

グルコースとその誘導体の燃料電池による CO₂ 発生

金藤敬一*・宇戸禎仁
工学部 生命工学科
(2022年11月24日受理)

CO₂ Generation from Glucose and Derivatives Fuel cells

By

Keiichi KANETO*, and Sadahito UTO
Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering
(Manuscript received November 24, 2022)

CO₂ generation was confirmed among the anode reaction products of fuel cells powered by glucose and its derivatives, following determination of their discharge capacities. The derivatives are oxidized products of glucose, including gluconic, glucaric, glyoxylic, oxalic acids, and sorbitol. The cells functioned via a direct and passive mechanism and composed of glucose derivatives in KOH solution/PEDOT:PSS, PtRu and SWCNT composite anode/Pt cathode. CO₂ generation was detected via several hours of continuous discharge measurement. CO₂ volumes were proportional to the charges released during cell discharge and were depended on glucose derivative identity. The amount of generated CO₂ corresponds to the total number of carbon atoms in the fuel molecules. The electro-oxidation mechanisms of fuel molecules are discussed in light of the slow rate multi-step oxidation of fuel molecules.

キーワード ; 燃料電池、CO₂、放電容量、グルコース、ソルビトール、グルコン酸、グルカル酸、グリオキシル酸、シュウ酸、PEDOT:PSS、SWCNT、PtRu

Keywords ; fuel cell, CO₂, discharge capacity, glucose, gluconic acid, glucaric acid, glyoxylic acid, oxalic acid, sorbitol, PEDOT:PSS, SWCNT, PtRu

1. 緒言

大気中の CO₂濃度は僅か 0.04 % (400 ppm) であるが、ヒトの呼吸には約 3 % (30,000 ppm)¹⁾ の CO₂が含まれる。これは炭水化物 (ブドウ糖) が体内で燃焼して放出されたものである。一回の呼吸が約 0.5 L として一分間に 15 回呼吸すれば、一日に 324 L の CO₂が放出されることになる。

ブドウ糖のカロリーは g 当たり 4 kcal で、成人一日の摂取カロリー 1,800 kcal を炭水化物に換算すると 450 g となる。ブドウ糖 (C₆H₁₂O₆) が 1 mol (180g) 燃焼すれば 6 mol (6 × 22.4 L) の CO₂が放出されるので、450 g では 336 L の CO₂になる²⁾。大雑把な計算ではあるが、ヒトが摂取する炭水化物の量と、呼吸で燃焼によって放出される CO₂量はよく一致する。本論文のハイライトとして、グルコース燃料電池の実験から、CO₂の発生が確認され、エネルギー変換効率がグルコースの潜在エネルギーの約 20%に及ぶことが判った。

これまで、バイオマスの有効利用を目的に直接型グルコース燃料電池の研究が活発にされてきた^{3,7)}。触媒には酵素あるいは非酵素 (貴金属) が用いられている^{5,6)}。グルコースは酵素によって酸化されるが、一つの酵素は一過程の酸化に寄与できるので⁵⁾、CO₂に至るまでには、種類が違った酵素が数多く必要になる⁶⁾。一方、非酵素のグルコース燃料電池でも、元素分析や赤外吸収の結果から、一過程のグルコン酸までと考えられてきた^{3,4,7,8)}。

Table 1 に代表的なバイオマス燃料電池の発電特性を水素燃料電池と比較してまとめた。パラメータの評価方法、定義の詳細は前報を参考⁹⁻¹²⁾。E₀: 開放電圧 (起電力)、P_{max}: 単位面積当たりの最大出力、I_{max}: 最大出力を与える電流

値、E_{max}: 最大出力を与えるセル電圧、Anode Catalyst: アノード触媒、CEM: カチオン交換膜、AEM: アニオン交換膜、n (e⁻-transfer) は電解酸化による一分子の反応電子数、Observed ε_{dense}: 出力密度の観測値、Theoretical ε_{dense}: 理論エネルギー密度などである。また、E_{theory} は燃料分子の酸化電位と酸素の還元電位差で、理論的な起電力である。

