

卵殻膜の潜在的機能を真に顕在化するための応用食品科学研究

米子工業高等専門学校物質工学科・准教授 谷藤 尚貴

■ 緒 言

卵殻膜において未利用だった潜在的機能を顕在化することができると、それは実用的な機能性材料として応用できると仮説を立て、申請者は近年様々な卵殻膜研究を進めてきた。本課題では、現代社会において最も必要とされる科学技術の一つにあたる電気エネルギーに関連した材料開発に着手した。携帯電子機器の使用時間に関する制約で人々が感じるように、高容量二次電池や次世代型の発電システムは、一般社会において今後急速に改善が求められていると言える。その背景のもとで我々は、卵殻の内側にある薄膜状の有機成分である卵殻膜の化学的な応用として、主成分のタンパク質中のシスチン含量の多さに着目し、その側鎖の構造に含まれるジスルフィド結合を電氣的に開裂-再形成させることにより、二次電池としての充放電動作が起こるかについて検証することにした。

具体的な実験としては卵殻膜を充放電の動作部位に導入したコイン型電池の試作と、作製した電池における充放電特性について分析することにより、卵殻膜の二次電池材料としての有用性について検討した。有機物を二次電池の材料(活物質)とする研究は、従来から市販のリチウムイオン二次電池の性能を超える材料候補として盛んに研究は進められており¹⁾、本研究グループでの研究²⁾以前にも、化学的に合成したジスルフィド化合物を試料とした際の動作についての実証が報告³⁾され、S-S結合への電子授受における結合開裂-電子の放出による再結合で充放電の動作が起こることが分かっている(図-1)。本課題では、正極の材料としてジスルフィド結合を豊富に有している卵殻膜を導入した際に、主成分がタンパク質のジスルフィド結合が電池材料として動作するか、明らかにすることを目的とした。

■ 方 法

卵殻膜は卵殻から回収した膜を物理的に粉碎したものと、酵素処理により水溶性を高めたものを作製して、300メッシュのふるいを通した粉体を試料として用いた。コイン型セルに導入する負極材料は金属リチウム、また今回開発する正極材料として用いる卵殻膜は、電池として動作させる上で重要な導電性を確保するため、添加物の導入と製膜処理を行った。これは導電性が低い有機物を二次電池として動作させるために行う処理である。具体的には卵殻膜と、導電性付与材としてCB(トーカブラック#5500, 東海カーボン)バインダーとしてPVDF(Polyvinylidene fluoride, Aldrich)をそれぞれ重量比30:20:50で秤り取り、メノウ乳鉢で十分に混合した。続いて、NMP(N-methyl-2-pyrrolidone, Aldrich)を少しずつ加えながら混合を継続してペースト状にし、この混合物をアルミ薄板の上に薄く伸ばした後、ロールプレス機IH SAM60-150(宝泉)に挟んで厚み0.5mmで均一に引き伸ばした。

生成したスラリーから、電池用電極打ち抜き機φ15.95(宝泉)で直径15.95mmの円形に切り出した後、真空中で一晩加熱乾燥させたものを正極材料とした。コインセルは正極側から集電材・正極材料・セパレーター・集電体・スプリングを重ねた構造で、コインセルかしめ機CR2032により密封した。完成させた電池の充放電評価には北斗電工製電池充放電装置HJ1010mSM8Aを用いて、電流密度1000mA/g、電圧範囲3.5-2.5V(上限電圧-下限電圧)の条件で、20サイクル(1サイクル:「充電→放電」)の測定を行った。なお充電または放電時にそれぞれ上限電圧または下限電圧に達したところで、自動的に充(放)電→放(充)電に切り替わるように、測定装置の設定を行った。

■ 結 果

作製したコインセルについてテスターで測定すると、卵殻膜および酵素処理をした卵殻膜ともに開放電圧2.8Vで安定放電を示す電池として動作することが確認された。引き続き、定電流方式において卵殻膜を活物質とした電池の充放電挙動を評価した結果、比較的安定した充放電挙動が観測された(図-2(a))。放電は2.5-2.0V付近でわずかな下降をしながら放電が進み、その後カットオフされる1.5Vまで放電が行われ、その放電容量密度は46Ah/kgとなった。二回目の放電では放電容量密度は下がったが、三回目以降の測定では大幅な容量低下が見られずに20回まで一定の容量を保った(図-2(b))。この結果は、卵殻膜が有機系の電池材料として有効であることを示している。

