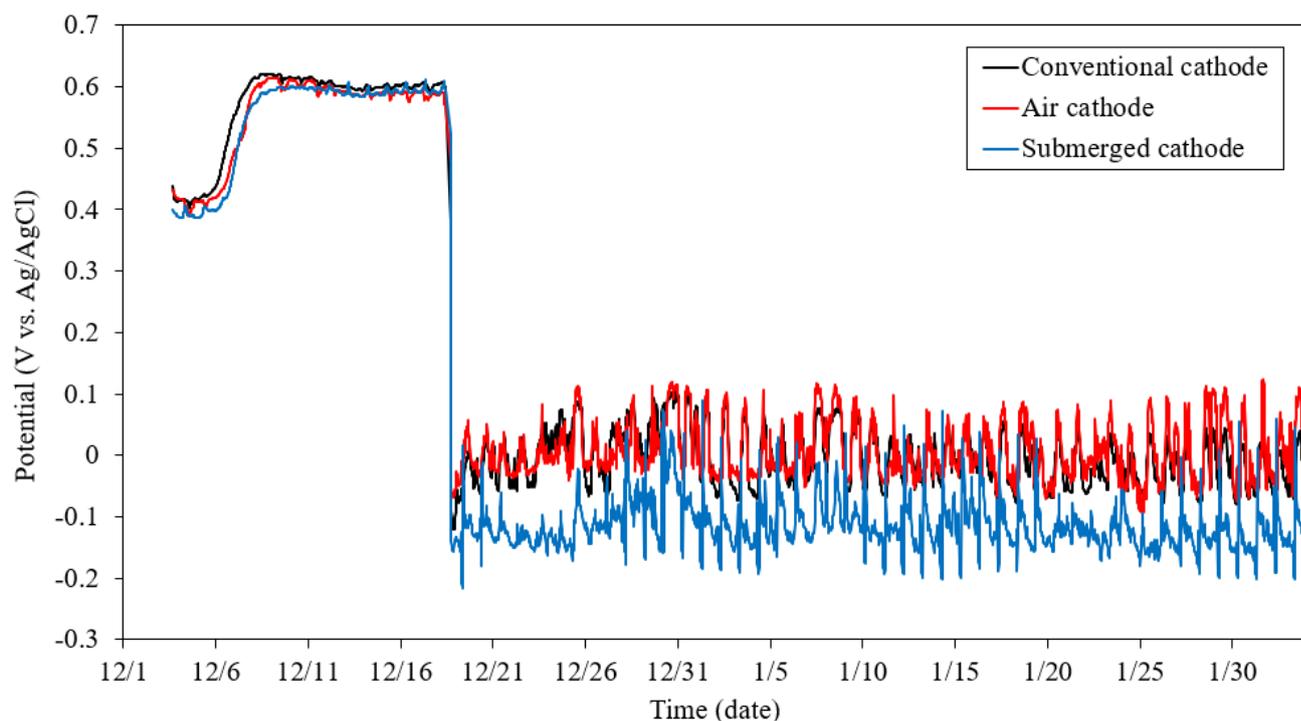


図 4-8 実験期間 (2020 年 12 月 3 日～2021 年 2 月 3 日) のカソード電位の経時変化

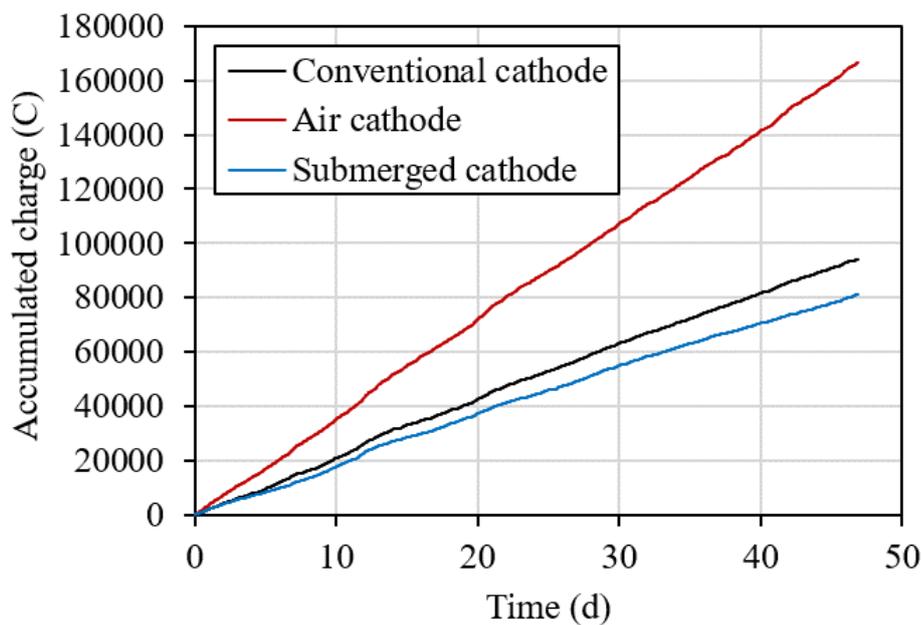


図 4-9 カソード形態及び位置による SMFC の総電荷量 (47 日間)

### 4.2.3 太陽光に対するカソードの応答

#### (1) 日周期電位変動

図 4-10 には太陽光の変動に伴う電極電位の 1 日サイクルの変動が(a)無通電状態と(b)通電状態に分けて示されている。図 4-10(a)に CC 検体のみを示したのは、全ての結果が CC 検体により代表できるためである。無通電（開回路）状態では、太陽光によって堆積物の電位は 30 mV 程度の低下（エネルギー消費）、通電（閉回路）状態では海面設置ケースにおいて最大 100 mV 程度の上昇（エネルギー生産）があった。一般的に電位の低下（堆積物の還元化）は有機物の低分子化に伴う電子の生成（光合成<呼吸）、電位の上昇（堆積物の酸化）は生成された電子の消費（光合成>呼吸）を表している。電位が生物活動（生産と代謝）によって変化していれば、日周期のエネルギーの消費（電位低下）と生産（電位上昇）は、有機物の分解のような一方向への反応ではなく、生物活動による酸化還元反応が行われていることを示している。SC 検体では比較的日周期変動の振幅が小さいことから海面での生態活性が高いことがわかる。

通電時には、AC 検体での付着物の電子消費が活発化（100 mV 程度の ORP 上昇）しており、干潟等の気相、液相、固相が混在する場では還元層から流れた電子が生態活動を活性させることが予想される。植物は光合成により太陽光で励起された電子を利用して ATP（活動エネルギー）を得ており、還元層で生成された電子が光合成を促進している。干出が繰り返される干潟では堆積物が還元層、酸化層を形成し太陽光が電子伝達を促進することが示唆された。この状況は電極電位に現われており、電極によって堆積物の生態活動を測定できる可能性が見い出された。

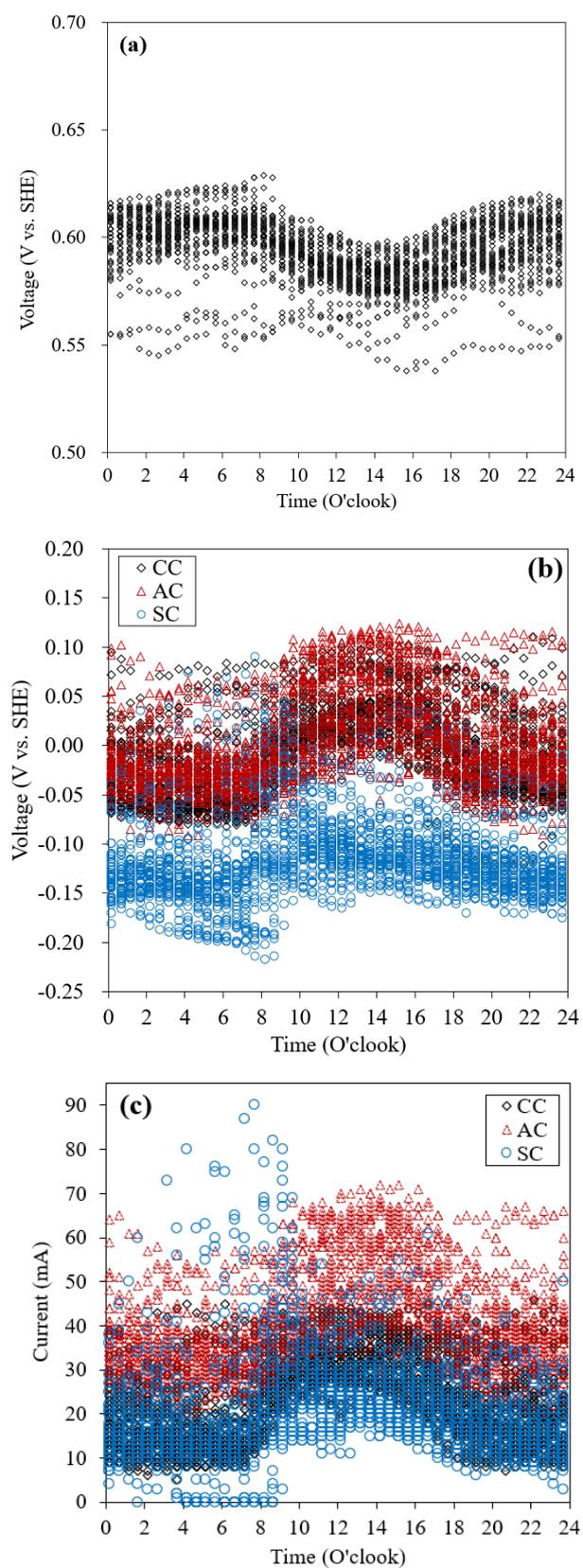


図 4-10 太陽光の変動に伴う電極電位の 1 日サイクルの電位の経時変化, (a) 無通電状態 (CC 検体), (b) 通電状態, (c) 電流値 (CC: Conventional cathode, AC: Air cathode, SC: Submerged cathode)

## (2) バイオフィーム除去時の SMFC の性能変化

実験終了後、CC 電極を回収し、室内で VI 試験を行った。その後、電極表面の付着物を除去し、流水で洗浄後、再び VI 試験を行った。付着物の有無による VI 試験の結果は同じサイズの新品の電極と比較した。

藻類の寄与は付着物の取り外しの前後にカソードをテストすることによって確認された (図 4-11)。付着物を取り外すと、VI 試験でカソードの OCV が 0.058 V 減少した。これは、付着物に追加の電子受容体が存在することを意味する。さらに、電流密度の勾配の違いは、付着物が活性化損失を減らすことによって燃料電池の生産に貢献したことを示している。また、付着物を外す前後の最大電流密度差は約 4 mA/m<sup>2</sup> であった。カソードは通常、多様な微生物群集のある水性環境にさらされているため、現地実験でのカソードでのバイオフィームの成長は避けられない。この微生物活動は、外部酸素供給の必要性を取り除くことが期待される。

既往研究(Schampelaire et al., 2008; Reimers et al., 2006)では、微生物が触媒するレドックス反応がカソード電位に影響を与える可能性があるとして述べ、カソードでのバイオフィームの発達により炭素電極の SMFC でカソード電位がそれぞれ 286 および 384 mV (vs. Ag/AgCl)に増加したことを報告されている。したがって、SMFC システムの条件や微生物種によってカソード電位が異なる場合があり、藻類の活動がカソード電位に影響を与えている可能性がある。参考までに、*Pseudomonas* や *Novosphigobium* などの好気性微生物は、主に有酸素環境のカソードに存在することが報告されている(Erable et al., 2010)。微生物の多様性とその生体触媒機能に関する情報はまだ非常に限られているが、本研究の結果から、藻類の活動はカソード電位の制御と日中の電流密度のかなりの増加に寄与することがわかった。

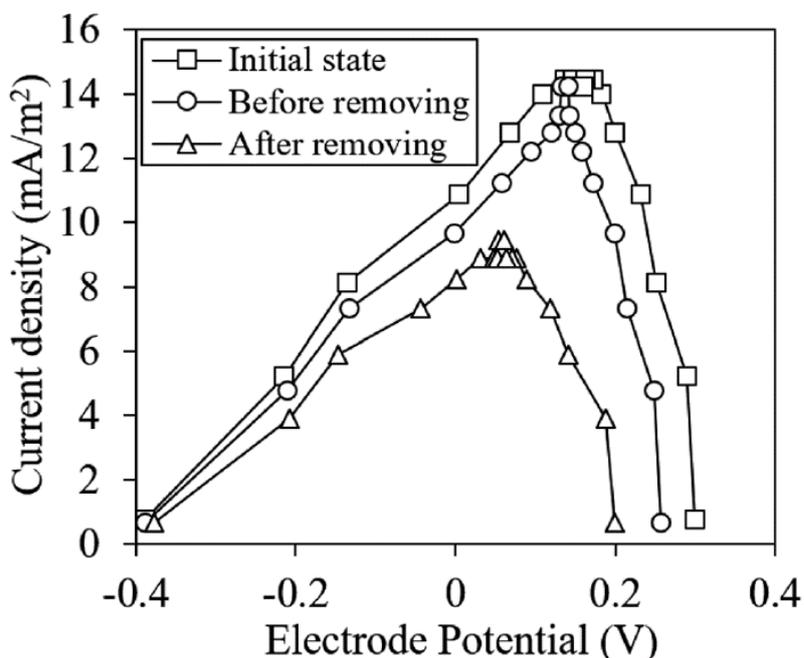


図 4-11 付着物有無による VI 試験結果 (□: 新品の電極, ○: 現地で回収した状態のカソード, △: 付着物取り外したカソード)

### 4.3 基準電極の劣化

#### 4.3.1 基準電極の意義

##### (1) 電極電位の定義

電極電位は電極界面(電極 / 電解質界面)の電位差の相対値に相当する。しかし、異なる電極系の間で共通な、電極電位と界面電位差との相対関係を決めることはできない。つまり、ある電極の電位を単独に測定することは不可能であり、電極と水溶液の電位差を測定するためには、「ある基準となる電極」に対して、注目する電極の電位を測定するしかない。ここで電位を測定しようとする電極を「使用電極」、そのため基準となる電極を「基準電極」という。

電極を用いて溶液の電位を測定するということは、電極相の内部電位( $\phi_M$ )から溶液相の内部電位( $\phi_S$ )を引いたものと定義される( $\Delta\phi_{M/S} = \phi_M - \phi_S$ )。しかし上述のように化学的組成の異なる2相間の内部電位差は実測不可能である。しかしながら、図4-12に示すように、二つの電極系(作用電極(M)/基準電極(M\*))を組み合わせ形成される電気化学セルの起電力  $\Delta E$  を測定することは可能である。2つの電極系が同じ水溶液側で接続されると、両電極系の外部電位  $\psi_S$  および  $\psi_S^*$  が同じ電位レベルになる( $\psi_S = \psi_S^*$ )。したがって、セルの起電力  $\Delta E_c$  は両電極系の電子電極電位の差( $E_c - E_c^*$ )に等しくなる。この時セルの起電力は次のように表現することができる。

$$emf = \phi_{M/S} - \phi_{M^*/S} \quad (4-1)$$

ここに、 $emf$  は起電力、 $\phi_{M/S}$  は作用電極と溶液間の内部電位差、 $\phi_{M^*/S}$  は基準電極と溶液間の内部電位差である。電極電位で測定しようとするものは  $\phi_{M/S}$  であり、このため  $\phi_{M^*/S}$  が  $emf$  の変化にそのまま反映するような基準電極  $\phi_{M^*/S}$  を使用する。

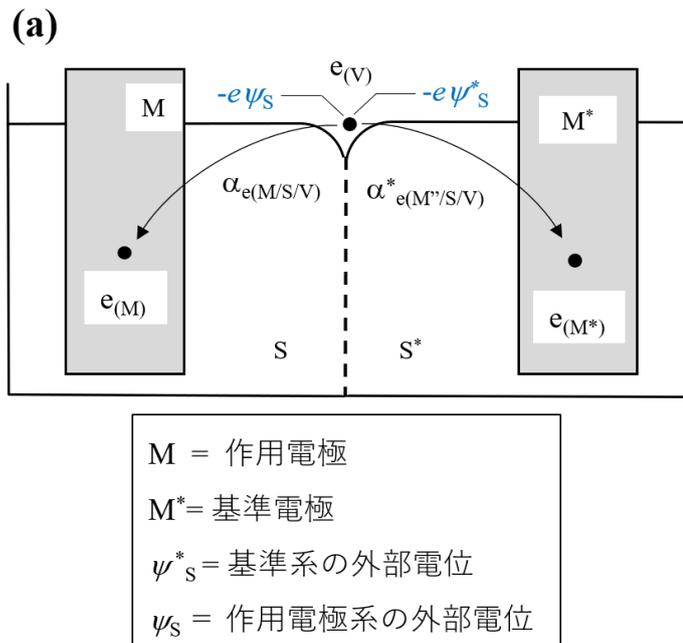


図4-12 照合電極に対する相対電子電極電位の (a)組み合わせおよび (b)電子エネルギー概念図。

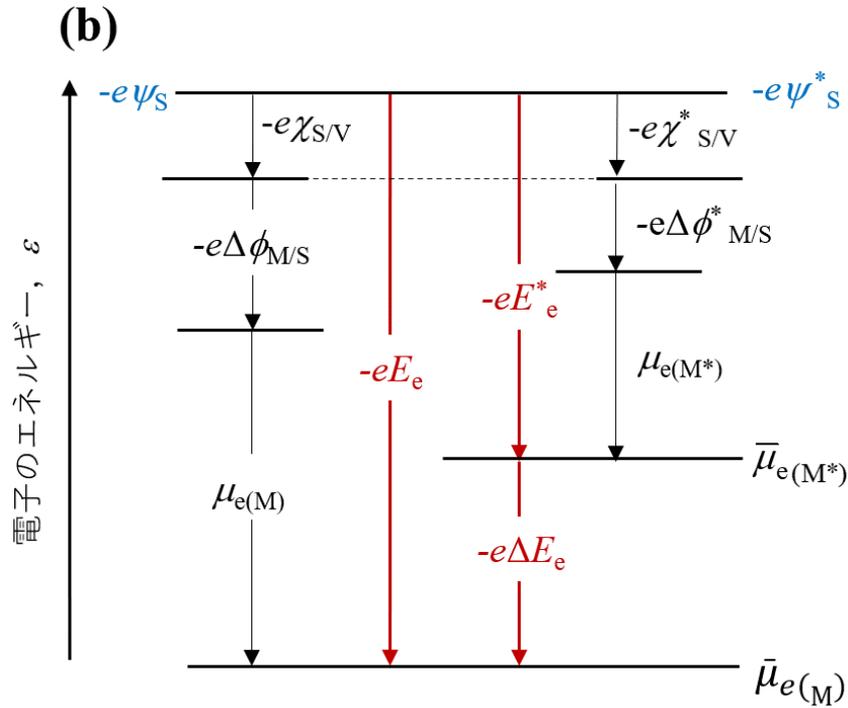


図 4-12 Continue.

(2) 銀/塩化銀(Ag/AgCl)電極による起電力の測定

a) 測定原理

Ag/AgCl 電極は電位の再現性、精度とも水素電極について優れしかも取り扱いが容易なため最も一般に用いられる基準電極である。図 4-13 に電極の構成をします。銀の表面を塩化銀で覆い塩化物溶液中に浸したものになっている。その電池図式、電極反応及び電極電位はそれぞれ次の式で与えられる。



$$E(\text{Ag/AgCl}) = E^0(\text{Ag/AgCl}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}} \quad (\text{V}) \tag{4-4}$$

ここで、 $E^0(\text{Ag/AgCl})$ は銀/塩化銀電極の標準電極電位(0.196 V vs. SHE)である。 $a_{\text{AgCl}}$ 、 $a_{\text{Ag}}$ 及び $a_{\text{Cl}^-}$ はそれぞれ AgCl, Ag 及び  $\text{Cl}^-$ イオンの活量である。AgCl 及び Ag は純粋な固体なので活量は 1 である。したがって、(4-4)式は次のように表現できる。

$$E = 0.196 - 0.059 \log[\text{Cl}^-] \tag{4-5}$$

ここに、 $[\text{Cl}^-]$ は水溶液中 $\text{Cl}^-$ イオン濃度(mol)である。例えば、水溶液中 $\text{Cl}^-$ イオンが 1 mol 存在する場合  $E = 0.196 - 0 = 0.196 \text{ V}$  で、標準水素電極 SHE より電位が 0.196 V 高い。

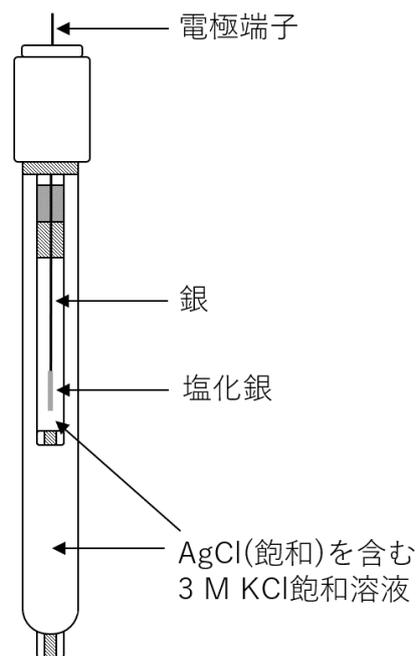


図 4-13 銀/塩化銀電極の内部構造

### b) Ag/AgCl 電極の劣化

Ag/AgCl 電極は  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  イオンに対して可逆的に応答する。溶液は AgCl を飽和した KCl 水溶液を用いるが、KCl 水溶液中に AgCl を飽和させておくだけでなく、固体 AgCl を加えておく理由は、水溶液中の  $\text{Cl}^-$  イオンの濃度が高くなると次の反応により AgCl が次第に溶解するためである。



被検液が  $\text{Cl}^-$  や  $\text{Ag}^+$  イオンを含んでいれば、AgCl を被覆した銀線をそのまま浸すだけで、 $\text{Cl}^-$  や  $\text{Ag}^+$  イオンの活量に相当する電位を発生するので、液間電位差のない電池の起電力測定のための基準電極となり得る。

一方で、現地に基準電極設置することは、組成の異なる溶液が接することになる（飽和 KCl 溶液 / 海水）。この液間界面では両相のイオンの活量の違いにより、接触した界面を通してイオンの拡散による移動が起こる。この場合、イオンの移動速度は種類によって異なるため、拡散の進行とともに界面には電荷の分離が生じて二つの相の間には電位差(diffusion potential)が生じる。この液間電位はその分測定する電極電位の誤差となるため時間の経過により Ag/AgCl 電極を用いた使用電極の電位には誤差が大きくなる((4-5)式参照)。

### 4.3.2 炭素電極を用いた基準電極の開発

#### (1) 還元性有機泥の平衡電位

第1章で述べたように海底泥では最も低い還元状態で電子を受けとるのは  $\text{SO}_4^{2-}$  であるため、 $\text{H}_2\text{S}$  が生成される還元状態が最も低い電位になる（図 1-3, (1-8)式参照）。一般に約 pH が 7 の海底では、底泥の電

位(E)が約-200 mV vs. SHE まで低下し、電位から H<sub>2</sub>S が生成されることが推定できる。電位は 5.3.1 節で述べたように 2 セルの起電力から求められる ((1-5)式参照)。従って、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>S 半反応 ((1-8)式)を(1-5)式に適用すると次のように表せる。

$$E = E^0 + \frac{RT}{8F} \ln \frac{[SO_4^{2-}][H^+]^{10}}{[H_2S][H_2O]^4} = E^0 + \frac{RT}{8F} \left( \ln \frac{[SO_4^{2-}]}{[H_2S]} + \ln \frac{[H^+]^{10}}{[H_2O]^4} \right) \quad (4-7)$$

ここで、[H<sub>2</sub>O]は純粋な液体とみなせるので[H<sub>2</sub>O]=1 である。従って(4-7)式は、

$$E = E^0 + \frac{RT}{8F} \left( \ln \frac{[SO_4^{2-}]}{[H_2S]} + 10 \ln [H^+] \right) = E^0 + 2.303 \frac{RT}{F} \left( \frac{a}{8} + \frac{10}{8} \log [H^+] \right) = E^0 + 0.059 \left( \frac{a}{8} - \frac{5}{4} pH \right) \quad (4-8)$$

になり、 $a = \log[SO_4^{2-}]/[H_2S]$ と置いた。pH = -log[H<sup>+</sup>], 2.303RT/F = 0.059である。[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[H<sub>2</sub>S]の値は実測により求めるが、一般的な還元泥層の状況を仮定して[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[H<sub>2</sub>S] = 10<sup>-2</sup>/10<sup>-4</sup> (mol/mol) = 10<sup>2</sup> (a = 2)としている。この値を用いでは、pH=7の時のE<sup>0</sup>(=E<sup>0</sup>)は-0.2 Vになる。(4-8)式から求めた pH による SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>S の安定領域を図 4-13(a)に示す。O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 線、H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>線との領域は水の安定領域で、この電位を離れると水が電気分解される。また、図 4-13(b)には H<sub>2</sub>S, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度がそれぞれ 7, 2275 mg/L である福山内湾の底泥の経時的電位変化を示す。平衡電位は H<sub>2</sub>S, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度比 (a 値) または pH によって少しずつ変わることがあるが、これらは対数項に存在するため電位を決定する重要な制限因子ではない。つまり、硫化水素が存在する底泥は必ず-200 mV の電位を示すため、本研究では、還元性が強い底泥の電位を新しい基準電位として活用することを検討した。

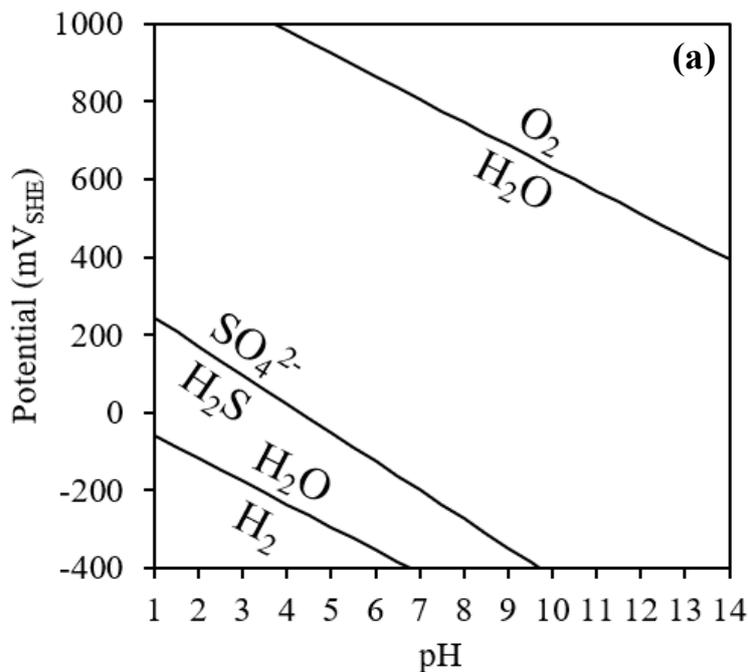


図 4-14 (a) Pournaix ダイアグラムおよび (b)福山内湾から採取した泥の経時的電位変化

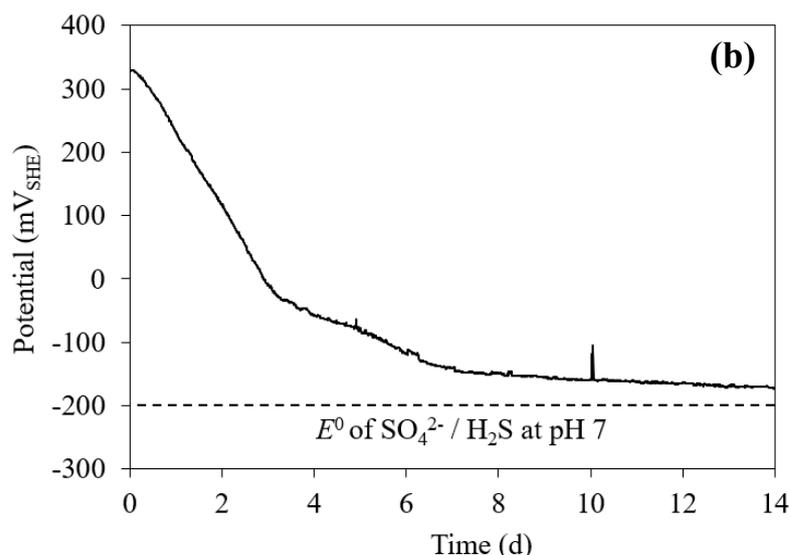


図 4-14 Continue

## (2) 基準電極素材

還元底泥を基準電位として活用するためには、できるだけ一定の電位を測定しなければならない。また、基準電極は一般的に以下のような性質が求められる（大坂, 2000）。

- 1) 可逆電位を示し、それがネルンスト式に従うこと。
- 2) その可逆電極電位が長時間安定で、かつ再現性が良いこと。
- 3) 2 電極系でのボルタンメトリーなどの場合、測定の際に流れる電流によって電位は無視しうる程度しか変化せず（非分極性）、また微小電流が電極に流れ電位が変化した場合でも、ヒステリシスを示さずすぐにもとの電位にもどること。
- 4) 温度変化に対する電位のヒステリシスがないこと。
- 5) 液間電位差がないか、または小さいこと。また微小電流が流れても液間電位差が変化しないこと。
- 6) 電極が金属とその難溶性の塩から構成されている場合、金属塩の溶解度が小さいこと。
- 7) 製作が容易で取り扱いが便利なこと。

基準電極の素材として炭素を検討した。炭素電極の可逆的電位測定性質は第 4 章の CV 試験結果から確認できた。また、各電極がネルンスト式に従うことを確認するために、以下の実験を実施した。まず 1 M KCl 水溶液を作成し、HCl および NaOH を加えて pH を 1.5~12 まで変化させ、電極電位を測定した。基準電極は Ag/AgCl 電極を用いた。作用電極として 500 °C で 2 時間燃焼して作成した Carbon Fiber 電極 (CfE) と比較のため Pt 電極 (PtE) を有する ORP 計 (9300-10D, HORIBA) を用いた。図 4-15 には pH 変化に対する電極電位が示されている。CfE と ORP 計電位と同程度の変動がある。酸化還元反応が平衡状態にあれば、測定電極のフェルミ準位と溶液のフェルミ準位は等しくなる。ORP 計は Pt 電極を使用するため、CfE, PtE とも電極と溶液の化学ポテンシャルの差が測定されている。結果的に、炭素電極は pH に依存して  $O_2/H_2O$  反応 ( $1/4O_2 + H^+ + e^- \rightarrow 1/2H_2O$ ) と同じ勾配 (-0.059 pH) で低下し、ネルンスト式に従うことが確認できる。

