

卵殻膜の潜在的機能をエネルギー材料として 顕在化させるための応用研究

米子工業高等専門学校物質工学科・准教授 谷藤 尚貴

■ 緒 言

本研究グループでは、卵殻膜において未利用だった潜在的機能を顕在化するという目的で、新奇性を有する機能性材料を開発する研究を近年進めている。特に材料の用途としては、現代社会において最も必要とされる科学技術の一つである電気エネルギーに関連した要素技術を目指している。近年の環境負荷の低減を目指した社会の中で、次世代型の発電システムである燃料電池に関する期待は大きく、各種用途に適した装置開発と実用化は既に進んでいる。その背景のもとで、本研究では燃料電池内部の電解質膜材料として、従来のnafionなどの人工によるイオン交換膜とは大きく異なる、鶏卵の卵殻膜を選択した。卵殻膜は、厚さ70マイクロメートルのタンパク質製の繊維質でできており¹⁾、卵のふ化までの間の呼吸を維持させながら、内部成分の保護をしている。この膜の熱分析を行うと約250度まで安定な特性を有する²⁾など、興味深い物性を有しており、これを電解質膜として活用できると、家庭向け燃料電池に求められる高耐久性の膜になるのではないかと仮説を立てて発電素子を作製し、発電性能の評価を行った。本課題では特に、卵殻膜の特性が現れる燃料の探索を中心に検討を行うことにした。

■ 方 法

卵殻膜は頂点から中身を出して、卵殻の炭酸カルシウム分を酢酸で溶かすと球形の膜が得られる。この膜の曲面の鋭い上下の部分を除くように赤道面を切り取ると、平坦な膜が約3cm四方くらいで4枚ほど得られた。この膜をベースとして、両面に触媒となる白金などの金属を顕微鏡用のスパッタコート装置により約30マイクログラムずつ塗布した。この膜の主成分であるタンパク質の二次、三次構造は側鎖同士の水素結合による構造安定化の寄与が多く³⁾、その部分はプロトン移動可能なサイトとして機能することが予想した上で本素子の作製を行った。加工した卵殻膜製の発電素子は、燃料極側に両面導電テープで固定を行い、物理的な燃料漏れを防ぐ構造とした上で燃料電池キット(MEGACHEM社、357E)に組み込んだ。作製した発電素子の性能評価は、3%尿素水溶液導入後の測定開始直後からテスターで電圧値をカメラで記録して、動作が安定したことを確認した後に、120分後にI-V特性評価装置(朝日分光製IVP0605)を用いて開放電圧(V_{oc} : mV)、短絡電流(I_{sc} : μ A)、I-V特性から最大出力(P_{max} : μ W)を求めた。電池は少なくとも同一条件で4つ以上作製して、製造ムラが出ないようにした上で、その平均値を求めた。卵殻膜の内面と外面は構造に大きな違いが見られるため、電極への固定の向きで評価は別々に行った。電解質膜に用いる卵殻膜は、2.8cmで正確に切り揃えたものを使用し、各種金属塩化物水溶液に24時間浸漬させたものを使用した。

■ 結 果

切り出した卵殻膜の両面に白金コートを行い、そこに燃料として尿素水溶液を滴下すると、メタノール水溶液と同様の起電が生じることを確認した。さらに、燃料電池キットに組み込んだ状態で発電性能を評価したところ安定した発電動作が確認された(表1)。この発電現象を高める目的で過去の知見⁴⁾をもとに、卵殻膜に金属イオンを導入する試験を行ったところ、今回用いた全ての金属塩化物を導入した卵殻膜で発電性能は改善された(表2)。次に安価で性能改善効果が良好だった塩化鉄を使用した膜を用いて、動作温度条件を20～80度とした際の発電性能評価を行ったところ、化学反応の進行に伴う電流値および発電力の増大が見られた(表3)。最後に、家畜等が排出する尿を用いた動作について検討を行った結果、尿素水溶液と同様の発電を示すことが確認された(表4)。

■ 考 察

両面に白金を一定量塗布した卵殻膜に燃料として尿素水溶液を加えたところ、燃料電池としての動作が起きた理由は、卵殻膜の主成分であるタンパク質がプロトン伝導体として動作するとともに、隔膜としても機能したこと由来していると考えている。また、従来の報告では、尿素を燃料とする際には、Nafion®膜を電解質に用いると性能は低下するために強塩基性の溶液を用いて、電解質にはア

