

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、松江、金沢と並ぶ三大菓子処の一つとして知られ、多くの和菓子製造事業所や製餡工場を抱える。また、地元の小学校では和菓子体験を用いた郷土教育も複数行われ、「京菓子」は身近な地場産業の一つとして小学生に知られている。しかしながら、アズキの製餡工程で生じる大量のアズキ煮汁廃液は糖類やタンパク質を多く含み、腐敗して悪臭を生じやすい。それらの廃液処理はコストが高く、和菓子業界の大きな課題になっている。

一方で、ごみ焼却施設の排熱利用やバイオマス発電など廃棄物を活用したエネルギー資源の有効活用が注目を浴びている。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。今回の取り組みでは、アズキ廃液を利用してDSSCやMFCを製作し、持続可能な社会に向けての環境エネルギー問題に目を向ける新たな教育プログラムの構築を目指した。これまでにアズキ廃液を利用したDSSCやMFCの報告はなく、昨年度プロトタイプの電池を製作し発電に成功したが、いずれの電池の出力が低く稼働できる電子デバイスが限られる課題があった。そこで今年度はこの点の改善を目指し、DSSCについては色素のハイブリッド化による性能向上を、MFCについては電極材料と電子メディエーターの変更による高出力化の検討を行った。さらに、MFCを用いた高校生講師による小学生向け環境・エネルギー教育教材を開発し実践したので報告する。

2 アズキ廃液を利用したDSSC, MFCの製作と高校生講師による小学生向け環境・エネルギー教室の企画と実践

2-1 DSSCとMFCの構造と仕組み

色素増感太陽電池(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湿式太陽電池の一つである¹⁾。また、近年注目されているペロブスカイト太陽電池の原型となる電池である。

図1(a)に、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は酸化チタン(TiO_2)薄膜を經由して励起電子を外回路に送り出す。これらの電子は正極の電子メディエーター(I_3/I_2)を經由して、酸化された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。酸化チタン薄膜は紫外域の限られた波長の光でしか励起されな
 いが、この薄膜に可視光域に吸収を持つ色素を吸着させると、幅広い波長域の光を励起電子として
 発電に利用でき、高い電力変換効率を得ることができる。

一方で、微生物燃料電池(MFC)は 1910 年に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 1(b)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(VK₃)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、正極側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。

今回 MFC のコアとなる微生物は安全性が確立しているパン酵母 *S. cerevisiae* を用い、電子メデ
 ィエーターは VK₃の誘導体である 2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン (HNQ) やフェリシアン化カリ
 ウム (K₃[Fe(CN)₆]) など安全性の高いものを用いて検討を行った。

