

アズキ餡煮汁廃液を利用した色素増感太陽電池と微生物燃料電池による

高小連携エネルギー教育教材の開発



実施担当者 京都市立堀川高等学校
教諭 池内 秀和

1 はじめに

京都は、多くの和菓子店や製餡工場を抱え、全国でも有数の和菓子製造の盛んな街である。街角の和菓子店では四季折々の趣向を凝らした和菓子が店舗に並び、地元小学校では和菓子体験を用いた郷土教育の試みもなされている。このような環境から、「京菓子」は比較的身近な地場産業として子ども達に広く知られている。しかし、アズキの製餡工程では、大量のアズキ煮汁が発生し、それらの廃液処理問題はほとんど知られていない。これらのアズキ廃液には色素や糖類が多く含まれ、有色で腐敗しやすいため、大量に環境へ放出することはできない。これらの廃液処理とその費用は和菓子業界の課題の一つになっている。

一方で、太陽光やバイオマスなどの再生可能エネルギーを利用した発電として、色素増感太陽電池(Dye sensitized solar cell; DSSC)や微生物燃料電池(Microbial fuel cell; MFC)が知られている。DSSCは、有機色素を光アンテナとして利用し、可視領域の光を電気エネルギーに変換できる次世代型太陽電池であり、MFCは、水溶液中の有機物を分解して発電する一種のバイオマス発電である。そこで、アズキ廃液の色素や有機物をこれらの電池の原料に用いることにより、有機性廃棄物の減容とエネルギー問題を同時に解決できる。さらにアズキ廃液を利用したDSSCやMFCの報告はこれまでになく、成功すれば新たなエネルギー教育教材の可能性を示すことができる。今回、本校自然科学部と連携校である京都市立京都工学院高校サイエンスクラブとの共同で教育用DSSC、MFCとその周辺機器の開発を進め、高校生講師による小学生向けエネルギー教育教室の実践を行ったので報告する。

2 DSSC, MFC とその周辺機器の開発と小学生向けエネルギー教育教室について

2-1 DSSC と MFC の構造と仕組み

色素増感太陽電池(DSSC)は1991年にGrätzelらによって報告された湿式太陽電池の一つである¹⁾。DSSCは酸化チタン電極に光増感色素を吸着させることにより、幅広い波長の光を電気エネルギーに変換できる。近年、実用化に向けての進展が著しいペロブスカイト太陽電池はDSSCの派生型電池である。

図1(a)より、DSSCの発電機構の概略を示した。太陽光等により光励起された有機色素から電子が放出され、酸化チタン(TiO_2)薄膜を經由して外部回路に送り出される。電子は正極の電子メドイーターであるヨウ素電解液を經由して、有機色素に再び戻る。有機色素が光アンテナのように振る舞うため、光増感太陽電池とよばれる。具体的な製作の手順は、図1(b)に示した。まず、導

電性ガラス板にポリエチレングリコールなどを添加した酸化チタンペーストを塗布し薄膜を作り、400°C程度で30分程度焼き付ける。次に、光増感色素溶液に浸漬させ、多孔質TiO₂薄膜に色素を吸着させたのち、黒鉛触媒をコートした導電ガラスを対極として向かい合わせ、電極間にヨウ素系電解液を挟み込み、クリップ等で固定する。酸化チタンの薄膜作成は、スキージ法と呼ばれるメンディングテープ等でふちをとり、チタンペーストをガラス棒等で引き伸ばす方法や、ペースト乗せたガラス電極を高速回転させてより均質な薄膜を作るスピコート法がよく用いられる。