ニオン交換膜を使用してきた⁵⁾。しかし、我々が使用した卵殻膜はほぼ中性のタンパク質の膜であり、アニオン交換膜ではなくても良好な性能で動作できた点は新しい知見であると言える。さらに、溶液条件も中性状態のまま使用できることから、発電装置を開発する上で大幅な規格変更は必要ないことが明らかとなった。そのため、次に卵殻膜の改質のために各種金属塩化物を吸着させて電池の検討を行った結果、性能の大幅な改善効果が見られ、面積当たりの発電力の最高値が $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ を越える結果を得た。この結果から、金属イオンを吸着させた卵殻膜でも、市販の高分子型電解質に対抗しうる電解質膜ができる可能性が示唆された。卵殻膜への金属イオン吸着は、卵殻膜中のアミノ酸側鎖の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り、その部位がプロトンを授受するサイトとして本来卵殻膜が有していたプロトン伝導する部位と協同的に膜の機能を高めたと予想される。しかし、塩化金酸水溶液で処理した卵殻膜は未処理の膜に比べてとても脆く、電池の評価が大変困難な膜しか作製できなかった。これは膜の性質が配位結合形成により変性したためだと考えられ、それ故に、取り扱いやすい電解質膜に改良するという点で、金属化合物の添加量については個々の最適量を再検討する等、今後も条件を改善していく必要がある。その一方で、塩化鉄は性能を改善する効果が高いにも関わらず比較的安価であり、今後の条件検討次第でコスト面もふまえた更なる性能改善が可能だと考えている。今回作製した電池の動作傾向を温度条件の変更で評価した結果、温度を上げていくに従って、電流値が増大することに由来する最大出力の上昇が確認された。これは触媒の活性が温度条件により決まってくるために、尿素の分解反応で生成する電子の増減に影響したことが理由であると予想される。今後は更に高い温度による検討が必要となるが、先にも述べたとおり卵殻膜は高温でも内部構造が変化しない素材であり、高温条件での試験でも良好な動作が期待できることから、速やかに装置や燃料条件を工夫して高温条件での実測データを収集して、この電池の有用性を拡げたいと考えている。次にこの電池の応用先を広げる目的として、家畜から収集した尿を用いて、卵殻膜で作製した燃料電池を動作させたところ、天然の尿と同程度の濃度である2%尿素水溶液と遜色のない出力が得られた。尿は大部分が水で約2%の尿素と少量の有機物、その他にナトリウムを主とする無機分が含まれているが、今回の試験ではそれらの成分の存在がマイナスの作用を示すことは無かった。そのため、今後この発電装置を開発した先の用途としては、電力未供給地において尿を用いた迅速な電源確保を可能にする等への応用が期待できる。

■ 要 約

卵殻膜の利活用研究が進められている中で、従来に無い応用先として発電素子の材料としての応用が可能になると、リサイクル事業としての実用化に近づく成果を見込むことができる。本研究では、次世代型の発電デバイスの一つである燃料電池の材料候補として、タンパク質が主成分の卵殻膜をプロトン伝導性の固体電解質膜にするための各種試験を行い、卵殻膜を燃料電池とすることによる利点の探索を行った。その結果、卵殻膜を隔膜とした燃料電池は中性状態での尿素水溶液による発電が起こることを明らかとし、卵殻膜への金属塩化物添加による改質にも成功した。さらには、家畜の排出する尿でも発電動作が持続する等、燃料電池の用途を広げる知見を得られた。

■ 文 献

- 1) Richardsa, P. D. G., Richardsa, P. A., Leeb, M. E., *J. S. Afr. Vet. Ass.*, 71, 97-102(2000).
- 2) 未公表データ
- 3) Kodali1, V. K., Gannon, S. A., Paramasivam1, S., Raje, S., Polenova, T., Thorpe, C., *PLOS One*, 6, e-18187(2016)
- 4) 谷藤尚貴, 一般財団法人旗影会研究助成報告書, pp.82-84(2015)
- 5) Lan, R., Tao, S., Irvine, J. T. S., *Energy Environ. Sci.*, 3, 438-441(2010)

表 1. 卵殻膜を電解質膜とした燃料電池の性能評価(燃料極側に膜の内面を接触させたものを「内」外面を接触させたものを「外」として評価を行った.)

| | 外 or 内 | 短絡電流[μ A] | 開放電圧[mV] | 最大出力[μ W] |
|------------|--------|----------------|----------|----------------|
| 3%尿素水溶液 | 外 | 130 | 330 | 7.80 |
| 同 | 内 | 41.3 | 364 | 3.70 |
| 3%メタノール水溶液 | 外 | 44.2 | 204 | 2.07 |
| 同 | 内 | 67.6 | 276 | 2.98 |

表 2. 卵殻膜に各種金属塩化物水溶液を添加した際の発電性能評価

| 導入試薬 | 外 or 内 | 短絡電流[μ A] | 開放電圧[mV] | 最大出力[μ W] |
|-------|--------|----------------|----------|----------------|
| 塩化金酸 | 外 | 670 | 631 | 83.6 |
| | 内 | 1000 | 633 | 129 |
| 塩化白金酸 | 外 | 802 | 225 | 62.6 |
| | 内 | 498 | 437 | 78.4 |
| 塩化鉄 | 外 | 328 | 625 | 39.2 |
| | 内 | 332 | 571 | 34.1 |
| 塩化銅 | 外 | 171 | 345 | 13.7 |
| | 内 | 208 | 262 | 10.1 |
| 塩化亜鉛 | 外 | 68.1 | 478 | 6.14 |
| | 内 | 93.6 | 446 | 7.70 |

表 3. 塩化鉄処理を行った燃料電池の動作における温度効果

| 温度条件 | 外 or 内 | 短絡電流 [μ A] | 開放電圧 [mV] | 最大出力 [μ W] | 内外面の出力差 |
|-------|--------|--------------------|--------------|--------------------|-----------|
| 20 °C | 外 | 190 | 495 | 19.0 | 外が 1.19 倍 |
| | 内 | 165 | 497 | 15.9 | |
| 40 °C | 外 | 479 | 535 | 49.3 | 外が 1.06 倍 |
| | 内 | 421 | 507 | 46.5 | |
| 60 °C | 外 | 423 | 624 | 60.7 | 内が 1.35 倍 |
| | 内 | 606 | 575 | 81.9 | |
| 80 °C | 外 | 423 | 624 | 60.7 | 内が 1.35 倍 |
| | 内 | 606 | 575 | 81.9 | |

表 4. 牛の尿を用いた際の発電動作試験

| 使用燃料 | 外 or 内 | 短絡電流[μ A] | 開放電圧[mV] | 最大出力[μ W] |
|---------|--------|----------------|----------|----------------|
| 黒毛和種牛の尿 | 外 | 1303 | 302 | 85.9 |
| | 内 | 647 | 363 | 42.4 |
| 2%尿素水溶液 | 外 | 387 | 524 | 36.2 |
| | 内 | 380 | 545 | 37.0 |