

糖類燃料電池の放電容量とエネルギー密度

金藤敬一*・宇戸禎仁
工学部 生命工学科
(2022年7月26日受理)

Discharge Capacity and Energy Density in Saccharide Fuel cells

by
Keiichi KANETO*, and Sadahito UTO
Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering
(Manuscript received July 26, 2022)

The discharge capacity and energy density of direct fuel cells using glucose, mono-, and di-saccharides, and derivatives such as gluconic acid and glucaric acid were studied. The cells were composed of a PEDOT:PSS, PtRu and SWCNT composite anode/dialysis membrane separator/Pt cathode. The discharge capacity and energy density of fuel cells are important factors in investigating the electro-oxidation process of fuel molecules. Gluconic acid has been considered to be a reaction product of the glucose fuel cell through two electron transfer. However, the gluconic acid was found to be a fuel with a maximum power density of 15 mW cm^{-2} , which was half of that of glucose fuel cell. The discharge capacities of glucose and gluconic acid indicated the transfer of more than 12 and 10 electrons, respectively. The energy density of the glucose fuel cell was 803 Wh kg^{-1} , which corresponds to 18% of the theoretical energy density involved in the complete oxidation of glucose, accompanied by the transfer of 24 electrons to 6CO_2 . These results indicate that glucose is considerably electro-oxidized to more derivatives than glucaric acid via multi-electron cascade oxidation.

キーワード ; 燃料電池、糖類、放電容量、エネルギー密度、グルコース、グルコン酸、グルカル酸、ガラクトース、フルクトース、ソルビトール、PEDOT*PSS、SWCNT、PtRu

Keywords ; Fuel cell, Saccharides, Discharge Capacity, Energy Density, Glucose, Gluconic Acid, Glucaric Acid, Galactose, Fructose, Sorbitol, PEDPT*PSS, SWCNT, PtRu

1. 緒言

地球が誕生した46億年前の大気は高温の水蒸気が大半を占め残りはCO₂とN₂で、O₂は殆どなかった¹⁾。地表の温度が熱の放射で下がると水蒸気は海となり、およそ27億年前に海中の藻類が光合成を始めた²⁾。光合成によって水と二酸化炭素が還元 (Reduce) され炭水化物、即ち、ブドウ糖 (Glucose) を始めとする糖類 (Saccharides) が合成され、酸素が造られるようになった。その後、糖類をエネルギー源として生き物が発生し、動物や人へと発達してきた。

現在の大気中のCO₂濃度は約400 ppm (0.04%)で、O₂の濃度 (21%) の500分の一である。太古の地表ではCO₂が多くO₂は殆どなかったため、O₂が増加したのは植物がCO₂を光合成によってO₂に変換したことが一つの大きい理由である。しかし、CO₂の濃度がO₂に比べ極端に少ないのは、水への溶解度がO₂の十倍以上あり、海水にCO₂が吸収されCaCO₃として固定化されたためである³⁾。また、僅か400 ppmのCO₂濃度でも、光合成が盛んに行われているのは驚きである。

植物が太陽エネルギーを使って光合成して糖類を蓄積していることから、糖類は最も理にかなったカーボンニュートラルのエネルギー源である。糖類には、容易に分解されてエネルギー源となるグルコース、少し安定で長期保存ができる直鎖状のデンプン (Starch)、強固な構造材料のセルロース (Cellulose) などがある。また、グルコースを摂取した動物の体内では枝分かれしたグリコーゲン (Glycogen) が貯蔵されている。これらは自然界で生成された化合物とは言え、設計図はDNAに保存され合成と分解は酵素が担う実に巧妙なシステムである。

グルコースは多くの生体内化合物の基本構造として、合成・分解サイクルに組み込まれ、クエン酸やアスコルビン酸 (ビタミンC) に派生していったと考えられる。このようにグルコースは生命活動に不可欠な化合物であることから、食品、栄養、医薬、神経伝達物質、ホルモン、化粧品など、エネルギー以外の分野にも広範な学問および技術体系の中核にある。

糖類は生命体中の酵素によって酸化され、動物の体内では運動などの生命活動のエネルギー源として利用されている。酸化は電子が除去される反応で、電子は原子と原子を結合する接着剤 (Bond) であるから、酸化されると結合が切れ分解されエネルギーを放出することになる。反対に、還元は元に戻すことで、そのためにはエネルギーが必要で結合エネルギーとして蓄積される。結局、酸化・還元反応は、エネルギーと電子の授受によって、物質の合

成・分解 (化学反応) が起こることである。

糖類を代表するグルコースを用いた燃料電池は、最もポピュラーに研究されてきた^{3,5)}。グルコース燃料電池は、そのアノード触媒によって、酵素、微生物および無機触媒 (貴金属、非貴金属) の3つに分類される⁶⁾。酵素と微生物はグルコースを効率よく酸化 (分解) するが、発生した電子を集電極に受け渡すメディエータが必要である。酵素を効果的に担持できるメディエータの選択が課題で出力密度が上がらない。更に、酵素の特徴は、分子を識別して作用することである。例えばグルコースオキシダーゼはD-グルコースのみを標的にしてグルコン酸を生成するが、その鏡像異性体のL-グルコースには作用しない⁷⁾。従って、酵素はセンサーの触媒としては優れているが、燃料が限定されるので電池には劣る。グルコン酸を更に酸化するには、別の酵素が必要になる。体内には様々な酵素が数多く存在し、糖類をCO₂まで順次分解することが出来る。ソニーが商品化したグルコース燃料電池は、グルコースデヒドロゲナーゼとジアホラーゼをアノード触媒、ビリルビンオキシダーゼをカソード触媒に用い、最大出力密度、 $P_{max} = 1.5 \text{ mW cm}^{-2}$ (0.3V, 5 mA cm⁻²) を達成した⁸⁾。これは酵素を用いたグルコース燃料電池としてはかなり高い出力である。