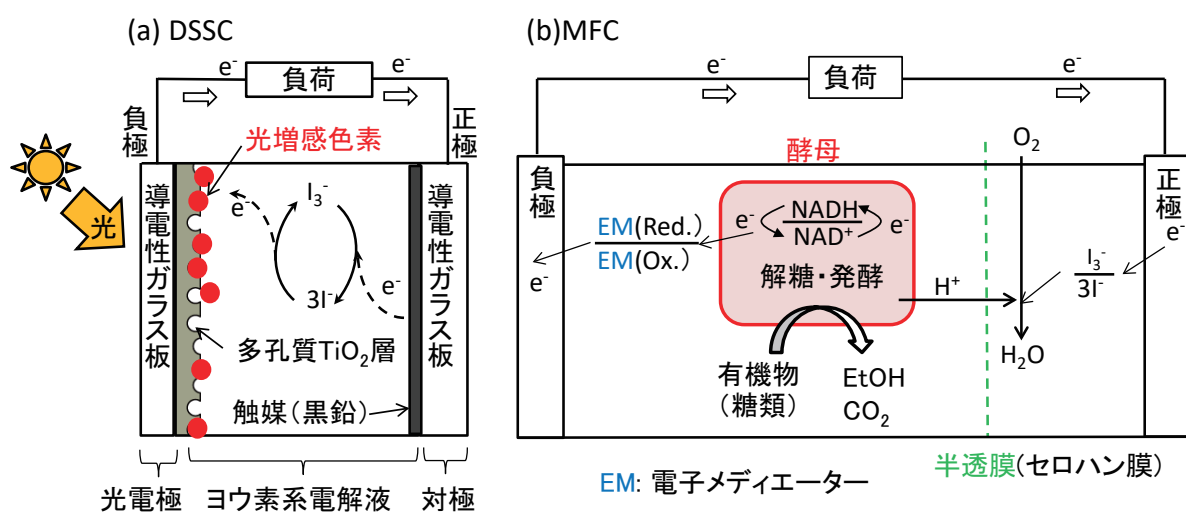


図 1 DSSC と MFC の動作原理の概略図

2-2 アズキ廃液・ハイビスカス混合型 DSSC の製作と結果

アズキ廃液については学校近隣の老舗和菓子店「亀屋良長」（京都市下京区）よりアズキの渋切
 工程と水晒し工程で生じる 2 種類の廃液を恵与して頂いた。近年、アズキ種皮の赤紫色色素の主成分
 は水溶性アントシアニンではなく、脂溶性のカテキノピラノシアニジン(CPC)であることが明らか
 になった³⁾。脂溶性色素は酸化チタン膜に吸着しにくいいため、アズキ廃液色素による DSSC では電
 子オルゴールを鳴らすことはできなかった。そこで、ハイビスカス由来の水溶性アントシアニン（主
 成分デルフィニジン）と混合し複数の光増感色素によるブースト効果が得られないか検討を行った。
 図 2 にアズキ・ハイビスカス色素混合液に浸漬した酸化チタン電極を示した。ハイビスカス色素の
 混合比が上がると酸化チタン膜も赤く染まり、ハイビスカス色素が主に酸化チタン膜に吸着されて
 いることが分かった。図 3 に DSSC を製作し、電流-電圧特性(I-V 特性)を測定したものを示した。
 ハイビスカス色素液にアズキ廃液を添加すると、端子間の開放電圧は一樣に 0.10V 程度上昇した。
 一方で短絡電流値と各混合比の相関性はみられなかった。興味深いことにアズキ廃液色素の添加に
 よって、混合比に関わらず開放電圧、短絡電流が上昇し、最大電力も大きくなるブースト効果が見
 られた。しかしながら、電子オルゴールを鳴らせるほどの性能向上はみられなかった。ブースト効
 果については、アズキ廃液色素に含まれる微量のアントシアニン系色素とハイビスカス由来色素の
 可視光の吸収波長域が異なることより、みかけの光増感効果の向上がみられたのではないかと考え
 られた。この探究活動について、電気学会「U-21 学生研究発表会」で発表し探求賞を受賞した。
 (2023 年 3 月 11 日 電気学会主催)