水素に次いで高い P_{max} を示す燃料はメタノール、次いでエタノール、グルコースおよびアスコルビン酸である^{9,13-16)}。これらの結果から、P_{max} は燃料の分子量が小さい程大きいことが判る。特に、気体の水素は拡散係数が最も大きいので、出力も最大である。液体は溶媒との分子間力が強いことから拡散係数が小さく出力も小さい。水素燃料電池の最大出力 720 mW cm⁻²、エネルギー密度 237 kJ mol⁻¹ (119 kJ g⁻¹) は、直接型メタノール燃料電池の 6 倍近い出力で、また、質量あたりのエネルギー密度は 7.5 倍である。このように、水素燃料電池が圧倒的に高い性能を示すことから、水素が液化し難いガスで取り扱いが危険にもかかわらず普及が促進されてきた。また、反応生成物として H₂O しか排出しない点がクリーンなエネルギー資源として特別視される理由である。

燃料分子が完全に酸化すれば、水素では H₂O、メタノール、グルコースなどの炭水化物の反応生成物は CO₂ と H₂O である。しかし、エタノールでは酢酸、アスコルビン酸ではデヒドロアスコルビン酸のように途中の酸化状態で止まり、完全酸化には至らない場合が多い。

最近、我々は新規な複合触媒を用いたグルコース燃料電池が Table 1 に示すように 60 mW cm⁻² 以上の最大出力を示し、エネルギー密度とも高いパフォーマンスを示すことを明らかにした⁹⁻¹²⁾。即ち、グルコースおよびその誘導体の放電容量を調べた結果、グルコース、フルクトー

Table 1 Performances of Biofuel Cells Based on Polymer Electrolytes Refer to H₂ Fuel Cell

Fuel (Reaction Product)	E ₀ (V) (E _{theory})	P _{max} (mW cm ⁻²)	I _{max} (mA cm ⁻²)	E _{max} (V)	Anode Catalyst (Separator)	n	Discharge Capacity (Ah g ⁻¹)	Observed ε _{dense} (kJ g ⁻¹) (Theoretical ε _{dense})	Ref.
Hydrogen H ₂ (H ₂ O)	0.96 (1.23)	720	1200	0.6	Pt (CEM)	2	27	80 (119)	13
Methanol CH ₃ OH (CO ₂ +2H ₂ O)	0.65 (1.21)	120	400	0.3	PtRu (CEM)	6	5.0	5 (16)	14
Ethanol C ₂ H ₅ OH (CH ₃ COOH+H ₂ O)	0.88 (1.17)	58	200	0.29	PtRu (AEM)	4	2.3	- (9.9)	15
Glucose C ₆ H ₁₂ O ₆ (6CO ₂ + 6H ₂ O)	0.97 (1.24)	60	150	0.4	PtRu (Dialysis)	24	3.6	2.9 (16)	9
Ascorbic acid C ₆ H ₈ O ₆ (C ₆ H ₆ O ₆ + H ₂ O)	0.59 (0.758)	10.3	60	0.17	Pt (CEM)	2	0.30	- (0.83)	16

スなどの単糖類、およびグルコン酸やグルカル酸でも $n > 10 \sim 13$ が得られたことから、CO₂が反応生成物に含まれると推定した。そこでCO₂の検出を試みた結果、グルコースは $n = 24$ 電子の完全酸化に至っていることが明らかとなった¹⁰。この結論に至るには、いくつかの条件が重なった話であるが、実証できたことによつて、グルコース燃料電池が高いエネルギー密度を持つ実用電池の可能性を示すものである。本論文では、いくつかの条件とCO₂の検出方法、およびグルコース誘導体とCO₂発生量の関係について調べた結果を報告する。

2. 実験

2.1 セル構造

パッシブ型 (Passive) 燃料電池は、Fig.1 に示すようにタンクに燃料を貯め、燃料分子が拡散によつて触媒に供給される構造とした。また、大気中の酸素も自然拡散により供給する方式である¹⁰。セルは燃料極 (Anode)、酸素極 (Cathode) および両極を隔てるセパレーター (Separator) からなるコア積層部 (Core Laminate) と、燃料タンクと酸素供給口、集電極 (Current Collectors) および筐体からなっている。ここで用いた筐体は一辺 30 mm × 厚さ 5.0 mm と 3.0 mm のアクリル板 2 枚で、コアラミネートを挟む構造である。燃料タンクは厚さ 5.0 mm のアクリル板に電極面積と同じ 1.0 cm 角の穴を開け、裏布タを付けた構造で、その容積は 0.50 mL、それに燃料の注入孔などを加えて 0.73 mL である。