無機触媒には選択性がなくあらゆる糖類を対象に触媒するが、触媒活性とその表面積を大きくすることが課題である。無機触媒を用いたグルコース燃料電池の P_{max} はここ数年間に飛躍的に増大し⁴⁾、20~60 mW cm⁻² (0.4V, 150 mA cm⁻²) を記録^{5,6,9)}しており、これは水素燃料電池の約十分の一に及ぶ¹⁰⁾。燃料電池は燃料を連続して供給できるため、一次電池や二次電池のように、放電容量やエネルギー密度に関心が持たれてこなかった。実際、グルコース燃料電池の放電容量やエネルギー密度に関する研究は殆ど行われていない。

グルコースの分子量が180 g mol⁻¹と大きいため、質量当たりの出力密度は、水素燃料電池の約百分の一に過ぎない。また、これまでのグルコース燃料電池の研究では、反応生成物の分析からグルコン酸までの2電子反応による酸化と考えられてきた^{3,5)}。グルコースがCO₂まで完全に酸化されるとすれば理論的に24電子反応で、グルコン酸までの2電子反応では潜在エネルギーの12分の1しか利用できないことになる。従って、質量当たりの放電容量やエネルギー密度も低くなり、エネルギー資源として重要視されて来なかった。しかし、グルコースの酸化反応のメカニズムや酸化がどこまで進んでいるのか調べるには放電容量やエネルギー密度の評価は必要で、また、ポータブル型燃料電池ではエネルギー密度は重要である。

これまで、我々は糖類燃料電池の構造、出力特性の測定および評価方法について詳細に報告してきた⁶⁾。更に、単糖類、二糖類、果汁、各種ジュース類の最大出力密度などについても調べてきた¹¹⁾。本稿では、糖類の直接型燃料電池における放電容量、エネルギー密度に関する実験と解析を行った結果について報告する。特に、グルコース、およびその反応生成物であるグルコン酸とグルカル酸燃料電池の出力特性、放電容量、エネルギー密度を測定した。その結果、グルコン酸はグルコースの約半分の P_{max} であるが、放電容量はグルコースでは 12 電子以上、グルコン酸は 10 電子以上の酸化反応をすることが判った。即ち、グルコースは多電子逐次酸化反応をしており、これまで考えられていた以上に酸化が進んでおり、高い放電容量とエネルギー密度を持つことが明らかになった。

燃料電池の触媒反応において、反応生成物が触媒表面に溜まり新しい燃料の供給が阻止されると、出力は上がらない。この点、水素燃料電池では水素がアノードで酸化されて H^+ となり、カチオン透過膜を透過してカソードで H_2O になる。従って、カソード側で H_2O を素早く除去できるような構造を工夫すればよい。一方、グルコース燃料電池では、アノードで反応生成物が逐次燃料になれば、反応生成物が触媒反応を阻害することなく進行し出力は高くなる。しかし、最終段階では CO_2 がアノードに滞り、出力を低減することになる。この反応のメカニズム解明と対策によって、更に出力増大が可能になる。

本稿は糖類燃料電池を放電容量とエネルギー密度の観点から高校、大学および大学院での教材として活用できることを念頭に解説した。従って、評価方法や単位の換算にも注意を払った。本稿は前報告⁶⁾と合わせて読めば、糖類燃料電池の理解が一層深まる。

2. 糖類について

2.1 単糖類

グルコースは最も多く存在する単糖類で、ガラクトースとフルクトース(果糖)も、分子組成が同じ $C_6H_{12}O_6$ (分子量 180.2 g mol^{-1}) の基本ユニットである。水溶液中では Fig.1(a), (b), (c) および (d) に、それぞれグルコース、ガラクトースおよびそれらの D-, L-鏡像異性体とフルクトースの構造を示すように、鎖状構造のアルデヒド型、環状構造の α -, β 型の 3 種類が存在している¹³⁾。更に、不斉炭素を多く持つため、構造異性体は数多く存在する。例えば、Fig.1(c) に示すように、主鎖に付加する H と OH の位置によって名称が変わるように性質も異なる。固体では環状構造の α 型あるいは β 型で存在している。鎖状構造は水

溶液中で α 型と β 型に転移する僅かな間存在するだけで、熱力学的に存在確率は極僅かである。

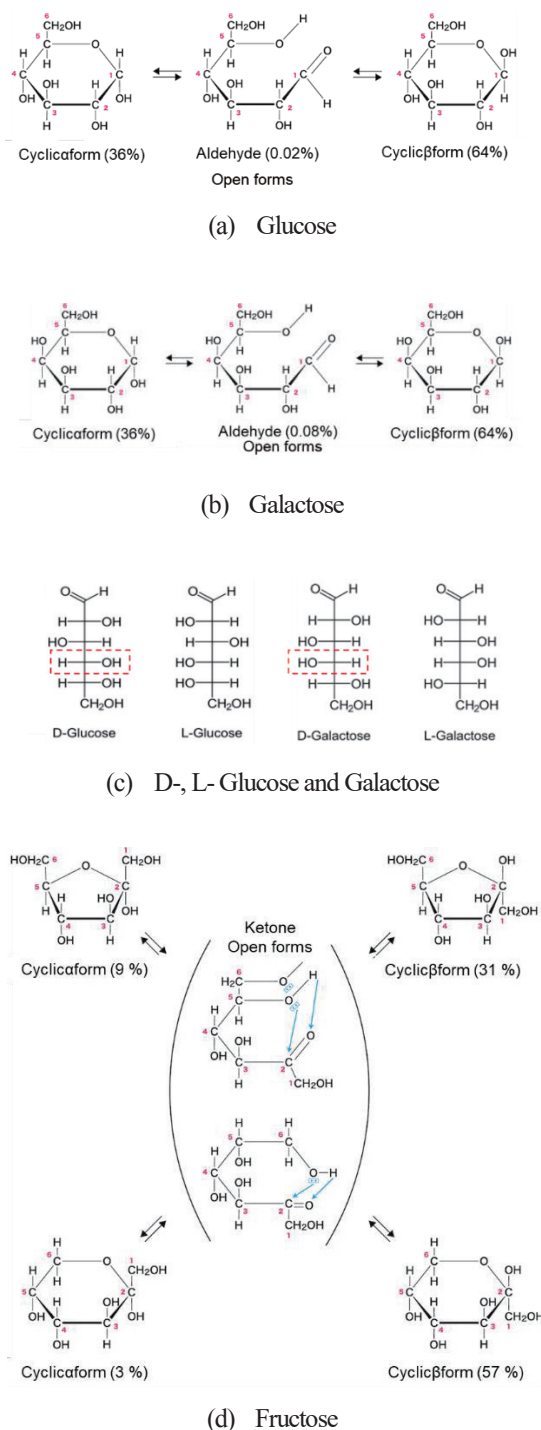


Fig. 1 Chemical structures of monosaccharides¹³⁾

糖類が環状構造および鎖状構造を取ることで、出力特性、放電容量、エネルギー密度などがどのように依存するか興味深い。また、フルクトースが他の単糖類と違って複雑な構造を取ることから、燃料電池の出力特性に違いが

