

卵殻膜の潜在的機能開拓を指向した発電デバイスへの応用

米子工業高等専門学校物質工学科・准教授 谷藤 尚貴

■ 緒言

卵殻の内側に存在する薄膜は卵殻膜と呼ばれ、卵が孵化するまでの中身を保護するだけでなく、食品としては黄身・白身を常温で数日は腐らせない性質にも寄与している。本研究では、この機能を材料として顕在化するためのアプローチとして、従来の卵の構成成分の応用先には無い、発電装置への応用を試みることにした。

近年、世界で起きている環境問題には化石燃料の消費による二酸化炭素排出の悪影響が挙げられ、人類はこの問題を解決していかなければならないが、それと同時に今後も発展し続ける科学技術を支えるために十分な電気エネルギーの供給できる環境の整備は必須である。その際に、化石燃料を使わないまたは使用しても二酸化炭素の排出の少ないクリーンなエネルギーを取り出すデバイスが、今後の社会に求められる発電装置として注目されており、その中の装置の一例として燃料電池が有る。燃料電池は燃料の化学成分を触媒によって直接分解して電子を取り出す機構を持つ電池であり、これが各家庭に配備されるようになると、送電ロスを大きく減らした送電網の構築が可能であり、自動車や携帯用電子機器への応用も期待されている。しかしながら、この電池は発電性能を決定づける燃料分解で生じるプロトンを正極へ運搬するためのプロトン伝導膜材料について実用化レベルでの開発が完了していない。これまでに開発された電解質膜としては主にナフィオンを代表としたフッ素系ポリマーであったが、これらはイオン交換基の高濃度化や薄膜化などに由来した燃料の漏れによる性能低下(=クロスオーバー)を完全に抑制できてはいない。また、他の化学構造に変更した材料を開発しても実用化できるレベルの膜素材の性能に到達できていない。そのため、10数年前からメタノールの直接補給により携帯電話やパソコン等を駆動できる社会になると予想された時期があったが、現在でもそれは実現していないため、固体燃料電池向けの高分子形電解質の研究においては、現有の電解質膜の問題点を克服する新しい材料の提案が求められている。そこで本研究では、卵殻膜が内部の水分を通過させにくく、呼吸やガス排出のための気体の通過は可能なタンパク質の薄膜であることに注目し、これを燃料電池用の電解質膜素材として新たに適用させるための検討を行った。

■ 方法

実験試料と装置

卵殻膜は食品鶏卵の鋭端部に小さな穴を開けて中身を取り出した後に、30%酢酸に1日浸漬させた後よく水洗したものを使用した。金属コーティングについては、真空デバイス製MSP-1Sマグネトロンスパッタ装置を用いた。卵殻膜に貼付するテープとして、両面テープはニチバン株式会社製ナスタックNW-N20、超強力テープはエックスブランズ株式会社製マイティーテープ、両面導電テープは日新EM製SEM用カーボン両面テープ(アルミ基材)7321、7322を用いた。燃料電池装置の作製は、MEGACHEM製メタノール燃料電池実演用キット357Eを使用した。作製した電池のA&D製AD-5529、朝日分光製IVP0605を使用して起電力やI-V特性を評価した。卵殻膜の状態観察には走査型電子顕微鏡は、JEOL製JSM-6610を使用した。

実験試薬は、食品色素については東京化成製食品青色1号、食品青色2号、食品緑色3号、食品黄色4号、食品黄色5号、食品赤色3号、食品赤色106号を 5.0×10^{-5} mol/L水溶液として調整してものを使用した。金属化合物については、関東化学製の H_2PtCl_6 、 HAuCl_4 、 CuCl_2 、 ZnCl_2 、 NiCl_2 、 PdCl_2 を 2.0×10^{-1} mol/L水溶液として調整したものをを使用した。

卵殻膜を燃料電池の電解質膜として動作させる実験

卵殻膜を約3cm角で切り出し(図-1)、型紙でマスキングした膜をスパッタ装置で白金コーティングしたものを燃料電池キットへ導入した(図-2)。この装置へ3%メタノール水溶液を加えた際の発電動作を評価した。次に、卵殻膜を両面テープ(図-3)、両面導電テープを用いて固定して、卵殻膜で生じる発電性能について起電力とI-V特性で評価を行った。また、卵殻膜の電極の固定法について、電極二枚で強く挟みつける以外に両面テープ、超強力両面テープ、両面導電テープにより卵殻膜を電極へ