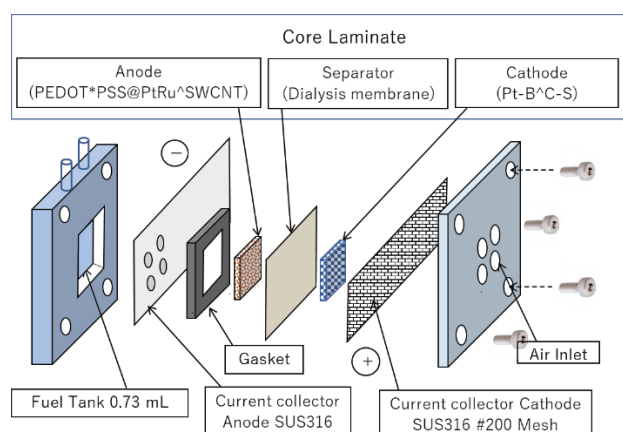


Fig. 1 Structure of Passive and Direct Fuel Cell

一方、アクティブ型は¹⁰、別の容器に貯めた燃料をポンプでアノードに循環し、酸素あるいは大気をポンプでカソードに強制的に供給する構造である。アクティブ型

は、パッシブ型に比べ最大出力は 2~5 倍ほど大きい、燃料の循環や空気をブローするためのエネルギーが必要である。燃料電池の最大出力は、触媒活性とセルの構造に依存することからアクティブ型を用いて評価すると大きい値が得られる。しかし、放電容量 (Discharge Capacity) やエネルギー密度は燃料自体の特性と量に基づくので、パッシブ型セルを用いると燃料が少なく済み、短時間で効率的に評価できる。

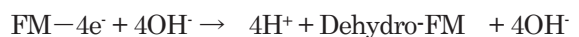
2.2 電極材料および計測機器

電極材料および測定機器の入手先、およびセルの作製方法は既に報告している^{9,12}、ここではその要点のみ紹介する。燃料電池の出力を決定する最も重要な要素はアノード触媒で、我々が開発した PEDOT:PSS, SWCNT および PtRu の複合フィルムが、世界最高の出力を示している。カソード触媒は、白金黒をカーボンシートに 1.0 mg/cm² で塗布した (Pt-B/C-S) を用いた。これらは市販品で、バッチによつて触媒活性は殆ど変わらない。

触媒に次いで燃料電池の特性を左右する材料はセパレーターで、我々はセルロースの透析膜を用いている。ところで、アノードが酸性電解液ではカチオン交換膜、アルカリ電解液ではアニオン交換膜が一般的に用いられている。この組み合わせが逆でも燃料電池は働き、出力が大きい場合もある。これはイオン交換膜を透過できるイオン種は、それぞれの交換膜によつて決まるので、酸性電解液にアニオン交換膜を用いると、カソード反応が



となり、OH⁻がアニオン交換膜をアノード側へ透過する。アノードでは燃料分子 (Fuel Molecule; FM) が酸化され、プロトン (H⁺) と水素が外れた Dehydro-FM が生成する。即ち、 $\text{FM} - 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{Dehydro-FM}$ 。生成した H⁺ は OH⁻ と (2) 式に従つて反応して H₂O が生成する。