出ることが予想される。特に興味深いことは、酵素は Fig.1 (c) に示す D-, L-glucose と D-, L-galactose の構造の違いを区別して酸化することは生命活動の謎である。D と L 体の違いは毒になるか薬になるかの効果を及ぼし、L 体は高等動物には存在しないので、その酵素も存在しない。従って、L-Glucose は体内で分解されないノンカロリーな甘味料であるが、人工的に合成するため高価である¹⁴⁾。

2.2 二糖類

二糖類は単糖類がグリコシド結合によって縮合した化合物で、代表的な二糖類の構造を Fig.2 に示す¹⁵⁾。これらは全て同じ化学式 $C_{12}H_{22}O_{11}$ (分子量 342.3 g mol^{-1}) で、構成単糖類とその結合様式 (Glycosidic bond)、還元性 (Reducibility) を Table 1 にまとめる。後述のヘミアセタール構造 (Hemiacetal structure) を持たない (d) Trehalose と (e) Sucrose は還元性を示さない。二糖類は加水分解によって単糖類に分裂することができ、その加水分解酵素も Table 1 に示す。これらは市販されており入手できる。

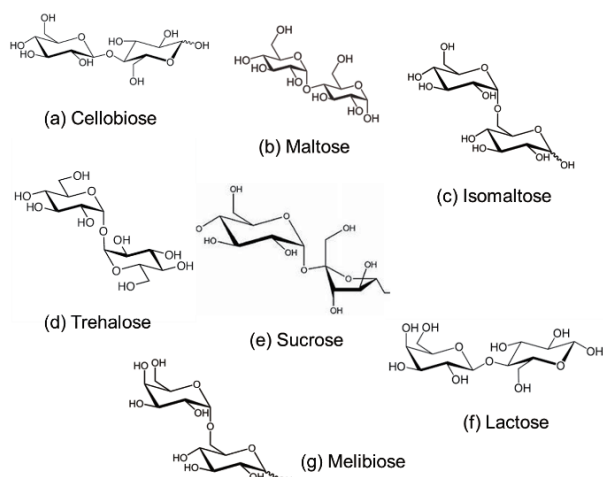


Fig.2 Chemical structures of disaccharides

Table 1 Combination of monosaccharides, bonds, reducibility and their enzymes for disaccharides

Di-saccharides	Monosaccharides		Glycosidic Bonds	Reducibility	Enzyme
Cellobiose	β -glucose	β -glucose	β (1-4)	y	Cellobiase
Maltose	α -glucose	α -glucose	α (1-4)	y	Maltase
Isomaltose	α -glucose	α -glucose	α (1-6)	y	Maltase
Trehalose	α -glucose	α -glucose	α (1-1)	n	Trehalase
Sucrose	α -glucose	β -fructose	Glu- α (1 \rightarrow 2) β -Fru	n	sucrase
Lactose	β -galactose	α -glucose	Gal- β (1-4)-Glu	y	Lactase
Melibiose	α -galactose	α -glucose	Gal- α (1 \rightarrow 6)-Glu	y	Melibiasiase

3. グルコースの電解酸化

3.1 酸化反応スキーム

グルコースが2電子反応によりグルコン酸 (Gluconic acid) に至る反応過程を Fig.3 に示す^{3,6,16)}。Fig.3 (a) は環状構造 (Hemiacetal structure) からグルコノラクトン (Glucono-1,5-lactone) を経由する過程、(b) は鎖状構造 (Open form) のアルデヒド (Aldehyde) からジェミナル・ジオール (Geminal diol) を経由してグルコン酸に至る反応経路がある。Fig.1 (a) に示すように鎖状構造の存在確率 (0.02 %) から Fig.3 (a) のルートが主と考えられる。しかし、pH などによってそれぞれの存在確率が変わり、どのルートを取るかは判らない。出力密度を上げるためには、どのルートの反応速度が速いか見極める必要がある。尚、グルコースの還元体であるソルビトール (Sorbitol) の構造式も Fig.3 に示す。

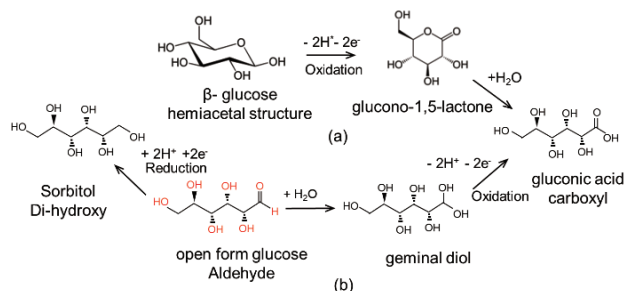


Fig.3 Electro-oxidation processes of glucose to gluconic acid, Sorbitol is reduced form of open form glucose.