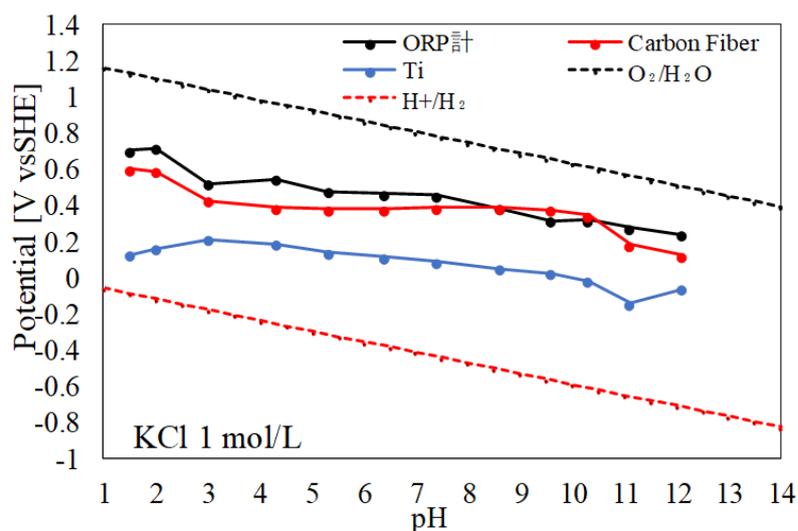


図 4-15 各電極材料に対する pH-電極電位関係

### (3) 還元泥基準電極の検証

#### a) 実験概要

還元泥に埋設した炭素電極を基準電極として検討するために、市販の Ag/AgCl 電極と現地で電位測定を行った。炭素電極は 500 °C で 2 時間燃焼させた 10 x 10 cm<sup>2</sup> の炭素繊維とチタン線で作成した。1 L 容器に福山内湾の底泥を詰め、炭素電極を埋設して還元泥基準電極を作成した (図 4-16)。作用電極として同様の方法で作成した炭素電極と共に Pt 電極を用意した。第 4 章で述べたように炭素電極 (Cf) は静電容量大きい分極性電極であり、溶液の電位変化に対して電極電位変動性が低く、白金電極 (Pt) は静電容量が小さい非分極性電極であり、溶液の電位変化に素早く対応する特性がある。各使用電極及び基準電極の接続概略図を図 4-17 に示す。したがって、還元泥基準電極が性質の違う両方の使用電極に対する対応性を検討した。実験は 2021/4/21~2021/5/19 の間福山内湾で行われた。図 4-18 に実験概略図を示す。潮汐による周期的な酸化条件、還元条件の変動への対応性を検討するため、海底面から 50 cm の高さに設置された。

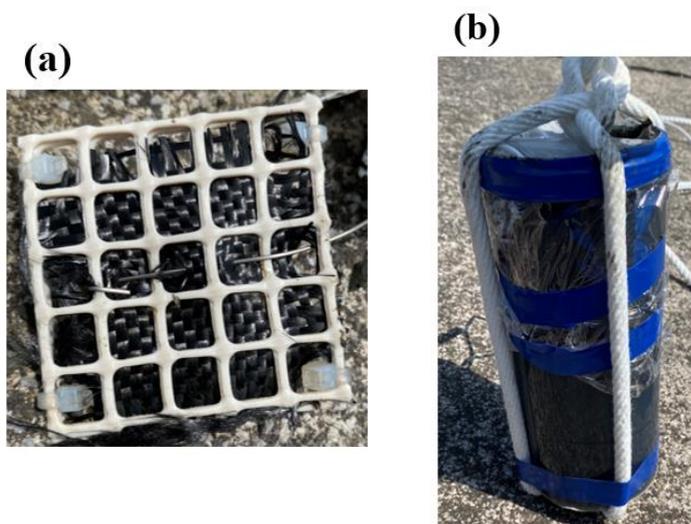


図 4-16 (a)炭素電極及び (b)還元泥の様子

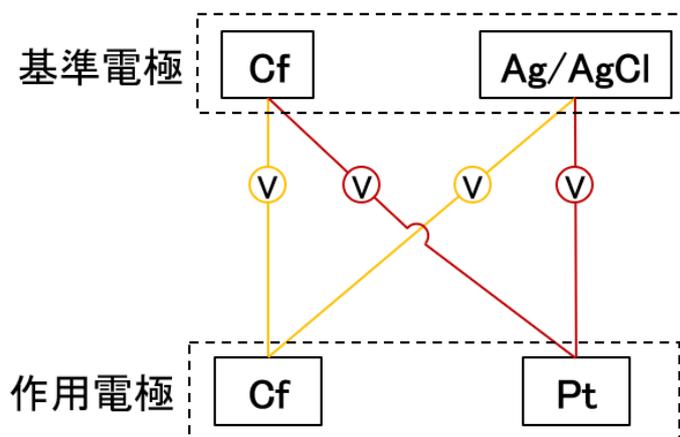


図 4-17 使用電極及び基準電極の接続

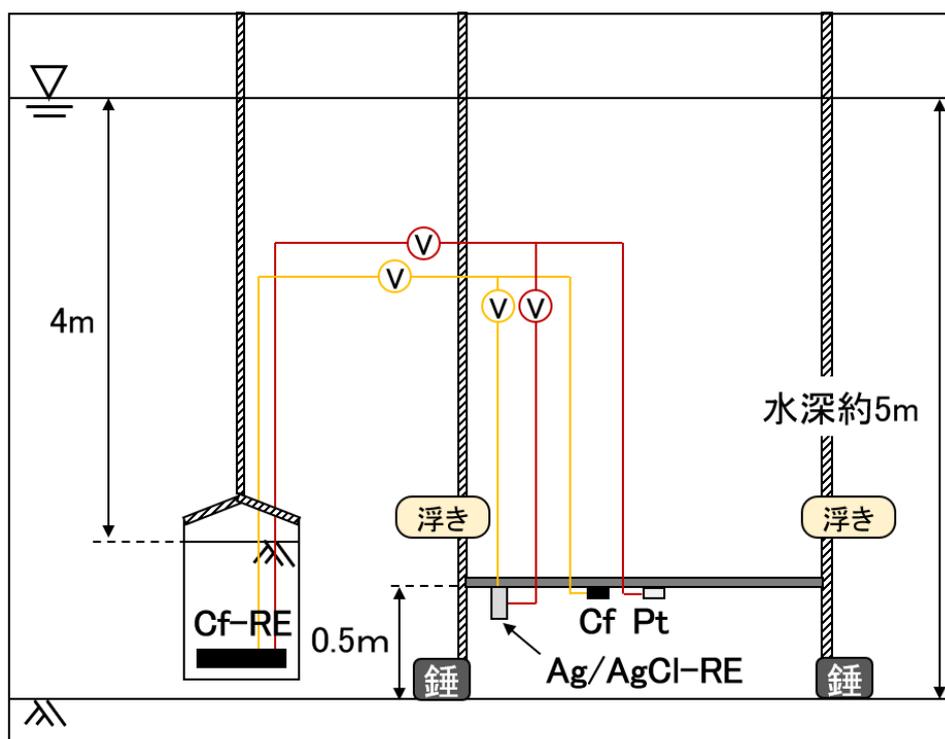


図 4-18 福山内湾で行われた還元泥基準電極実験の概略図

### b) Cf 及び Ag/AgCl 基準電極の比較検証

図 4-19 に両基準電極を用いた約 28 日間の連続電位測定結果を示す。(a)には使用電極として Cf 電極、(b)には Pt 電極を用いた結果である。Pt 電極電位は約 5 日目から電位変動が激しく、Ag/AgCl 電極基準で最低約-400 mV、最高約 200 mV まで変動した。これはそれぞれ泥層の  $\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{S}$  平衡電位、水層の  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  平衡電位が濃度変化によって影響を及ぼすものであり、Pt 電極の非分極性によって外部電位変化に素早く応答することがわかる。一方、Cf 電極電位は相対的に一定の電位を示しており、これは炭素繊維の高い静電容量に起因する。

両方の使用電極とも二つの基準電極 (Cf 及び Ag/AgCl) に対して同様の変動を見せることから、還元泥基準電極 (Cf) は市販の Ag/AgCl 基準電極に代わって現地で活用できることを確認した。測定期間中、両基準電極間の電位差は使用電極が Cf, Pt のときにそれぞれ 454.5, 454.0 mV で同一の差を示した (図 4-20)。使用電極の素材にかかわらず同一の電圧差を示すのは Cf 及び Ag/AgCl 電極が一定の酸化還元反応に従うことを意味し、これは上述のようにそれぞれ  $\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{S}$  ((4-8)式)及び AgCl / Ag+Cl<sup>-</sup> ((4-4)式))に起因する。例えば、泥の pH が 7 のとき Cf 基準電極での酸化還元電位は-0.2V vs. SHE, Ag/AgCl 電極では 0.222V vs. SHE (Cl飽和時)であり、両基準電極の電位差は 422 mV となる。実測値 454 mV と 32 mV の差を pH の差と仮定すると、(4-8)式から泥の pH が 7.434 であったことが推定できる。ただし、実測値と理論値の違いは、pH のみならず  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  濃度に加えて温度とも関連していることを参考されたい。Cf 基準電極と Ag/AgCl 電極を基準として使用電極電位測定時の相対的電位差関係を図 4-21 に示す。使用電極で海水の電位を測定する際、二つの基準電極間には理論上 422 mV の差があり、実測値は 454 mV であった。なお、使用電極に還元泥の電位を測定する場合に、Cf 基準電極は 0 mV を示す一方、SHE, Ag/AgCl 電極についてはそれぞれ-200 mV, -422 mV を示す (SHE 基準電極の場合図 4-14(b)の結果参照)。

以上の結果から、現地で Cf 電極を基準電極として使用する適切な方法を以下のように提案する。

- 1) 実験開始時に Cf 基準電極と Ag/AgCl 電極の電圧差を測定する(本実験の場合 454 mV)。
- 2) Ag/AgCl 電極は回収し、Cf 基準電極で使用電極の電位を測定する。
- 3) 実験終了後、測定値に 200 mV を足して SHE 基準電位で示す。
- 4) 正確な補正のためには、pH,  $\text{SO}_4^{2-}$ 及び  $\text{H}_2\text{S}$  濃度、温度を定期的に測定し、ネルンスト式から還元泥の電位を補正する。あるいは、定期的に (約 1 ヶ月間隔) (1)の作業を行う方が簡単に補正できる。

なお、本実験は約 1 ヶ月間実験を行われたため、今後長期的現地実験により Cf 基準電極の持続性を評価する必要がある。また、底泥内還元物質濃度が減少する冬季でも硫化水素が検出される還元性の強い沿岸域に適用できる方法であることから、季節的に底泥の電位変動がないかまず検討する必要がある。

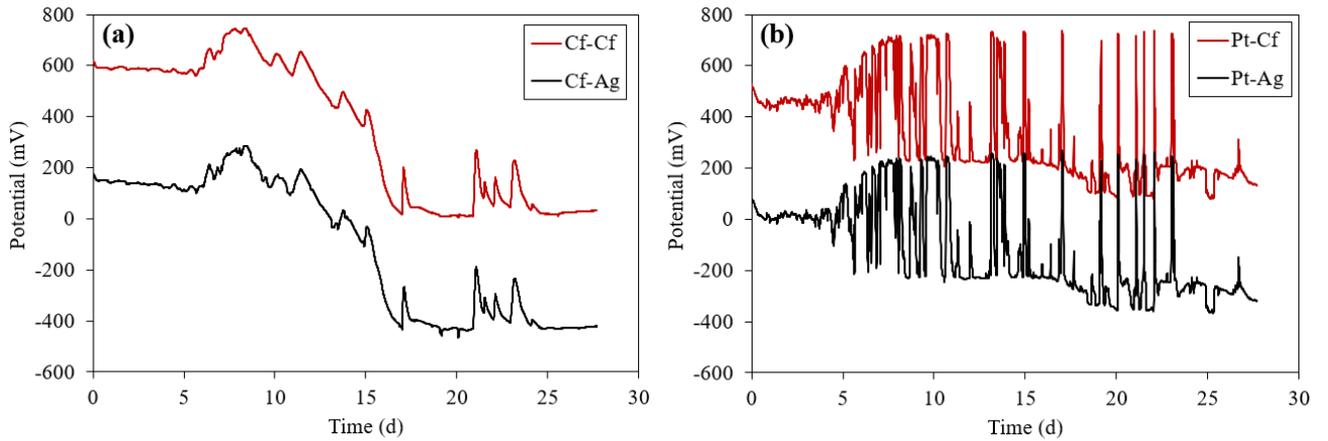


図 4-19 (a) Cf, (b) Pt 使用電極に対して Cf, Ag/AgCl 電極との経時的電位変化.

凡例は「使用電極」-「基準電極」の素材を示す

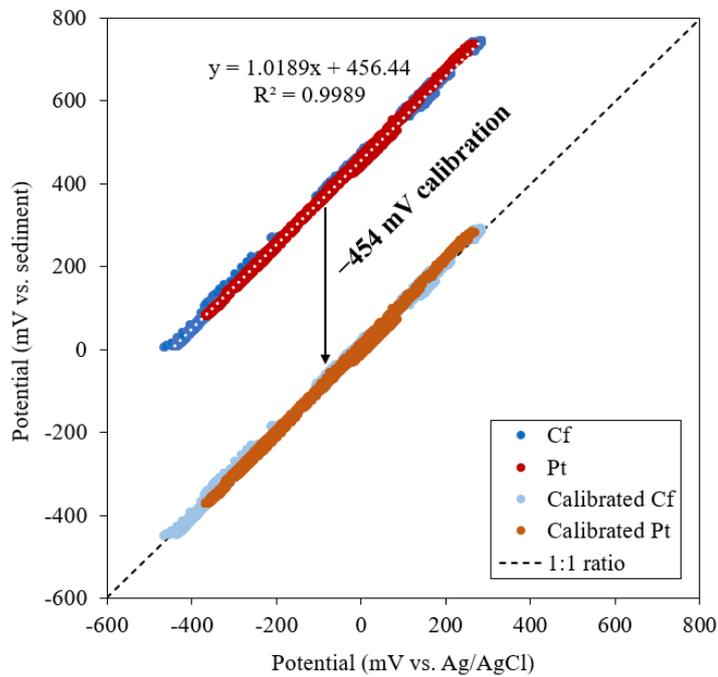


図 4-20 Ag/AgCl 電極(横軸)及び還元泥基準電極(Cf; 縦軸)を用いた使用電極電位の相関関係

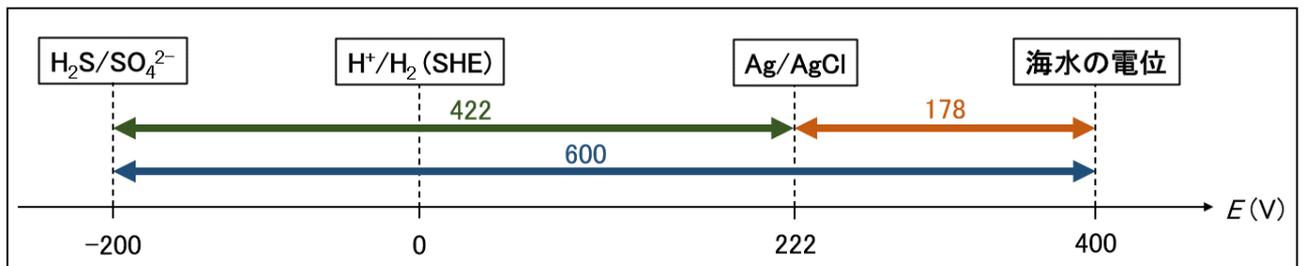


図 4-21 各基準電極 (Cf 基準電極, 標準水素電極 (SHE), Ag/AgCl 電極) の相対的電位差

## 4.4 SMFC の大規模化

### 4.4.1 電極大きさの拡大および複数接続

本節では電極の大きさおよび複数接続により電子の回収面積を拡大して発電量を増大する方法による電流値を評価すると共に、接続による電子移動・電流損失を検討した。

#### (1) 実験概要

図 4-22 には実験装置様子および概略図が示されている。福山内港地区での潮位変動は約 3 m であり、約 1 年間水深 3 m に SMFC が設置されている。設置地点には鉄鋼スラグが散布され、スラグ上には有機泥が厚さ約 5 cm で堆積している。アノード電極には、1 m 間隔で格子状に設置された杭型アノード電極（面積  $0.09 \text{ m}^2$ ）9 個と平面型アノード電極（面積  $1 \text{ m}^2$ ）が用いられた。杭型アノード電極は、1 個 ( $0.09 \text{ m}^2$ )、3 個並列 ( $0.27 \text{ m}^2$ )、5 個並列 ( $0.45 \text{ m}^2$ ) の各々を一組としてカソード電極と接続できるように作成された。カソード電極は面積  $0.09 \text{ m}^2$  の 9 個の電極と、面積  $0.81 \text{ m}^2$  の電極の 2 種類が浮体に固定設置された。実験では、各面積のアノード電極に対し、接続するカソード電極の面積を変化させ、各回路の電流値が測定された。電極材料にはカーボクロス (News Company, PL200-E)、回路の接続には銅線が使用された。



図 4-22 電極サイズ、複数接続による SMFC 性能評価実験の様子および概略図

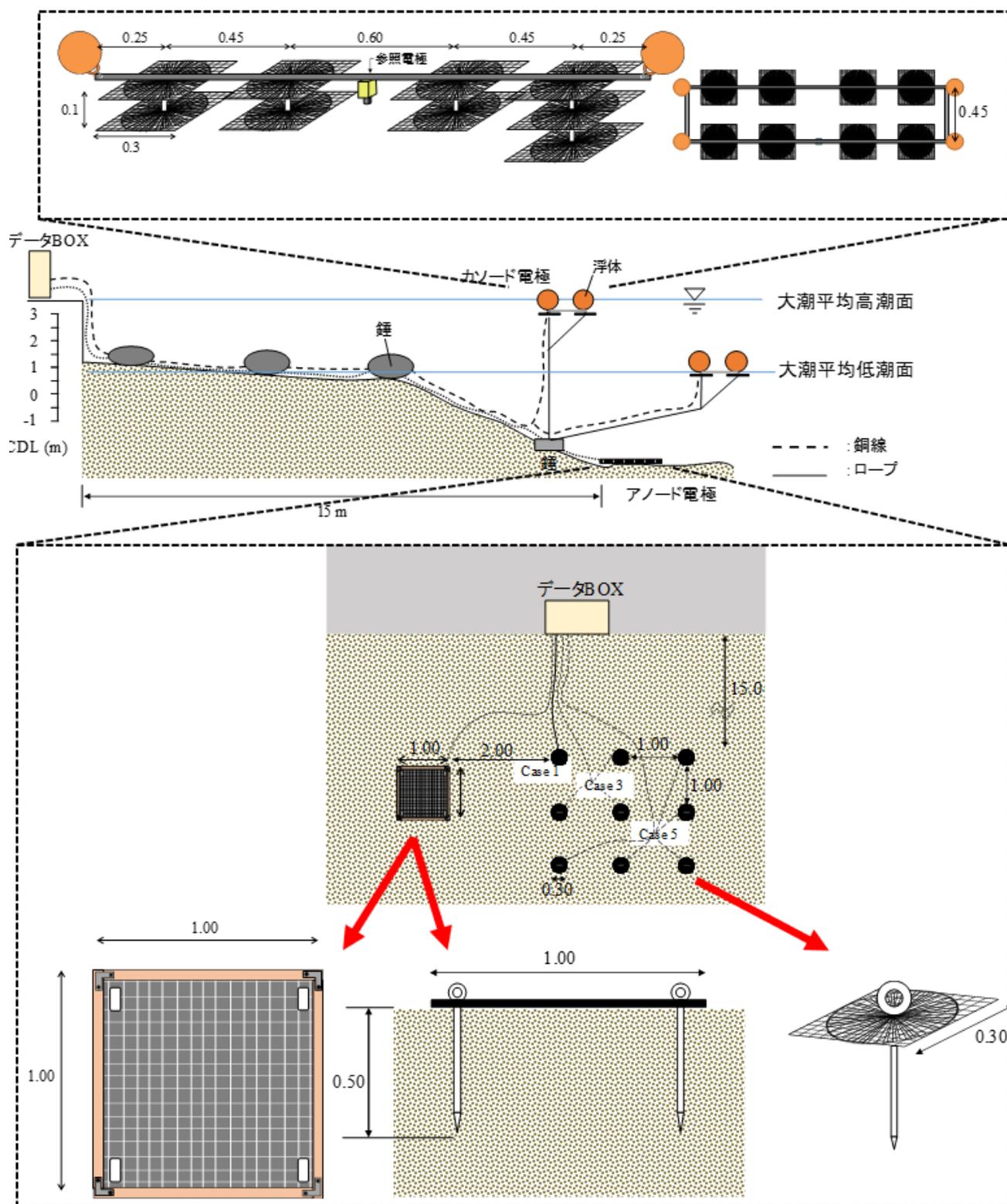


図 4-22 Continue

## (2) 電極面積比による電流値の変化

図 4-23 にはアノード面積を固定し、カソード面積を変化させて得られた 6 ケースでの獲得電流密度が示されている。図には並列させる杭型アノード電極面積を  $0.09\sim 0.81\text{ m}^2$  まで変化させた 5 ケースと面積  $1\text{ m}^2$  の平面型アノード電極 1 枚のケースが示されている。カソード電極面積、またはアノード電極面積の拡大により電流値は増大するが、アノード電極面積・カソード電極面積の拡大に応じた増加はないことがわかる (図 4-23(b))。この現象はカソード電極性能が律速となっている (面積あたりに回収された電子を消費できない) こと、複数のアノード電極の接続により損失が生じることを表している。

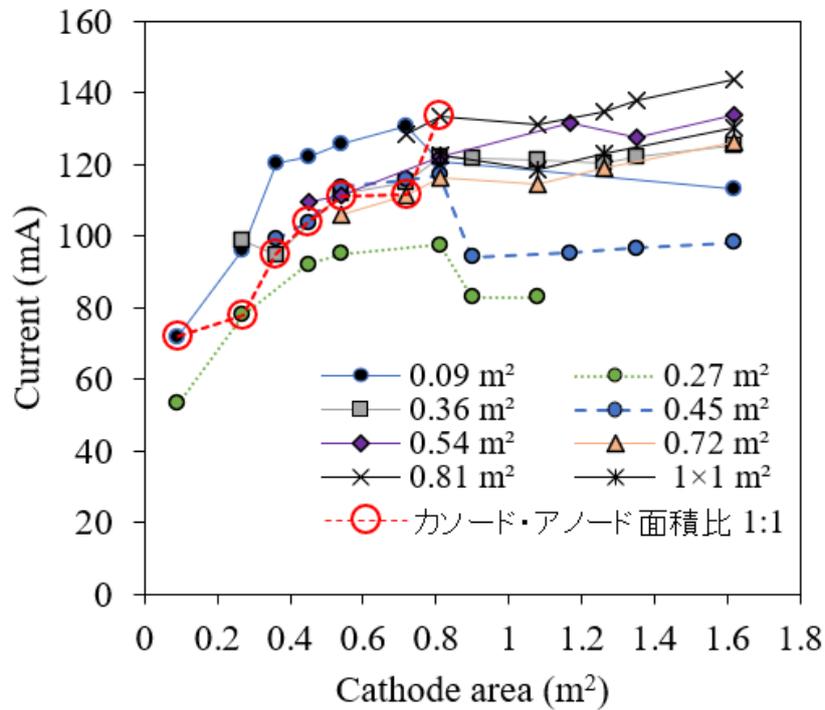
### a) カソード電極性能

カソード電極では電子の消費速度が電極性能を表している。カソード電極が律速となる場合では電極での電子伝達における損失がアノード電極よりも大きいことを示している。 $0.09\text{ m}^2$  のアノード電極の場合 3 倍のカソード電極面積までは電流値の増加勾配が大きくなる (約  $125\text{ mA/m}^2$ ) が、それ以上の面積を増加させても増加勾配は大きくなっていない。アノード電極面積を  $0.54\sim 0.81\text{ m}^2$  とした条件においては、カソード面積の増加に対して電流の増加は現れていない。 $0.36\text{ m}^2$  以下のアノード電極面積条件においてもカソード面積の増加に対する電流量の増加勾配は一定化する傾向にある。電子伝達における損失は泥層に比較して水層で大きい、水層での電極面積を拡大しても解消されないことから、電子の消費反応が原因として考えられる。電子は酸素との反応 ((1-6)式) によって消費されるため、電極性能は電極面積当りの酸素濃度に依存する。アノード層から回収される電子を同面積のカソード電極で消費できていないこと、カソード電極面積の拡大が電流の増加につながらないことから、電流量はカソード電極の面積に加えて最終電子受容体である酸素への電子伝達過程に依存することが推定された。

### b) 電流損失

並列接続によって期待される電流からの減少量を電流損失として定義した。アノード電極とカソード電極が同面積の時に得られた電流量 (図 4-23(b)) から、並列接続により期待される電流値が得られていないことがわかる。例えば、電極面積  $0.09\text{ m}^2$  と  $0.27\text{ m}^2$  のアノード電極を並列接続して得られる電流量は、両電極での和 ( $70+80 = 150\text{ mA}$ ) と比較し約 2 分の 1 程度である  $90\text{ mA}$  しかない。電流量はアノード電極電位とカソード電極電位との差によって決まることから、異なる電位のアノード電極が接続されると各電極間で電子の流れに対して抵抗 (損失) が生じる可能性が高い。なお、アノード電極、カソード電極は各々電子を送る側と受け取る側の電極と定義されており、アノード電極間に電位差が生じアノード電極が電子を受け取る働きをすれば、カソード電極となる。現地において複数の電極を設置する場合には電極を設置するアノード層に酸化還元電位分布が形成され電流損失を生じさせることが多いと考えられる。

(a) カソード（横軸），アノード（凡例）の大きさによる電流値変化



(b)カソード，アノード面積比が 1:1 の時の電極サイズによる電流値

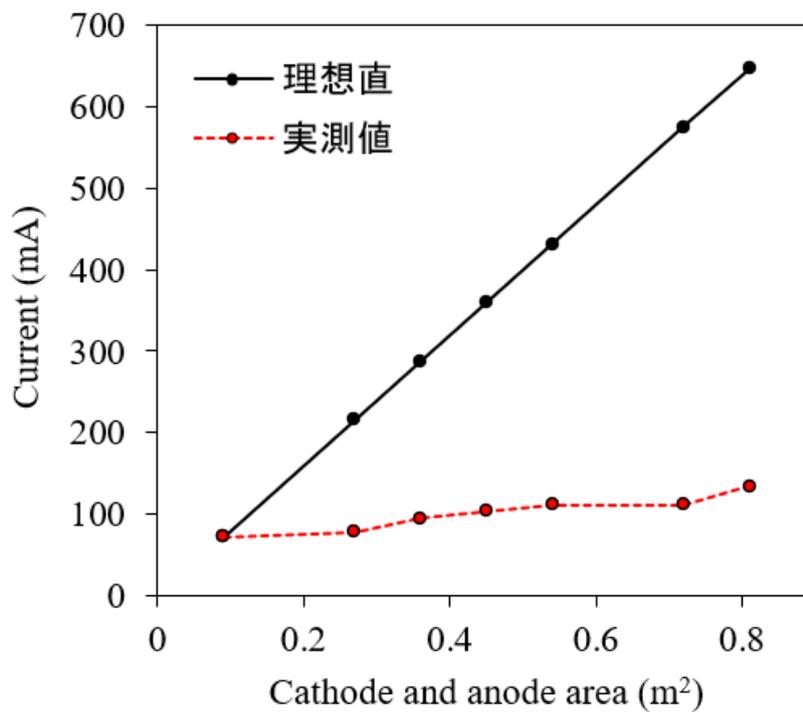


図 4-23 電極面積比による電流値変化

### 4.4.2 発電性能差を利用したアノード並列接続システム

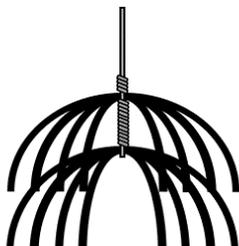
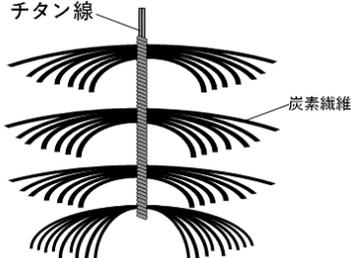
4.4.1 節の結果から電極を並列接続時に電圧反転(voltage reversal)による損失が発生することがわかった。しかし、電極の並列接続は微生物燃料電池の電力を実用するために必ず解決すべき課題の一つである。本節では、並列接続時に発生する電圧反転損失を解決するための手段として、性能を差別化した電極を用いて電荷の流れを制御した並列回路について検討した。

#### (1) 実験概要

本実験に用いる電極検体を表 4-1 に示す。電極の表面積を異にした 3 本の電極を作成した。いずれのアノード電極も 500 °C で 2 時間燃焼した 0.1 × 0.1 m<sup>2</sup> のカーボンクロスから作成し、0.75~10 mm に粒度調整した 700 g の鉄鋼スラグ(Steel slag; SS)と共にスラグバックに詰め込み、図 4-24 に示す通りにアノード層に設置した。

まず、各装置の個別通電を行って各電極の性能を評価した。その次、電極の接続順序を変えながら 3 装置の並列接続通電実験を行った。いずれの連続通電試験でも、アノード電位、カソード電位、電圧をデータロガーで測定しており、カソード電位はポテンシostat(Potentiostat)によって 0 V に固定し、外部抵抗には最適抵抗を用いた。最適抵抗は「各電極の V-I 試験結果において、最も獲得電力が大きくなる時点の抵抗」と定義する。

表 4-1 使用する電極形状

	(a) 分散型	(b) 積層型	(c) たわし型
概略図			

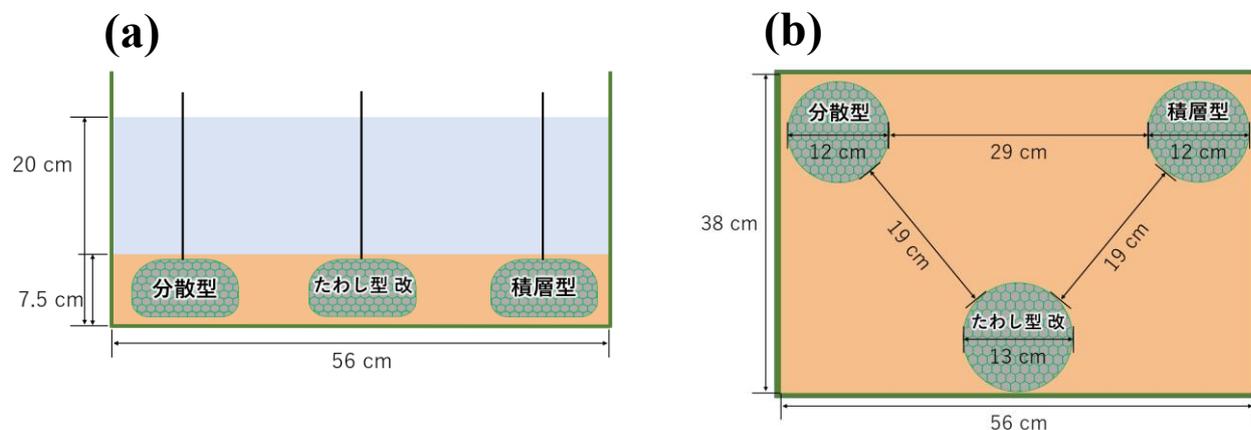


図 4-24 実験概要図 (a)側面, (b)上面

(2) 表面積に応じた電極の性能評価

図 4-25 に各電極の V-I 試験結果を示す。最大発電力は、分散型：11.34 mW，積層型：9.48 mW，たわし型：9.22 mW となり，既往の分散型電極が最も高い発電力値を示した。各アノードの最適抵抗は，分散型：2.2 Ω，積層型：4.7 Ω，たわし型改：2.2 Ω となった。また，図 4-26(a)に各装置の連続通電試験結果を示す。本実験において，反応電流は通電開始 0.5 時間以降と仮定する。通電初期から終了時にかけて，たわし型，分散型，積層型の順で性能が高く，たわし型においては分散型の約 4.8 倍，積層型の約 3.2 倍の獲得電流量を示した。ここで，図 4-26(b)に示した連続通電時のアノード電位の推移では，たわし型で最も低いアノード電位が維持され，分散型と積層型が同程度のアノード電位になっていることが確認できる。アノード電位は，流れ出る電流量と電子生産量によって決定されることから，アノード性能はたわし型，分散型，積層型の順で高いと考えられる。たわし型では他 2 装置よりも電子生産量が多くなる環境が形成されており，積層型では電子生産量が減少する環境が形成されていたと考えられる。