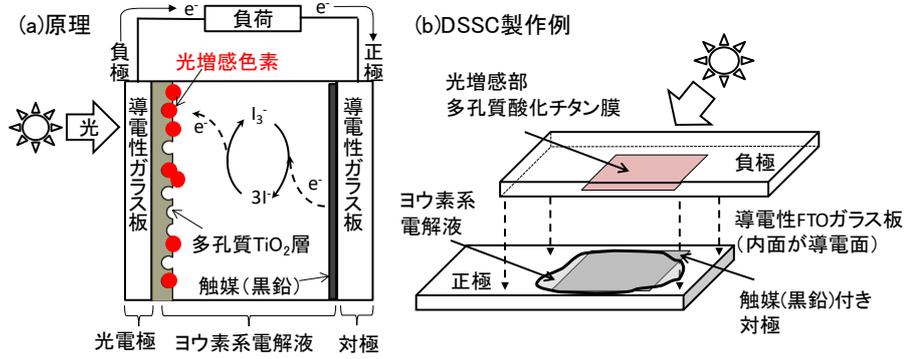


図1 DSSCの動作の概略と製作例

一方で、微生物燃料電池(MFC)は1910年Bennettoらによって報告された酵母とグルコースを用いた微生物電池が発端であり²⁾、現在も原型は変わっていない。図2に示したように、MFCは微生物の呼吸や発酵の代謝で生じる電子の一部をメチレンブルーやビタミンK₃などの電子メディエーターを介して負極へ伝達し、外部回路へ送り出す。また、同時に生じる水素イオンはイオン交換膜を通して正極側に輸送され、正極から別の電子メディエーター(ヨウ素系電解液)を通して伝達された電子とともに溶存酸素と反応して水となる。

現在のMFCのトレンドは嫌気性金属還元細菌や汚泥発電であるが、嫌気性細菌の入手や扱が学校では困難あり、悪臭や衛生上も課題も大きい。今回は安全性が確立しているパン酵母 *S. cerevisiae* を用い、電子メディエーターもメチレンブルーやビタミンK₃など安全性の高いものを用いて検討を行った。

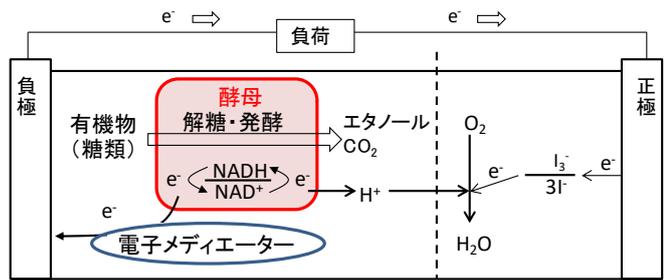


図2 MFCの動作の概略

2-2 DSSC とスピコーターの製作と結果

5月に学校近隣の老舗和菓子店「亀屋良長」(京都市下京区)より小豆の渋切工程と水晒し工程で生じる2種類のアズキ廃液を恵与して頂いた。和菓子店との交渉は主に生徒が行った(写真1)。既報³⁾より小豆種皮の赤紫色色素の主成分はアントシアニンではなく、近年発見された脂溶性のカテキノピラノシアニジン(CPC)であることが分かった。一方でアントシアニンも少なからず含まれることより、アントシアニン色素を中心に探究活動を進めた。色素の光増感作用の評価は、アズキ廃液の残渣を遠心分離で除き減圧濃縮で濃度を高めたアズキ廃液を、自作したチタン多孔質薄膜電極に浸漬させて行った。DSSCを組み光起電力特性を測定したところ、図3の電流-電圧曲線(I-V曲線)が得られた。色素への電極の浸漬時間を長くすると最大電力が増加することが分かった。これより、色素の吸着による光増感作用が確認された。しかしながら、今回のDSSCをもって、電子オルゴールを鳴らす電力を得ることはでき



写真1 渋切工程(右)と水晒し工程(左)のアズキ廃液
中央は「亀屋良長」当主の吉村様、
左右は本校自然科学部生徒

なかった。これはアズキ廃液中のアントシアニンの濃度が低く、色素吸着量が少ないためとみられた。光起電力特性は、京都工学院高校のソーラシミュレーターとポテンシオスタットを用いて行った。本校でも測定ができるように、現在、簡易的な光源と I-V 特性を測る装置を自作中である。アズキ廃液を用いた探究は主に堀川高校で行い、京都工学院高校との交流や、サンプル測定依頼を通して共同して探究活動を進めた。