一方、酸性電解液とカチオン交換膜を用いると、アノードで生成された H⁺ がカチオン交換膜を透過して、カソードで次の (3) 式の反応が起こる。



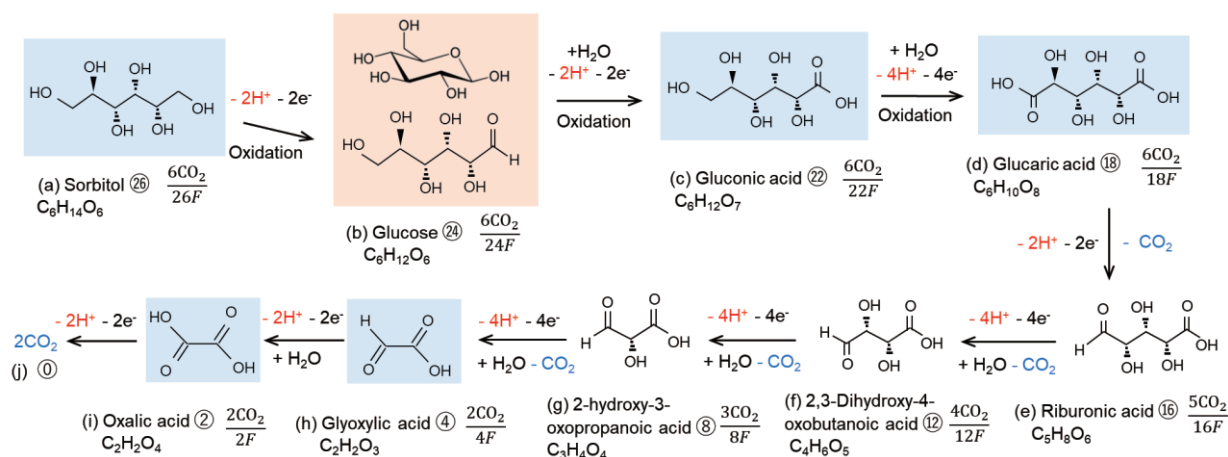


Fig. 2 Oxidation schemes of glucose and derivatives

ところで、(3)式の反応は(1)式に比べ遅いので、アルカリ系の電解液の(1)式の方が高い出力が得られる。

高校の教科書では、セロファン (あるいは透析膜) は半透膜として浸透圧の実験に紹介されている。塩水と真水をセロファンで仕切ると、塩イオンは水分子より大きいので半透膜を透過できないが、真水が半透膜を透過して塩側へ移動して浸透圧が生じると説明されている。間違いではないが、時間スケールの問題で、時間が十分たてば塩分も真水側に移動して、最終的には浸透圧差はなくなる。

NaClのようなイオン結晶の Na^+ および Cl^- のイオン半径は、それぞれ95 pmおよび181 pmのように原子番号が小さいほど小さい¹⁸⁾。塩を水に溶かすと、水分子がイオンの周りを取り囲み水和した構造を取って水溶液となる。そのため、 Li^+ , Na^+ , K^+ , Cl^- , Br^- , NO_3^- などの水和イオン半径は330~380 pmで種類によってあまり変わらない。セロファンあるいは透析膜のような半透膜の孔径は500 pm程度で、これらの水和イオン半径と同程度である。従って、透析膜を燃料電池のセパレータに用いることができる。しかし、最も注意すべき点は、グルコースの水溶液は中性なのでグルコースが半透膜を透過する、いわゆる、クロスオーバーの問題である。クロスオーバーを避けるため、触媒のモルフォロジーを考えた電極構造が重要である。

3. グルコースと誘導体の電解酸化スキーム

3.1 酸化反応スキーム

前回の報告ではグルコースを始めとする単糖類、二糖類および誘導体の発電特性について詳しく述べ

た⁹⁻¹¹⁾。特に Fig.2 に示すグルコースの酸化生成物のグルコン酸、グルカル酸を燃料に用いると、これらが高い発電特性を示すこと明らかにした。即ち、グルコースの反応生成物そのまま次のステップの燃料となる逐次酸化多電子反応が起こっている可能性を示した。ここでは、グリオキシル酸、シュウ酸を燃料に加え、それらの発電特性および CO_2 発生についても調べた。

Fig.2 は、グルコースの2電子還元体の(a)ソルビトール(Sorbitol)から2電子酸化体の(c)グルコン酸(Gluconic acid)、6電子酸化体の(d)グルカル酸(Glucaric acid)、更に、(i)シュウ酸(Oxalic acid)、および、(j) CO_2 に至る電解酸化の一つのモデルスキームである。○数字は(j) CO_2 に至るまでの n (酸化電子数)で、例えば、(b)グルコースの24は24電子反応によって完全に酸化する意味である。また、 $6\text{CO}_2/24F$ は、1 molのグルコースが完全酸化されるまでに放出される電荷量 $24F$ (F はファラデー定数)によって、6 molの CO_2 が発生する意味である。即ち、(a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i)へと下流に向かうに従って、(j)の CO_2 に至るまでの酸化電子数が減少し、 CO_2 の発生割合が増加することを示している。