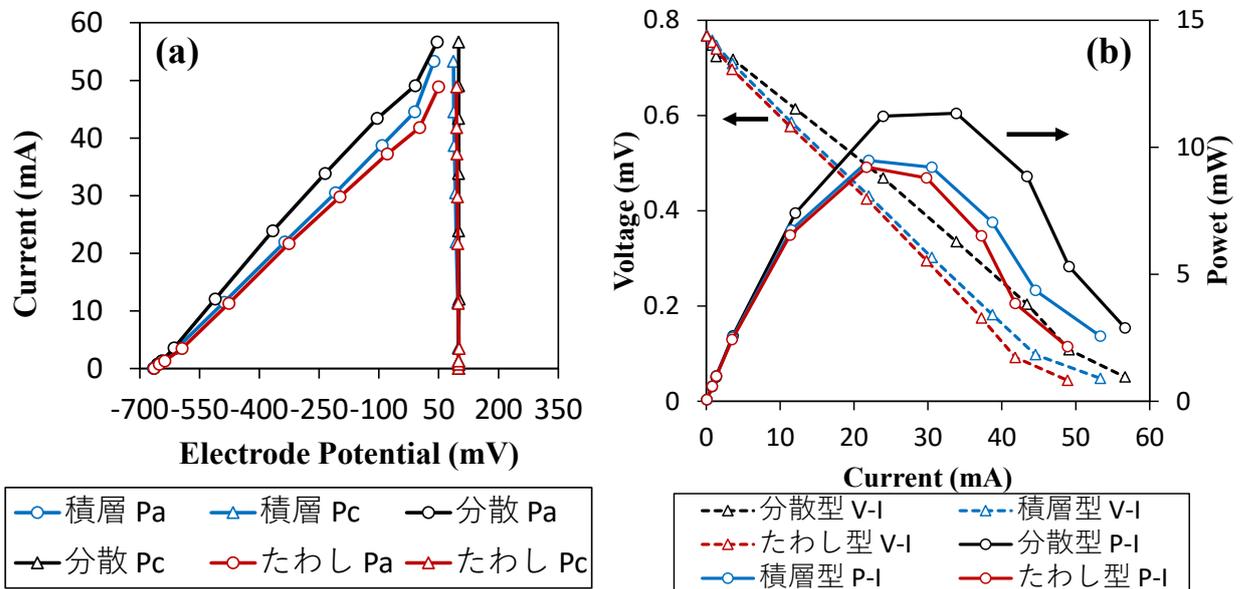


図 4-25 各検体における V-I 試験結果。(a)E-I 関係図，(b)I-V / I-P 関係図

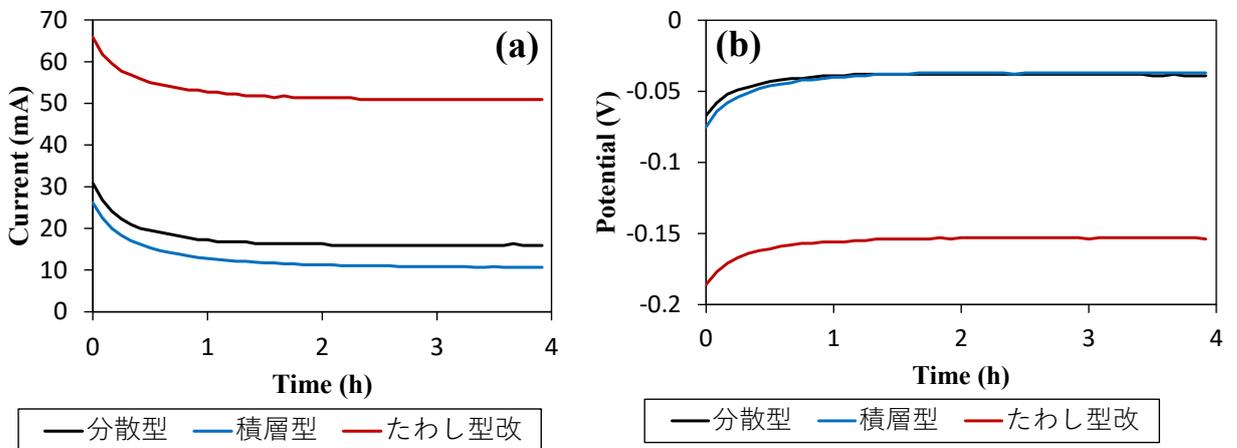


図 4-26 (a)個別通電実験の通電結果（獲得電流量），(b) 個別通電実験におけるアノード電位の推移

以上の結果を基に、たわし型を表面積の広い高性能型電極(以下、高性能型)、従来の分散型を一般型電極(以下、一般型)、分散形を低性能形電極(以下、低性能形)という。また、各電極の最大電力を生産する外部抵抗値を図 4-25(b)の結果から決めた。表 4-2 に 3 装置並列接続の接続条件を、図 4-27 に接続条件の概要図を示す。抵抗 1, 2 は SS-SMFC 1, 2 としたアノードにおける個別通電試験時の最適抵抗を挟んだ条件の計 3 条件を検討した。

表 4-2 SS-SMFC 並列通電実験の各条件 (高性能型：たわし型，一般型：分散型，低性能型：積層型)

検体	接続順序			使用抵抗値 ( $\Omega$ )		
	SS-SMFC1	→ SS-SMFC2	→ SS-SMFC3	抵抗 1	抵抗 2	抵抗 I
1	高性能型	→ 一般型	→ 低性能型	2.2	2.2	2.2
2	高性能型	→ 低性能型	→ 一般型	2.2	4.7	2.2
3	低性能型	→ 一般型	→ 高性能型	4.7	2.2	2.2

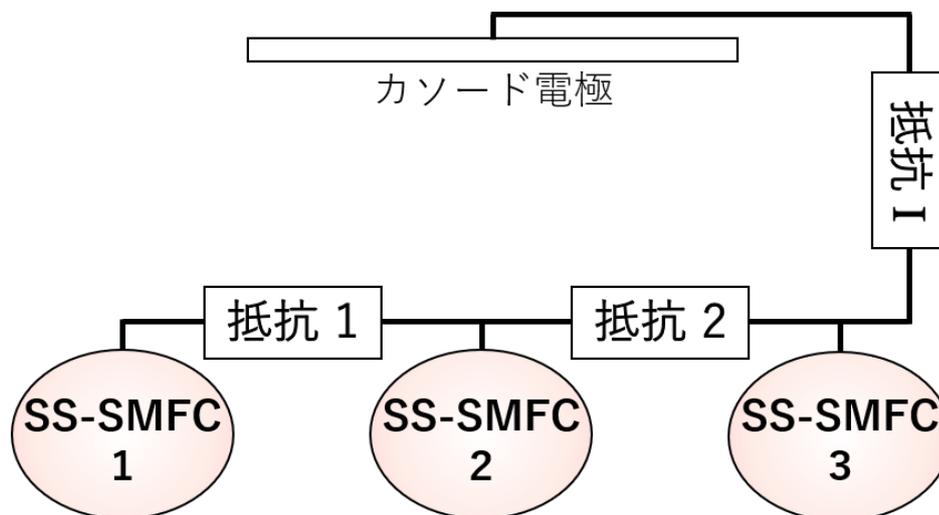


図 4-27 SS-SMFC 並列通電実験の条件概要図

### (3) 並列順序による SS-SMFC の電圧反転解消

本実験において、反応電流は通電 1 時間経過以降と仮定する。獲得電流量を図 4-28 に示す。獲得電流量は、条件③、①、②の順で高い値を示し、理想値（個別通電の和）を超える電流量は条件③でのみ示された。この結果から、本実験ではカソードと接続するアノードが高性能である条件で獲得電流量が大きくなる傾向が確認できた。また、図 4-29 に示す各条件での連続通電試験における SS-SMFC 3 のアノードとカソード間の電位差から、電位差が獲得電圧と等しくなる傾向にある。このことから、SS-SMFC 同士の並列接続では 発電性能が低い装置 → 高い装置 → カソードの順に接続することで獲得電流量が増加することが示された。

SS-SMFC 同士の並列接続では、どの順序で接続してもアノードから次のアノードに電子が流れることで生じる電流損失は発生しないことが示唆される。これを踏まえて接続条件によって獲得電流量が異なる

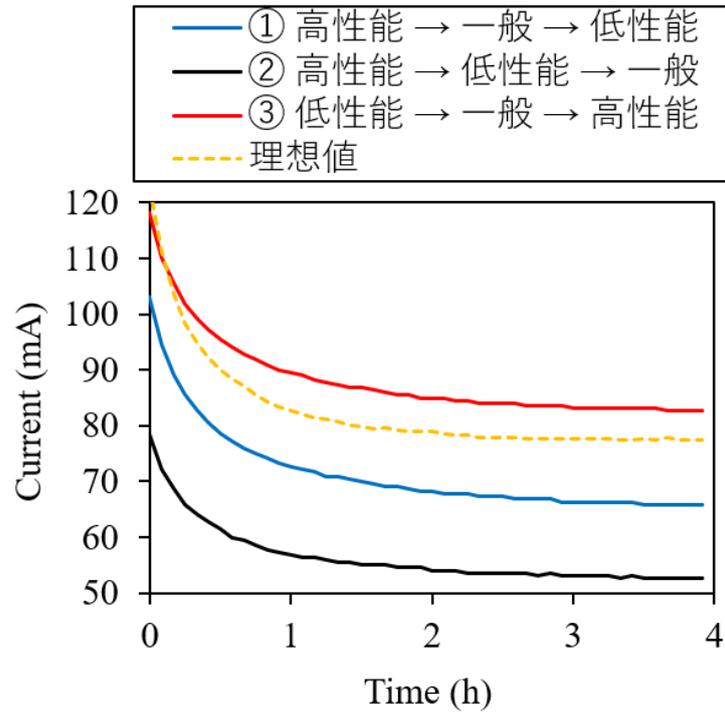


図 4-28 並列通電実験の通電結果 (獲得電流量)

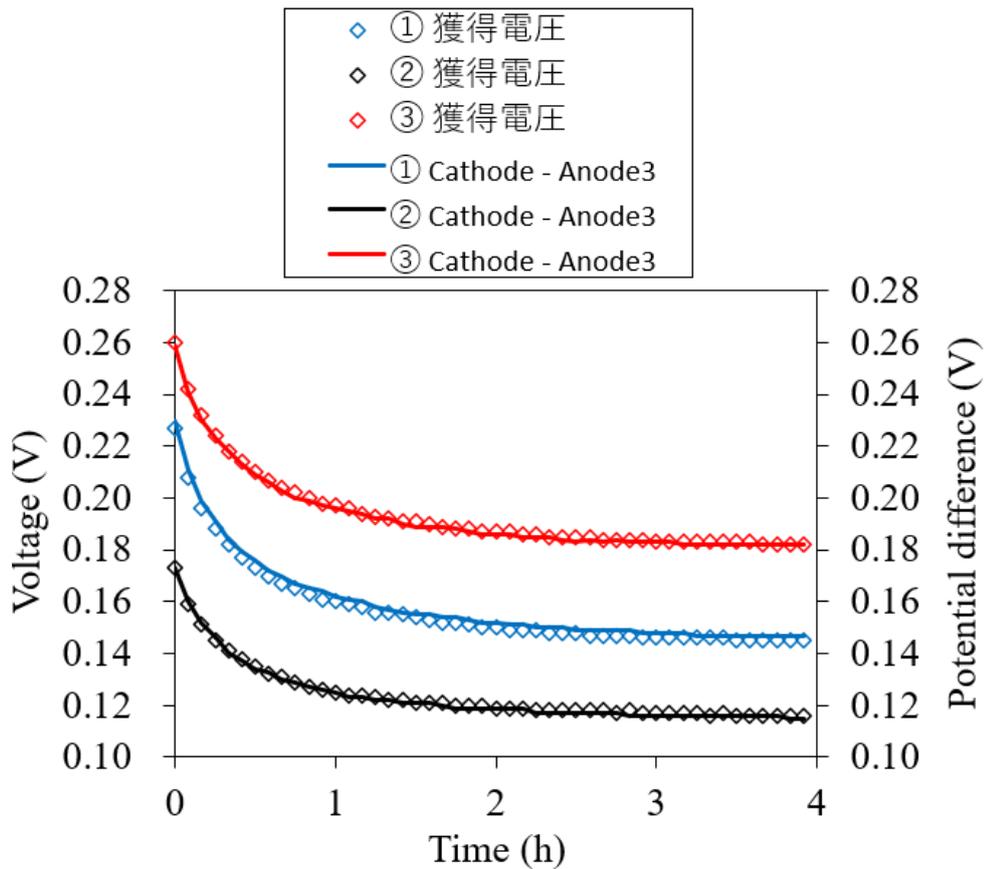


図 4-29 測定電圧および SS-SMFC3 のアノード / カソード間の電位差

る機構を、図 4-30 に示す通りに検討した。ポンプによって右端の水槽から水を汲み出すと、サイホンの定理に従って中央の水槽と左端の水槽から水が流れ込こむ。この時、左端の水槽、中央の水槽が基準とする水頭は、それぞれ中央の水槽、右端の水槽となり、流れ出す水量が個別でポンプを用いた条件に比べて小さくなる。また、管路の抵抗が大きくなると、隣の水槽へ流れ込む水量は減少するが、水槽ごとの水頭差は大きくなる。これと同様の現象が SS-SMFC 同士の並列接続通電で生じていると考えられ、カソードから離れた SS-SMFC ほど発揮できる発電性能が制限されていると予想される。SS-SMFC 1(左端の水槽)は個別通電時の約 60%程度、SS-SMFC 2(中央の水槽)は個別通電時の約 80%程度の発電性能になっていることが確認でき、上記の予想と整合性が取れている。以上から、SS-SMFC 同士の並列接続における接続手法は、発電性能が低い装置→発電性能が高い装置の順に接続することで獲得電流量を向上させることができる。

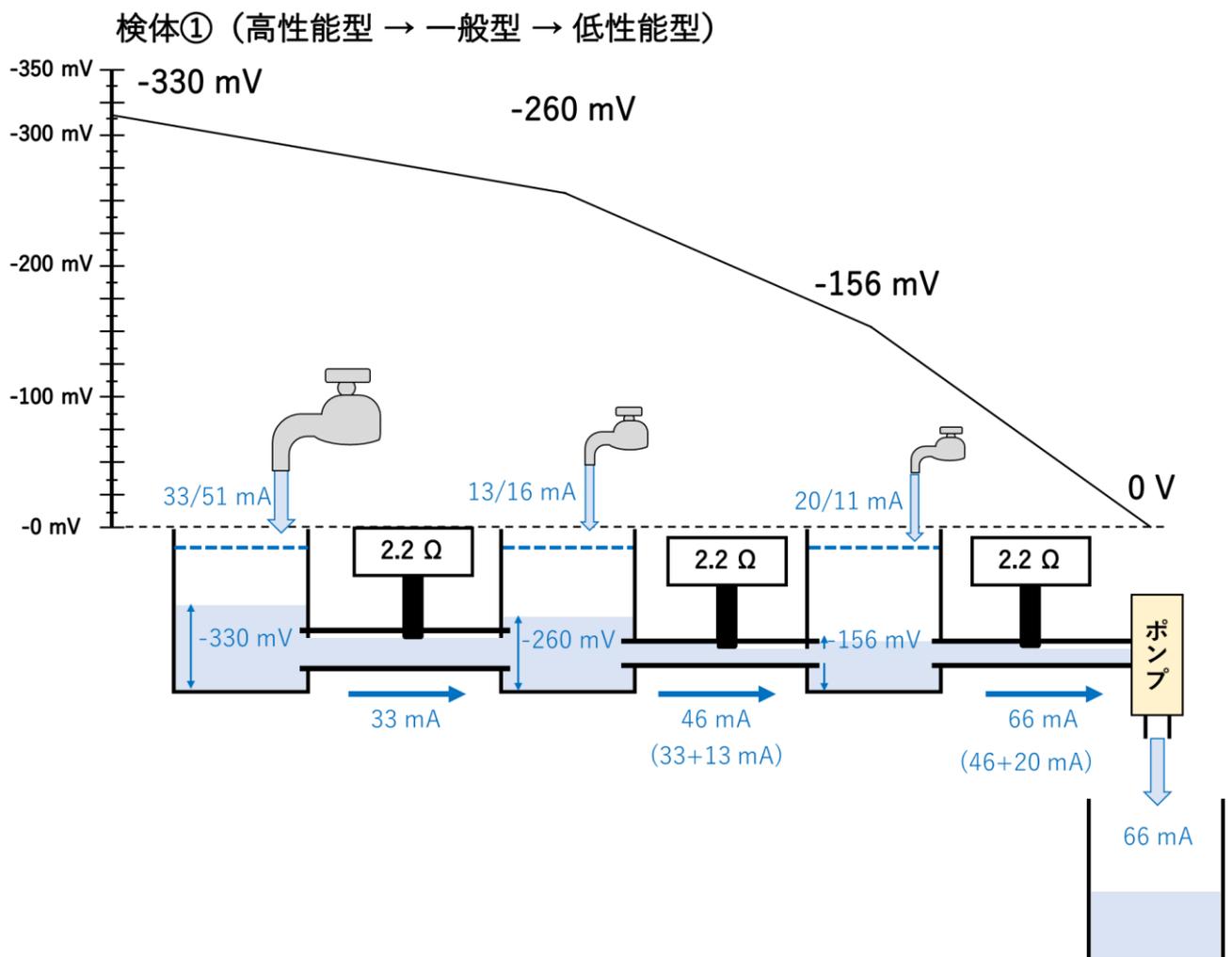


図 4-30 各条件の SS-SMFC 並列接続における発電性能のモデル化

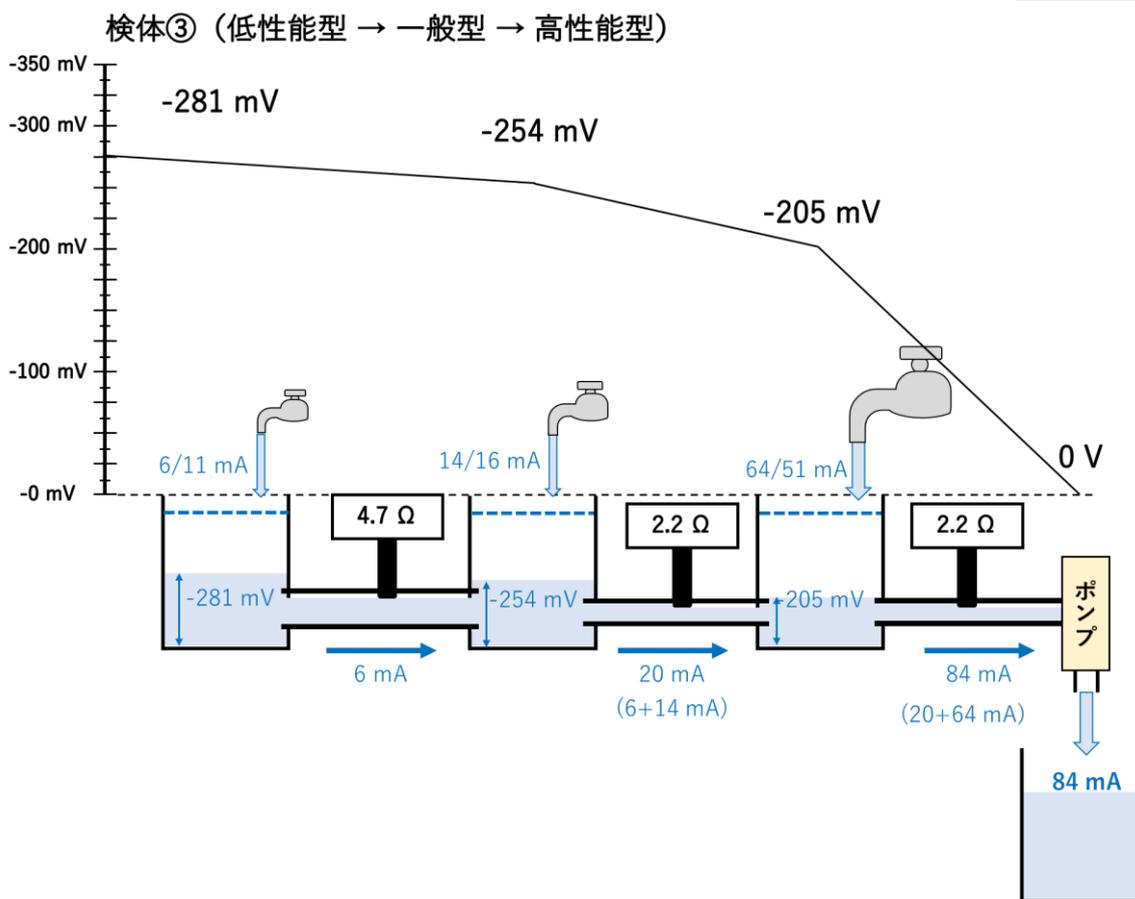
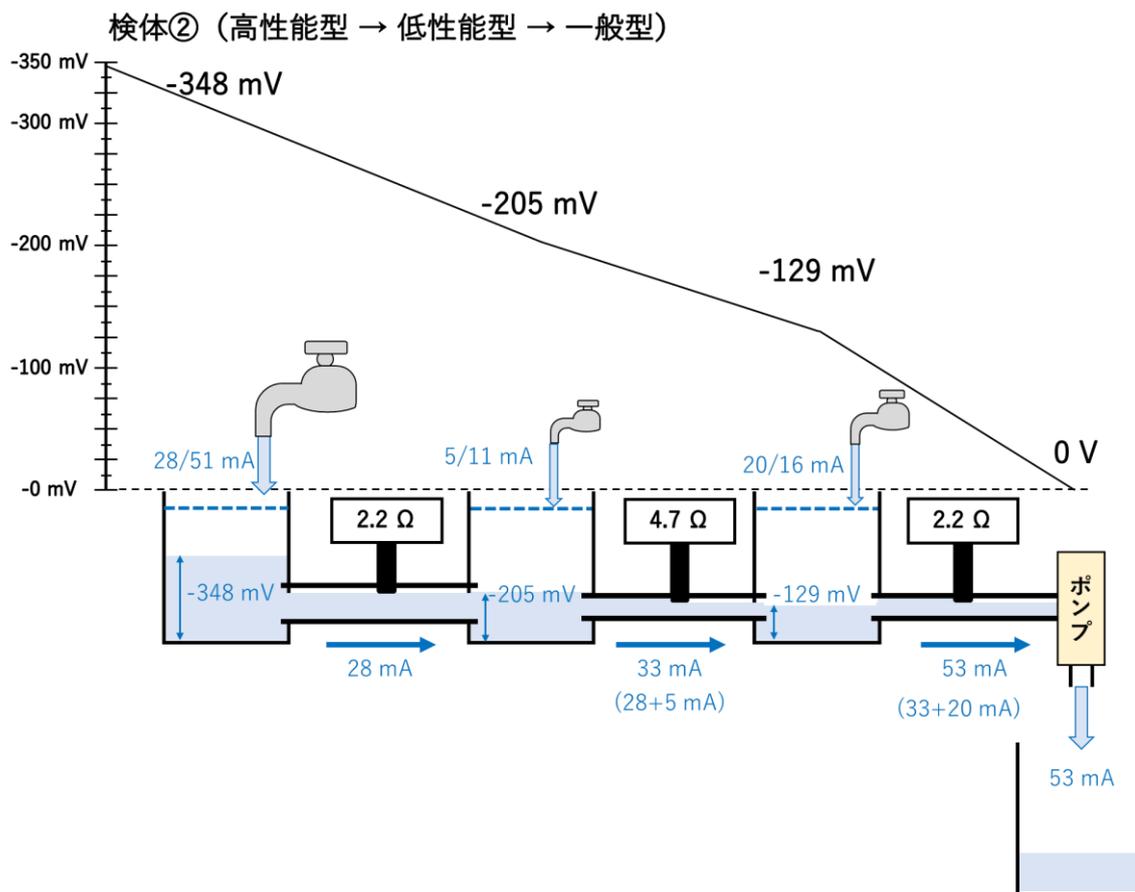


図 4-30 Continue

## 4.5 本章のまとめ

本章では現地での SMFC を活用するに当たっての問題点、外部因子の影響を検討し、これに対応した解決策と応用を提案した。以下に本章の成果を要約する。

### (1) バイオカソード

- ① カソード表面付着物は SMFC 性能に肯定的な影響（藻類）及び否定的な影響（絶縁体）を及ぼす物質に分類される。
- ② 藻類付着によるバイオカソードの形成は、設置後約 10 間に徐々に増加するカソード電位から確認でき、通電中昼間に電位が増加することが確認できた。
- ③ 従って浅場（有光層）での SMFC による堆積泥浄化（還元化の抑制）には、藻類による  $O_2$  生産のみでなく、光合成過程で形成される電子伝達機構が関与している。
- ④ しかし、絶縁体の付着が SMFC の性能に及ぼす影響がより大きく、浮遊物の多い沿岸域の場合には付着物の影響を受けにくい形のカソード（エアカソード）を活用する方が良い。

### (2) 基準電極の劣化

- ① 一般に活用される Ag/AgCl 基準電極は劣化問題があり、現地での長期観測時のデータ損失の恐れがある。
- ② 本研究において提案された還元底泥の  $H_2S / SO_4^{2-}$  平衡電位を用いた Cf 基準電極は Ag/AgCl 電極の対案となり得ることが実験的に検証された。
- ③ Cf 基準電極は使用電極の性質（分極性炭素電極、非分極性金属電極）に関係なくネルンスト式に従うことが確認された。

### (3) SMFC の大規模化

- ① SMFC は大きな電極あるいは複数の電極を使用するほど大きな過電圧が発生した。
- ② 性能の異なる電極を用いて電荷の流れを制御した並列連結システムは、理想値（各単体装置の電流値の和）の電流値を上回る電流値を生産することを実験的に確認された。
- ③ アノードの並列連結時、カソードに近いアノードほど性能が良いように制御することで電圧反転が起こらなかった。

## 参考文献

- 1) Kim, K., Nakashita, S., Hibino, T., 2020. Enhanced power performance of an *in situ* sediment microbial fuel cell with steel-slag as the redox catalyst: I. electricity generation. *Sustain. Energy Fuels* 4, 1363–1371.
- 2) Kamaraj, Y., Punamalai, G., Kandasamy, S., Kasinathan, K., 2020. Influence of long-term organic and conventional fertilization on bacterial communities involved in bioelectricity production from paddy field-microbial fuel cells. *Archives of Microbiology* 202, 2279-2289.
- 3) Joiner, K.L., Tukeman, G.L., Obraztsova, A.Y., Arias-Thode, Y.M., Impact of sediment parameters in the prediction of benthic microbial fuel cell performance. *RSC Advances* 10, 26220-26228.
- 4) Moqsud, M.A., Khong, V., 2021. Bioelectricity generation and remediation of contaminated intertidal zone of Yamaguchi Bay, Japan. *International Journal of Hydrogen Energy* 1, 1188-1196.
- 5) Domínguez-Garay, A., Bern A., Ortiz-Bernad, I., Esteve-N z, A., 2013. Silica colloid formation enhances performance of sediment microbial fuel cells in a low conductivity soil. *Environ. Sci. Technol.* 47, 2117–2122.
- 6) Rinaldi, A., Mecheri, B., Garavaglia, V., Licocchia, S., Nardo, P.D., Traversa, E., 2008. Engineering materials and biology to boost performance of microbial fuel cells: a critical review. *Energy & Environmental Science* 1, 417-429.
- 7) Schampelaire, L.D., Bossche, L.V., Dang, H.S., Höfte, M., Boon, N., Rabaey, K., Verstraete, W., 2008. Microbial Fuel Cells Generating Electricity from Rhizodeposits of Rice Plants. *Environmental Science & Technology* 42, 3053-3058.
- 8) Reimers, C.E., Girguis, P., Stecher, H.A., Tender, L.M., Ryckelynck, N., Whaling, P., 2006. Microbial fuel cell energy from an ocean cold seep. *Geobiology* 4, 123-136.
- 9) Erable, B., Vandecandelaere, I., Faimali, M., Delia, M.-L., Etcheverry, L., Vandamme, P., Bergel, A., 2010. Marine aerobic biofilm as biocathode catalyst. *Bioelectrochemistry* 78, 51-56.
- 10) 大坂 武男, はじめての電気化学計測—まず測定してみよう 電位測定 (参照電極・水溶液系), *Electrochemistry*, 2000, 68 巻, 7 号, 610-614.