充電時においては、一定の容量まで充電をすると電池内の抵抗値が上昇して電圧が上昇するロック挙動を生じた。酵素処理した卵殻膜を活物質とした電池の充放電評価では、一回目の放電では36Ah/kgと容量は未処理の卵殻膜より減少した(図-3(a))が、繰り返し耐久性については回数を重ねるごとに容量密度がやや増加する良好な結果を得た(図-3(b))。

■ 考 察

卵殻膜には10%程度のシステイン・シスチンが含まれており⁴⁾、その側鎖のジスルフィド結合はリチウム二次電池の充放電動作に使用可能と予想して本実験を行った結果、タンパク質中に含まれるジスルフィド結合が正極材料として使用可能である点を明らかにできた。容量密度は有機材料としては低い方であり、現行のリチウム遷移金属酸化物の容量(150Ah/kg前後)には及ばないが、今後卵殻膜と導電性付与材との混合条件の見直しを進めることで容量の改善は可能である。

卵殻膜が有機物として電池内で示す特性としては、充電が進んだ際に抵抗値の増大が生じる点であり、この材料を用いる限りは過充電による事故は起こりにくくなる。そこで、この素材を直接使用するだけでなく、他の活物質と複合させて使用する検討も実施することにより、例えば単体硫黄などの高容量密度を持ちながらも、過充電で正極材料が消耗する材料の改質を行うことができると考えられる。

酵素処理した卵殻膜を用いた試験は、アミド結合部位の加水分解によって、タンパク質の構造や電解液との親和性が変化すると予想され、その影響が電池性能に影響すると予想したが、容量密度としてはわずかに低下する事が確認できた。しかし、繰り返し耐久性は悪くないことから、今後有機系活物質における繰り返し耐久性改善のヒントになる構造情報として活用できると考えている。

■ 要 約

卵殻膜において未利用だった潜在的機能を顕在化することによる、機能性材料の新規開発を目指した研究として、現代社会において最も必要とされる科学技術の一つに電気エネルギーに関連した材料開発を実施した。具体的には、卵殻の内側にある薄膜状の有機成分である卵殻膜の主成分であるタンパク質中のシスチン含量の多さに着目して、その側鎖構造に含まれるジスルフィド結合を用いた新しい二次電池材料の開発を行った。実験は卵殻膜(未処理、酵素処理の二種類)を正極材料、金属リチウムを負極材料としたコイン型電池を試作して、各種評価を行った。その結果、比較的安定した充放電挙動が観測され、46～36Ah/kg程度の容量密度は高くないものの、耐久性に優れた有機系活物質であることが分かり、天然のタンパク質素材である卵殻膜が二次電池として有用な素材となることが明らかとなった。

■ 文 献

- (1) a) Morita, Y.; Nishida, S.; Murata, T.; Moriguchi, M.; Ueda, A.; Satoh, M.; Arifuku, K.; Sato, K.; Takui, T., 10, *Nature Materials*, 947-951 (2011). b) Nokami, T.; Matsuo, T.; Inatomi, Y.; Hojo, N.; Tsukagoshi, T.; Yoshizawa, H.; Shimizu, A.; Kuramoto, H.; Komae, K.; Tsuyama, H.; Yoshida, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 19694-19700 (2012). c) Nakahara, K.; Oyaizu, K.; Nishide, H., *Chem. Lett.*, 40, 222-227 (2011). d) Kato M.; Senoo K.; Yao M.; Misaki Y., *J. Mater. Chem. A*, 2, 6747-6754 (2014).
- (2) 谷藤尚貴, 月刊ケミカルエンジニアリング, 57, pp.606-613 (2012).
- (3) Liu, M.; Visco, S. J.; De Jonghe, L. C., *J. Electro Chem. Soc.*, 138, pp. 1896-1901 (1991).
- (4) Kamino K, Inoue K, Maruyama T, Takamatsu N, Harayama S, Shizuri, Y., *J Biol Chem.*, 275, 27360-27365 (2000).