グルコン酸から更に酸化が進み CO_2 の発生に至る反応過程の想定できる一例を Fig.4(a) から (i) に示す。反応生成物の○数字はグルコースからの反応電子数である。先行論文によると、グルコースの電解酸化による反応生成物の質量分析および FTIR から (d) グルカル酸 (Glucaric acid) の存在が確認されており、6電子酸化が示唆されている^{17,18)}。しかし、これ以上の深い酸化反応についての研究例はない。

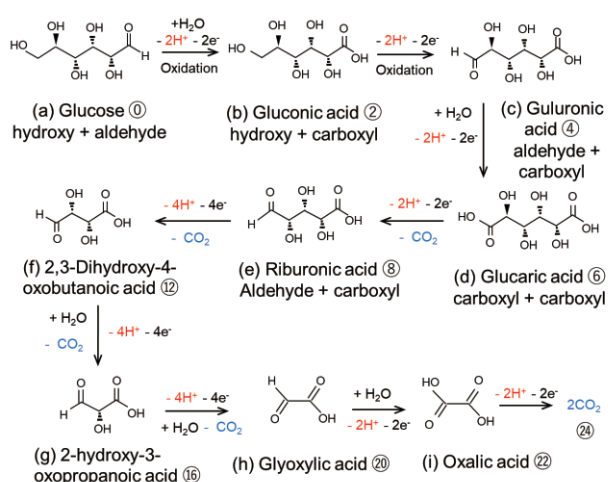


Fig.4 A possible oxidation scheme for glucose to CO₂

3.2 理論による放電容量とエネルギー密度

一個の分子が n 個の電子を出して酸化されるとすれば、モル当たりの電荷量 (放電容量) Q は^{3,6,19)},

$$Q = n N_A e^- = nF \quad (\text{C mol}^{-1}) \quad (1)$$

但し、 N_A はアボガドロ数 ($=6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)、 e^- は電気素量 ($=1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)、 F はファラデー定数 ($F = N_A \times e^- = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$) である。

グルコースが 2 電子反応による酸化では、 Q は(2)式、

$$Q = 2F \quad (\text{C mol}^{-1}) \quad (2)$$

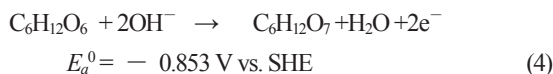
で与えられる。1 クーロンは 1 A の電流が 1 秒間に流れる電荷量と定義されるので、 $\text{Ah} = 3.6 \times 10^3 \text{ C}$ である。グルコースのモル質量 $M_s = 0.1802 \text{ kg mol}^{-1}$ を用いると、質量当たりの電荷量 Q (Ah kg^{-1}) は、

$$Q_{2e \text{ Theory}} = \frac{2 \times F}{3.6 \times 10^3 M_s} = 298 \text{ Ah kg}^{-1} \quad (3)$$

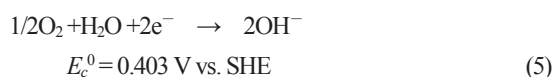
放電容量として、電気・物理分野では C が使われるが、電池の分野では Ah (あるいは mAh) が用いられる。24 電子反応では(3)式の 12 倍である。

次にエネルギー密度について考える。電気・物理分野ではエネルギーにはジュール J の単位が用いられるが、電池の分野では Wh が使われる。1 J は 1 C の電荷が 1 V の電位差を移動したエネルギーとして定義されているので、電池の潜在エネルギーはアノードとカソードの起電力 E^0 と Q の積とな

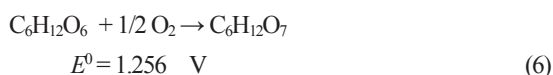
る。グルコースがアノードで酸化、酸素がカソードで還元される反応は電解液に依存するので KOH の場合⁴⁾、アノードでは、



但し、SHE (Standard Hydrogen Electrode) は標準水素電極電位である。カソードでは、



全体では、



従って、mol 当たりのエネルギー ε (J/mol) は

$$\varepsilon = 2 E^0 F \quad \text{J mol}^{-1} \quad (7)$$

である。即ち、2 電子反応によるグルコースの質量あたりの理論エネルギー密度は(7)式から、

$$\begin{aligned} \varepsilon_{2e \text{ Theory}} &= 2 \times 1.256 \times F \quad \text{J mol}^{-1} = 242 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 242 \times 10^3 / (3.6 \times 10^3 \times 0.180) \text{ Wh (kg glucose)}^{-1} \\ &= 373 \text{ Wh kg}^{-1} \end{aligned} \quad (8)$$

となる。この値は(3)式に(6)の E^0 を掛けたものに等しい。

一方、グルコースが $24e^-$ の完全に酸化されると 6 個の CO_2 と 6 個の H_2O になる。これは Fig.4 に示すように一個のグルコースが触媒によって逐次酸化されても、あるいは燃焼させても同じである。



この反応の起電力 $E^0 = 1.24 \text{ V}$ を用いると、理論的なグルコース燃料電池のエネルギー密度は、

$$\varepsilon_{24e \text{ Theory}} = 24 E^0 F = 2,872 \text{ kJ/mol} = 4,430 \text{ Wh kg}^{-1} \quad (10)$$

となり、 $2e^-$ による(8)のエネルギー密度の約 1.2 倍である。

4. 実験結果と考察

4.1 糖類、グルコン酸、グルカル酸および類似化合物の起電力と最大出力密度

アノード触媒には、PEDOT*PSS@PtRu[^]SWCNT、カソード触媒はPtを用いた。*[^]@などの記号は、PEDOTとPSSの電荷移動錯体*をSWCNTに担持[^]したPtRuとの複合膜@の意味である。燃料電池の構造と触媒、セル電圧(E_0)および P_{max} の評価方法については、既に報告した⁶⁾。即ち、 E_0 (無負荷の開放電圧: Open circuit voltage)は電池の起電力 E と同じ起源であるが、電極表面での分極などによってその分小さい。セルに負荷抵抗(R_L)を接続し、負荷抵抗を変えることによって、その両端の電圧(E)および電流(i)を測定し、分極曲線から出力(P)が最大となる P_{max} を求めた。

Table 1に0.1Mの糖類、グルコン酸、グルカル酸(Glucaric acid)および甘味料(Sorbitol, Sucralose)におけるBrix糖度と、それらの1MKOH水溶液による燃料電池の E_0 および P_{max} を示す。カルボキシル基を持つ酢酸(Acetic acid)についても、グルコースと比較するため測定した。Brix糖度は甘さの指標で、本来20°Cのショ糖の質量%であるが、その屈折計による値をTable 1示す。例えば、ショ糖0.1molの質量%は2.55%で、屈折計によるBrix糖度の2.7%とほぼ一致する。モル濃度が同じであれば、二糖類のBrix糖度は単糖類の約2倍になる。