## 第 5 章 SMFC を用いた水質計測システム

### 5.1 概論

#### 5.1.1 概要

本研究の実験海域である福山内港は約 4 m の潮位差が存在し、潮汐によって淡水・海水の影響を繰り返して受ける。また、底泥の還元化によって鉛直の水質分布差が激しく、カソードの性能が外部要因により変動する。これにより冬季には潮汐による電流の変動が大きく現れる一方、夏季の貧酸素水塊が形成される時期には電流が一定に低くなることが観察できる。さらに、降雨時合流式管渠から下水が放流されるため、梅雨の期間に水質が大きく悪化し、SMFC の性能も直接的な影響を受ける。

本研究では、上述の変動要因と SMFC の性能の相関を調査し、SMFC を変動要因の計測装置として活用する可能性について検討した。基本的にこのような外部要因による SMFC の性能変化はカソードにおける酸化還元反応に依存する(Christwardana et al., 2021)。第 1 章で述べたように、沿岸域におけるカソードの酸化還元反応に参加する物質は大きく分けて 4 つあり、 $O_2$ 、 $MnO_2$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $SO_4^{2-}$ がある。しかし、 $O_2$ を除いた残りの物質は標準酸化還元電位が低いため、濃度が低いため、電子受容体としての効率が酸素に比べて非常に低い。すなわち、カソードの酸化還元反応の主な制限因子は溶存酸素(DO)と考えられ、本研究では上述の外部要因の主な変数を DO 濃度と仮定し、付加的な要因(酸化還元電位(ORP)、イオン濃度等)と SMFC の性能の関係を室内実験によって調査した。また、現地実験により実際の外部要因(DO, ORP, Chl.a 濃度, 潮位, 懸濁物(SS)濃度, 下水放流量等)に対応した SMFC の性能変動を調査し、SMFC による水質観測システムの活用方策について検討した。

一方、仮に室内実験において電流と相関関係が高い影響因子を把握しても、現地でその影響因子が単独

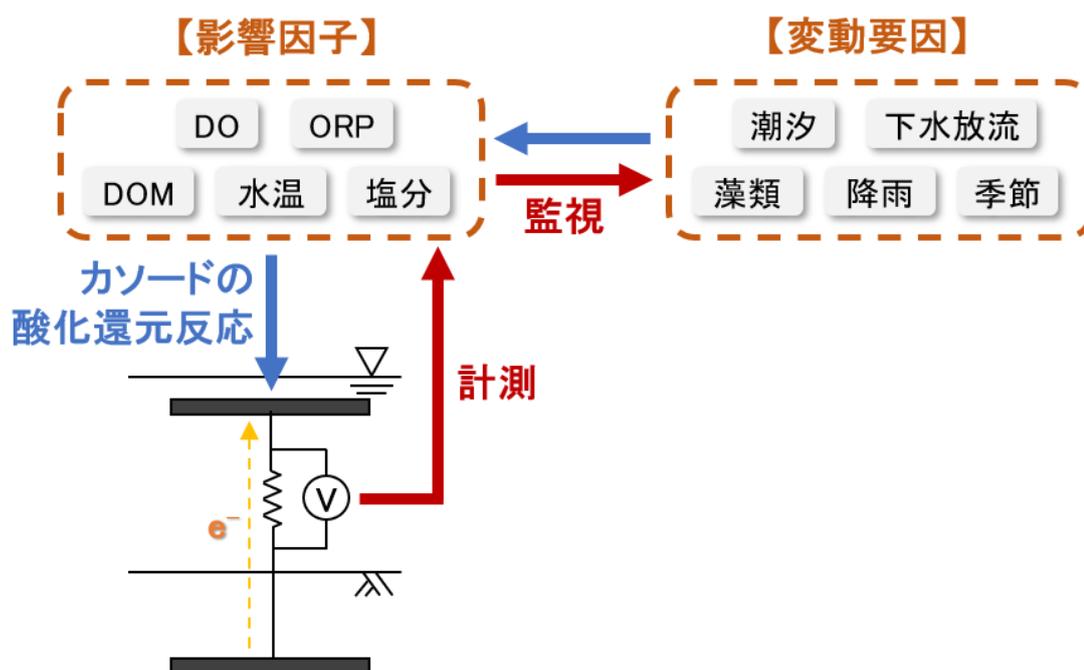


図 5-1 SMFC を用いた水質計測システム

で変わることはないと判断した。例えば、DO 変化は ORP 変化を伴い、DO 変化要因は潮汐、季節、藻類の光合成等の様々な要因に起因し、イオン、有機物、水温等の変化を伴う。したがって、本研究では電位変化機構を調査するのではなく、電位変化を現地でどのように活用できるのかについて注目した。このため、電位測定条件を制御し、影響因子に対する反応を段階的にレベル化した。このために、金属および炭素電極素材による反応特性を調査し、電位測定時に現れる特性を検討した。

### 5.1.2 電極電位の定義

電極電位は電極界面(電極 / 電解質界面)の電位差の相対値に相当する。電極中電子のエネルギーは図 5-2 に示すように電子を電極表面外側の外部電位  $\psi_M$  の位置から、電極内部に導入する際のエネルギー変化  $\alpha_{e(M/V)}$  で定義される。このエネルギー  $\alpha_e$  は電極内電子の実ポテンシャルと呼ばれる(佐藤, 1994)。また、逆の概念として電子を電極の表面から外部へ取り出すために必要な最小エネルギーを仕事関数という。当然、実ポテンシャル  $\alpha_e$  は負の仕事関数に等しい。

電極を溶液に浸漬するという事は、内部電位が異なる二つの界面が接触することであり、仕事関数が異なるため、接触した瞬間に電荷の再分配(仕事関数の小さな物質から、仕事関数の大きな物質へフェルミエネルギーが等しくなるよう電子移動)が起こり、その移動量に相当する電位差 ( $\Delta\phi_{M/S} = \phi_M - \phi_S$ ) が生じる (図 5-3)。

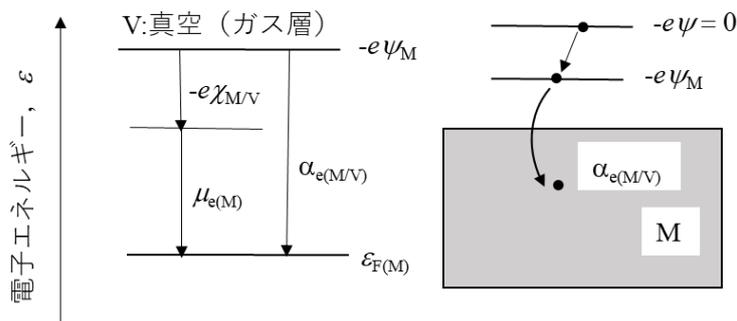


図 5-2 電極中への電子導入のエネルギー概念図

M = 電極相, V = 外側の真空あるいはガス相,  $e$  = 電子のエネルギー,  $\alpha_e$  = 電子の実ポテンシャル(電子導入のエネルギー),  $\mu_e$  = 電子の化学ポテンシャル,  $\epsilon_F$  = 電子のフェルミ準位,  $\psi$  = 外部電位,  $\chi$  = 表面電位差

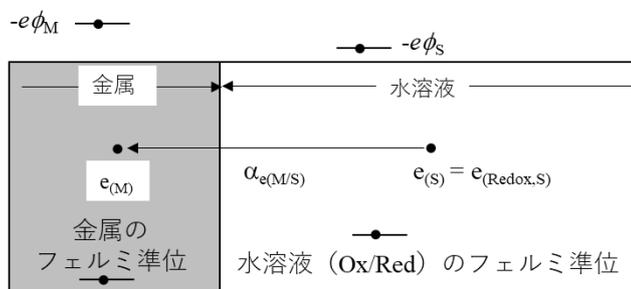


図 5-3 電極 / 水溶液界面を横切る電子のエネルギー概念図

$\alpha_{e(M/S)}$  = 水溶液側から電極側への電子導入のエネルギー変化,  $\Delta\phi_{M/S}$  = 電極(M) / 水溶液(S)界面の内部電位差

## 5.2 応答性の異なる電極を用いた海底堆積泥の動態把握

### 5.2.1 電気容量

#### (1) 電極の分極性

分極性は電極電位が静止電位からずれる現象のことを言う。通常、電子雲は原子、分子、またはイオンに属する。電子雲がゆがみやすい場合、それが属する種は分極可能であるといえる (図 5-4)。分極性は電子を移動させることではなく偏るようにすることであるため、電子移動が自由な金属の場合には分極性がない。炭素素材の場合、活性炭が代表的な分極材料として認識されている (図 5-5)。図 5-6 は異なる分極性の電極系に対する電流密度一過電圧曲線を示す。過電圧は電極 / 溶液界面の電圧差である。電極に一定の電流が流れる場合、理想非分極性電極は電圧をかけた分電流が流れるため過電圧が生じない一方、分極性電極は電流を流さずに電極 / 溶液間の電位差を作る。

上述の一定の電流を流した時それほど電流が流れず過電圧が生じるということは、他の言葉で蓄電されることである。電極に電荷の偏りが生じた時、それに対応して溶液中イオン濃度の偏りが発生し、これを電気二重層キャパシタという ((5-1)式)。

$$C = \epsilon \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{\psi}{4\pi} \tag{5-1}$$

ここに、C は電気容量、 $\epsilon$  は誘電定数、d は電極間距離、 $\psi$  は二重層のポテンシャルである。すなわち、分極性 (誘電性) が高いほど電極の電気容量は増加する。図 5-5 に示したように、本研究で検討した炭素繊維(carbon fiber)は電極として活用される一方、金属に比べて誘電度が高いため金属と異なり電気容量を持つ電極といえる。

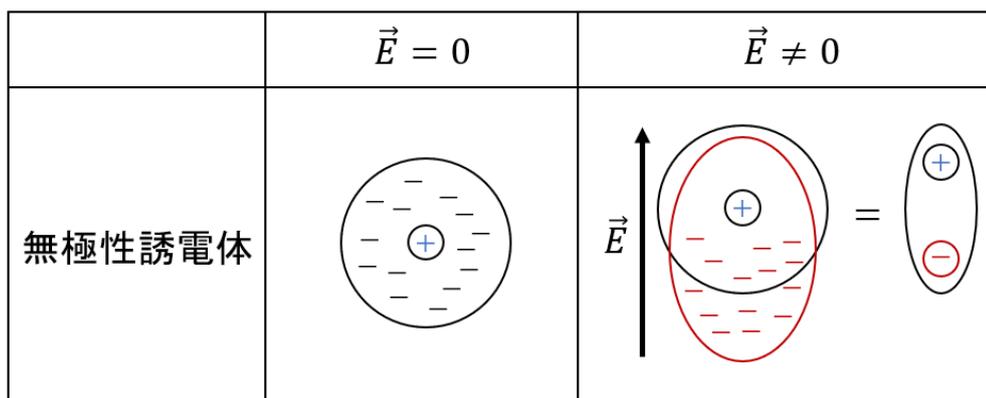


図 5-4 電界による無極性誘電体 (例えば活性炭) の誘電特性

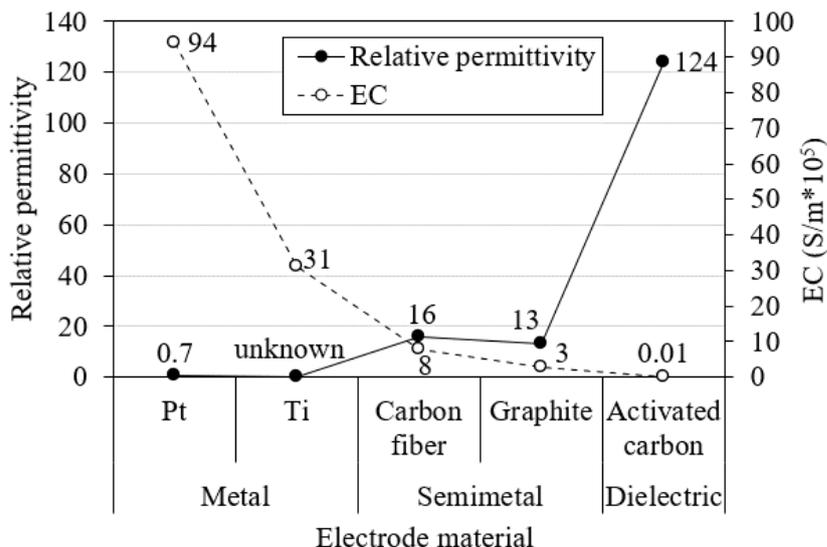


図 5-5 電極素材による電気伝導度 (EC) 及び相対誘電率

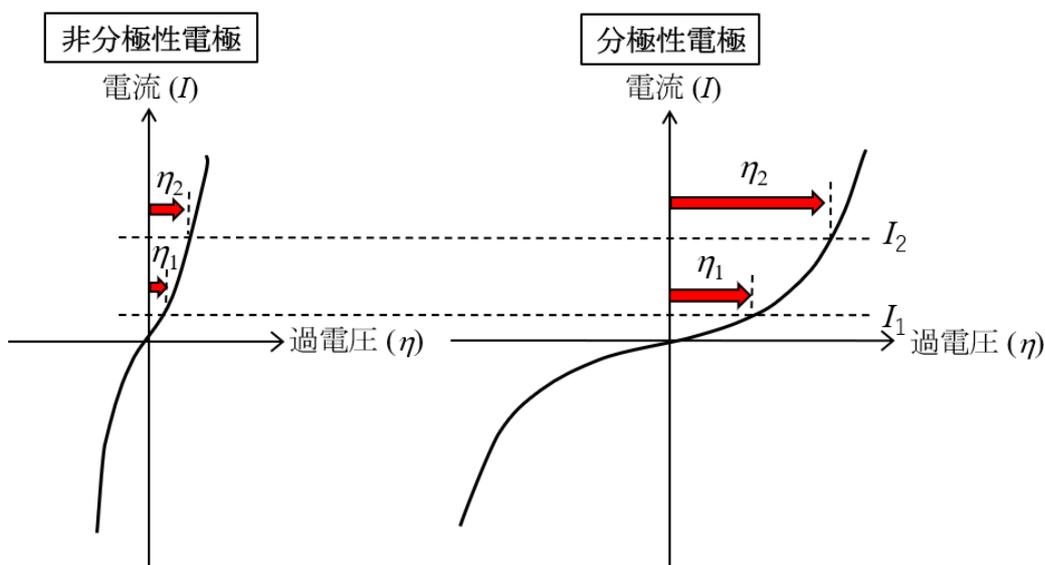


図 5-6 電流が流れるときの分極性による電極の過電圧特性

(2) 電気二重層の蓄電

電気容量は電荷を蓄電する能力を示す物理量であり、単位電圧あたり蓄電できる電荷で表す ((5-2)式).

$$C = \frac{Q}{V} \tag{5-2}$$

ここに、Cは電気容量(F)、Qは電荷量(C)、Vは電圧(V)である。電極では、電気二重層の蓄電、電荷移動反応(電子移動反応)、拡散というプロセスを通して反応が起こる。電気二重層はHelmholtz, Gouy-Chapman, Stern, Grahame などによりさまざまなモデルが提唱されている (図 5-7)。本研究では(d)三重層モデルを用いて電極の電気容量を解析している。また、三重層モデルの具体的な吸着イメージを図 5-8 に示す。電気二重層の蓄電は高比表面積を有する電極ほど界面にイオンを静電吸着することにより電荷を蓄積する。

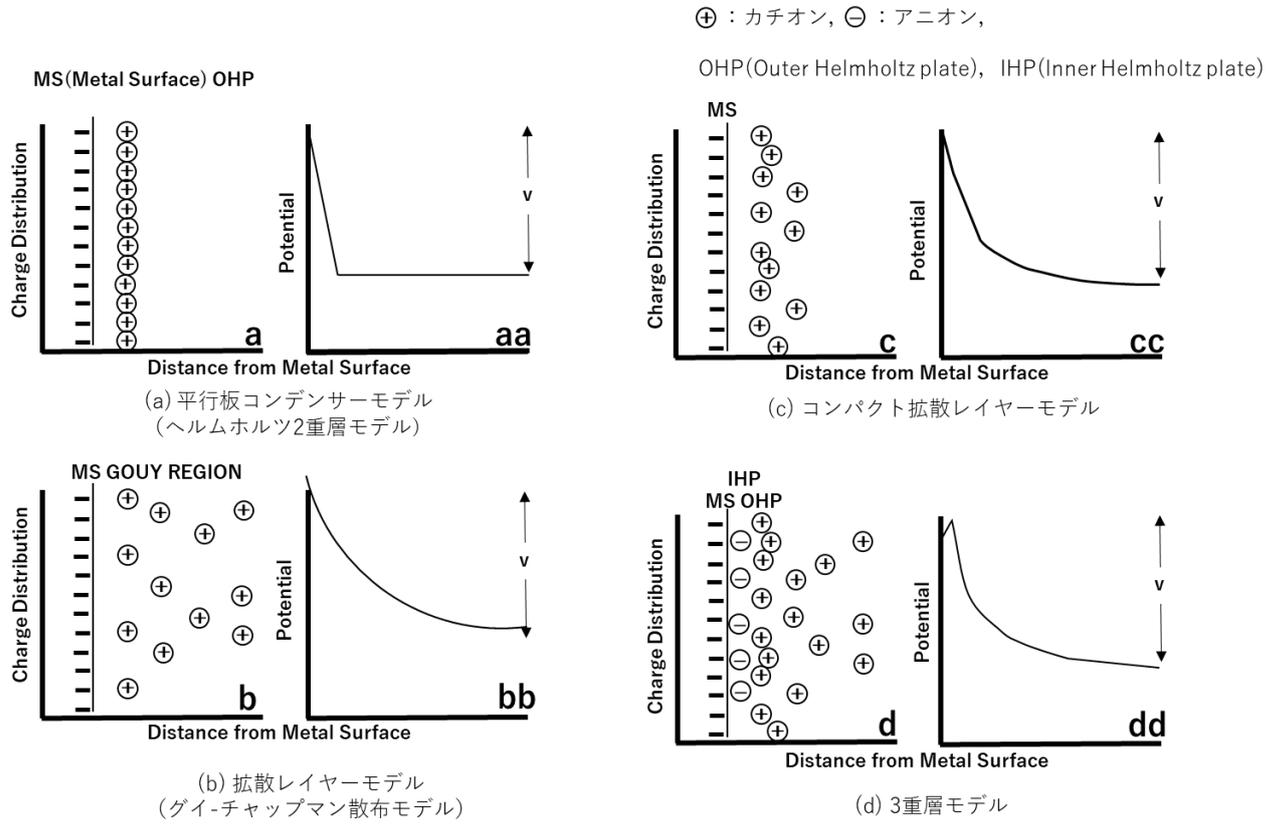
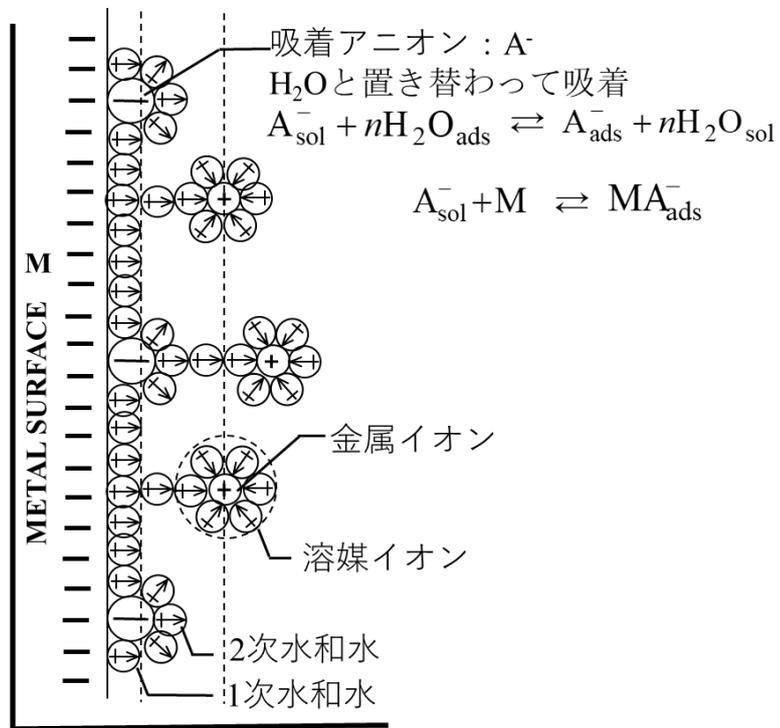


図 5-7 電気二重層モデル



⊕:  $H_2O$ 分子 (分極を示す)

図 5-8 3 増層モデルのイメージ

上述のように誘電率は電極の偏りの特性であるため、誘電率が大きいほど電気二重層の特性は強くなり、これは蓄電量が誘電率に比例することを意味する。すなわち、図 5-5 に示すように炭素繊維は金属より相対的に誘電率が高く、蓄電能力を持った電極としての活用可能性が検討された。

### 5.2.2 電極の電気容量の評価

#### (1) 電気容量の評価法

サイクリックボルタンメトリー(CV)では、作用電極(WE)電位は時間に対して直線的に傾斜する(図 5-9 の上側)。WE における電流は、ボルタモグラムのトレースを与えるために、印加電圧 (WE の電位) に対してプロットされる(図 5-9 の下側)。CV を行うことで、電極に吸着された分子の電気化学的特性を把握することが可能になる。

溶液と電極との間に電位差(V)をかけた時電気容量を(5-2)式に上記した。ここで時間とともに流れる電流は、

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(CV)}{dt} \tag{5-3}$$

である。ボルタモグラムの測定する時間変化は初期電位を  $E_i$ 、電位走引速度を  $v$  とすれば、

$$E = E_i + vt \tag{5-4}$$

となり、(5-3)式は

$$I = C \frac{dv}{dt} + V \frac{dC}{dt} = Cv + V \frac{dC}{dt} \tag{5-5}$$

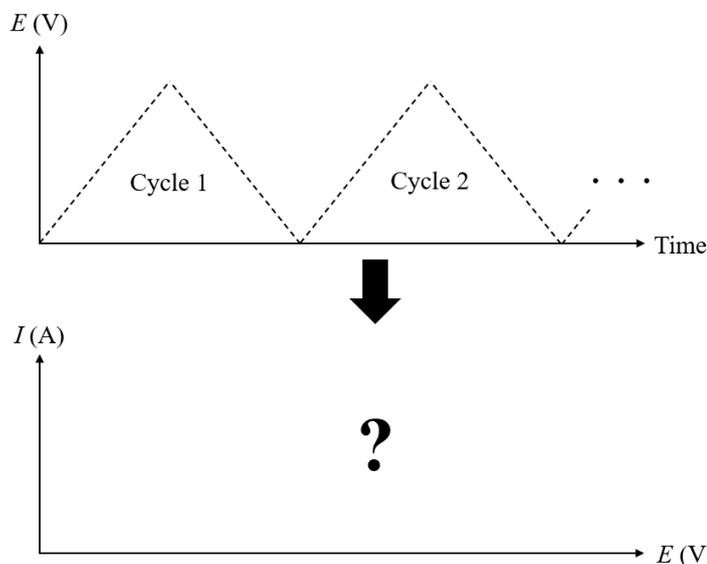


図 5-9 電位を変化させた時電流の回答特性を用いた CV 試験法

となる．実験上では電気容量の変数は時間(dC/dt)であるが，実際の電気容量は電位により変化する．従って，

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dC}{dV} \frac{dV}{dt} = \frac{dC}{dV} v \tag{5-6}$$

となる．この時(5-5)式は

$$I = v \left( C + V \frac{dC}{dV} \right) \tag{5-7}$$

となり，電位変化曲線の形から充電電流の予測が可能になる．例えば，CV 試験を通じて図 5-6 に述べた非分極性電極と分極性電極の電気容量を測定すると，図 5-10 のようなボルタグラムが現れ，電気容量を予測できる(青木, 2003).

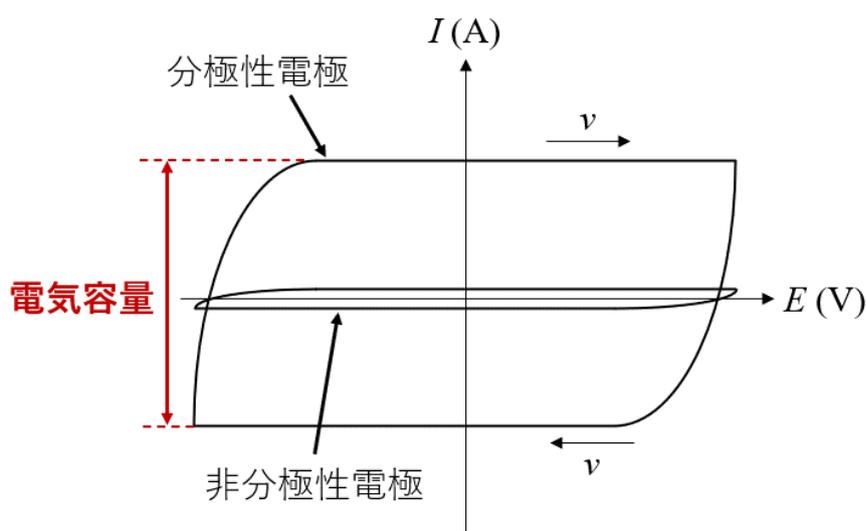


図 5-10 CV 試験に現れる分極性による電気容量特性

## (2) 実験概要

分極性電極として炭素繊維電極 (CfE)，グラッシーカーボン電極 (黒鉛; GcE)，非分極性電極として Pt 電極 (PtE)，Ti 電極 (TiE) を用意した．炭素繊維は 500 °C で 30 分間燃焼させ分極特性を上昇させた．CV 試験は 1 M KCl 溶液に使用電極 (WE)，相対電極 (CE)，基準電極 (RE) を浸漬させた後，10 mV/s の印加速度で 0.1~0.8 V (vs. SHE) の範囲で行った．WE は上記の 4 種類の電極を使用し，CE は炭素繊維，基準電極は Ag/AgCl 電極を使用した．

電極の電気容量を比較するための別の手段として，それぞれの電極を接触させたときの電位変化を調査した．1 M KCl 溶液で TiE に CfE，GcE，PtE の順に電極を接触させたときの TiE の電位測定，GcE に TiE，PtE，CfE の順に接触させたときの GcE の電位測定，CfE に TiE，PtE，GcE の順に接触させたときの CfE の電位測定を行った．

### (3) 電極素材による CV 特性

図 5-9 には電極素材に対する CV 波形が示されている。凡例 (Current×倍数) には、各電極で測定された電流の倍数が付記してある。KCl 溶液には酸化還元反応に関与する (Redox) 分子は H<sub>2</sub>O 以外にもなく、図に示す走査範囲では酸化還元反応は生じない。CV 波形は全ての電極で異なっており、各々の電極が固有の CV 特性を有していることがわかる。GcE で現れている正負の印加による CV 波形が一般的な半導体電極の波形であり、電流差 (図では約 200 μA) が電気容量を表している。TiE と PtE の電気容量は GcE の 10 オーダー以上小さくなっている。

GcE では印加に伴って電流が生じていないが、CfE では、電位に依存した電流量の変化が生じている。CfE に現われる勾配は Redox が存在しないための電極~溶液間で電子の受授ができないことで電極電位と溶液電位との差が拡大していることを表している。印加に伴って溶液電位は CfE と GcE は同様な変化していると考えられるが GcE は印加に伴った電極電位と溶液電位の差  $\Delta\phi_{MS}$  に関わらず一定量のアニオンを吸着させる材料であることによる。CfE では、溶液~電極間で電子の受授がないために、 $\Delta\phi_{MS}$  に伴って電極へのイオンの吸着が生じており、溶液~電極間の電位差に応じて見かけの電流量が大きくなっている。

GcE, PtE, TiE に流れる電流量は比較的一定であり、電位依存性がない ( $dC/dV=0$ ) といえる。この場合、図 5-8 に示すように電極の分極特性による電気容量が容易に判別できる。このように静電容量の電位依存性がないとき、上記の(5-7)式は

$$I = vC \tag{5-8}$$

となる。印加速度 (10 mV/s)、各電極の電流値から、GcE の電気容量は 9.4 mF と計算される一方、金属 (Pt, Ti) 電極は電気容量がほとんどないことがわかる。一方で CfE は電流が電位に依存して変化している。C の値が電位によって変化するときその変化のしかたによって、電気容量電流は複雑に変化する。C の電位変化は、種々の直流電位の周りに交流電圧を重畳して交流電流を測定してはじめてわかるもので、片手間には測定しにくい。

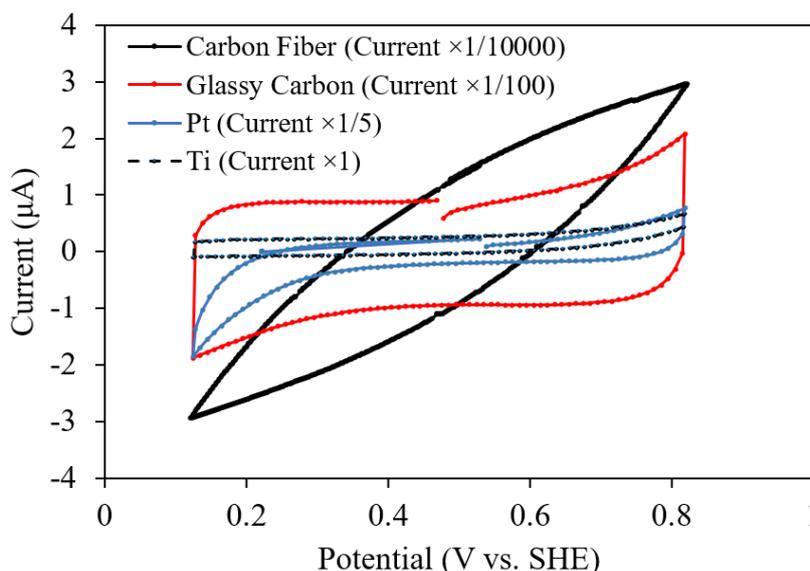


図 5-11 電極素材に対する CV 波形

#### (4) 電極接触の際に電気容量による電位変化

図 5-12 には TiE に各電極を接触させたときの TiE 電位の経時変化が示されている。図中の破線は各電極単独で測定された各電極の固有電位を示している。各電極で測定電位が異なるのは吸着物質 (TiE では  $\text{TiO}_2$ ) の電位の影響と考えられる。TiE に CfE, GcE を接触させたとき, TiE 電位は CfE, GcE とともに両カーボン電極固有の電位まで上昇した。GcE に, TiE と PtE を接触させても GcE 電位の変化は無いが, CfE に接触させたときの GcE の電位は, CfE の電位まで上昇した。これらの結果はカーボン電極が電気容量を持つことを示しており, 金属電極の電位を上昇させるだけの電気容量を有していることがわかる。またこれは CV の結果を裏付けるものである。

一方, TiE に PtE を接触させたとき, TiE が示す電位は PtE の固有電位までは上昇せず, TiE と PtE の固有電位の平均値 (0.35 V) 程度になった。これは金属電極である PtE と TiE が蓄積できる電子の量は少ないためであり, PtE と TiE の各々の持つ電位の平均電位となる。金属電極の電位を変化させるためには, 微小な電荷があればよく, 各々の電極との接触により電極の電気容量を知ることができる。

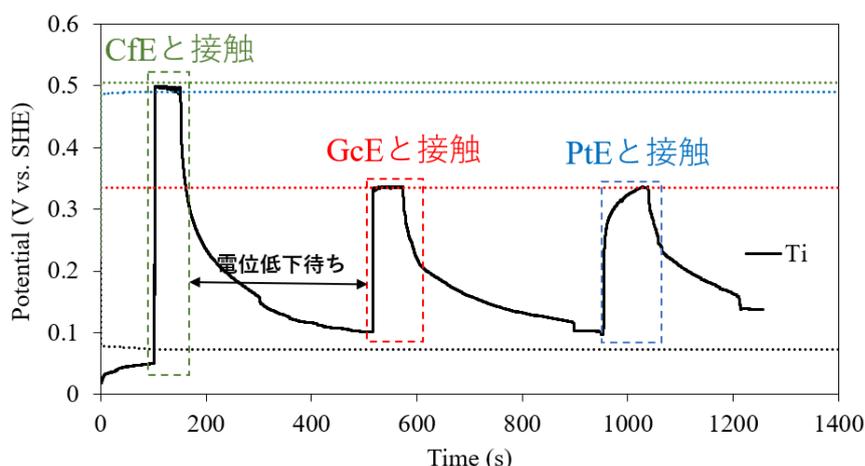


図 5-12 各電極を接触させたときの TiE 電位の変化  
(破線は各電極を単独で測定時の電位)

#### 5.2.3 異なる電極素材を用いた泥層の動態把握

本節では, これまで議論した電気容量の異なる電極が外部環境に対応する特性について検討した。

##### (1) 実験概要

1 L 容器に人工海水を満たし, CfE, GcE, PtE の電位を Ag/AgCl 基準電極を用いて測定した。人工海水の酸化還元条件を変化させるため, 窒素ガス注入, 還元泥投入 (2 回) を段階的に行った。一次泥投入直後は電極が水泥状態の外部電位を測定する一方, 時間経過により泥が沈降し, 次第に濁度が減少する。一方, 二次泥投入時は, 時間経過後も電極が泥層に埋没している状態であった。泥の含水比は 236%, 間隙水には  $\text{H}_2\text{S}$  が 56 mg/L が含まれている。実験期間中溶液の pH, DO を経時測定した。

##### (2) 水泥層における電極電位の変動

図 5-13 には(a) DO, (b)各電極電位, (c) pH の経時変化が示されている。図の上の方に  $\text{N}_2$  曝気, 泥投入のタイミングが示されている。 $\text{N}_2$  曝気では  $\text{O}_2$  と  $\text{N}_2$  が置換され DO は 1 mg/L 以下に低下, 1 次泥投入に