体積混合比(アズキ廃液:ハイビスカス溶液)
 0:10 1:9 7:3 3:7 9:1

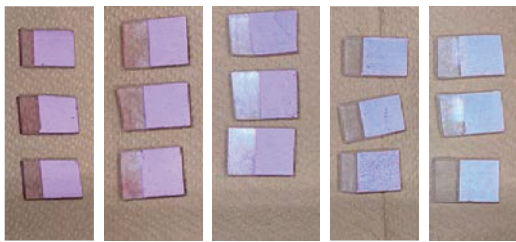


図2 ハイビスカス・アズキ廃液混合液に浸漬後の酸化チタン電極

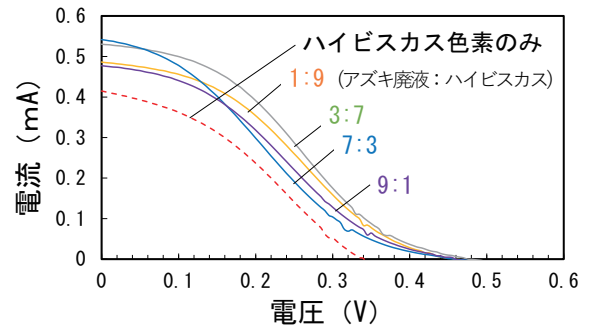


図3 ハイビスカス・アズキ廃液混合型 DSSC の I-V 特性曲線

2-3 高出力アズキ廃液 MFC の製作結果と還元糖濃度の経時変化に関する考察

MFC の高出力化を目指して電極材料と電子伝達物質の検討を行った。電極の表面積を増やすために炭素棒をカーボンフェルトに交換した。また、負極側の電子伝達物質に用いた VK_3 は水溶性が低く、溶液中の濃度を高められなかった。そこで VK_3 のナフタレン環の2位にヒドロキシ基を導入した HNQ に変更した。正極側については、電子伝達物質が透析膜から浸透するヨウ素によって酵母が不活性される可能性があった。そこで、ヨウ素を細胞毒性がより低い $K_3[Fe(CN)_6]$ に変更したところ大幅に出力が向上した(図4)。これにより、長時間安定して電子オルゴールを鳴らせる実用的な教育用電池を開発することができた。

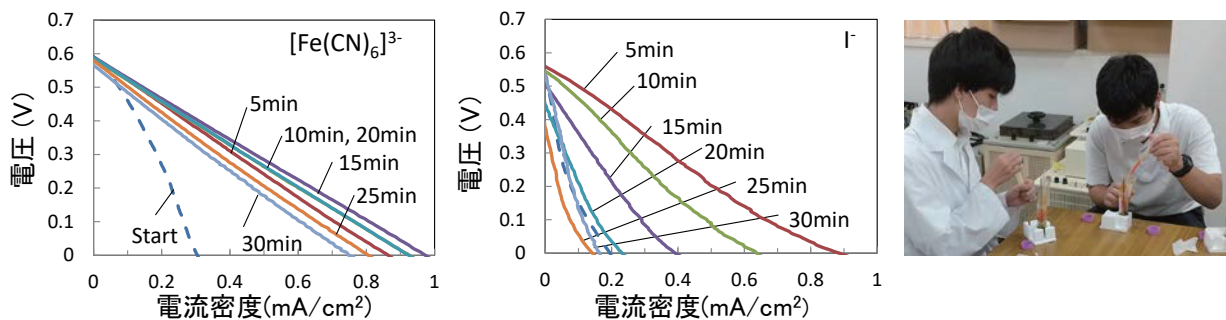


図4 電子メディエーターの違いによる電圧-電流特性の変化と燃料電池の製作の様子

また、電池の発電効率は、発酵による糖類の消費速度と電流から求めた電気量の比より見積られる。この測定に向けての予備的な実験系の構築を行った。糖濃度の測定にあたり、はじめ一般的な旋光度を利用した糖度計で測定を行ったが夾雑物が多く測定できなかった。そこで、還元糖の微量定量に用いられる Somogyi-Nelson 法を用いて呈色反応から糖濃度を測定した。

まず、アズキ廃液を用いる前にグルコース水溶液(還元糖)を用いてモデル電池を製作し糖濃度の経時変化を測定した(図5)。結果、発酵開始20分間は糖の消費速度は比較的遅いが、その後急激に糖が消費され、約1時間後には糖がほぼなくなっている様子が観察された。MFC は最大起電力に至るまでに若干の時間を要するが、これが酵母の活動に依るものなのか、電子メディエーターの浸透拡散速度に由来するものか、これまで判別できなかった。今回の結果より酵母の活動による可能性が高いことが示された。今後は電流測定と併せて、電池の発電効率についても調べていきたい。この探究活動についても、電気学会「U-21 学生研究発表会」で発表し、佳作を受賞した。(2023年3月11日 電気学会主催)