P_{max} は触媒の酸化・還元反応の速度、イオンの移動速度および接触抵抗などで、これらは内部抵抗(R_i)に集約されており、 P_{max} は(11)式で示される。

$$P_{max} = \frac{E_0^2}{4R_i} = \frac{E_0^2}{4R_L} \quad (\text{at } R_L = R_i) \quad (11)$$

P_{max} はActive型セル(燃料を約2ml/minで循環)を用いて測定、もしくは、グルコースを基準に換算した値である。 P_{max} を比較しやすくするため、Fig.5の棒グラフで示した。測定値はセルの違いによって多少のバラつき(約5%以内)があるが、正確に比較できるよう注意を払って測定した。

グルコースの還元体であるFig.3に示すソルビトール(Sorbitol)とFig.6に示すスクラロース(Sucralose)は、甘味料として興味を持たれるので出力特性を測定した。スクラロースはその構造がショ糖(Sucrose)によく似て、ショ糖の600倍の甘さであるが体内で分解されない低カロリーの人工甘味料である。ソルビトールはグルコースとほぼ同じ出力であるが、スクラロースは殆ど出力がない、興味ある結果が得られた。

Table 1 E_0 and P_{max} in various saccharides and the related materials

Fuel	Saccharides	Brix (%)	E_0 (V)	P_{max} (mWcm ⁻²)
Monosaccharides	D-Glucose	1.5	0.97	30.8
	L-Glucose	1.4	0.96	30.7
	D-Galactose	1.5	0.96	31.0
	D-Fructose	1.4	0.90	11.0
Disaccharides	Maltose	2.7	0.97	12.5
	Isomaltose	2.7	0.95	13.9
	Cellobiose	2.7	0.96	11.5
	Lactose	2.8	0.98	15.4
	Melibiose	2.7	0.96	16.1
	Sucrose	2.7	0.22	0.17
Oxidized Glucose	Trehalose	2.7	0.12	0.20
	Gluconic acid		0.88	15.9
Carboxyl Acid	Glucaric acid		0.76	26.0
	Acetic Acid		0.84	22.8
Artificial Sweeteners	Sorbitol	1.4	0.79	28.8
	Sucralose	3	0.12	0.08
#DT220414 0.1M Saccharides/1M KOH Circulated by 2mL/min				

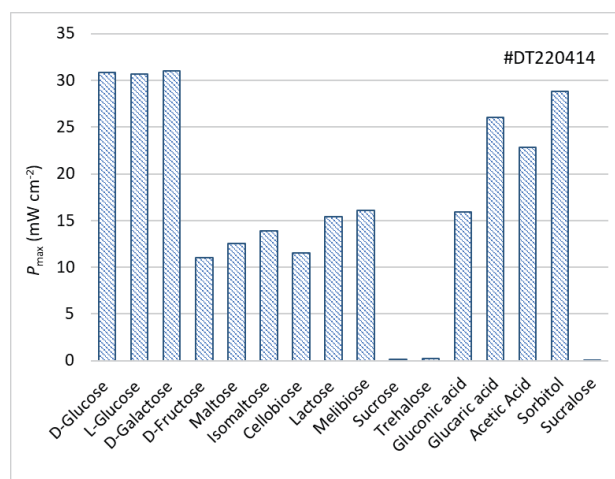


Fig. 5 P_{max} in various saccharides and related materials

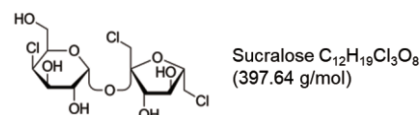


Fig.6 Chemical structure of sucralose

E_0 は非還元糖のスクロース、トレハロースおよびスクラロースを除いて0.9V前後の値を示す。D-、L-グルコースおよびD-ガラクトースの P_{max} はほぼ同じ値の31 mW cm⁻²である。二糖類とグルコン酸の P_{max} はグルコースの約半分、グルカル酸、酢酸、ソルビトールはグルコースに近い値である。L-とD-グルコースの P_{max} がほぼ同じ

値であることから、無機触媒では分子構造が鏡像対象に関係なく酸化反応が起こることが判る。フルクトースの P_{max} はグルコースおよびガラクトースに比べ、約3分の1である。これは、Fig. 1 (d)にフルクトースの構造を示すように、ヘミアセタール構造を持たないが、類似の構造をしているため、フルクトースは還元糖の性質を示すことによる⁶⁾。同じ0.1 Mでも二糖類の P_{max} が単糖類の半分以下の理由として、二糖類の分子量が2倍大きく拡散係数が小さいためと考えている。

グルコン酸とグルカル酸は、それぞれ Fig.4 (b)と(d)に示すようにグルコースの2電子と6電子の酸化反応生成物である。注目すべき結果は、これらの酸の P_{max} はグルコースなどの約半分であるが尚も大きい値を示すことで、グルコースの反応生成物がそのまま次のステップの燃料となることである。即ち、グルコースが多電子逐次酸化 (Multistep Cascade Electro oxidation) をすることが示唆される。

4.1 放電容量とエネルギー密度の測定

燃料電池の出力端子に R_L (Ω) を接続して、 R_L を流れる電流 i (A) を時間 t (s) 積分することによって放電電荷量 Q_{out} (A・s = C あるいは mA h) を (12)式によって求める^{6,19)}。この測定では燃料を循環しない非循環型セル (Passive type) を用いた。非循環型セルの P_{max} は循環型セルの3~5分の1になるが、電荷の回収率は大きく向上する。この理由の一つに、燃料を循環すると、クロスオーバーが増加するためと思われる。

$$Q_{out} = \int i dt = \int \frac{E}{R_L} dt \quad (12)$$

但し、 E は放電しているセル電圧である。また、ある時間 t までの積算電荷量は $Q_{out}(t)$ として、(13)式を定義する。

$$Q_{out}(t) = \int_0^t i dt. \quad (13)$$

また、時間 t までに放出された電子数 $n(t)$ は、 $Q_{out}(t)$ を用いて (14)式で与えられる。

$$n(t) = \frac{Q_{out}(t)}{m_s F} = \frac{\int_0^t i dt}{m_s F}. \quad (14)$$

(15)式で示す ϵ_{out} 、即ち、 $P=iE$ の時間積分は R_L で消費されるエネルギー (J) で、燃料が持つエネルギーを外部で利用できる電気エネルギーである。残りのエネルギー