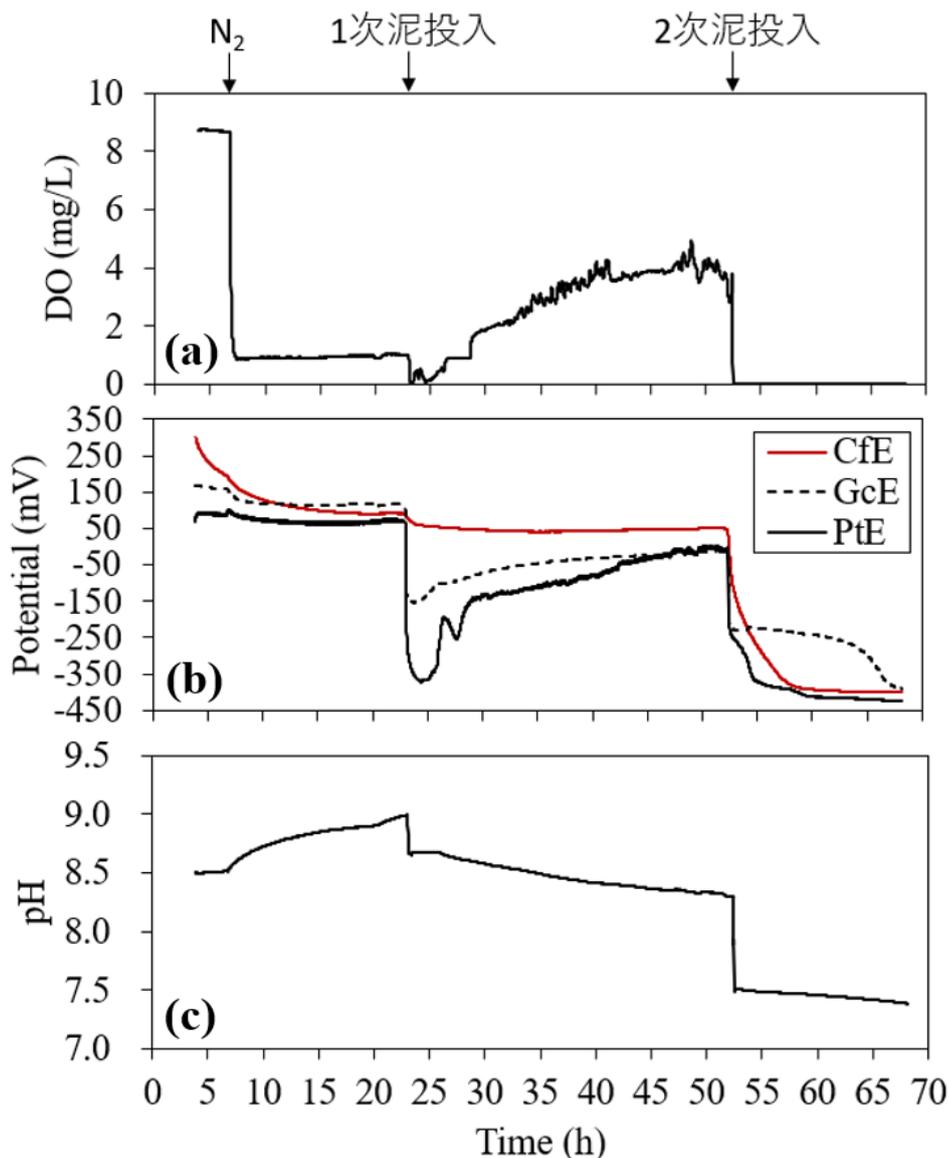


図 5-13 水泥層における水質および電極電位 (対 Ag/AgCl) の変動

より残留  $O_2$  の多くが還元されるが、20 分程度で 4 mg/L まで回復している。2 次泥投入では  $O_2$  は完全に消費されており、溶液が還元化したことがわかる。なお、2 次泥投入時には全ての電極は容器底に移動しており、泥投入により電極は泥内に埋没した状態にある。

図 5-13(b) に示されるように、電極材料の持つ電気容量の違いが電位変化に現れている。つまり、CfE は電気容量が大きいため、海水に浸透 5 時間程度では平衡電位に到達していない。N<sub>2</sub> 曝気があると、3 種類の電極で固有の電位変化があり、溶液の擾乱が電極周辺の電位を変化させることがわかる。電位の低下は N<sub>2</sub> 曝気による pH の上昇 ( $CO_3^{2-}$  の気化等) に応答しており、擾乱によるイオン変化を各々の電極に応じた電位で捉えられている。

泥 (負電荷) の投入により溶液電位は低下するが擾乱に対する応答と同じように各々の電極で異なる電位変化が現れている。溶液電位の低下幅は電気容量の小さい PtE で大きく、PtE は溶液電位の小さい変化にも応答している。H<sub>2</sub>S 酸化反応が起こり、DO が消費されるが、十分な DO があれば、溶液電位は上昇する。時間とともに泥 (Red) が酸化していく状態を捉えていることから、PtE 電位は溶液電位 (溶液の

フェルミ準位)を測定していると判断できる. なお, 泥の投入時での pH の減少は泥に含有される硫化水素, 二酸化炭素や有機酸による  $H^+$  の生産と推定され, 2 次泥投入に含有される物質によって酸性化した泥に電極が埋没したことを示している.  $-400\text{ mV}$  までの電位低下では, 3 種の電極での電位変化が異なっており, 各々の電位変化から泥の堆積, 溶液の状態を推定することが可能である.

2 次泥投入後では, PtE と GcE が同じタイミングで電位低下速度が遅くなっており, 電極が酸化した泥に埋没していくことが推定される. CfE は物質の吸着電位を測定することから CfE に吸着する Red の酸化度合 (Redox 濃度) を測定していると判断できる.

図 5-14 に電気容量による電位の反応性に対するイメージを示す. 上記 (5-2) 式より,

$$V = \frac{q}{c} \tag{5-9}$$

になることがわかった. 図中 CfE, PtE の容器の大きさを各電極の電気容量, 容器に満たされた溶液の量を電荷量, 水位をフェルミ準位とイメージした. このとき, 容器内の移動する溶液は粘性溶液であり, 溶液のフェルミ準位が変動する場合, 電気容量の小さい PtE のフェルミ準位はそれに素早く対応し, フェルミ準位を外部と一致させる一方, 電気容量の大きい CfE は対応速度が非常に遅い. 実際の CfE, PtE の電気容量の差は約 10 万倍であることが CV 実験により確認されている (図 5-11). 5.1.2 節で述べたように, 電極と溶液の電位差 ( $\Delta\phi_{M/S}$ ) とは, フェルミ準位が等しくなるように移動した電子の量で定義される. したがって, 溶液フェルミ準位に素早く対応する PtE 電位は敏感に外部電位を捉える一方, CfE 電位は PtE 電位より 10 万倍鈍感に対応することを意味する.

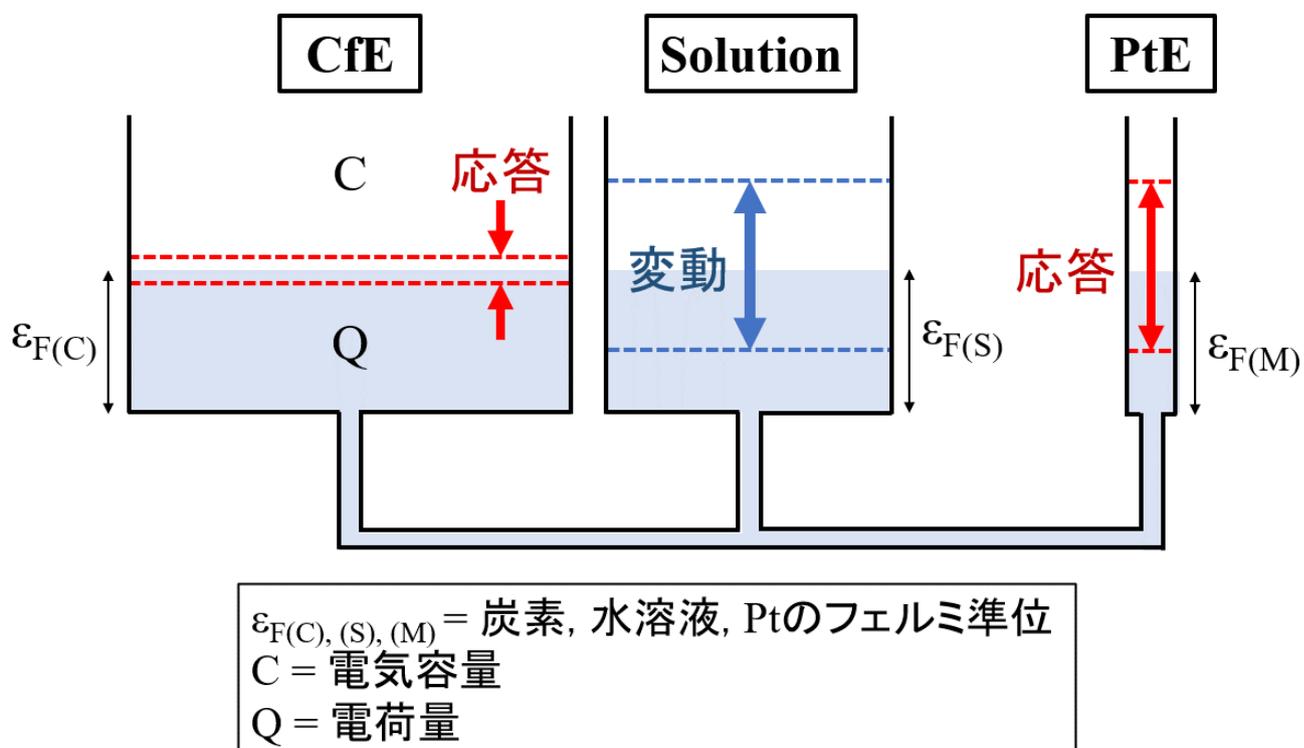


図 5-14 電気容量による電位の反応性に対するイメージ

(3) 泥の巻き上げ、埋没に対する電極電位の対応

内湾のような閉鎖性水域で生じる底層貧酸素水塊は、底質の巻き上がり（ $H_2S$  等の酸素消費物質の拡散）と深い関連がある。このため環境変動に関して物理現象のみならず化学現象の理解に基づいた環境保全や改善のための適切な対応が求められている。しかし海底で発生する現象のモデル化においても実用段階に至っておらず、粒子の質的、経時的な変動の把握が求められる。

上記の図 5-13 中、1 次泥投入は泥の巻き上げ、2 次泥投入は電極の埋没に対応している。すなわち、波浪等による一時的な巻き上げ～沈降の過程は 1 次投入の時の PtE 及び CFe の電位傾向から把握できる。また、河川流下土砂、台風等の大きいスケールの底質輸送が発生し電極が埋没される場合、二つの電極電位は同時に低下するため、多量の泥が設置地点に沈降されることが把握できる。

巻き上げ(SS)と貧酸素水塊(DO)の挙動は深い関連がある一方で、SS と DO 濃度の単純な相関は見られない。図 5-15 には東京湾海底面上 50 cm での SS, DO, 流速変動を示されている。図内の①~④は SS 濃度が増加した時期を示す。時期②~④では、SS 濃度の上昇とともに DO 濃度が減少することから SS が DO を消費することがわかる。一方で時期①では、SS, DO とも濃度が上昇している。時期①時のみ流速が最大に達することから、時期①と時期②~④で SS 上昇機構が異なることが推定される。すなわち、SS 変動機構によって DO の変動は異なるため、SS-DO の相関関係は見られない。SS 濃度に加え、電極を用いて SS の挙動が推定されれば、水質変化の機構のみならず、底泥の堆積状況まで推定することが可能になる。

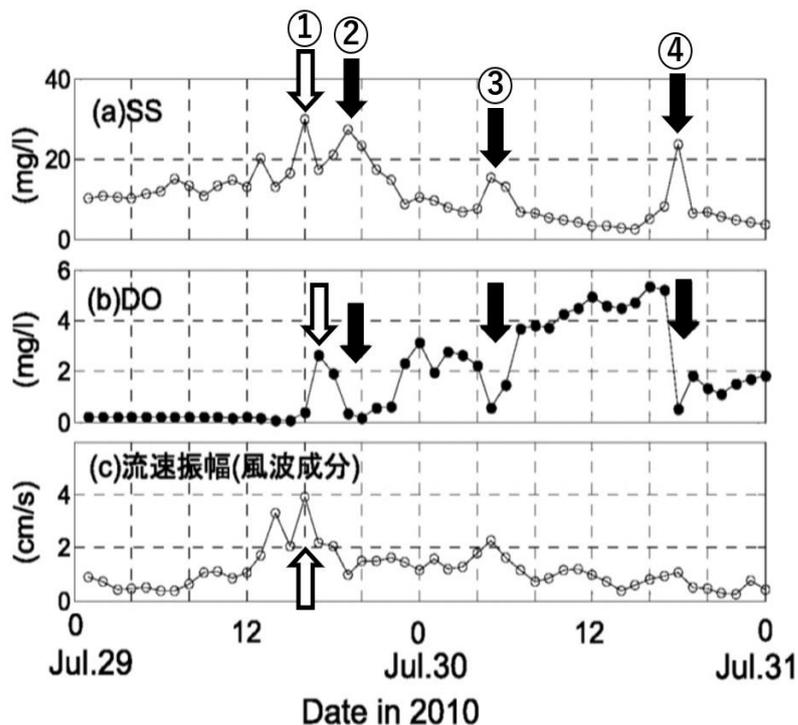


図 5-15 東京湾海底面上 50 cm での水質および流速変動との対応（中川ら，2012 引用）

### 5.3 反応電流を用いた水質の計測

1章で述べたように、SMFCの起電力(emf)は、アノード側での電子供給、カソード側での電子消費により決定される。実験海域である福山内湾の底質は還元性が強く、アノードは $\text{H}_2\text{S}$ の酸化反応((5-10)式)、カソードは $\text{O}_2$ の還元反応((5-11)式)の半反応が電位として現れ、二つの反応の電位差が起電力として現れる((5-12)式)。

$$E_{cat} = E_{cat}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{O}_2][\text{H}^+]^4} \right) \quad (5-10)$$

$$E_{ano} = E_{ano}^0 - \frac{RT}{8F} \ln \left( \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^{10}} \right) \quad (5-11)$$

$$E_{emf} = E_{cat} - E_{ano} \quad (5-12)$$

アノード側の還元物質が十分に存在し、起電力がカソードの電位に律速される場合、燃料電池の起電力は水中DO濃度に依存することになる。

本研究ではSMFCの電流量とDO濃度の相関関係を調査し、現地でDOを変化させる外部因子を捉えるセンサーとしての活用可能性について検討した。

#### 5.3.1 電流量に現れるDOの特性

##### (1) 実験概要

図5-16に実験概略図を示す。アノード層は福山泥を満たし、水層は人工海水で作成した。アノード及びカソードは $500^\circ\text{C}$ で燃焼させた炭素繊維を1:1の割合( $5 \times 5 \text{ cm}^2$ )で接続した。 $100 \Omega$ ,  $1000 \Omega$ の外部抵抗を用いて通電させた。空気もしくは $\text{N}_2$ を注入しDO濃度を変化させた時の電圧変化を検討した。カソードと同一の水深のDO, pH, ORPを同時に計測した。

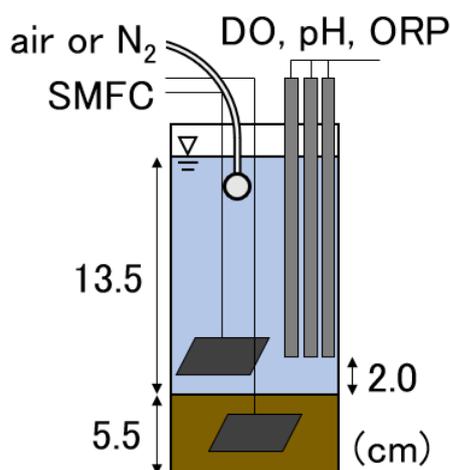
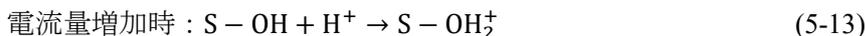


図 5-16 DO による電流量変化の検討実験の概略図

(2) 空気・窒素注入に対する電流量の対応

図 5-17 に(a) 100 Ω, (b) 1000 Ω で空気, 窒素注入による電流量及び水質の変化を示す. 電流-DO の経時変化結果((a-1), (b-1))から, 電流量が DO に依存して変化したことがわかる. これにより, 上記 (5-10)式により酸素がカソードにおける電子消費時の電子受容体として作用していることがわかる. 電流量が DO 濃度に依存するための条件として, 通電状態がカソード律速状態である場合と上述した. 本実験では, 100 Ω, 1000 Ω のいずれも通電時のカソード電位がアノードの平衡電位である-350 mV 付近まで減少しており((a-2), (b-2)), カソード律速状態であったことがわかる. pH は電流量に依存して変動した. これは炭素繊維のイオン吸着によると推定される. すなわち, 炭素繊維の表面に OH グループが存在する場合, これを S-OH で表すと, 電流量による H<sup>+</sup>の吸着・脱離による pH 変動は次のように成り立つ.



すなわち, カソード側に移動する電荷量が多いほど, カソード表面はネガティブ (n-形) ドーピングされ, H<sup>+</sup>吸着量の増加で水溶液の pH は低下し, 逆に電流量が減少するとカソード内部電位のシフトで H<sup>+</sup>の脱離が起こる. 酸化還元電位 (ORP) の挙動は電流量及び DO 濃度に依存していなかったが, これは本実験

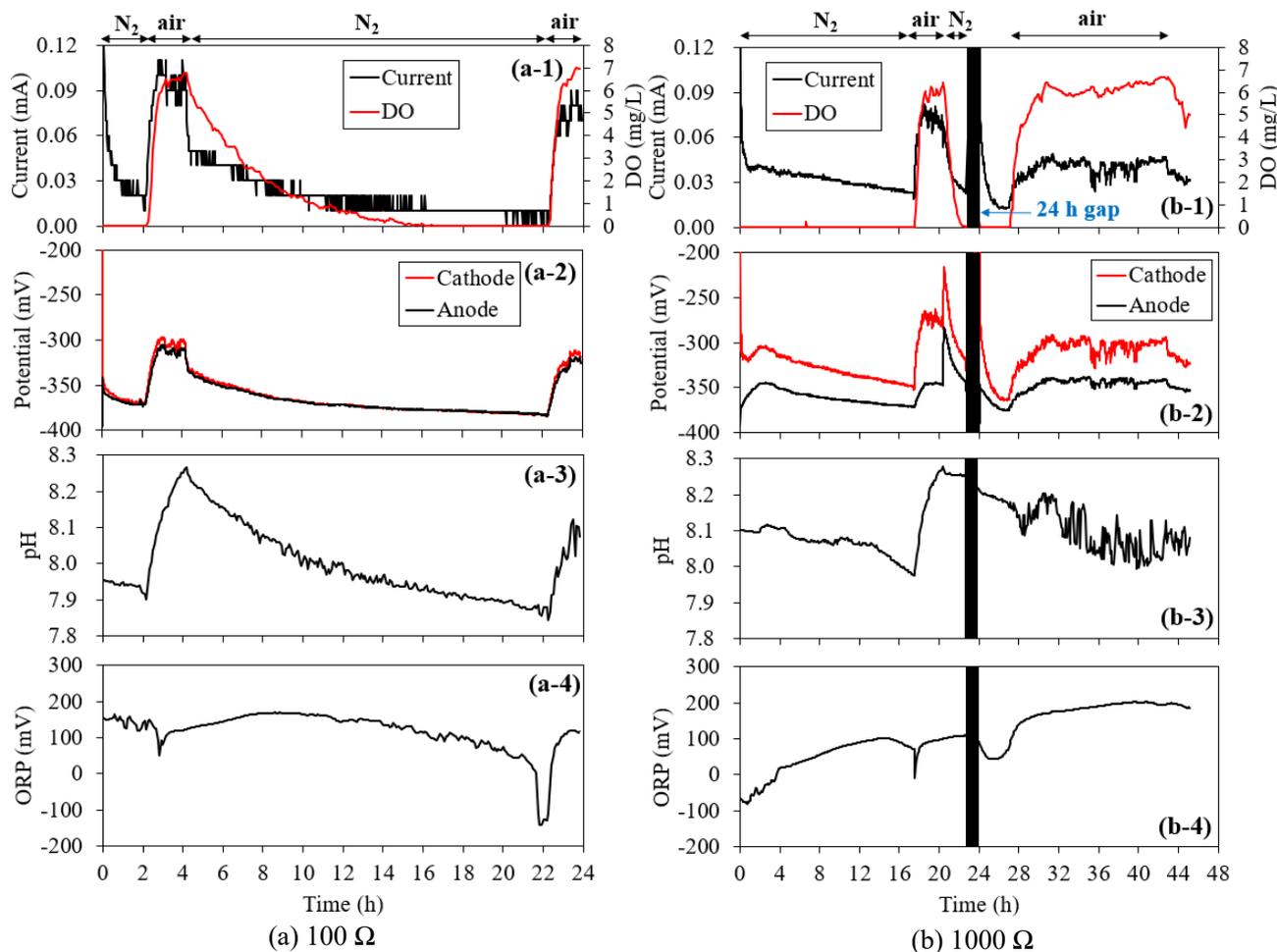


図 5-17 水質変化に対する電流および電位の経時的変化

における DO 濃度の変化が還元物質によって消費されるのではなく、外部との流出入によるものであるためだと考えられる。

一方、どちらの抵抗値も 2 次空気注入時の電流量増加値が 1 次空気注入時に比べて低く、電流-DO の関係に再現性が劣ることを示唆している。図 5-17(b-2)によく示すように、1, 2 次空気注入時のアノード電位の増加幅は一定であり、落ちた電流量はカソード電位に起因することがわかる。DO 濃度条件が同一であるにもかかわらずカソード電位が低いことから、水中還元物質がカソード電位を下げていると推定される。時間の経過に伴い水溶液が懸濁することを目視で観察され、 $H_2S$  の酸化に伴う  $S^0$  の沈殿可能性が考えられた。図 5-17(b-1)において 44 時間目に空気注入を止めたとき、DO 濃度が急速に減少することは、水中に酸素消費物質が多量存在することを裏付ける結果である。

図 5-18 に電流-DO の相関を示す。電流量は DO と一次相関関係を示しているが、通電条件によってその相関性は変化することがわかる。すなわち、抵抗値だけでなく電極の素材、大きさなど SMFC 装置の条件によって相関関係は変わる。すなわち、電流は水質因子のうち DO 濃度へのみ対応することは困難であるが、DO 濃度が電流の制限因子の一つであることが確認された。これに関連して、図 5-19 に微生物燃料電池を DO センサーの活用可能性が検討された既往研究の結果を示す。既往研究も本実験と同様に空気、窒素注入によって DO 濃度を調節している。すなわち、統制された条件で DO 濃度を調節する場合、電流量は DO に依存して変化すると報告されている。しかし、微生物燃料電池を利用したセンサーは、低い特定性 (specificity) が大きな限界として指摘されている(Simoska et al., 2021)。実際沿岸域で DO が変化すると、関連因子まで同時に変化するため、現段階の微生物燃料電池技術は市販の DO センサーに代わるほどの正確さを持っていないと判断される。

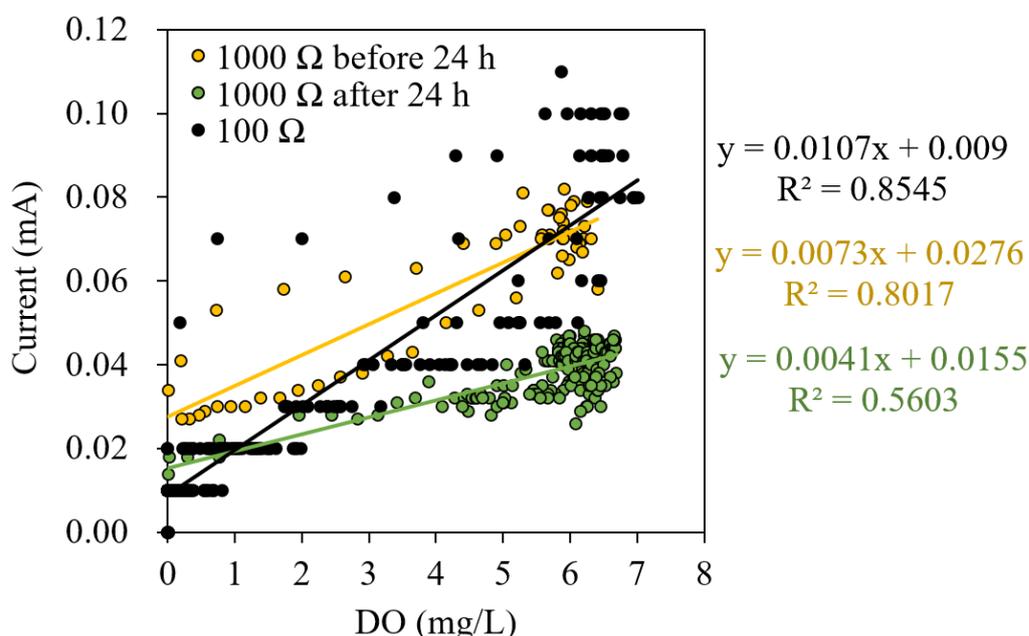


図 5-18 本実験で現れた DO と電流の相関関係

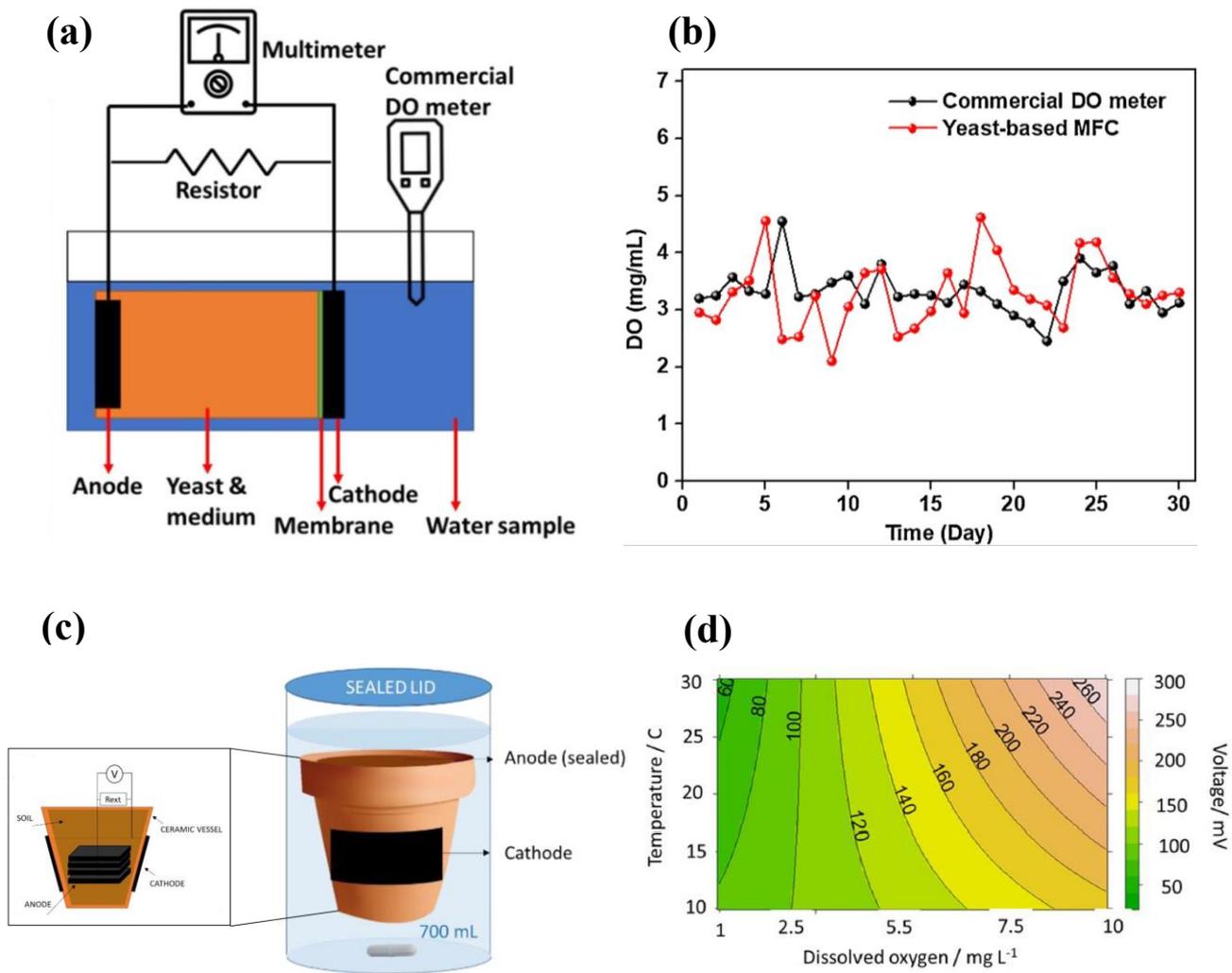


図 5-19 MFC DO センサーに関する既往研究のコンセプト及び結果. Adapted from (a, b) Christwardana et al. (2021), (c, d) Olias et al. (2020)

### 5.3.2 電流量を用いた水質の計測

5.2.3 節では電極の素材による電位応答特性, 5.3.1 節では通電有無による電位の応答特性について述べた. 本節では, この 2 つの特性が現地沿岸域の様々な水質変動要因にどのように応答するかについて調査した. 調査結果を踏まえ, 電極電位及び電流値のセンサーとしての活用方策及び今後の課題について検討している.

#### (1) 実験概要

実験は 2021 年 4 月 21~2021 年 5 月 19 日 (約 28 日) の間, 福山内湾において実施された. 図 5-20 に実験概略図を示す. 海底面から 50 cm の高さに電極及び水質計 (DO, 水深, Chl.a, 浮遊物質 (SS)) を設置した. 検体は無通電, 通電条件に分かれ, 無通電検体の場合, 500 °C で燃焼した炭素繊維 (Cf; 5 x 5 cm<sup>2</sup>) 及び Pt を用いた. 通電検体の場合, 500 °C で燃焼した炭素繊維 (10 x 10 cm<sup>2</sup>) をカソード及びアノードとして用いた. アノードは礫バッグに入れ海底面に設置し, 堆積泥が流入するようにした. 基準電極は Ag/AgCl 電極を用いた. 設置後 3.7 日目に 1000 Ω の外部抵抗を用いて通電させた. 降雨量および下水放流量は福山市から提供された. 全ての測定項目の測定間隔は 10 分である.