3.2 放電容量(電荷量)とエネルギー密度

Fig.2 に示す様々な燃料が(j)の完全酸化に至るまでに放電される電荷量は、mol当たり nF で、 m_s molの燃料が用いられると理論放電容量(Q_{th})は、 nm_sF で与えられる⁹⁻¹²⁾。実験から求めた放電容量(Q_{out})は、燃料電池を負荷抵抗(R_L)で放電した時の電流(i)

を時間積分して(4)式から求めることができる。積分時間は i が無視できる程度にレベルオフするまでの時間で、具体的には、初期の電流値の百分の一以下になればよい。 i とセル電圧(E)は、 $i = E/R_L$ の関係がある。

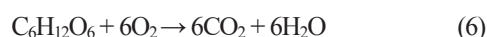
$$Q_{\text{out}} = \int i dt \quad (4)$$

次に、実験的な酸化電子数 (n_{exp}) を(5)式によって定義すると、

$$n_{\text{exp}} = \frac{Q_{\text{out}}}{m_s F} \quad (5)$$

従って、 n_{exp}/n は放電電荷効率 (Coulombic Discharge Efficiency) である。

Mol 当たりの理論エネルギー密度は nFE_{theory} によって与えられる。例えば、グルコースの場合 Fig.2 に示す(6)式の完全酸化^{3,4,12,15)}では、 $n = 24$ 、 $E_{\text{theory}} = 1.25$ V、



$nFE_{\text{theory}} = 2,872$ kJ mol⁻¹、あるいは、1 mol = 0.1802 kg を用いて質量当たりの理論エネルギー密度 4,430 Wh kg⁻¹ が得られる。この値は冒頭で述べたカロリーに換算すると 3.82 kcal/g となり、当然のことながら、グルコースの食品としてのカロリーとほぼ一致する。

R_L で放出されるエネルギー、 ϵ_{out} (J) を実験的に求めるには、出力 ($P = iE$) を(7)式で示すように時間積分して求める。

$$\epsilon_{\text{out}} = \int P dt \quad (7)$$

質量当たりのエネルギー密度、 ϵ_{dens} (Wh kg⁻¹) は $\epsilon_{\text{dens}} = \epsilon_{\text{out}}/w_s$ 、但し、 w_s (kg) は ($w_s = m_s \times \text{molar weight}$) は用いた燃料分子の質量である¹²⁾。

実験では、0.1 mol の各種燃料を燃料タンク ~0.73 mL ($m_s = \sim 7.3 \times 10^{-5}$ mol) に入れ、 $R_L = 100 \Omega$ あるいは 1 k Ω で放電し、その時の E 、 i の時間変化を求め、 E_0 、 P_{max} 、 Q_{out} 、 n_{exp} 、 n 、 ϵ_{out} and ϵ_{dens} などを計算する。少量の燃料を用いるのは、測定時間を短くすることによって、燃料のクロスオーバーを少なくして発電効率を高めるためである。Table 1 にソルビトール、グルコース、グルコン酸、グルカル酸、グリオキシル酸、およびシュウ酸の測定結果を示す¹¹⁾。

Table 1. Performances E_0 , P_{max} , Q_{out} , n_{exp} , n , ϵ_{out} and ϵ_{dens} in glucose and derivatives fuel cells, *values were obtained at $R_L = 1$ k Ω and the others at $R_L = 100 \Omega$.