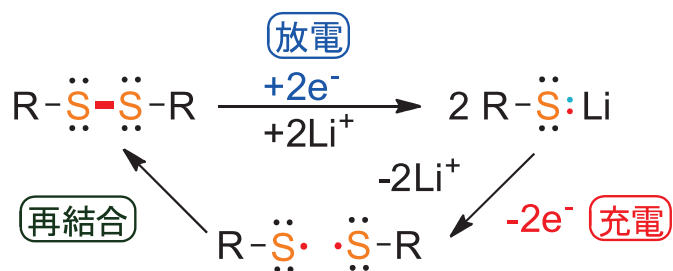
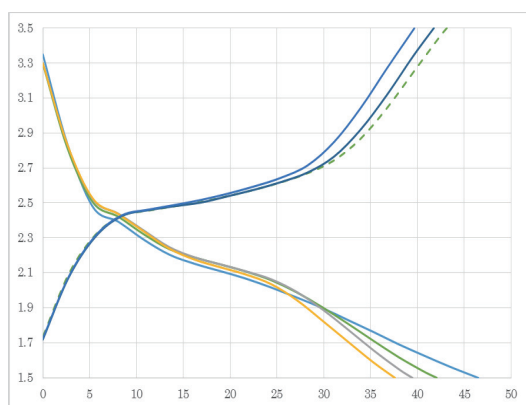


図-1. ジスルフィドを正極材料として用いた際の電気化学挙動

a)



b)

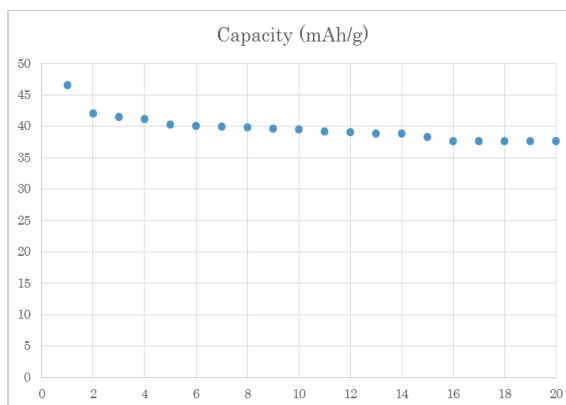
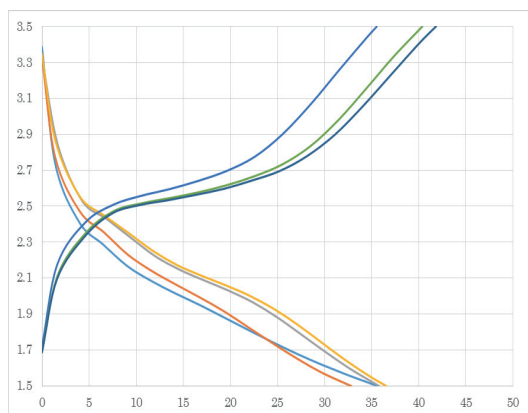


図-2. 卵殻膜を正極材料としたリチウム二次電池の a) 充放電挙動と b) 充電回数ごとの容量密度の変化

a)



b)

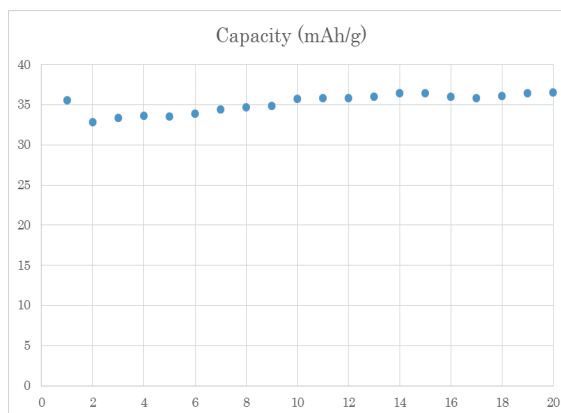


図-3. 酵素処理した卵殻膜を正極材料としたリチウム二次電池の a) 充放電挙動と b) 充電回数ごとの容量密度の変化