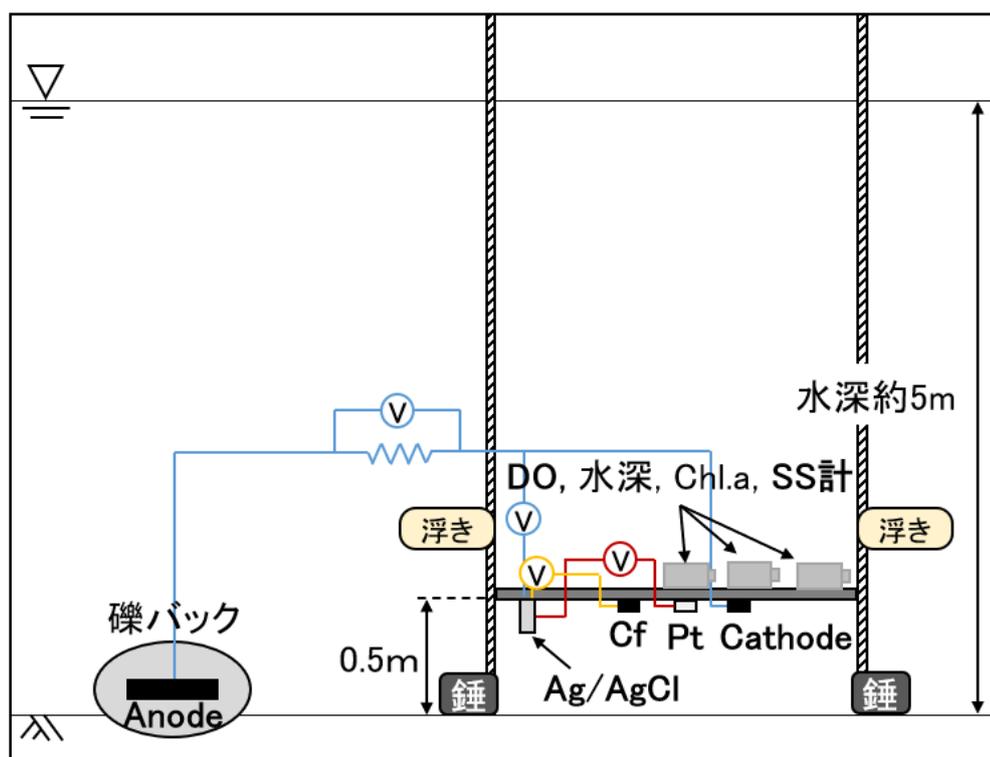


図 5-20 現地実験概略図

## (2) 実験海域の水質変動特性

図 5-21 に実験期間中の潮位、DO 濃度、水温、濁度、Chl. a 濃度の経時計測結果を示す。各測定結果は、生データとともに満潮及び干潮時の値を示している。装置を設置した高さを基準に、潮位は大潮の際 1~4 m の高さに変動した。DO 濃度は干潮時に増加し、これは表層の高酸素層が干潮時接近したものと考えられる。これから 20 日目まで鉛直 DO 分布差が存在し、その後は表層の DO が枯渇し始めたと推測される。実験が終わる頃には DO 濃度が 2 mg/L 以下で持続する貧酸素水塊が形成された。水温及び濁度は満潮時に増加/干潮時に低下し、これは海水、淡水の水質に起因するものと考えられる。一方、Chl. a 濃度は約 15 日目から増加し始めた。水位の最大、最小値では潮位と Chl. a 濃度の関係性が見えにくい、Chl. a 濃度は干潮後、水位が増加する間に増加した（電位測定結果とともに後述）。

## (3) 水質変動に対する電位及び電流値の応答

図 5-22 に 14 日目以降の電位及び電流値、水質結果を示す。14 日目以前の場合、水質変動と関係なく電位及び電流値が比較的一定であった。19、20 日目の黄色い線は赤線に含まれるが水質変動特性が黄色い線に対応しており、黄色い線に含まれた。(b) 水温、(e) 濁度、(f) Chl.a 濃度の灰色実線は 10 分間隔で測定した生データ、黒実線は 0.1 日間隔の移動平均値を示す。

5.2 節で述べたように、Pt 電位は水中バルク電位を素早く捉える一方、Cf 電位は鈍感に反応する。本実験において Pt 電位は通常 -200 mV (vs. Ag/AgCl) で還元状態の海底面電位を示し、表層あるいは海側の酸化度が高い水塊の流入時に 200 mV 付近まで上昇した。Pt 電位は、Cf 電位あるいは電流値のいずれか一つでも増加する場合増加するため、Pt 電位の変動から一次的な水質の変動を捉えることができる。しかし、Pt 電位は変動性が激しいため、長期的な変動を解析するには困難がある。

図中の赤い縦線は Pt 電位と電流値の共通ピークを示している。その際には、Cf 電位のピークが現れないことが特徴であり、Cf 電位が変わるためには Pt 電極比 10 万倍の電荷量が必要であるため (5.2 節参照)、Pt 電極のみが変わることから小規模な酸化還元反応の変動を捉えることができる。この時期は DO 濃度が小幅に増加しており、濁度が低下するのが共通の特徴である。図 5-21(a),(c)の結果から、これは外側からの海水の流入に関連する特徴であることがわかる。なお、無通電状態の Cf 電位とは異なり、電流量はこのような小規模の変動を捉えていることは注目に値する結果である。要因として、5.3.1 節で述べたように、電流はカソード電位（無通電 Cf 電位）のみならず、水溶液の電子受容体 (DO) の濃度が主な影響因子であるため、Cf 電位と異なり水溶液の水質変動を敏感に捉えることができる特徴を持つ。

図中の黄色い縦線は Cf 電位、Pt 電位、電流値の共通ピークを示している。これまでの議論から最も鈍感に反応する Cf 電位まで変化するのは、水層の酸化還元系の急激な変化がある時であることが予測できる。その際、DO 濃度は 10 mg/L を超えるのを含め、最低でも 5 mg/L 以上に急激に増加したのが共通的特徴であり、これは Cf 電位の変動の根拠となる結果である。この時期に水温が大きく増加する点、Chl. a 濃度が増加することから、DO の急激な増加の原因が赤潮であることがわかる。この時期には濁度が増加するが、これは浮遊砂のような懸濁物質ではなく浮遊性藻類の影響であると推定される。

表 5-1 には水質変動要因への電位および電流の応答特性をまとめて示されている。無通電 Cf 電位が反応せずに電流のみが増加することは、水質の変化が不備な場合であり、このように水質を変動させる要因として、酸化度の高い海水の流入が挙げられる。このとき Pt 電位は約 100 mV 増加、DO は約 2~3 mg/L 増加し、沿岸域海底面の還元性はあまり解消されないことがわかる。一方、無通電 Cf 電位及び電流値が

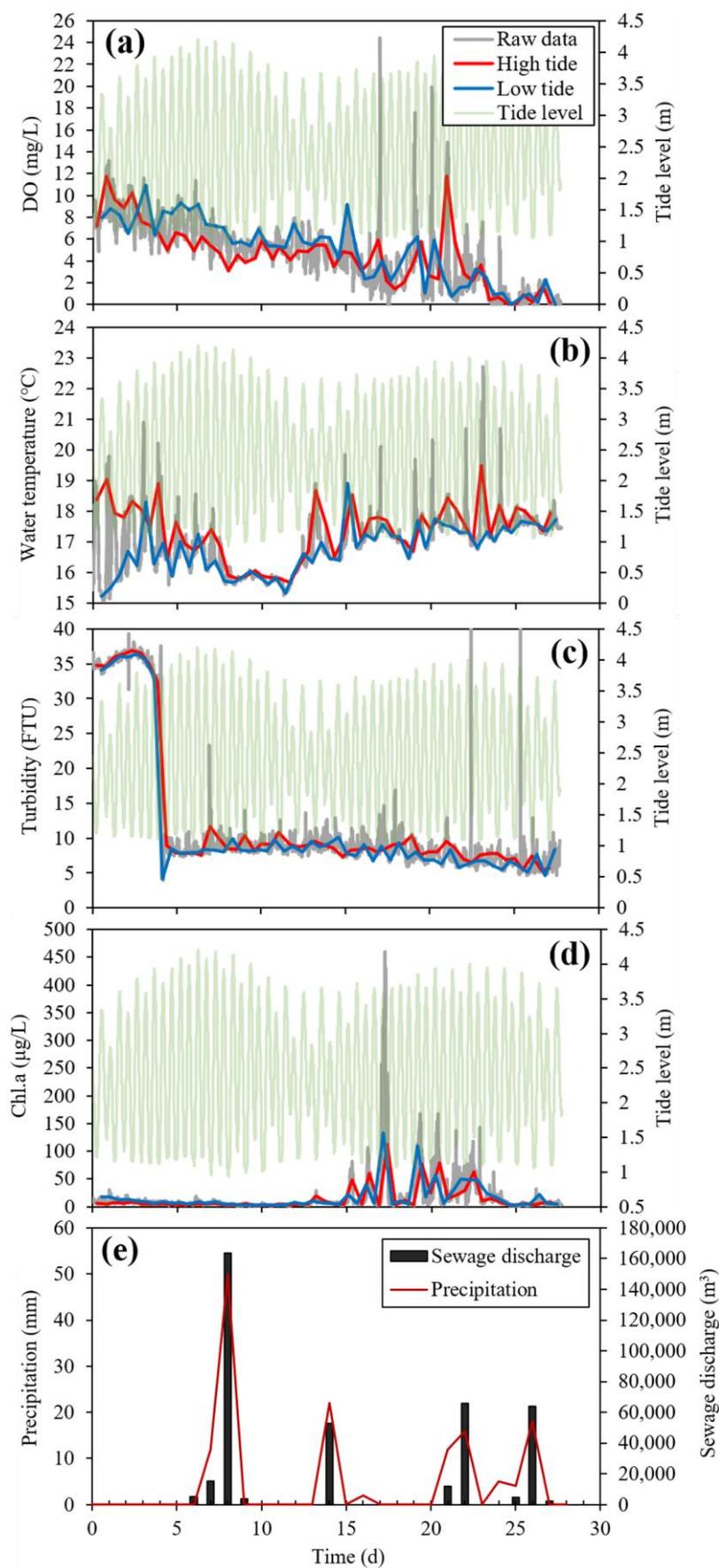


図 5-21 実験期間中の潮位による経時的な水質変動。灰色実線は生データ，赤い実線は高潮位時の値，青実線は低潮位時の値を示す

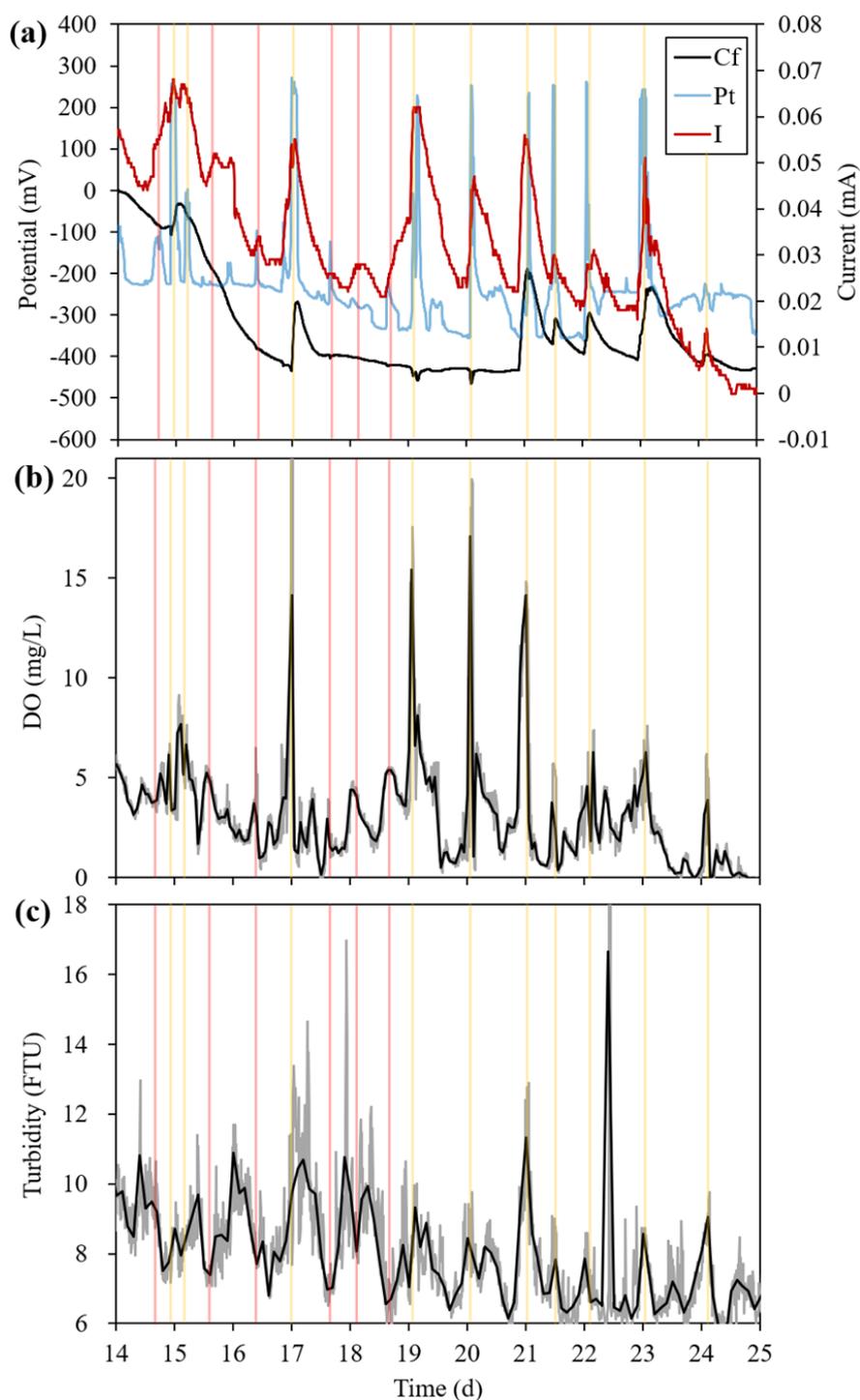


図 5-22 水質による電位・電流値の変化. 図中の赤い縦線は Pt 電位と電流値の共通ピーク, 黄色い縦線は Cf 電位, Pt 電位, 電流値の共通ピークを示す. 19, 20 日目の黄色い線は赤線に含まれるが水質変動特性が黄色い線に対応しており, 黄色い線に含まれた. (a) 電位の基準は Ag/AgCl である. (b) 水温, (c) 濁度, (f) Chl.a 濃度の灰色実線は 10 分間隔の生データ, 黒実線は 0.1 日間隔の移動平均値を示す

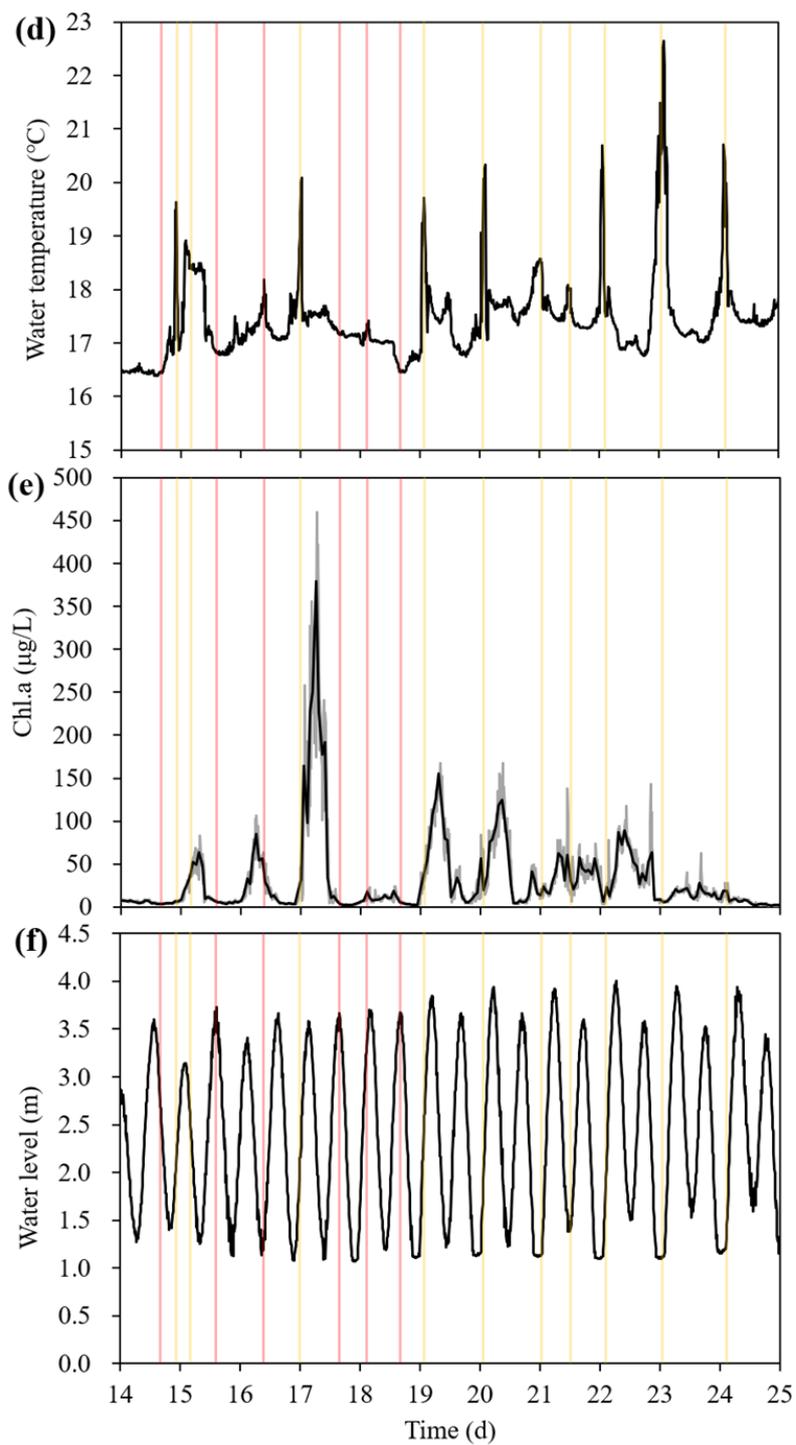


図 5-22 Continue

同時に増加するのは、設置海域の水質が一時的に大きく変化したということを示し、本実験の場合このような外部要因として赤潮が発生し、DO 濃度が 10~20 mg/L と非常に高い海水が流入したときであった。この時 Pt 電位は約 250 mV まで瞬間的に増加し、約 5 時間持続した。2 ケース共通で潮位が外力として作用し、本実験海域の海底面は海側水の流入に伴う一時的な酸化が発生する海域であり、それを電極で計測できることがわかった。

図 5-23 に Pt 電位の 0.5 日及び 3 日間隔の移動平均値を示す。3 日間隔の移動平均値の結果から Pt 及び Cf 電位の変化傾向性が一致していることがわかる。また、0.5 日間隔の移動平均値は Cf 電位の主要ピークに対応していることから、Pt 電位の変動頻度が水質変化を予測する指標となり得ることを意味する。これは Cf の場合にも適用できる。Pt は高価な材料である上、素材を変形させることに困難がある一方、Cf 素材は値が安く、大きさや形態だけでなく燃焼や化学的処理に相対的に自由である。本実験では 500 度で燃焼させた炭素繊維のみを電極として評価したが、今後炭素繊維の電気容量を細分化し複数の Cf 電極をセンサーとして活用すれば、水質の変動をさらに定量化に近い評価ができると期待される。また、図 5-23 では Cf 電位が Pt 電位より最大・最小変動幅が広いことがわかり、これは Cf 電極表面のイオン吸着特性に起因すると推定される。このような特性は電気容量によって変わることが予想され、電気容量が異なる複数の Cf 電極を用いて吸着物質の電位を把握することについても今後検討する必要がある。

表 5-1 水質変動要因に対応する電位・電流

項目	赤線	黄色い線
Cf電位, 電流	Iのみ増加	Cf電位, I増加
Pt電位	わずかに増加	大きく増加
DO	わずかに増加	大きく増加
水温	わずかに増加	大きく増加
濁度	減少	増加
変動要因	海水の流入	赤潮時の海水の流入

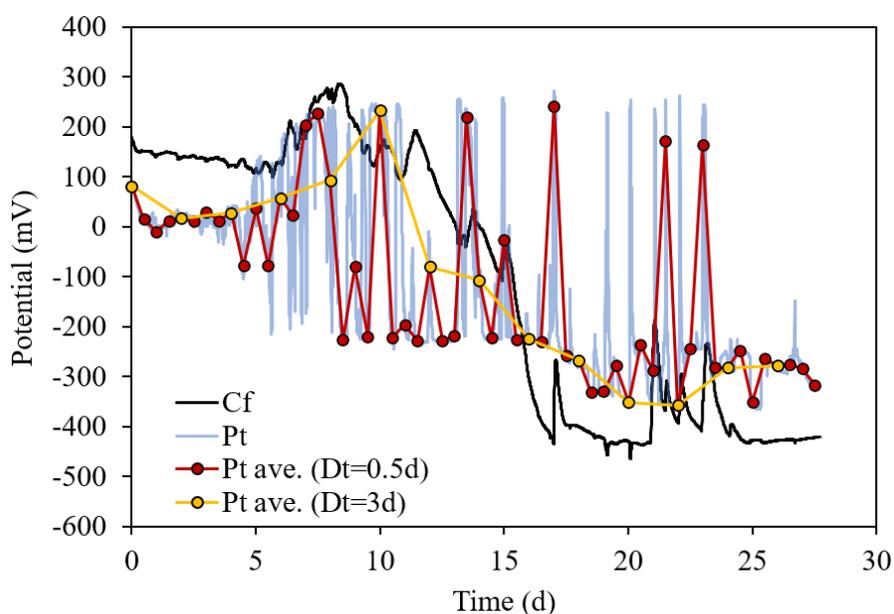


図 5-23 Pt 電位移動平均値の Cf 電位との対応性

## 5.4 本章のまとめ

本章では炭素繊維の高い電気容量特性について調査し、応答性の異なる電極を用いた無通電電位センサーの水質応に対する答特性を検討した。また、通電時に現れる電子受容体濃度依存特性を活用し、電流量の水質に対する応答特性について検討した。以下に本章の成果を要約する。

### (1) 応答性の異なる電極

- ① 分極性材料の炭素繊維(Cf)は、電気容量が Pt より約 10 万倍高い電極として活用できる。
- ② 高い電気容量は外部電位変動に鈍感に対応する特性を持つ。
- ③ 炭素繊維の表面は電位による陽イオン、陰イオン吸着特性を持ち、吸着層の電位を内部電位に反映する可能性が示唆された。

### (2) 反応電流の電子受容体依存特性

- ① カソード律速状態の反応電流は、カソード側の電子受容体の DO 濃度に依存した。
- ② SMFC 装置条件や外部水質の条件によって依存性は異なり、DO センサーの代用として活用することは現段階で難しい。
- ③ 炭素繊維をカソードで用いた SMFC は、高い電気容量及び DO 依存特性を持つ。

### (3) 電位・電流を用いた水質計測

- ① 応答性の異なる電極 (Cf, Pt) の無通電電位および通電時の電流値は水質変動に対してそれぞれ異なる応答性を見せた。
- ② Pt 電位は水質を速く捉える一方、Cf 電位は相対的に鈍感に反応する。
- ③ 電流量の場合 DO 依存特性によって無通電 Cf より水質変化に対する応答性がより良かった。
- ④ 電流量は潮位による外側海水の流入を捉える一方、無通電 Cf 電位は赤潮を感知するのに活用できるものと示唆された。
- ⑤ このような Cf 電極を用いた SMFC の特性は、海域によって巻き上がりのような堆積泥層の動態把握にも応用できると考えられる。

## 参考文献

- 1) Christwardana, M., Yoshi, L.A., Setyonadi, Fudholi, A., 2021. A novel application of simple submersible yeast-based microbial fuel cells as dissolved oxygen sensors in environmental waters. *Enzyme and Microbial Technology* *In press*.
- 2) 佐藤教男, 電極電位の物理的意味, まてりあ, 1994, 33(11), 1390-1396.
- 3) 青木 幸一, CV における充電電流, *Review of Polarography*, 2003, 49(2), 103-105.
- 4) 中川康之, 灘岡和夫, 八木宏, 斎藤衛, 小川浩史, 有路隆一, 米山治男, 白井一洋, 東京湾奥部における夏期の底層 DO 濃度変動と波浪擾乱との関係, *土木学科論文集 B2 (海岸工学)*, 2012, 68(2), I\_991-I\_995.
- 5) Christwardana M., Yoshi, L.A., Setyonadi, I., Maulana, M.R., Fudholi, A., 2021. A novel application of simple submersible yeast-based microbial fuel cells as dissolved oxygen sensors in environmental waters. *Enzyme and Microbial Technology* 149, 109831.
- 6) Olias, L.G., Otero, A.R., Cameron, P.J., Lorenzo, M.D., 2020. A soil microbial fuel cell-based biosensor for dissolved oxygen monitoring in water. *Electrochimica Acta* 362, 137108.
- 7) Simoska, O., Gaffney, E.M., Minteer, S.D., Franzetti, A., Cristiani, P., Grattieri, M., Santoro, C., 2021. Recent Trends and Advances in Microbial Electrochemical Sensing Technologies: An Overview. *Current Opinion in Electrochemistry* *In press*.

## 第6章 結論

### 6.1 概論

沿岸域では未処理下水から流入し堆積した有機物を原因として貧酸素化や富栄養化等の環境悪化を引き起こしている(図 6-1). 強く還元化された底泥は酸素を猛烈に消費するため貧酸素化が急激に進む(図 6-2 に有機物の過剰分解による還元化過程). 沿岸域で行われる溶存酸素の消費(貧酸素化の原因)は有機物の分解に関する現象であり, 微生物の介在する化学反応の結果である. 一方で, 熱力学的観点から考えると, 強く還元化された有機泥には, 莫大なエネルギーが蓄積されている. 微生物燃料電池(sediment microbial fuel cell, SMFC)は底泥に蓄積された莫大なエネルギーを実用的な電力で回収できる技術である.(図 6-2).

従って本研究は, 微生物燃料電池を沿岸域底質の還元化を解消する技術に加え, 回収した還元エネルギーを有効活用できる技術として活用することを目的として行われている. このため, 微生物燃料電池の電子生産メカニズム, 有機物酸化過程, 外部電位への電極電位応答特性等, 微視的観点から微生物燃料電池の特性を理解することを目指すだけでなく, これを基に高性能微生物燃料電池の開発, 装置の大規模化, 計測センサーとしての応用等, 巨視的観点から微生物燃料電池の実用段階の活用可能性を提案している.



図 6-1 沿岸域に流入する未処理下水

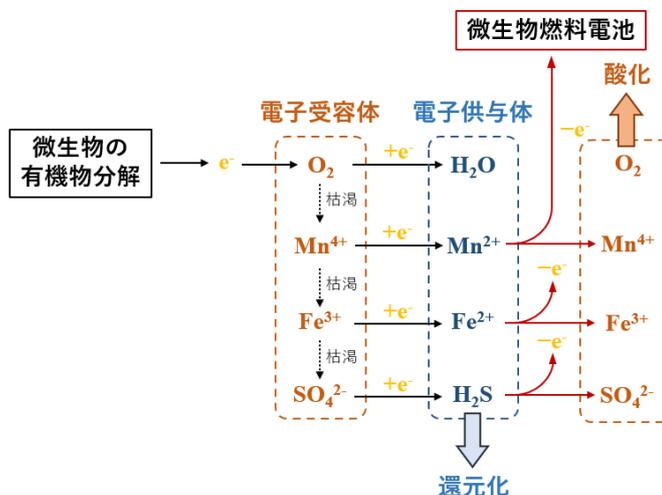


図 6-2 未処理下水からの有機物流入による底泥の還元化及び微生物燃料電池の電子回収による酸化過程

## 6.2 鉄鋼スラグを用いた微生物燃料電池の電力増大

### 6.2.1 鉄鋼スラグ SMFC の電力生産量

微生物燃料電池では全体反応が熱力学的に良好である場合にのみ電気が生成される。熱力学的に良好であることはカソードとアノードの間の電位差として定義されるセル全体の起電力( $emf$ )で評価される。

$$E_{emf} = E_{cat} - E_{ano} \quad (6-1)$$

SMFC は底泥の中に埋めたアノードが還元物質から電子を受け取って、カソードまで流れてきた電子は溶存酸素が消費する。この時アノード及びカソードの電位はそれぞれ次のように示す。

$$E_{ano} = 0.303 - \frac{RT}{8F} \ln \left( \frac{[H_2S][H_2O]^4}{[SO_4^{2-}][H^+]^{10}} \right) \quad (6-2)$$

$$E_{cat} = 1.229 - \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{[H_2O]^2}{[O_2][H^+]^4} \right) \quad (6-3)$$

ここに、 $E^0$ は標準酸化還元電位、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $F$ はファラデー定数である。上記二式はpHに依存し、pHが7の時の $E_{ano}$ 及び $E_{cat}$ はそれぞれ-180 mV, 810 mVと計算される。従って沿岸域で期待できる微生物燃料電池の起電力は約990 mVである。

本章では起電力を高めるための手段として、底泥より高いエネルギー準位を持つ鉄鋼スラグの活用を検討した。鉄鋼スラグによるSMFCの電力増大特性は以下のようにまとめることができる。

- (1) 図6-3(a)に示すように、鉄鋼スラグ SMFC (以下 SS-SMFC) のアノード電位は-440 mV 付近まで低下し、これは鉄鋼スラグ内鉄(Fe)の酸化還元反応に起因する。

$$E_{ano} = -0.440 - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe]} \right) \quad (6-4)$$

鉄鋼スラグはセル起電力を+750 mV 増大し、SMFC 及び SS-SMFC の日平均電荷量は6.2倍以上差があった(図6-3(b))。

- (2) 図6-3(c)に示すように、鉄鋼スラグにより電流密度が著しく増加した。カソード電位の傾きが同一であったため電流密度の違いは鉄鋼スラグによるアノードの性能に起因する。
- (3) 電流の増大による電圧の減少は過電圧(損失)を示すため、鉄鋼スラグは起電力を増大させるだけでなく、過電圧を低減させる材料であることがわかる。
- (4) 図6-4に示すように、本研究室のSMFC技術は2018年以降急速に電力密度を上昇させている。
- (5) 以上の結果から、鉄鋼スラグは微生物燃料電池の補助燃料としての利用価値が高い。