は燃料電池の内部で熱となる。

$$\epsilon_{out} = \int P dt = \int i E dt = \int i^2 R_L dt. \quad (15)$$

燃料の単位質量当たりのエネルギー密度、 ϵ_{dens} (Wh/kg) は、 $\epsilon_{dens} = \epsilon_{out}/w_s$ から求める。但し、 w_s (kg) は糖類燃料の質量である。積分範囲は $t=0 \sim \infty$ であるが、燃料が尽きて $i \approx 0$ になるまでの時間でもよい。

Fig.7は0.1 M グルコース/1 M KOH の非循環型セルを $R_L = 100 \Omega$ および $1 \text{ k}\Omega$ で放電した時の放電電流の時間変化を示す。アノードの燃料貯めには、燃料液を 0.73 mL 注入した。この水溶液には $m_s = 7.3 \times 10^{-5} \text{ mol}$ のグルコースが含まれ、その重量は $w_s = 1.31 \times 10^{-5} \text{ kg}$ である。(12)式を使って、Fig.7の i を測定終了 ($i \sim 0$) まで積分した Q_{out} は、 100Ω および $1 \text{ k}\Omega$ でそれぞれ 94.9 C および 90.3 C であった。僅か 13 mg のグルコースを $1 \text{ k}\Omega$ で放電を完了するのに4日を要した。

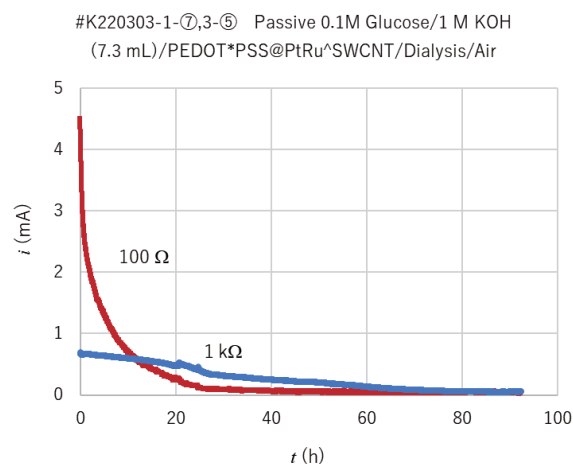


Fig.7 Time responses of i for 0.1M glucose ($7.3 \times 10^{-5} \text{ mol}$) fuel cell discharged at $R_L = 100 \Omega$ (red) and $1 \text{ k}\Omega$ (blue)

Fig.8は0.1M グルコース燃料電池を $R_L = 1 \text{ k}\Omega$ で放電したときの i と(14)式による $n(t)$ の時間変化を示す。注目すべき点は、放電を始めて10時間程で4電子が放出され、30時間後には8電子、放電が終わる90時間後には12電子以上が放出されたことである。即ち、Fig.4の反応スキームの(θ)より先まで酸化が進んでいることを示している。

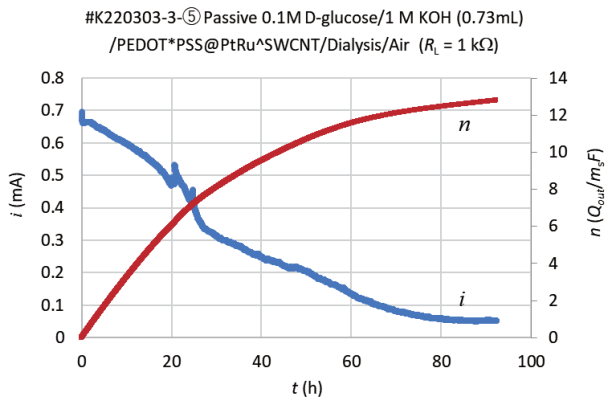


Fig.8 Time responses of i and $n(t) (= Q_{out}(t)/m_s F)$ in 0.1 M glucose ($m_s = 7.3 \times 10^{-5}$ mol) fuel cell discharged at $R_L = 1 \text{ k}\Omega$

Table 2 に糖類、グルコン酸、グルカル酸および類似化合物の Q_{out} , n , ε_{out} および ε_{dens} をまとめた。多少データにバラつきがあるが、単糖類の Q_{out} は何れも概ね 90 C を超えることが判る。バラつきの原因は、長時間の測定によって燃料がクロスオーバーによって失われたことによると考えられる。別の言い方をすれば、 Q_{out} は過少評価されている。

Table 2 Q_{out} , n , ε_{out} , and ε_{dens} for saccharides, gluconic acid, glucaric acid, and derivatives

Molar weight (g/mol)	Saccharides	Q_{out} (C)	n ($Q_{out}/m_s F$)	ε_{out} (J)	ε_{dens} (wh/kg)
Monosaccharides $C_6H_{12}O_6$ (180.2)	D-Glucose	94.9	13.5	12.9	273
		*90.3	12.8	*38.0	803
	L-Glucose	92.3	13.1	13.9	294
		*69.4	9.86	*25.3	535
	D-Galactose	66.6	9.50	12.8	271
	*77.2	11.0	*34.9	738	
Disaccharides $C_{12}H_{22}O_{11}$ (342.3)	Cellobiose	35.7	5.07	2.82	30.6
	Maltose	39.7	5.64	5.65	62.8
	Isomaltose	25.3	3.60	4.42	49.1
	Lactose	36.1	5.12	3.19	35.4
	Melibiose	41.5	5.90	3.13	34.8
Oxidized Glucose	Gluconic acid $C_6H_{12}O_7$	74.0	10.5	7.23	140
		*76.8	10.9	*27.4	531
	Glucaric acid	92.1	13.1	4.81	87.1
	$C_6H_{10}O_8$	*88.8	12.6	*16.3	295
Carboxyl acid	&Acetic acid (60.1)	&33.7	2.39	&2.75	86.4
Artificial Sweeteners (182.2)	Sorbitol	75.1	10.7	5.72	119
		*76.0	10.8	*23.6	493