固定し、テープ貼り付け時の形状についても検討を行った(図-4)。

卵殻膜への添加物導入による電解質膜としての性能改善

卵殻膜を食品色素および金属化合物水溶液に一日侵漬し、取り出した膜を乾燥後に白金でコーティングした後、上記と同様の条件で発電特性を評価した。

■ 結果と考察

卵殻膜を燃料電池の電解質膜とした直接メタノール型燃料電池の作製

本実験で用いる燃料電池の電極材料として卵殻膜を導入する為には、平面性が高くかつ電極を被覆できるサイズの膜を取り出す必要があった。しかし、本研究では酢酸処理で炭酸カルシウムを溶解させるプロセスを用いることにより、広くて平面性の高い部分の卵殻膜を切り出し、電極へ組み込むことに成功した。

この卵殻膜試料に白金コーティングを行った後メタノールを滴下すると起電が生じ、20mV～70mV程度の起電力が生じた。この動作が見られた理由は、燃料極側の白金による触媒作用で起こるメタノールの分解反応から生じたプロトンが、従来燃料電池に用いられていた電解質膜同様に卵殻膜を介して空気極側の白金まで運ばれる現象が生じたためであると考察している。しかしながら、初期の実験では卵殻膜を単に燃料電池キットに挟んだだけでは燃料溶液の漏れが止まらず、その漏れから起電力がすぐに低下する傾向があったために、電解質膜と電極の接触構造は最適化する必要があると考え、卵殻膜をテープで電極へ貼り付け固定をしたところ、電池の性能が上がる効果が見出された(表-1)。さらに、導電性材料が添加された両面テープを採用すると性能はさらに向上し、テープの貼り方のパターンや厚みの最適化を行ったところ、4枚重ねで厚くした両面導電テープを膜に対して格子状に貼り付けして、電極の空気極側に卵殻膜を固定した条件で最も良い発電力を示すことが分かった(表-2)。この結果が得られた理由として考えられるのは、テープで膜と電極間を密着させることで、本研究で用いた燃料電池キットにおける燃料の横漏れによるクロスオーバーが防げたことと、卵殻膜表面の白金による触媒作用で生じた電子が両面導電テープを介してロスなく電極に移動できたことの2点が挙げられる。また、今回用いた電極には図-2で分かるようにショート防止用のゴムパッキンの厚みが有ったために、卵殻膜のような約70 μ mの薄膜一枚が両電極へしっかり接触しながらも漏れの無いよう挟まる厚みは無かったため、白金の触媒作用で生じた電子が電極へ移動する際に伝導ロスが生じていたと考えられる。これらの結果をまとめると、卵殻膜は燃料電池の電解質膜として機能したが、効率良く電力を取り出す際には、電極と卵殻膜における接触構造の最適化が必要であることが分かった。

卵殻膜への添加物導入による発電性能の改善

食品色素を吸着させた卵殻膜を電池の膜として使用すると、無添加の膜に比べて性能は向上した(表-3)。未処理の膜に比べると着色処理を行った膜では電力は上がり、特に電流値が上がるのが分かった。この現象は、添加した色素が卵殻膜のタンパク質と相互作用することによって付着しただけでなく、有機分子の内部構造がタンパク質中のプロトン伝導に寄与する部位として振舞う効果を示したためであると考えている。今回検討した7種類の色素のうち、特に良い効果を示したのは赤色3号、赤色106号であり、これらの分子内にはキサンテン構造を有する共通点があった。また、色素を沈着させた卵殻膜で作製した電解質膜では、内側と外側の向きを考慮して電極を固定すると性能に差が生じる現象が確認できた。この性能差と沈着させた色素についてグループ分けして分子構造を調べると、内側を燃料極に向けた電池で性能が高かった膜ではヒドロキシ基を有する色素を使用した例が多く、外側を燃料極側に向けた方が性能の高い電池ではヒドロキシ基を持っていない共通点があった。実際に、これらの色素で着色された卵殻膜を見ると内側と外側で染まり方の異なる例が見られた(表-3)。これは卵殻膜を構成する表面の構造が異なり、吸着する色素の相互作用様式も異なっていることに由来していると考えられ、それにより生じた色素の着色量の差が燃料極または空気極に当てはめた際の性能差を生み出したと考えている。卵殻膜の裏表で色素の着色に性能の差が出ていることを活かして、今後は裏表両面へ2つの色素を裏表で染め分ける等の工夫を行えば、発電性能はさらに改善できると考えている。