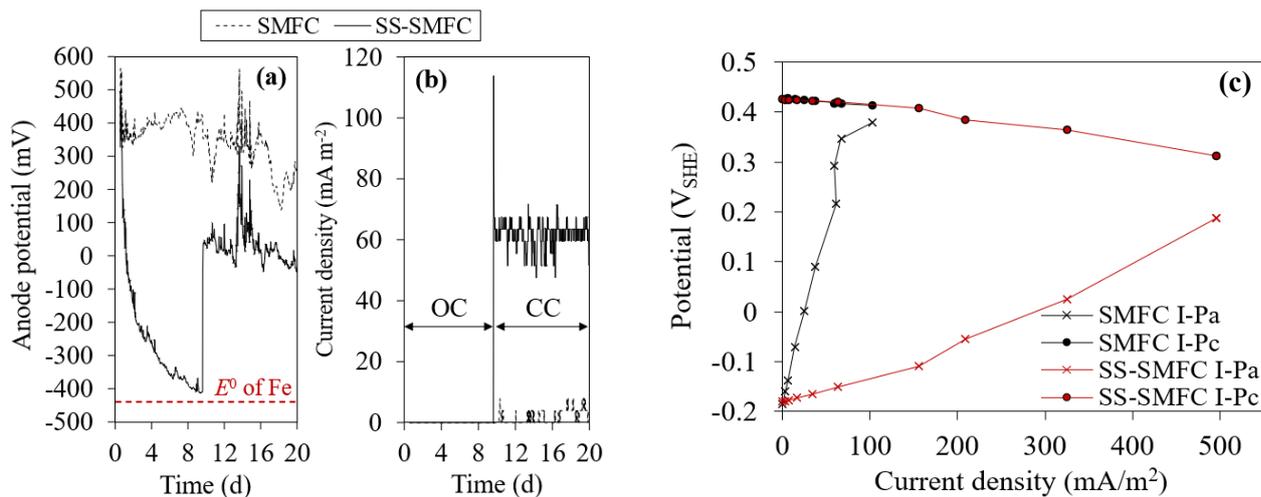


図 6-3 開回路(OC)及び閉回路(CC)時の鉄鋼スラグ有無による(a)アノード電位及び(b)電流密度の経時的変化. (c)抵抗値による電流密度及び電圧の変化

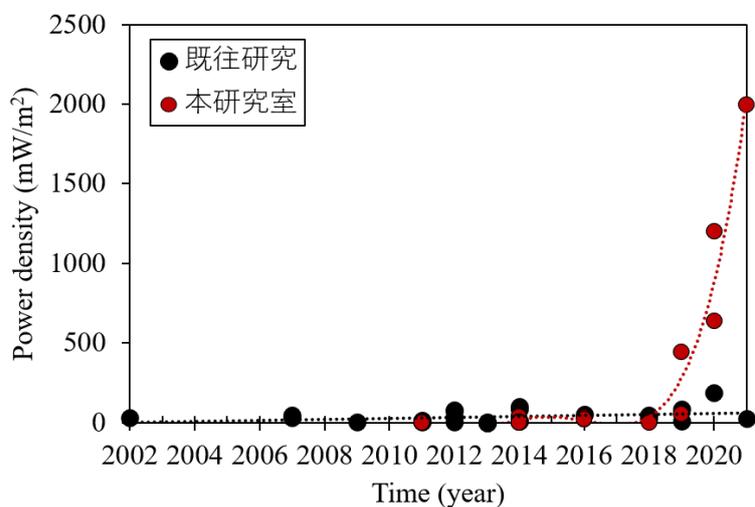


図 6-4 既往研究及び本研究室の SMFC 電力生産の成果

## 6.2.2 電界による有機泥の陽イオン及び電子伝達

泥内での過電圧の要因として concentration loss が挙げられる。アノードが還元物質から電子を回収することにより、アノード周辺還元物質の濃度は低下するため電力が低下する。物質の移動においては負電荷が移動するためには、それに相当する正電荷が同時に移動しなければならない。したがって concentration loss の影響因子は還元物質（負電荷）及び陽イオン（正電荷）に分類することができる。高いエネルギー準位を持つ鉄鋼スラグは有機泥の電界を下げるため、これにより陽イオンの動きも向上すると推定された。従って本節では、鉄鋼スラグが SMFC の過電圧を低減させる機構が電界を形成することにあると仮説を立てた。これを検証するために電界における電子及び陽イオンの移動について検討した。図 6-5(a)に実験模式図を示す。低電位条件での泥内有機物の挙動を評価するために鉄鋼スラグからの電子注入回路（回路 1）を設置し、通常 SMFC（回路 2）が電子注入に受ける影響を検討した。鉄鋼スラグの電界形成による電荷の移動特性は以下のようにまとめることができる。

- (1) 図 6-5(b)に示すように、電界形成前まで SMFC の電流値は徐々に減少しており、これは通電前に電極にたまった充電電流量を示す。平衡状態に達した時までの電荷量は 150 C であった。回路 1 の通電を始め電界を形成した後、10 日目から電流量が上昇し始め、3 mA 以上の電流が流れた。電流上昇に要した約 8 日間は電子伝達経路の形成に要した期間であり、回路 1 から挿入された電子伝導と泥層での電子の生産反応が伝達経路を形成した。
- (2) 回路 1 からの挿入電流量が回路 2 での回収電流量より少ない（3000 C に対して 350 C）ことから、回路 1 のカソード電位の低下が泥層内において有機物による電子の生産と伝導を加速させていることが推測できる。
- (3) 図 6-6(a)に示すように、電子注入によって横軸の 15 cm を基準に左右に異なる電界が形成された。左側電位が -310 mV まで上昇したことから、アノード周辺の電子不足による concentration loss が起きたことがわかる。一方、右側は -500 mV まで低下し、不足した電子を供給して 10 日目から電流量を増加させることのできた。
- (4) 図 6-6(b)に示すように、Anode 1 側から Cathode 1 側に向かって陽イオン濃度が高くなっており、これは電子移動に伴う陽イオン移動を示している。Anode 2 側は陽イオン濃度が低く、これは水層に位置する Cathode 2 への電子移動に伴う陽イオンの溶出に起因することが推定できる。また同様の理由から、0~10 cm 区間の陽イオンは相対的に高く、高電位条件では陽イオンの移動が遅くなることがわかる。

本章では、鉄鋼スラグによる起電力上昇が SMFC の電力増大に寄与するメカニズムについて検討しており、結果を図 6-7 に要約して示す。結論的に、鉄鋼スラグはさらに電子を供給するだけでなく、電界を形成することで電子および陽イオンの移動を加速化させ、過電圧を低減させた。これにより鉄鋼スラグは通常 SMFC より 6.2 倍高い電荷量の生産に寄与することが確認された。

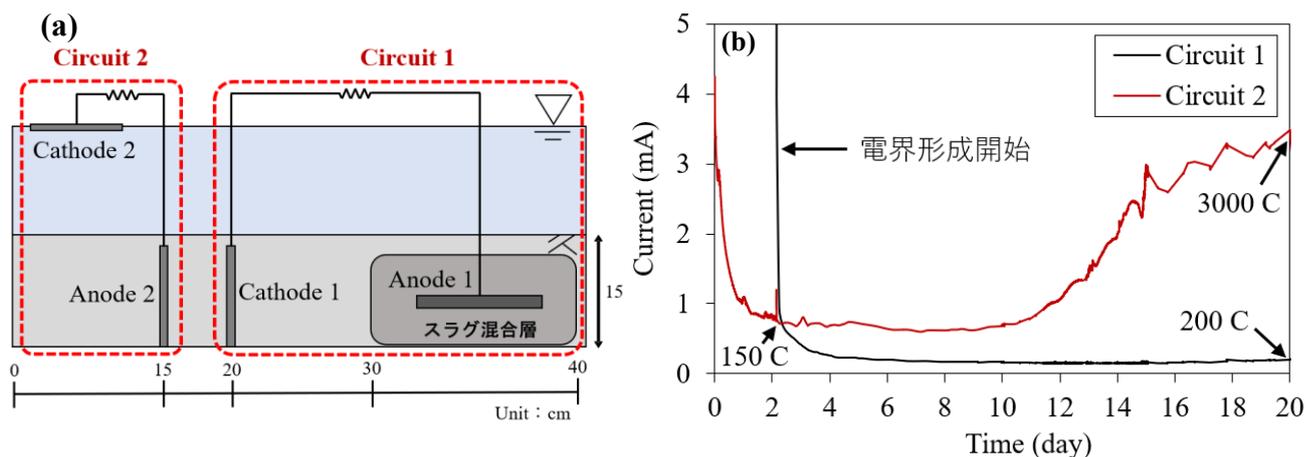


図 6-5 (a)電界形成装置の模式図, (b)電界形成による電流の経時的変化. 図中数字は電荷量(C)

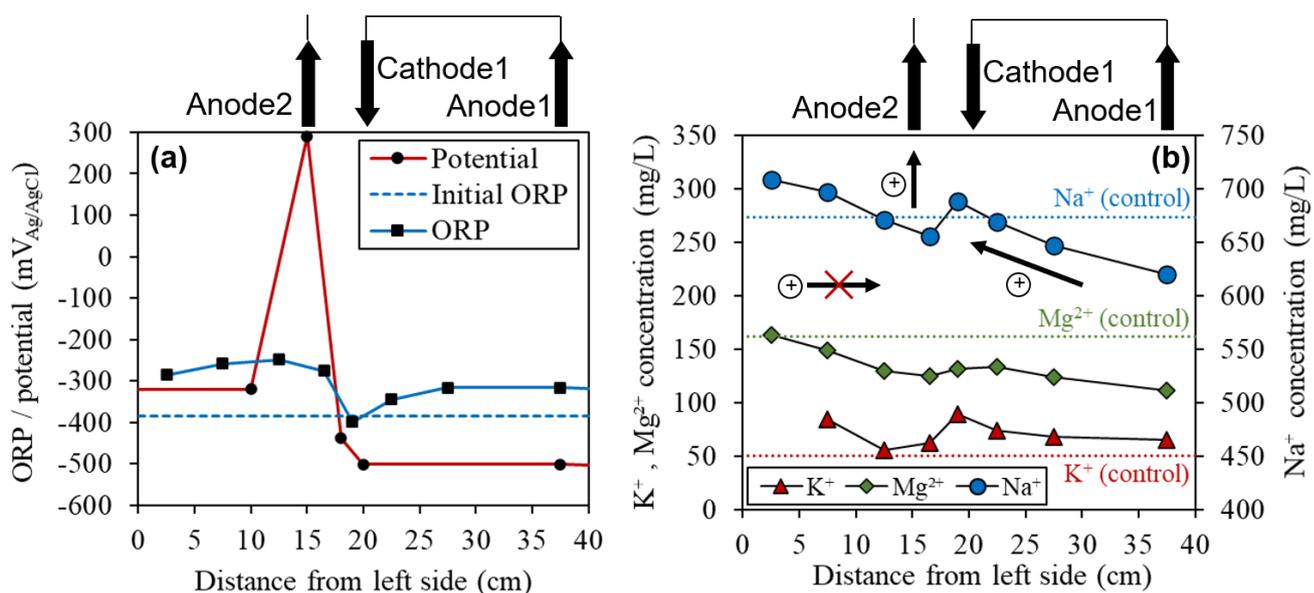


図 6-6 (a)電界形成及び(b)陽イオン濃度勾配

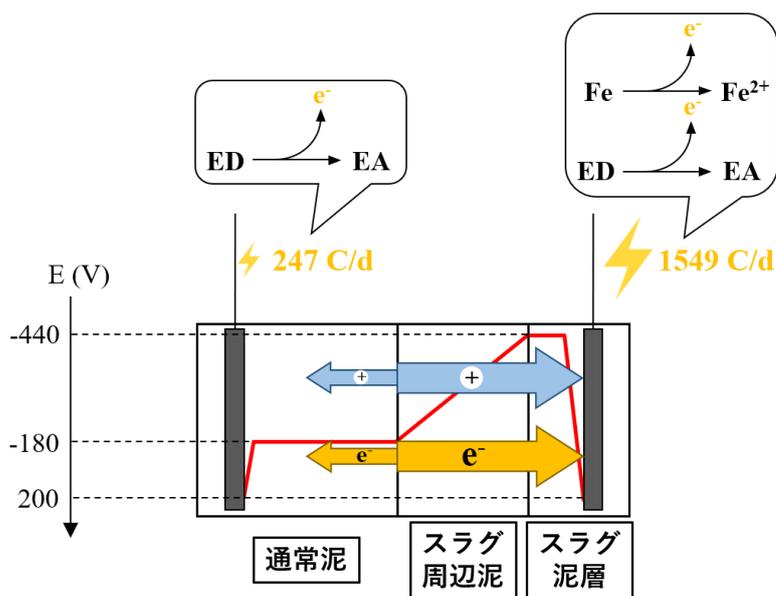


図 6-7 本章で確認された鉄鋼スラグによる SMFC の電力増大量およびメカニズム

### 6.3 SMFC による有機泥の酸化

底泥の還元化は微生物の有機物分解時に電子受容体を消耗する過程で発生する。SMFC は微生物による電子受容体消費と逆の反応を起こし、電子供与体から電子を回収する技術である。図 6-2 からわかるように底泥中電子供与体は、有機物および還元性イオンで分類される。本章では、鉄鋼スラグを用いて起電力を増大させた SMFC を活用し、有機物および還元性イオンの酸化を評価した。また、それに伴う底泥の酸化を酸化還元電位および溶存酸素濃度の回復を通じて評価しており、SMFC による有機泥の酸化プロセスを提案している。

#### 6.3.1 SMFC による有機物の酸化

有機物は鉄鋼スラグから溶出された鉄イオンと錯体形成をしたり、 $H^+$ の緩衝役割をするなど、SMFC と底泥の相互作用があることが 6.2 節からわかった。また、有機物は固有の酸化還元電位を持っているため、SMFC が有機物を酸化させることは、底泥の酸化という本研究の目標において重要な課題である。鉄鋼スラグの有無による SMFC の有機物酸化性は以下のようにまとめることができる。

- (1) 図 6-8 には鉄鋼スラグ及び SMFC に対する泥の熱重量分析結果が示されている。Steel lag 検体のみ、ステージ 3 の最大値がステージ 2 よりも高く、高分子化を示唆している。これは鉄イオンを核に低分子有機物のカルボキシル基やフェノール基の配位結合に起因すると推定された。SS-SMFC の場合、ステージ 3 のピークがなく、芳香族化合物のかなりの割合が分解された。SS-SMFC は Control に比べて脂肪族有機物、芳香族有機物をそれぞれ 53 wt. %, 44 wt. % 分解させた。
- (2) 図 6-9 には鉄錯体の有無によるフミン酸の熱分解特性が示されている。酸性条件下の Fe-HA 錯体は脂肪族構造のピークが消失し、低分子構造のカルボキシル基が鉄イオンと高分子配位化合物を形成したことを示している。さらに、高分子構造のピークは 477 °C から 376 °C にシフトし、結合エネルギーが変わったことを示唆する。
- (3) 塩基条件では、Fe-HA の熱分解量(IL)は 23% と非常に低かった。これは鉄イオンが HA のカルボン酸塩の代わりに水酸化イオンと結合するためであり、鉄と有機物の相互作用は酸性条件でのみ有効であることを意味する。一方、鉄鋼スラグ(SS)-HA の結果から、鉄鋼スラグから溶出した鉄イオンは HA と相互作用(配位結合)があることが確認された。
- (4) 図 6-10 に鉄イオンの有無による SMFC の芳香族化合物分解モデルを示す。各金属イオンとカルボン酸塩の結合エネルギーはそれぞれ異なっており、Fe イオンは構造を配位、解離、および不安定化することができ、酸素官能基の分子間力を低下させると推測された。その結果、鉄鋼スラグは酸素アクセスに影響を与えることができる。

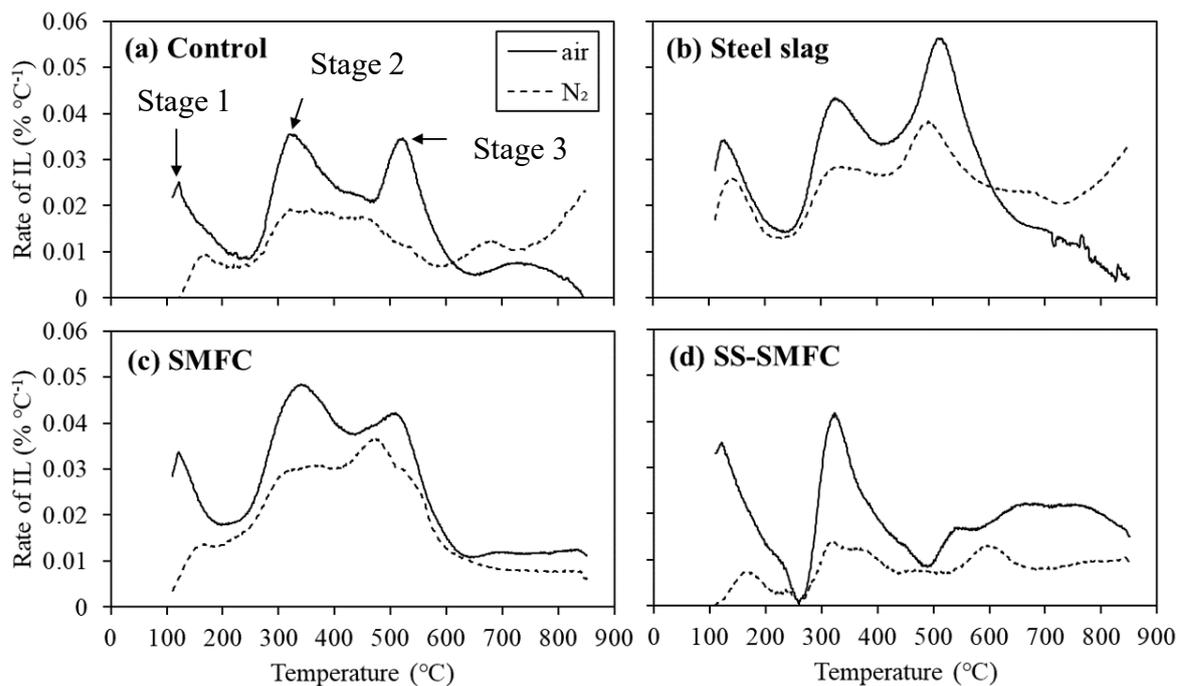


図 6-8 (a) Control, (b) steel slag, (c) SMFC, (d) SS-SMFC 検体泥の熱重量分析結果. Station 1, 2, 3 はそれぞれ水分, 脂肪族有機物, 芳香族有機物に割り当てられる

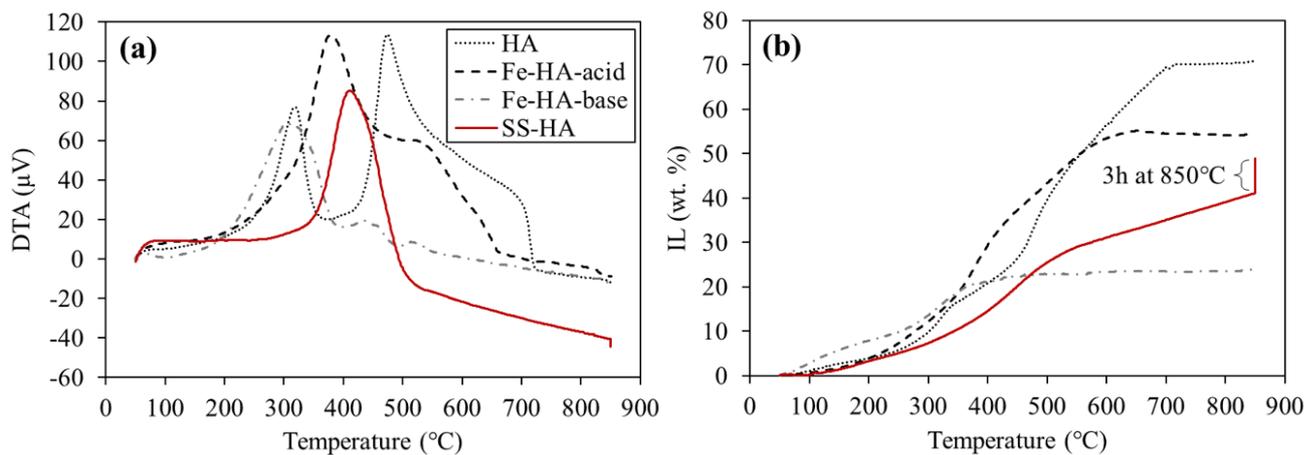


図 6-9 鉄錯体によるフミン酸の空気雰囲気での DTA および IL

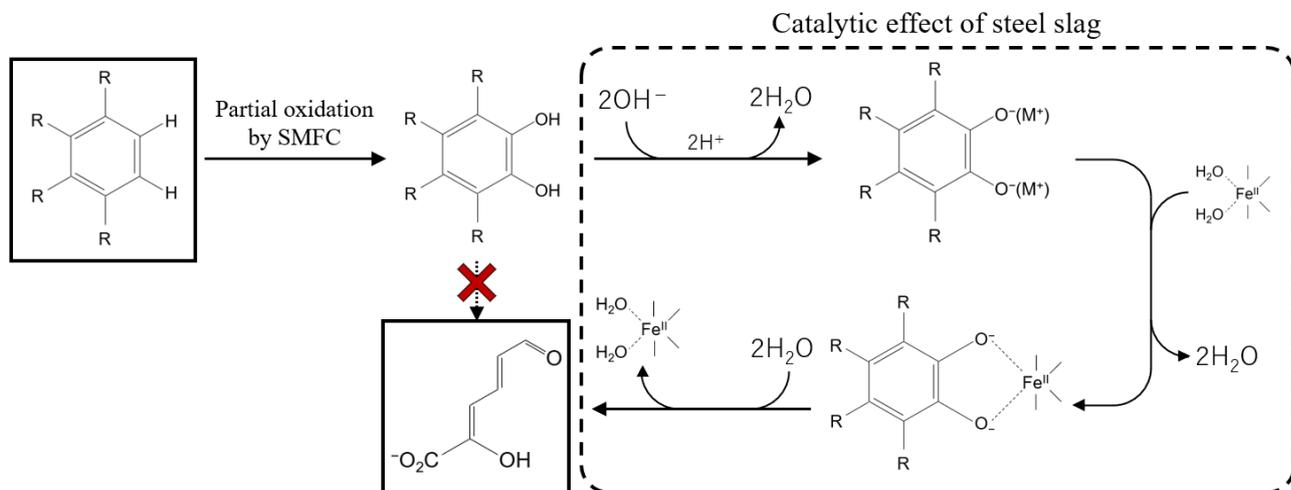


図 6-10 鉄鋼スラグによる芳香族化合物の脂肪族化モデル

## 6.3.2 SMFC による水底質の改善

鉄鋼スラグ及び SMFC による還元性イオンの酸化特性について検討した。また、それに伴う酸化還元電位および DO 濃度の回復傾向を検討した。これらをまとめると以下ようになる。

- (1) 図 6-11(a)に示すように、 $\text{Fe}^{2+}$ 濃度は Control および Steel slag ケースより SMFC 単体で数桁上回った。これは有機物の分解による pH の低下および有機錯体の分解に起因すると考えられた。Steel slag ケースの  $\text{Fe}^{2+}$ 濃度は Control ケースと類似していることから、鉄鋼スラグ中の鉄は安定しており、海水中では自発的に酸化しないことがわかる。
- (2) SS-SMFC ケースの場合、最終  $\text{Fe}^{2+}$ 濃度は 44500 mg/L まで大幅に増加し、SMFC による電子回収は鉄を有効活用できる手段であることが確認された。また、SMFC による pH 低下は鉄をイオンの状態に保ち、 $\text{Fe}^{2+}$ の有機物との錯体形成に重要な役割を果たした(図 6-11(b))。
- (3) 図 6-12(a)に示すように、 $\text{H}_2\text{S}$  は亜酸素層でも酸化されやすいため、冬の Control 泥でも検出されなかったが、SS-SMFC は Steel slag もしくは SMFC 単体より  $\text{H}_2\text{S}$  酸化能力が優れていることが確認された。図 6-12(b)に示すように、 $\text{H}_2\text{S}$  は DO 濃度 2 mg/L 以下の貧酸素水塊を形成させる要因であり、 $\text{H}_2\text{S}$  を除去することにより間隙水中 DO 濃度が酸化層水準(6 mg/L)に回復したことが確認できた。
- (4) 図 6-13 に示すように、 $\text{H}_2\text{S}$  の濃度が高い夏場に Control および SMFC 検体の ORP が  $\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{S}$  の平衡電位まで低下することから S は自然環境の酸化還元電位の主要な決定要因であることがわかる。大量の  $\text{Fe}^{2+}$ が溶出した SS-SMFC の場合、 $\text{FeS}$  の形成が還元状態の底泥を酸化させ、 $\text{H}_2\text{S}$  や酸性揮発性硫化物の発生制限することが確認できた。

本章では還元された有機泥の酸化を目的に微生物燃料電池と鉄鋼スラグの相互効果を検討した。図 6-14 に以上の結果から得られた SMFC と鉄鋼スラグの相互作用による底泥の酸化プロセスを提案している。

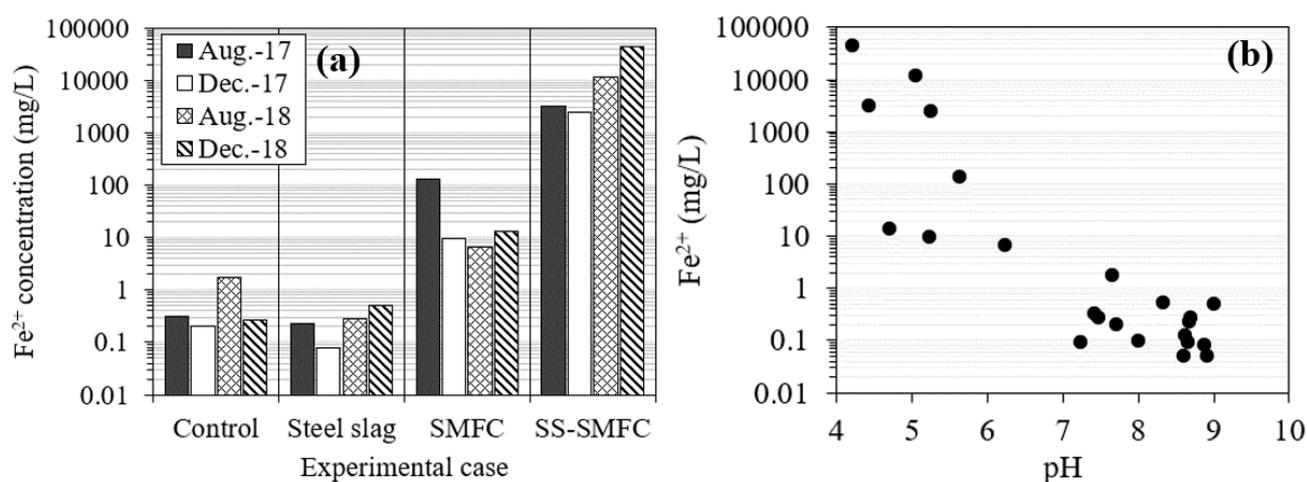


図 6-11 SMFC 及び鉄鋼スラグによる Fe 濃度の変化

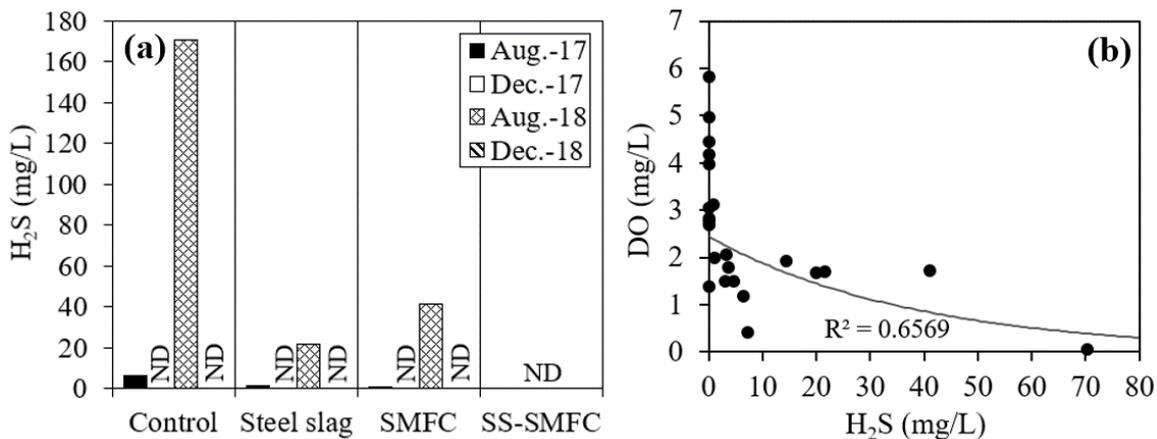


図 6-12 SMFC 及び鉄鋼スラグによる H<sub>2</sub>S 濃度の変化

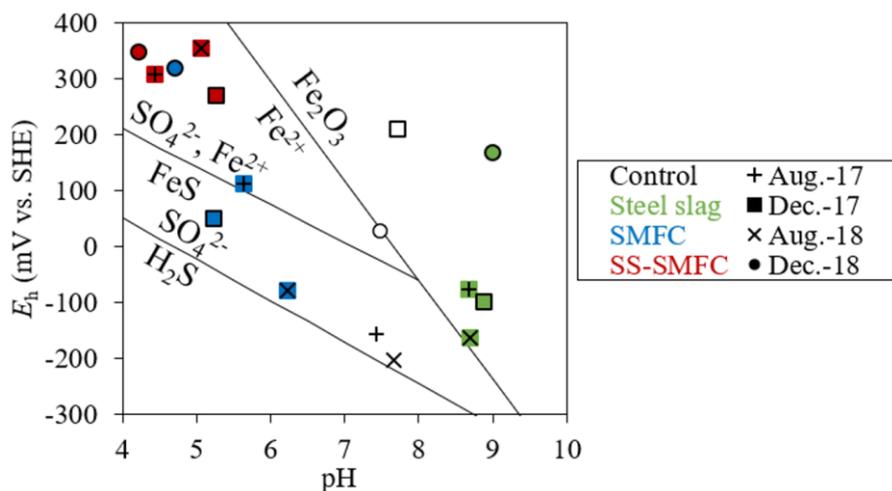


図 6-13 E<sub>h</sub>-pH 相関関係

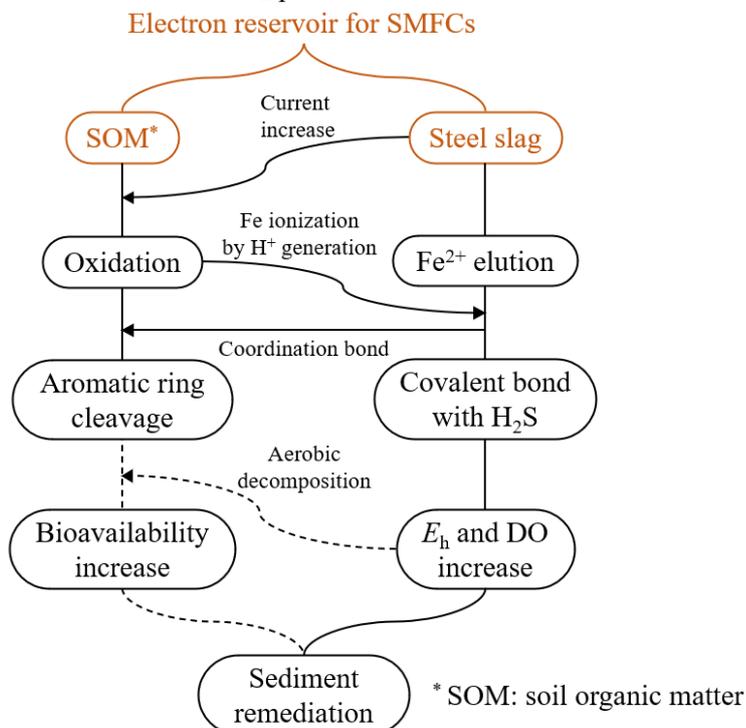


図 6-14 鉄鋼スラグを用いた SMFC による堆積泥の酸化プロセス。実線は本研究で確認されたプロセスを示し、点線はこれらの結果から期待されるプロセスを示す

## 6.4 SMFC を用いた水質計測システム

### 6.4.1 応答性の異なる電極を用いた海底堆積泥の動態把握

炭素材料は分極特徴を持つため、電極として使用する場合、電極 / 溶液間の電位差（過電圧）を作って表面にイオン吸着層を形成させる。これは蓄電を意味し、電気二重層キャパシタは同一の原理で作動する。本節では、高い分極特性を有するよう加工した炭素繊維を電極として活用した際に現れる非分極性金属（Pt）電極との違いについてまとめている。さらに、二つの電極素材の異なる応答特性を用い、海底堆積泥の挙動計測の可能性を検討した。