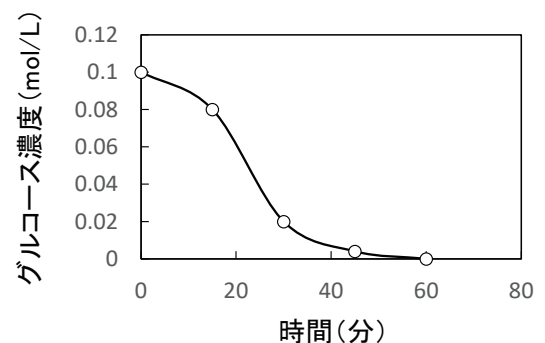


図5 グルコースを用いた場合の MFC の負極中のグルコース濃度変化

2-4 高校生講師による小学生向け環境・エネルギー教室の実践

堀川高校・京都工学院高校の合同チームで京都市伏見区の小学生を対象に MFC を用いた環境・エネルギー教室を実施した(図 6)。昨年度は MFC にメチレンブルーに燻炭に添加した電解液を用いたが、出力が低く電子オルゴールを安定して鳴らすことができなかった。今回は堀川高校で MFC の改善検討を進め、カーボンフェルト電極と電子メディエーターを HNQ と $K_3[Fe(CN)_6]$ に変更することにより大幅に出力が向上させることができた。これにより、電子オルゴールを安定して鳴らせる教育用微生物燃料電池を開発することができた。また、小学生向け教育プログラムの開発は主に京都工学院高校が行い、身近なジュース類とアズキ廃液の両方を用いて、エネルギー源であり水素供給源である糖を共通のキーワードとした環境エネルギー教育プログラムを実施した。生徒はプログラムの作成にあたって、小学校の教科書を読み込み、スライドを工夫するなど主体的に関わる姿勢が顕著にみられた。また、区役所や保護者との対応などを通じて社会性を学ぶ機会にもなった。

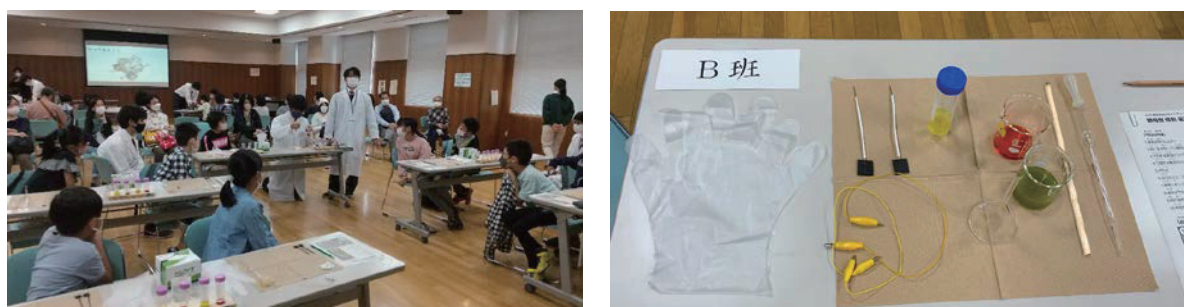


図 6 高校生講師による小学生対象環境・エネルギー教室の様子と用いた教材セット

2022 年 10 月 22 日 伏見区役所 手作り発電教室(小学生 20 人) 堀川高校・京都工学院高校合同
2022 年 12 月 17 日 伏見区役所 手作り発電教室(小学生 20 人) 京都工学院高校

3 まとめ

アズキ廃液を用いた DSSC についてはハイビスカス色素とのハイブリッド型太陽電池にすることによりブースト効果を得られたが、電子オルゴールを鳴らせるような大きな出力は得られなかった。一方で、MFC については電解液を HNQ と $K_3[Fe(CN)_6]$ に変更し、電極にカーボンフェルトを用いることによって大幅に出力が上昇し、教材用電池として実用的なものを製作できた。また、アズキ廃液に関わらず、糖類を含む水溶液については同様の電池が作成可能と思われ、汎用性の高いものとなった。高校生講師による小学生向け MFC 教室では高校生が積極的にプログラム作成に関わる姿勢がみられた。また、共同実施校の京都工学院高校では関連テーマで京都府総合文化祭自然科学部部門に多数入賞するなど探究活動への取り組み姿勢の向上と内容の深化がみられた。

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、川端隆特任助教、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、山崎宗彦教諭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)