さらに、卵殻膜が水溶性の金属イオンについても吸着機能を検討するために、水溶性の金属塩化物の水溶液へ卵殻膜を侵漬させる操作を行ったところ、卵殻膜には速やかに金属の吸着が起こった。この処理を行った卵殻膜をこれまで同様の操作によって燃料電池キットへ導入すると、未処理の膜に比

べると最大で 50 倍程度発電性能が高くなった(表-4).

卵殻膜への色素や金属イオンの吸着については既に報告例が有り、この作用は主に卵殻膜中のアミノ酸側鎖と分子性化合物の静電的相互作用や窒素原子が金属イオンへ配位結合することによって起こる現象と考えられている。金属を吸着した卵殻膜は、未処理のものよりも脆くなっていたが、これはタンパク質内部で生じる添加物との新しい結合によって変性が生じていることに由来すると考えられる。しかし、卵殻膜へ新たに添加された金属イオンは、卵殻膜においてプロトン伝導を示す部位として動作することにより発電性能を高める現象が得られたと予想している。

■ 要 約

卵殻膜をタンパク質の薄膜であることに注目し、それを新しいプロトン伝導膜として燃料電池の材料に応用する試みを行った結果、膜の両面への白金コーティングを行うだけでメタノール等の燃料添加により発電する材料が創製できた。この現象は電極への卵殻膜の固定法の最適化によって出力が安定した他、タンパク質内の置換基が有する電荷や配位子としての特性によって有機分子や、金属化合物の添加が可能であり、それによって発電性能はさらに改善された。今後は卵殻膜の表面構造の特徴に着目して、それを活用した性能改善にも取り組んでいく予定である。

■ 文 献

- 1) T. Maruyama, H. Matsushita, Y. Shimada, I. Kamata, M. Hanaki, S. Sonokawa, N. Kamiya, M. Goto, *Environ. Sci. Technol.* 41, 1359-1364(2007).