- (1) 図 6-15 には分極性電極として炭素繊維電極（CfE）、グラッシーカーボン電極（黒鉛, GcE）、非分極性電極として Pt 電極（PtE）、Ti 電極（TiE）で行った CV 波形が示されている。GcE, PtE, TiE に流れる電流量は比較的一定であり、GcE の電気容量は 9.4 mF と計算される一方、金属（Pt, Ti）電極は電気容量がほとんどなかった。CfE は電流が電位に依存して変化しており、Pt より電気容量が約 6000 倍高い。
- (2) 還元泥投入（2 回）による DO 濃度への電位の応答を図 6-16 に示す。還元泥（負電荷）の投入により溶液電位は低下するが各々の電極で異なる電位変化が現れている。一次泥投入時、PtE は  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$  の平衡電位である -400 mV (vs. Ag/AgCl) まで低下し、溶液の電位をそのまま捉える。一方、電気容量の高い GcE, CfE は、溶液の電位変動に鈍感に対応特性を持つ。2 次泥投入時、電極は泥層に埋没されたために、三電極すべて -400 mV まで低下しており、十分な電荷の移動がある場合に限り CfE が回答することがわかる。
- (3) 上述の 1 次泥投入は泥の巻き上げ、2 次泥投入は電極の埋没に対応している。従って以上の結果から、波浪等による一時的な巻き上げ～沈降の過程は 1 次投入の時の PtE 及び CfE の電位傾向から把握できる。また、河川流下土砂、台風等の大きいスケールの底質輸送が発生し電極が埋没される場合、二つの電極電位は同時に低下するため、多量の泥が設置地点に沈降されることが把握できる。

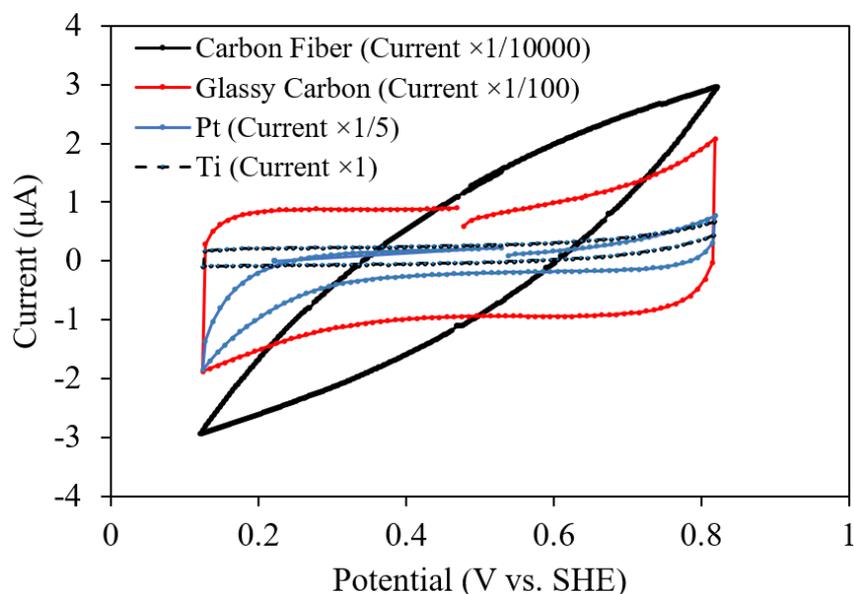


図 6-15 電極素材に対する CV 波形

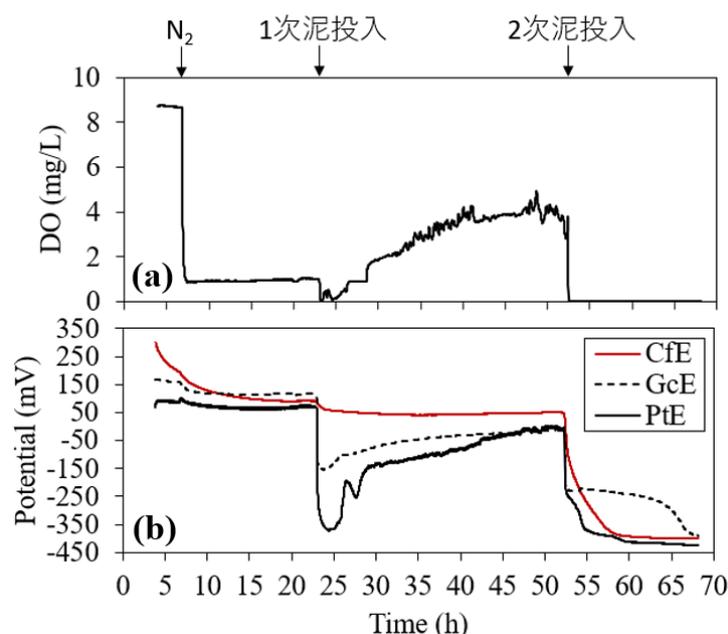


図 6-16 水泥層における DO および電極電位 (対 Ag/AgCl) の変動

#### 6.4.2 反応電流を用いた水質の計測

SMFC の起電力は、アノード側での電子供給、カソード側での電子消費により決定される((6-1)式)。アノード側の還元物質が十分に存在し、起電力がカソードの電位に律速される場合、燃料電池の起電力は水中 DO 濃度に依存することになる。本節では SMFC の電流量と DO 濃度の相関関係を調査し、現地での水質変動因子を捉えるセンサーとしての活用可能性についてまとめている。

- (1) 図 6-17 に室内実験で行った DO 濃度変化時の電流の対応が示す。電流量は DO と一次相関関係を示しているが、通条件によってその相関性は異なっている。すなわち、電流は水質因子のうち DO 濃度にもみ対応することは困難であるが、DO 濃度が電流の制限因子の一つであることが確認された。
- (2) 現地の海底面から 50 cm の高さに電極及び水質計 (DO, 水深, Chl.a, 浮遊物質 (SS)) を設置し、水質変動に対する応答性が異なる電極電位(Cf, Pt)及び電流値の応答特性を検証した。図 6-18 に示すように、Pt 電位は通常 -200 mV (vs. Ag/AgCl) で還元状態の海底面電位を示し、表層あるいは海側の酸化度が高い水塊の流入時に 200 mV 付近まで上昇した。Pt 電位は、Cf 電位あるいは電流値のいずれか一つでも増加する場合増加するため、Pt 電位の変動から一次的な水質の変動を捉えることができる。しかし、Pt 電位は変動性が激しいため、長期的な変動を解析するには困難があった。
- (3) DO 濃度が小幅に変わる場合、Cf 電位は変わらず、Pt 電位及び電流値のみが変化した。高水位時に水温が増加し濁度が減少する時に現れることから、このような DO 変動要因は外側海水の流入に起因することがわかった。
- (4) DO 濃度が大幅に変わる場合、Cf 及び Pt 電位、電流値ともに大幅に変化した。Chl. a 濃度が高く、低水位時に現れることから、このような DO 変動要因は赤潮起因することが推測できた。

本章では反応性の異なる電極の電位および SMFC の電流の水質への対応について検討した。本研究で得られた結果から、電位および SMFC の電流は、泥巻き上げ、外側海水の流入、赤潮の発生を捉えることが確認できた。また、実験期間中貧酸素水塊は形成されなかったが、電位及び電流の平均値が DO 濃度と共に徐々に低下することから、貧酸素水塊を捉えることができる可能性が示唆された。

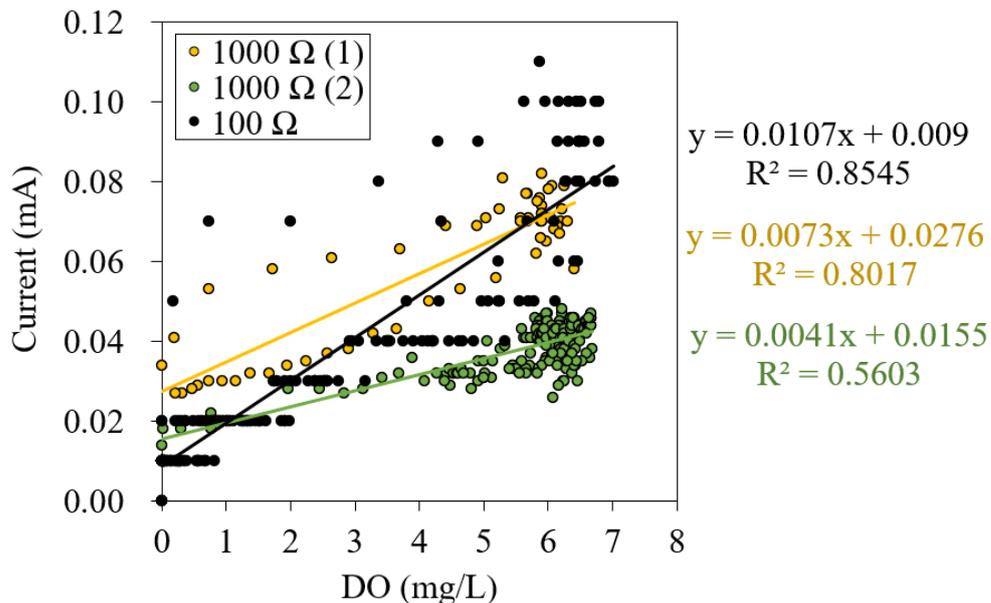


図 6-17 電流と DO の相関関係. (1), (2)は実験回数

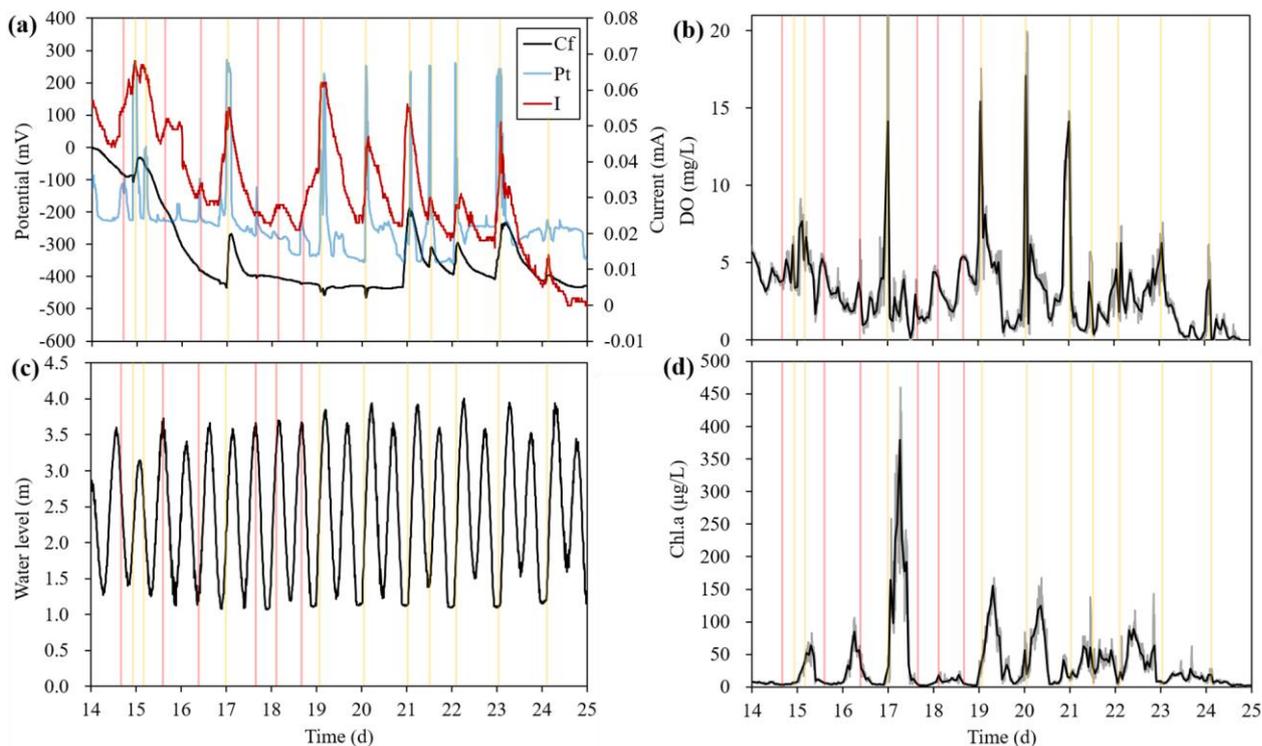


図 6-18 水質による電位・電流値の変化. 図中の赤い縦線は Pt 電位と電流値の共通ピーク, 黄色い縦線は Cf 電位, Pt 電位, 電流値の共通ピークを示す. 19, 20 日目の黄色い線は赤線に含まれるが水質変動特性が黄色い線に対応しており, 黄色い線に含まれた. (b), (d)の灰色実線は 10 分間隔の生データ, 黒実線は 0.1 日間隔の移動平均値を示す

## 6.5 現地での SMFC 活用

### 6.5.1 付着物によるカソード性能の変化

カソードに付着する物質のうち大部分は泥などの絶縁物質である。絶縁体の付着は反応面積を減らし、カソードにおける電子消費反応を妨害する。したがって実験海域で絶縁体付着に伴う性能低下に至るまでにかかる時間の把握や絶縁体付着を防ぐための電極構造の改善などの対応を必要とする。その一方で、カソードに付着された藻類の光合成作用はカソードにおける電子消費に肯定的な影響を及ぼす可能性が示唆された。本節では現地に設置されたカソードに付着する絶縁体および藻類の影響について検討し、現地付着物特性に対応したカソード形状を提案している。Conventional cathode (以下CC) 検体は平面形状カソードを使用しており、Air cathode (以下AC) とSubmerged cathode (以下SC) 検体では同面積の電極が浮きを覆って設置されている。

- (1) 図 6-19(a)に示すように水面上の CC, AC は水中の SC より日中電圧増加傾向がはっきりしており、平均電圧は AC が最も高かった。このような日周期変動は藻類の光合成作用に起因すると推測された。
- (2) 通常有光層で生物活動に関与する有機物の堆積が多くなるが、図 6-19(b)に示すように水深 2 m に設置された SC において堆積物量が多く、Pheo. a の付着率が高いことから枯死した沈降植物も含まれている。AC において藻類の付着量が少なく、浮き形状が波、流れの影響を受け易い形状にあるためと考えられる。水面 (境界面) では、気体が液体、固体と直接接触することで各相間での電子の受授が可能になり、電子伝達が加速されることから、電子伝達が物質循環を促進させることが考えられる。
- (3) CC, AC, SC 検体の総電荷量はそれぞれ 94,243 C, 166,455 C, 81,365 C であり、下水が放流される本実験海域の場合、藻類よりも還元堆積物付着の影響がより大きく作用するため、付着物の影響が少ないエアカソードが適した海域と判断された。逆に海水交換率が高い外海の場合、藻類の影響を受ける CC の方が有利となる可能性が示唆された。

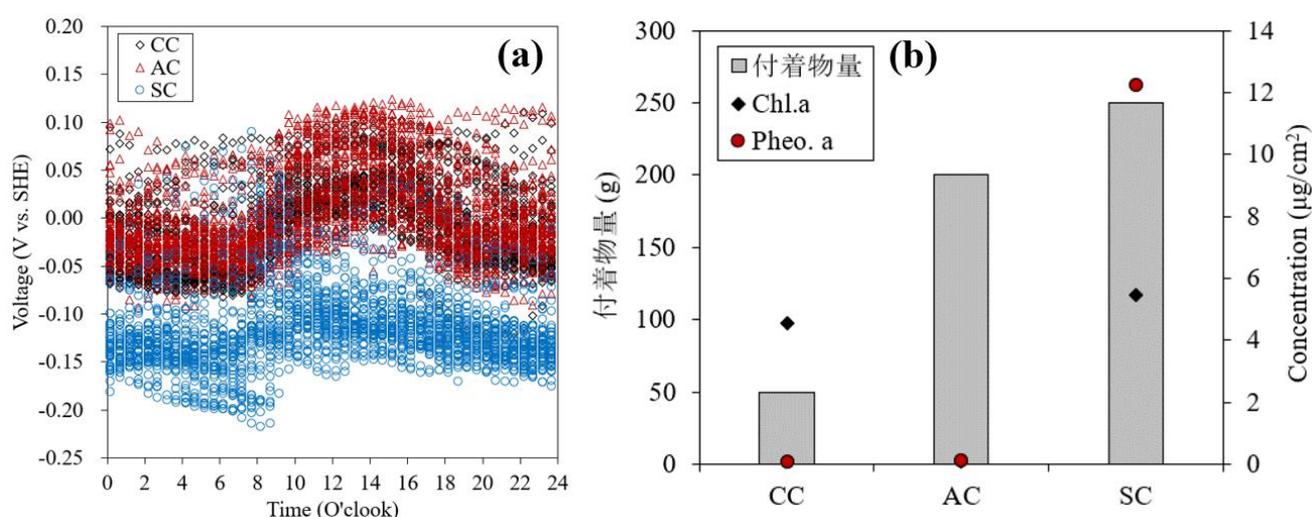


図 6-19 (a)電圧の日周期変化及び(b)各カソード表面の付着物総量及び藻類の量

### 6.5.2 基準電極の劣化

電極電位は、電極界面(電極 / 電解質界面)の電位差の相対値に相当し、「ある基準となる電極」に対して、注目する電極の電位差を測定している。最も一般に用いられる Ag/AgCl 基準電極は、次のような反応の電位を伴う。



$$E = 0.196 - 0.059 \log[\text{Cl}^-] \quad (6-7)$$

ここに、 $[\text{Cl}^-]$ は水溶液中 $\text{Cl}^-$ イオン濃度(mol)である。現地に基準電極設置することは、組成の異なる溶液が接することになる(飽和 KCl 溶液 / 海水)。この液間界面では両相のイオンの活量の違いにより、接触した界面を通してイオンの拡散による移動が起り、界面には電荷の分離が生じて二つの相の間には電位差(diffusion potential)が生じる。従って時間の経過により Ag/AgCl 電極を用いた電位は誤差が大きくなる。本節では、現地実験時 Ag/AgCl 電極の劣化問題の代案として、炭素電極を用いた新たな基準電極を開発した。炭素電極(Cf)を現地の堆積泥層に設置し、 $\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{S}$  平衡電位を基準に水層に設置した炭素および Pt 電極の電位を一ヶ月間計測した。以下に本節の成果を要約する。

- (1) 図 6-20 に示すように、泥基準(縦軸)及び Ag/AgCl 基準(横軸)で計測した Cf 及び Pt 電極電位は 454 mV の差をつけ 1:1 対応した。これは還元性泥層が一定の電位を維持し、かつ炭素電極が酸化還元反応に可逆的に従うためである。
- (2) 図 6-21 に示すように、各基準電極は相対的な電位差を有しており、454 mV の電位差は泥層の電位が  $\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{S}$  平衡電位に従っているためであることがわかる。
- (3) 炭素を用いた泥基準電極はヒステリシスを示さず再現性に優れ、現地で長期間活用できると期待される。

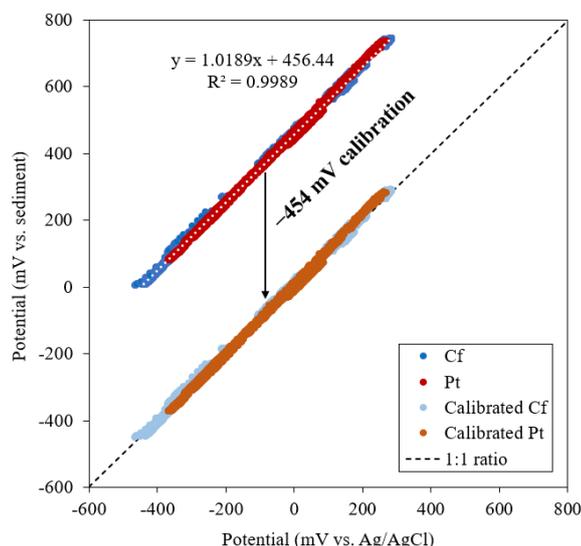


図 6-20 Ag/AgCl 電極(横軸)及び還元泥基準電極(Cf, 縦軸)を用いた使用電極電位の相関関係

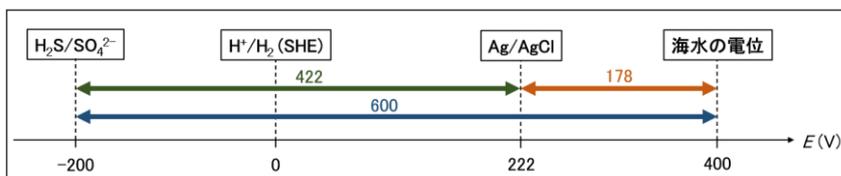


図 6-21 各基準電極 (Cf 基準電極, 標準水素電極 (SHE), Ag/AgCl 電極) の相対的電位差

## 6.5.3 SMFC の大規模化

SMFC の大規模化は電極単体の大きさの増加および複数電極の接触を意味する。大規模化は燃料電池の重要な研究テーマの一つであり、電極の大きさが大きくなるほど電極内部の不均衡が生じ、並列接続をすると電圧反転(voltage reversal)現象が発生し、装置の大規模化に苦勞している。本節では並列接続時の損失量を最小化するための手段について提案している。以下に本節の成果を要約する。

- (1) 図 6-22 にはアノード面積を固定し、カソード面積を変化させて得られた獲得電流密度が示されている。カソードまたはアノード面積の拡大により電流値は増大するが、電極面積の拡大に応じた増加はないことがわかる(図 6-22 (b))。この現象はカソード性能が律速となっている(面積あたりに回収された電子を消費できない) こと、複数のアノードの接続により損失が生じることを表している。
- (2) 複数連結による損失を減らすことを目的として、性能の異なる電極を用いて電荷の流れを制御した並列を検討した。図 6-23 に示すように、性能の低い順にアノードを並列接続させる場合、理想値(各単体装置の電流値の和)の電流値を上回る電流値を生産することを実験的に確認された。
- (3) 各アノード及び接続部の内部・外部抵抗により、カソードから離れたアノードほど発揮できる発電性能が制限されることが要因として挙げられた。

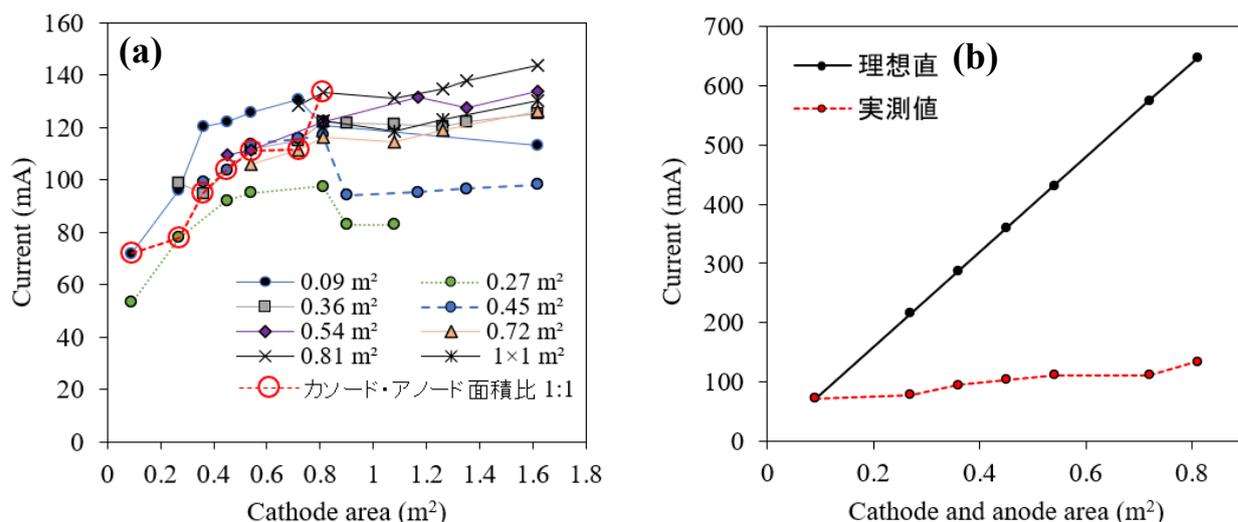


図 6-22 電極面積比による電流値変化. (a) カソード(横軸), アノード(凡例)の大きさによる電流値変化, (b) カソード, アノード面積比 1:1 の時の電極サイズによる電流値

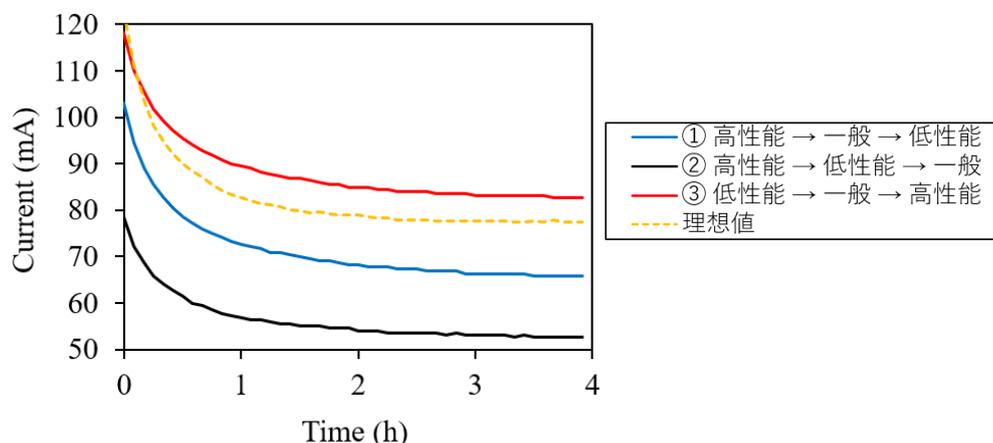


図 6-23 アノードの並列通電実験の通電結果

## 6.6 全体のまとめ

- (1) 高いエネルギー準位を持つ鉄鋼スラグは、さらに電子を供給するだけでなく、電界を形成することで電子および陽イオンの移動を加速化させ、過電圧を低減させた。これにより鉄鋼スラグは通常 SMFC より 6.2 倍高い電荷量の生産に寄与し、微生物燃料電池分野で最高レベルの電力獲得に成功させた。
- (2) 鉄鋼スラグは電子を供給した後、 $\text{Fe}^{2+}$ を多量に溶出させるが、SMFC は有機物から  $\text{H}^+$ を溶出させ、イオン状態に保つ相互作用をした。 $\text{Fe}^{2+}$ は有機錯体形成で SMFC が芳香族有機物の分解に寄与するだけでなく、 $\text{FeS}$  沈殿を通じて  $\text{H}_2\text{S}$  発生を制御した。その結果、堆積泥の酸化還元電位及び DO 濃度は酸化層水準に回復し、鉄鋼スラグを用いた SMFC は還元堆積泥の酸化に活用できることが実験的に確認できた。
- (3) 炭素繊維を用いて金属電極より電気容量が約 6000 倍高い炭素電極を作成し、特性を検討した。通電・無通電の時の炭素電極の電位は、水質変化に対する固有の応答特性を持ち、泥巻き上げ、外側海水の流入、赤潮の発生を感知するセンサーとして活用できることが実験的に確認できた。
- (4) SMFC の実用化に向けて現地環境が SMFC に与える問題点を検討し、現地対応カソード及び基準電極の開発、損失を最小化する並列接続方を解決策として提案した。
- (5) 以上の結果から、微生物燃料電池は現地の還元性底質環境を監視・改善する手段として活用できる。

## 謝辞

3年間の研究生活の間、たくさんの方々にも助けてもらいました。ここに記して感謝の意を表します。

日比野忠史准教授には深甚なる謝意を表します。他国で3年間の留学生活を送ることができたのは、先生がお父さんでありお友達のように親近感を持ってくれたからです。先生に認められたい私によほどのことはない限りほめてくださらなかったのですが、誰よりも私を大事にしてくださった気持ちを充分に感じることができました。先生がおっしゃったお話は研究だけでなく私の価値観に大きな影響を与えました。私は他人を思う気持ちがありながら、自分自身を一番優先にする人でした。先生が他人のためにする行動を見ながら私も先生のような人になりたいと思いました。先生のおっしゃったことを心に刻んでこれからもがんばって先生が誇らしく思うキョンミンになるように努力します。3年間本当にありがとうございました。これからもよろしくお願い致します。

中下慎也助教授は先輩が一人もいなかった私にとって、今後の進路問題や研究生生活について話ができる大きな支えとなる存在でした。研究だけでなく、学生指導、研究室管理においてたくさん学び、助けを受けました。ロサンゼルス学会を皮切りに、国内のいろんな学会、勉強会、ボランティア活動などはとても楽しい思い出に残っていて、すべて中下先生が一緒できて、うれしく思います。これからの研究もいつも応援します。頑張ってください。

秘書の岡野津奈江さんには、研究室生活において大変お世話になりました。学位論文の絵の3割は岡野さんに描いてもらったと言っても過言ではありません。岡野さんの研究室と学生のためのサポートがあり、順調に進めることができたと思います。本当にありがとうございました。

森本優希（現：ラボテック）氏には、研究に関して化学的知見から数多くのアドバイスを頂き、心より感謝しております。森本さんの学位論文は最も役に立つ参考資料でした。お仕事忙しいながらも研究に全力で取り組む森本さんの姿は、私が学位論文を書く途中苦しいときに刺激になりました。

2018年卒の山地智司氏、高田大貴氏、2019年卒の西村海知氏、永間健太郎氏、岡部麻菜香氏、太田知志氏、2020年卒の吉村一輝氏は、私が日本に来て生活に適應するにあたってとても大きな力になり、本当に楽しい時間を一緒に過ごしました。寂しくて辛い時にそばにいてくれたあなたたちがいなかったら今の私もいないと思います。誠にありがとうございました。これからも良い縁を続けていきたいと思います。

M2の岩本崇氏、私がゼミ発表中困ったときに乗り出したのは岩本だけでした。岩本は私と似た面が多くて、他人を思う温かい心がありながらも、それを伝える方法が下手な部分があると思います。岩本は長所が多くて、自分自身にもう少し厳しくなれば、たくさんの人に好かれると思います。SMFCチームに岩本がいるので安心して離れることができます。岡田卓氏は何度か言ったことがあります。インターンとしてゼミに参加してキラキラした目

で先輩達に質問していた岡田の姿はとても印象的でした。いつも明るくて礼儀正しくていつも信じて仕事を任せることができる頼もしい後輩でした。時々夜二人が残った時に交わした雑談はとても楽しかったです。研究において悩みもあると思いますが、今まで通り自分のペースを維持できれば、きっとそれなりの貴重な結果を出せると思います。下方幹治氏は周りの人たちに好かれる魅力があって、私も下方と一緒に過ごしてとても楽しかったです。研究室生活においていろいろ苦労しましたが、残りの半年間の仕上げを頑張ってください。酔うと日本で一番のバカになる下方と再び楽しくお酒を飲める日を待っています。

M1の高橋巧氏、弓岡亮太氏は日々に成長し、いつの間にか研究を主導していることが自慢の後輩です。二人の存在は自分自身を振り返り、もっと頑張る刺激になりました。最初は2人とも個性が強くて長所と短所が両方目に留まりましたが、M1になってだんだん成長する姿がよかったです。残り1年半の研究生生活の間にも先生と後輩の支えになる存在になってください。研究成果は今後も期待していますので、論文を書いたら私にも知らせてくれると嬉しいです。

B4の片山諒哉氏、坂井友亮氏、古川大登氏、伊藤杏子氏は3月に日比野研のメンバーとなり、いつの間にか4ヶ月共に歩んできました。4人とも明るくて善良で、一緒に過ごしている間とても楽しかったです。人によっては残った研究室生活がこれからの人生の大きなターニングポイントになるかもしれません。大事なチャンスを逃さないように頑張ってください。つらいときは心の中におさまらずに、お互いに頼りになってほしいです。それぞれの道に進むみんなを応援しています。最もお世話になった片山に感謝の気持ちをお伝えいたします。一緒に過ごせる時間が半年しかないため、特に厳しく対したことをご理解ください。片山がゼミで先生に褒められた時は、私が褒められた時より嬉しかったです。これまで成長していく姿を見守ってきたので、自信さえあればこれからも無理なくやり遂げられると信じています。頑張ってください。

最後になりましたが、これまで育ててくれ、支援してくれた両親には大変感謝しております。本当にありがとうございました。