Glucose and derivatives (g/mol)	E_0 (V)	P_{max} (mW cm ⁻²)	Q_{out} (C)	n_{exp} ($Q_{\text{out}}/m_s F$)	n	ϵ_{out} (J)	ϵ_{dens} (wh kg ⁻¹)
Sorbitol (182.2)	0.79	28.8	75.1	10.7	26	5.72	119
			*76.0	10.8		*23.6	493
Glucose (180.2)	0.97	30.8	94.9	13.5	24	12.9	273
			*90.3	12.8		*38.0	803
Gluconic acid (196.2)	0.88	15.9	74	10.5	22	7.23	140
			*76.8	10.9		*27.4	531
Glucaric acid (210.1)	0.76	26	92.1	13.1	18	4.81	87.1
			*88.8	12.6		*16.3	295
Glyoxylic acid (109.1)	0.88	22.5	24.4	3.16	4	3.7	118
			*24.3	3.15		*10.7	328
Oxalic acid (125.1)	0.76	14.8	13.6	1.76	2	2.51	69.7
			*14.8	1.92		*5.76	160

Table 1 に示すように、Fig.2 の下流にあるグリオキシル酸、シュウ酸を燃料とする P_{max} はソルビトール、グルコース、グルコン酸およびグルカル酸などの上流側にある値とあまり変わらないことが判った。これは、下流側の反応生成物でも、燃料分子として出力が衰えず発電できることを示す。また、クーロン効率 n_{exp}/n は下流側ほど高くなっており、グルカル酸、グリオキシル酸、シュウ酸では、それぞれ 73, 79 および 96 % と 100 % に近づいている。これは、下流ほど完全酸化への工程が少なることによる¹¹⁾。

Table 1 において、 $R_L = 100 \Omega$ と 1 k Ω の違いによる ϵ_{out} の関係は前報告で述べたように、負荷が小さいほど (1 k Ω) セルの電圧降下が小さくなり、外部に取り出せるエネルギーが大きくなる¹²⁾。更に、興味深い結果は上流側の Q_{out} 、 n_{exp} および ϵ_{out} は下流側の値より大きい。これは上流の燃料の分子量が大きく多電子酸化が起こることによる。特に、 $R_L = 1$ k Ω でのグルコースの $\epsilon_{\text{dens}} = 803$ Wh kg⁻¹ は理論エネルギー密度のほぼ 20% に及ぶ¹²⁾。この結果から、グルコース燃料電池を最適化することによって、実用化に向けた高いポテンシャルを示す。

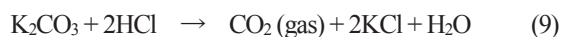
3.3 発生した CO₂ の秤量

グルコース燃料電池の放電容量の測定から、CO₂ の発生は予想できたが、それを確認することが課題であった。放電中に発生した CO₂ は、燃料溶液の KOH と即座に反応して(8)式に示すように K₂CO₃ として固定化される¹¹⁾。



放電と並行して i を記録して、(4)式から Q_{out} を求める。具体的には、0.1 M グルコースと 1 M KOH 溶液 0.73 mL を燃料タンクに入れ、 $R_L=100\ \Omega$ により約 20 時間放電すると、 $Q_{out}=54.1\ C$ が得られた。

Fig.3 は燃料電池から CO_2 の発生量を秤量するために用いた道具である。放電容量を測定した反応後の燃料溶液 0.73 mL を 12 mL の注射器(d)で吸い取り、6 M の HCl 0.5 mL を取り込んだ 3 mL 注射器(e)とシリコンチューブで結合し、ピストン動かしてよく混ぜると(9)式に示すように CO_2 ガスが発生する。



この実験で発生したガスは、注射器のメモリから 2.9 mL と読むことができ、電荷量あたり $2,900\ \mu\text{L}/54.1\ C = 54\ \mu\text{L}/C$ のガス発生が求められた。発生したガスを Non-Dispersive InfraRed (NDIR)検知器により CO_2 であることを確認した。燃料溶液の 1 M KOH は(8)式によって発生した CO_2 をすべて吸収し、また約 0.5 mL の 6 M HCl は(9)式に従って、全ての CO_2 をガス化するのに十分な量であることを確認した。

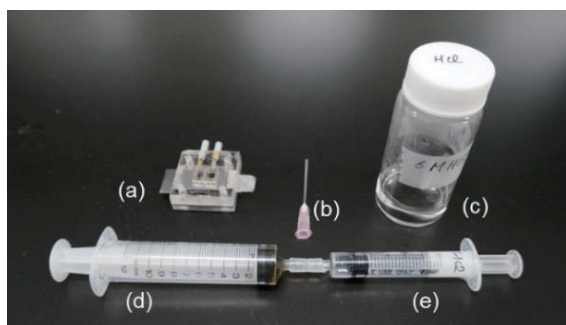


Fig.3 Tools to detect CO_2 in (a) fuel cell, (b) injection needle, (c) 6 M HCl, (d) syringe for fuel suck and (e) syringe of HCl.