また、京都工学院高校ではスピコート法に用いる多孔質酸化チタン薄膜を作成するスピコーターの改良機の製作を行った。負荷変動率の低いブラシレスモーターとマイコンによる PID 制御を取り入れ、回転数の安定したスピコーターを製作した(図 4)。これは、JSEC2021 第 19 回 高校生・高専生科学技術チャレンジにおいて敢闘賞を受賞した。

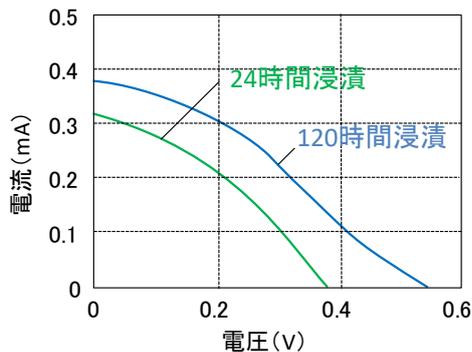


図 3 アズキ廃液を用いた色素増感太陽電池の電流-電圧特性

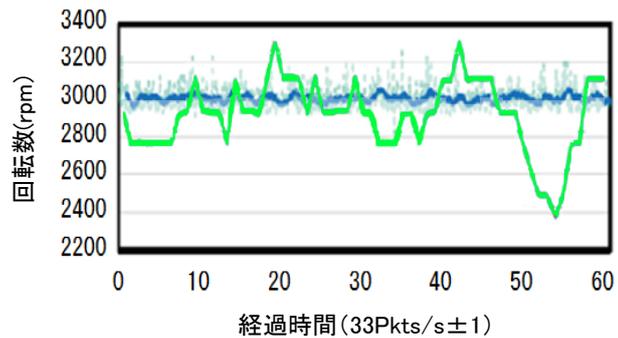


図 4 改良型スピコーターの回転安定性
(緑) 改良前、(青)PID 制御+ブラシレスモーター

2-3 MFC の製作と結果

堀川高校と、京都工学院高校でそれぞれチームを結成し探究活動を進めた。堀川高校では市販の 2 種類のパン酵母を用いて MFC を組み、開放電圧の時間変化と CO₂ の発生量を測定した。酵母添加後に出力電圧は徐々に上がり、約 10 分後には 0.6V 前後の電圧を示した。また、天然酵母はドライイーストに比べて電圧の立ち上がりが穏やかで、グルコース溶液とアズキ廃液では開放電圧の大きさが逆転した。これは天然酵母はドライイーストに比べて発酵能力が劣ることと、天然酵母はマルターゼ活性が低いため、マルトースが多いであろうアズキ廃液では発酵が抑えられ、電圧が低くなったとみられた(図 5 左、中央)。アズキ廃液とグルコースで 10 分後の MFC の開放電圧に大きな差はみられなかった。アズキ廃液を用いた MFC で、グルコースとほぼ同等の開放電圧が得られたことは驚きであった。また、MFC を 3 直列接続することで電子オルゴールを鳴らすことができた。発酵の指標になる CO₂ の生成量と電圧の間には大きな相関はなく、MFC によるアルコール発酵の阻害はみられなかった(図 5 右)。京都工学院高校では電子メディエーターにメチレンブルーを用い、さらに電極を炭素棒からカーボン繊維に変更し、より大きな電力を取り出せる MFC を製作できた。