二糖類の Q_{out} は単糖類の半分以下であることが判った。

これは二糖類の一個のユニットがヘミアセタール構造を持たせ酸化されるが、もう一方のユニットは環状構造で酸化されないと考えられる。また、グルコン酸の Q_{out} はグルコースより少し小さい値 $n > 10$ であり、更に、グルカル酸は $n > 12$ で矛盾するようであるが、データのバラつき、および、Fig.4 によるとグルカル酸は CO_2 まで $n = 18$ の酸化が可能であることから、矛盾しない結果である。あるいは、Table 1 に示すようにグルコン酸の P_{max} がグルカル酸より小さいことから、グルコン酸が酸化過程の律速になっているのかも知れない。

燃料電池のエネルギーの評価は、(15)式から求めたように負荷 R_L で消費されるエネルギーである。従って、 R_L が大きい、即ち、負荷が小さい程、取り出せるエネルギー大きくなる。Table 2 に示すように、 ε_{out} が $R_L = 1 \text{ k}\Omega$ の方が 100Ω の値より大きいのはそのためである。尚、理論エネルギーから R_L で取り出せるエネルギーを差し引いた分は、セル内部で熱になって消費される。

4.3 電荷効率とエネルギー変換効率

ここでは、実験結果の放電容量とエネルギー密度からグルコースの酸化が定量的にどこまで進んでいるかを議論する。実験に用いたグルコースの $m_s (= 7.3 \times 10^{-5} \text{ mol})$ と w_s から 24 電子反応の理論放電容量、 $Q_{24e \text{ theory}}$ とエネルギー密度、 $\varepsilon_{24e \text{ theory}}$ を求めると、 $Q_{24e \text{ theory}} = 169 \text{ C}$ 、 $\varepsilon_{24e} = 210 \text{ J}$ である。一方、2 電子反応を仮定すると、 $Q_{2e \text{ theory}} = 14.1 \text{ C}$ 、 $\varepsilon_{2e \text{ theory}} = 17.5 \text{ J}$ が得られる。これらの値を Table 2 の Q_{out} 、 n と ε_{out} と比較すると、グルコースは 13 電子以上で、明らかに 6 電子のグルコン酸より深く酸化されていることが判る。そこで観測値 $Q_{out} (= 94.9 \text{ C})$ を 24 電子反応による理論放電容量 ($Q_{24e \text{ theory}} = 169 \text{ C}$) と比較すると 56%、エネルギー $\varepsilon_{out} (= 38 \text{ J})$ は理論エネルギー密度 $\varepsilon_{24e} = 210 \text{ J}$ の 18% に及ぶことが判る。

食品としてグルコースの潜在エネルギーは 1 g が 4 kcal とされている。これを $1 \text{ cal} = 4.2 \text{ J}$ の関係から、重量当たりのエネルギーに換算すると $4,670 \text{ Wh kg}^{-1}$ となり、今回の結果から燃料電池によって、その 17% 以上 ($R_L > 1 \text{ k}\Omega$) が取り出せることが判った。変換効率 17~18% は小さいが、実験が初期段階であることを考えると用途によっては高い変換効率のデバイスがあるかも知れない。

4.4 電解酸化のメカニズム

ソルビトール、グルコース、グルコン酸、グルカル酸などの分子構造と酸化メカニズムについて考察する。ヘミアセタール構造のグルコースの P_{max} が最大で、その反応生成物がグルコン酸、その両端はヒドロキシル基とカル

ポキシル基である。Fig.4 に示すグルコン酸の酸化過程では、ヒドロキシル基が酸化してアルデヒド基、次いでカルボキシル基に酸化され、両端がカルボキシル基のグルカル酸に至ると考えている。その次はカルボキシル基が酸化して CO_2 が発生すると推定される。しかし、この酸化過程は、確認されている訳ではない。ヒドロキシル基が両端のソルビトールとカルボキシル基が両端のグルカル酸が、グルコン酸より大きい P_{max} を示すことから、直鎖構造の末端が同じ基を持つ対称的な化合物が優位に酸化されると推定される。しかし、多電子逐次酸化が起こっていることを考えると、次の酸化過程も P_{max} に関与することになり、末端の基だけを見て酸化の起こりやすさを議論することは難しい。

Fig.4 に示す酸化過程と実際に起こる過程を考えておこう。一つのグルコース分子は Fig.4 に示すように反応生成物が、即、次のステップの燃料として酸化される。このように触媒表面で局所的に逐次酸化が進んで最終の CO_2 に至る場合考えられる。一方、燃料分子の中には触媒表面から離れて酸化が中断され、別のグルコース分子が酸化されることも考えられる。従って、ある時間が経った時点では、未反応のグルコース、グルコン酸、グルカル酸、グリオキシル酸、シュウ酸、 CO_2 が混在した状態が続き、反応の重心が移動して最終的には全て CO_2 になると考えるのが当然である。従って、酸化が始まって初期の段階から CO_2 の発生が予想される。このような過程の検証は別の機会に行う。

5 ソーラーモータの駆動

Fig.9 にパッシブ型 0.5 M(a)グルコースと(b)グルコン酸

燃料電池(触媒面積 4 cm^2)によるソーラーモータの駆動特性を示す^{69,19)}。回転は $E_0 > 0.8 \text{ V}$ で起動でき、 $i > 22 \text{ mA}$ で持続し、 $E < 0.19 \text{ V}$ になると停止する。グルコン酸では時間は短い、ソーラーモータを回転することができる。いずれの燃料でも、特徴は停止した後、 $E_0 > 0.8 \text{ V}$ に回復するのを待って、スイッチを入れると再度回転する。この操作は Fig.9 に示すように、電圧が回復する時間を長くすれば、回転時間も長く持続する。結果的には、燃料が消費されるまで何度でも運転が可能である。これは、負荷がモータの電流駆動のため、燃料分子の拡散律速によるものと考えている。一方、放電電流が小さい電圧駆動の LED は、エネルギー変換効率がよく取れる負荷として適している。