グルコースの他に、ソルビトール、グルコン酸、グルカル酸、グリオキシル酸、およびシュウ酸について約 20 時間の放電容量の測定の後、 CO_2 の秤量を行い、Table 2 の結果を得た。実験はそれぞれの試料について 2 回以上行った。理論値の CO_2 体積は標準状態 (0°C) から実験室温度の 23°C に校正した値である。 CO_2/Q_{out} の観測値が理論値より小さいのは、燃料分子がクロスオーバーしたことによると考えている。Table 2 の結果を分かりやすく Fig.4 に図示した。燃料分子が Fig.2 の下流に行くほど、理論で示すように放電電荷量当たりの CO_2 発生量が増加す

る。別の表現をすると、発生した CO_2 の数は燃料分子に含まれる炭素数に等しい。即ち、 $C_6H_{12}O_6$ のグルコースでは 6 個の CO_2 が発生することになる。

Table 2. CO_2 generated by glucose and derivatives fuel cells

Glucose and derivatives	Observed	Theoretical at 23°C	
	CO_2/Q_{out} ($\mu\text{L C}^{-1}$)	mol CO_2/nF	
Sorbitol	42	58.1	6/26F
Glucose	54	62.9	6/24F
Gluconic acid	61	68.6	6/22F
Glucaric acid	78	83.9	6/18F
Glyoxylic acid	120	126	2/4F
Oxalic acid	203	252	2/2F

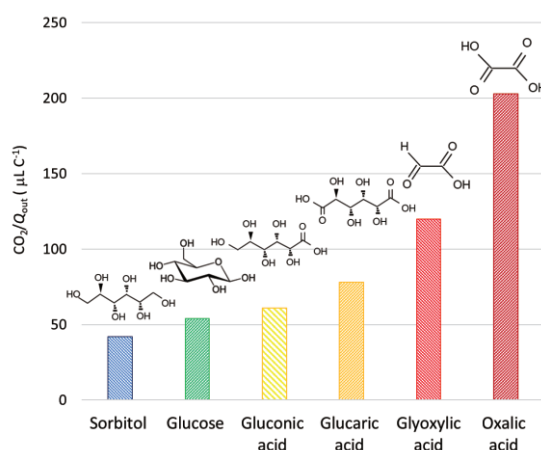


Fig. 4 Generation of CO_2 for various glucose and derivatives fuel cells

4. 放電電荷量に対する CO_2 発生量についての考察

グルコース燃料電池の CO_2 発生は放電容量の測定時間と関わっていることが、次の経緯から明らかになった。パッシブ型セルにグルコース燃料を入れ、 $R_L=100\ \Omega$ で 1~2 時間放電した後、反応液を注射器で取り込み 6 M HCl で中和しても、 CO_2 は殆ど検知できなかった。しかし、20 時間余り連続して放電した後、同様に HCl で中和すると、数 mL の CO_2 ガスが発生した。これはグルコースの酸化が逐次多電子過程で進行するため、酸化が最終段階に至るまで、数時間以上要する遅い反応と考えられる。

更に、アクティブ型セルを用いて、10 mL タンクからグルコース燃料溶液を 2~5 mL/min の速度でセルに循環した場合、20 時間ほど放電しても CO_2 の検知は難しいこ

とが判った。アクティブ型セルでは、グルコース燃料溶液が循環する過程で上流にある反応生成物が触媒表面で入れ替わり最終の酸化状態には至るには相当な時間がかかると推定される。

実際、触媒表面ではグルコースが第一段階で酸化されたグルコン酸が引き続き酸化されるが、グルコン酸の酸化速度は P_{\max} から判るようにグルコースより少し遅く、そこで反応が滞ることが予想される。その間触媒表面は、新鮮なグルコースと置き換わって、グルコン酸が生成されるなど、ダイナミックな反応過程が予想される。このように、燃料分子の拡散速度と相まって複雑な反応プロセスが考えられる。つまりアノード内では、時間経過とともに反応生成物の分布の重心が下流側へ移動していき、最終的には全て CO₂ になる意外とゆっくりした反応と考えられる。詳細は反応生成物の時間経過など、今後の研究に譲らなければならない。