図-1. 卵殻膜の切り出し手順と約 3×3 cm に整形した膜試料

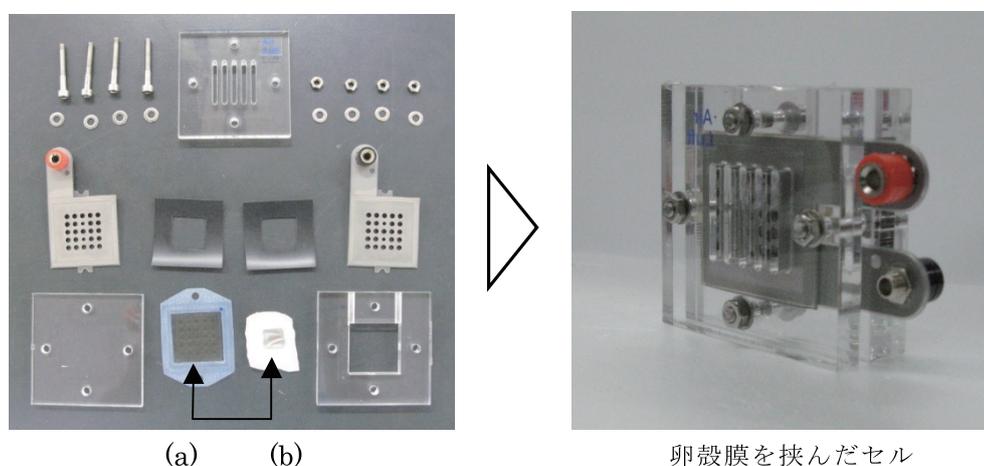


図-2. 卵殻膜の燃料電池キットへの導入
※(左)ナフィオン膜(a)を卵殻膜(b)で置き換えて、(右)組み上げた。

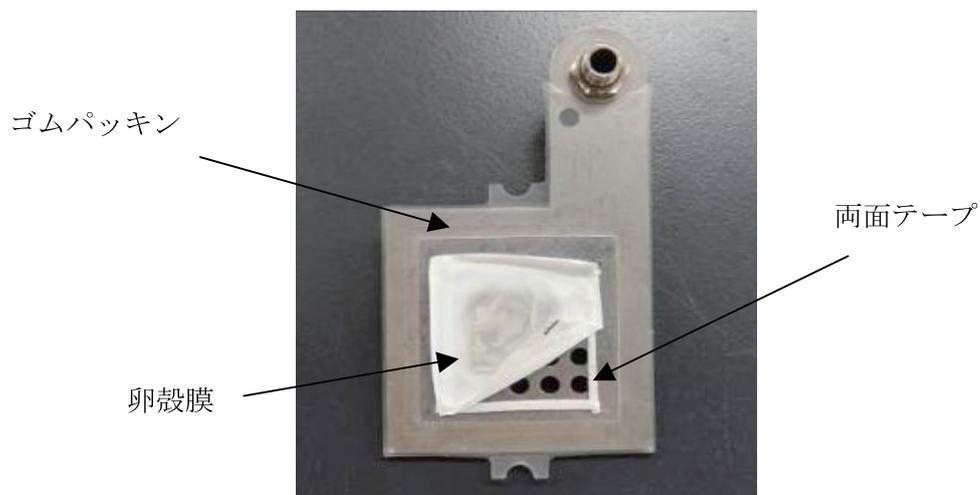


図-3. 卵殻膜と電極の両面テープ固定

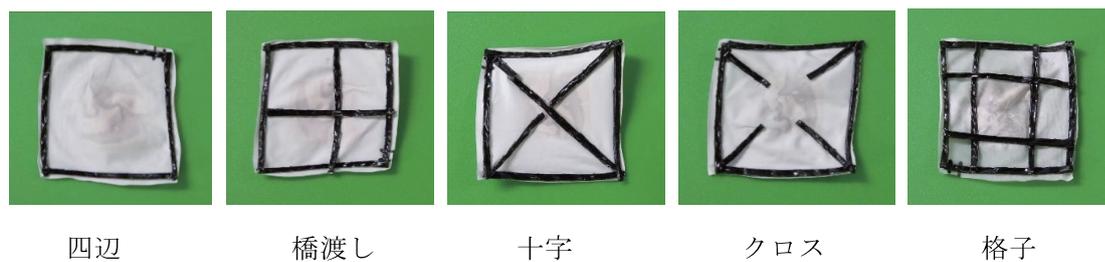


図-4. 両面導電テープの貼り方比較

表-1. 装置導入時に卵殻膜に貼るテープの種類による起電力の比較 (テープを膜の四辺の端を貼り付けて固定, Pt:1×1 cm, 1分コート, 内側を燃料極へ貼り付け)

	テープなし	両面テープ	超強力両面テープ	両面導電テープ
起電力[mV]	65.2	110	178	216

表-2. 装置導入時の両面導電テープの貼り方による発電性能比較 (4重テープ, 空気極に貼り付け, Pt:1×1 cm, 1分コート, 内側を燃料極へ貼り付け)

	四辺	橋渡し	クロス	十字	格子状
起電力[mV]	526	575	578	513	715

表-3. 卵殻膜へ添加した色素別，電極に貼り付けた卵殻膜の面別の性能比較 (Pt:1×1 cm, 1分コート)

	燃料側に 向けた面	短絡 電流 [μ A]	開放 電圧 [mV]	最適 動作点 [μ W]	内外の 性能差 [μ W]
赤色 3 号	内側	104	269	4.4	} 1.1
	外側	99	244	3.4	
黄色 5 号	内側	64	239	2.1	} 1.7
	外側	89	288	3.8	
赤色 106 号	内側	71	225	3.4	} 0.1
	外側	117	179	3.3	
緑色 3 号	内側	100	222	2.9	} 0.1
	外側	101	231	3.0	
青色 2 号	内側	57	223	2.7	} 0.1
	外側	77.7	229	2.6	
青色 1 号	内側	76.5	251	2.4	} 0.1
	外側	63	249	2.3	
黄色 4 号	内側	65	193	2.0	} 0.2
	外側	85	213	2.2	

表-4 金属イオンを吸着させた卵殻膜を用いた燃料電池の性能評価

溶質	最大出力 (μ W)
H ₂ PtCl ₆	149
HAuCl ₄	148
CuCl ₂	27
ZnCl ₂	11
NiCl ₂	9.6
PdCl ₂	9.6
非処理の卵殻膜 (参考値)	2.7