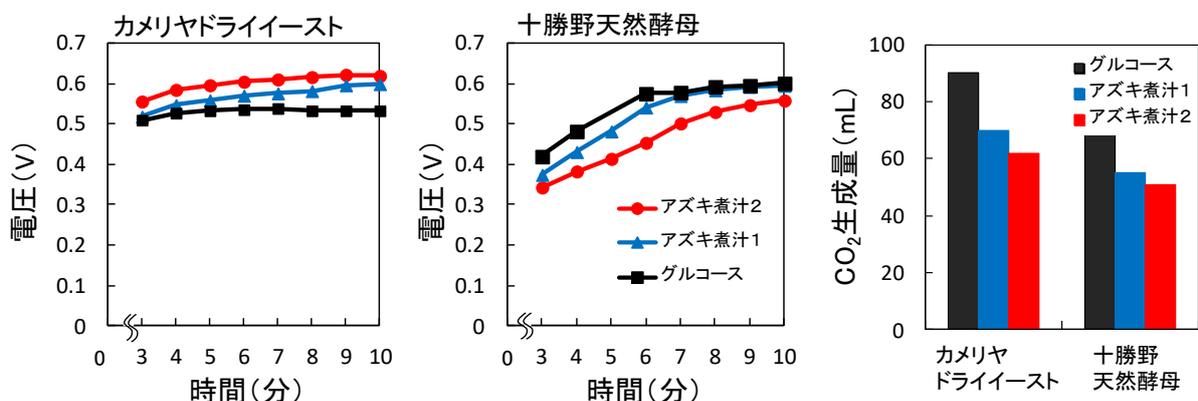


図 5 アズキ廃液を用いた MFC の電流-電圧特性と CO₂ 生成量

2-4 小学生向け環境・エネルギー教室の実践

堀川高校と、京都工学院高校の合同チームで京都市伏見区の児童 14 人(小学生 4 年生～6 年生)を対象に環境・エネルギー教室を DSSC・MFC を教材として実施した(2022 年 3 月 28 日)。DSSC については、アズキ廃液のアントシアニン濃度が低いため、京都の丹波地方の特産物である黒豆煮汁を代替品として使い、ハイビスカス花卉の抽出液と混合してハイブリッド色素液として太陽電池教室に用いた。色素を混合することにより、カラフルな太陽電池をつくることができた。また、MFC については、パン酵母と燻炭と懸濁液を負極側の電解液に、正極側電解液も薄いヨウ素液(市販のヨウ素配合うがい薬より薄い濃度)を用いてより安全面に配慮をした電池を作成した。両者ともに発電に成功し、次年度の本格的なエネルギー教室に向けてのステップとなった。一方で、今回は複数のセルを直列接続したため、不良セルがあると出力が極端に落ちたり、電池が安定して出力を出し続ける条件が定まらず、また燃料にグルコースを代替したりと課題があったため、次年度に向けて改善を図りたい。



図6 高校生講師による小学生対象環境・エネルギー教室の広報資料(市民新聞)と教室の様子

3 まとめ

アズキ廃液を用いた DSSC については CPC 色素が脂溶性であるため増感色素としての利用は難しく、少量含まれるアントシアニン色素とハイビスカス色素等とのハイブリッド型太陽電池に仕上げるのが教材用電池として現実的と考えられた。MFC についてはアズキ廃液についての発電に成功したが教室用の電池としては未完成である。次回の教室では安定に出力が出る条件を検討し、スクロースをアズキ廃液に替えてアズキ廃液による MFC を利用した教室を実施する予定である。

謝辞

本研究は、公益財団法人中谷医工計測技術振興財団 科学教育振興助成を受けて行われました。学術指導を頂きました摂南大学尾山廣教授、京都工芸繊維大学一色俊之教授には深謝申し上げます。また、京都市立京都工学院高等学校松田拓未教諭、木村英樹常勤講師には共同実施校として、多くのご支援とご協力を頂き感謝申し上げます。

参考文献

- 1) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353**, pp737-740 (1991)
- 2) H.P. Bennetto et al., *Biotechnology Education*, **1**(4), pp163-168 (1990)
- 3) Kumi Yoshida et al., *Sci. Rep.*, **9**, pp1484 (2019)