6. 結言

これまでの糖類燃料電池の研究では、最大出力密度に焦点が当てられ、高い出力を示す触媒の開発が行われてきた。しかし、燃料電池の特性上、放電容量やエネルギー密度についての報告例はなかった。今回の放電容量の測定から、グルコースの電解酸化の反応過程まで踏み込んだ議論ができるようになった。放電容量について、今回の測定では $12e^-$ まで確認されたが、触媒とセルの構造を改良すれば、まだ高くなると思われる。また、糖類は扱いやすい燃料として、実用化が期待される。

今回の結果は、これまでのグルコース燃料電池の概念を一新するものと思われる。その理由は、燃料循環型セルを用いると出力密度は高く評価できるが、放電容量は過少評価される。非循環型セルを用いると、出力密度は小さいが、放電容量を正確に評価できることである。

謝辞 PEDOT*PSS を提供して頂いた山梨大学奥崎秀

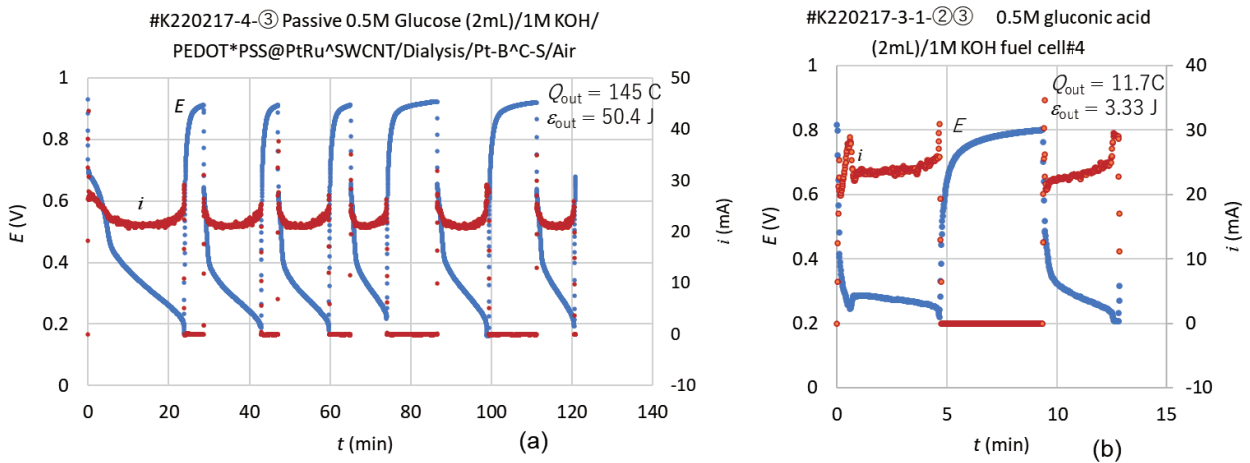


Fig. 9 Time changes of E and i during solar motor drive by passive type (a)glucose and (b)gluconic acid fuel cells

典氏と SWCNT を提供して頂いた AIST 斉藤毅博士に感謝する。本研究は、OIT-GAP ファンドによることを付記する。

参考文献

- 1) https://tenbou.nics.go.jp/learning/note/theme1_1.html
- 2) <https://www.s-yamaga.jp/nanimono/nanimono-hyoushi.htm>
- 3) 谷口功, “電極触媒を利用した効率的なバイオ燃料電池の構築”, *Electrochemistry* **2008**, 76(12), 910-915.
- 4) N. Fujiwara, S. Yamazaki, and K. Yasuda, “Research Cells” *J. Japan Petroleum Institute* **2011**, 54 (4), 237-247.
- 5) K. Torigoe, M. Takahashi, K. Tsuchiya, K. Iwabata, T. Ichihashi, K. Sakaguchi, F. Sugawara, and M. Abe, “High-Power Abiotic Direct Glucose Fuel Using a Gold-Platinum Bimetallic Anode Catalyst”, *ACS OMEGA* **2016**, 3, 18323-18333.
- 6) 金藤敬一、宇戸禎仁 “大出力グルコース燃料電池の作製”, *大阪工業大学紀要* **2021**, 66 (2), 13-28.
- 7) <https://ja.wikipedia.org/wiki/グルコースオキシダーゼ>
- 8) <https://www.sony.com/ja/SonyInfo/News/Press/200708/07-074/>
- 9) K. Kaneto, and S. Uto, “High Power Sugar Fuel Cells Using PEDOT*PSS, CNT and PtRu Composite Anode” *Chemistry Letters* **2022**, 51, 114-117. doi:10.1246/cl.210656
- 10) B. Huskinson, J. Rugolo, S.K. Mondal, and M.J. Aziz, “A high power density, high efficiency hydrogen–chlorine regenerative fuel cell with a low precious metal content catalyst”, *Energy and Environmental Science* **2012**, 5 (9), 8690.
- 11) K. Hosogoshi, and W. Xumeng, K. Kaneto, and S. Uto, “Output Characteristics of Sugars and Juices Fuel cells”, *IEICE* **2021**, 51, 20-22.
- 12) <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E5%8D%98%E7%B3>
- 13) <https://kimika.net/t3tantou.html>
- 14) <https://en.wikipedia.org/wiki/L-Glucose>
- 15) <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E4%BA%8C%E7%B3%96>
- 16) Ashenhurst, *Master Organic Chemistry*, <https://www.masterorganicchemistry.com/2017/09/12/reducing-sugars/>
- 17) G. Li, Y. Wang, F. Yu, Y. Lei, and Z. Hu, “Deep oxidation of glucose driven by 4-acetamido-TEMPO for a glucose fuel cell at room temperature”, *Chemical Communications* **2021**, 57 (33), 4051-4054.
- 18) W.-J. Liu, Z. Xu, D. Zhao, X.-Q. Pan, H.-C. Li, X. Hu, Z.-Y. Fan, W.-K. Wang, G.-H. Zhao, S. Jin, G.W. Huber, and H.-q. Yu, “Efficient electrochemical production of glucaric acid and H₂ via glucose electrolysis”, *Nature Communications* **2020**, 11, 265. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14157-3>
- 19) K. Kaneto and S. Uto, “Discharge Capacity and Energy Density in Gluconic Acid and Saccharides Fuel Cells” *Chemistry Letters* **2022**, 51(7), 693-695. <https://doi.org/10.1246/cl.220173>