5. 結 言

直接型バイオマス燃料電池は注目されているが、水素燃料電池に比べ圧倒的にパフォーマンスは劣っている。従って、メタンやバイオアルコール燃料は水素に改質してエネファームあるいは車載用燃料電池として開発されている。特に、グルコースは固体で扱いやすく、実用化の可能性の高い燃料であるが、出力とエネルギー密度の観点から補助的な燃料としても興味程度であった。

今回、グルコース燃料電池が逐次多電子反応によって CO₂ まで酸化され、高い出力とエネルギー密度を持つことが始めて明らかになった。グルコースは糖類の基本ユニットで、ショ糖、デンプン、セルロースなど多糖類を加水分解することによってグルコースを生産し、身近な高密度のエネルギー源にできるかもしれない。

謝辞 PEDOT*PSS を提供して頂いた山梨大学奥崎秀典氏と SWCNT を提供して頂いた AIST 斉藤毅博士に感謝する。本研究は JST START 大学・エコシステム推進型 JPMJST2051 の補助によることを付記する。

参 考 文 献

- 1) <http://www.teitannso.jp/article/16285046.html>
- 2) <http://member.tokoha-u.ac.jp/~061426/koki.htm>
- 3) 谷口功, "電極触媒を利用した効率的バイオ燃料電池の構築", *Electrochemistry*, **2008**, 76(12), 910-915.
- 4) N. Fujiwara, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Ioroi, H. Senoh, K. Yasuda, "Nonenzymatic glucose fuel cells with an anion

exchange membrane as an electrolyte", *Electrochemistry Comm.* **2009**, 11, 390-392.

5) H. Sakai, T. Nakagawa, Y. Tokita, T. Hatazawa, T. Ikeda, S. Tsujimura and K. Kano, "A high-power glucose/oxygen biofuel cell operating under quiescent conditions", *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 133-138.

6) S.K. Chaudhuri, D.R. Lovley, "Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells", *Nature Biotechnology* **2003**, 21, 1229-1232.

7) 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.

8) E. Antolini, "External abiotic glucose fuel cells", *Sustainable Energy and Fuels* **2021**, 5(20) 5038-5060.

9) K. Kaneto, S. Uto, "Discharge Capacity and Energy Density in Gluconic Acid and Saccharides Fuel Cells", *Chemistry Letters* **2022**, 51, CL-220173.

10) 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.

11) K. Kaneto, S. Uto, "CO₂ Generation by Glucose and Derivatives Fuel Cells", *Chemistry Letters* **2022**, 51, CL-220293.

12) 金藤敬一、宇戸禎仁 "糖類燃料電池の放電容量とエネルギー密度"、*大阪工業大学紀要* **2021**, 67(2), 23-32.

13) N. Jha1, P. Ramesh, E. Bekyarova, X. Tian1, F. Wang, M.E. Itkis, R.C. Haddon, "Functionalized Single-Walled Carbon Nanotube-Based Fuel Cell Benchmarked Against US DOE 2017 Technical Targets", *Scientific Reports* **2013**, 3: 2257, DOI: 10.1038/srep02257.

14) 戸塚和秀、渡辺正吾, "ダイレクトメタノール燃料電池(DMFC)の開発状況と技術課題" *水素エネルギーシステム* **2001**, 26 (1), 35-44.

15) N. Fujiwara, S. Yamazaki, K. Yasuda, "Research and Development on Direct Polymer Electrolyte Fuel Cells", *J. Japanese Petroleum Institute* **2011**, 54, 237-247.

16) 金藤敬一、宇戸禎仁 "カーボンと導電性高分子の複合膜をアノード触媒に用いたバイオ燃料電池の出力特性"、*大阪工業大学紀要* **2020**, 65 (1), 61-73.

17) 金藤敬一、西川真央、宇戸禎仁 "導電性高分子が触媒するバイオ燃料電池の作製と発電特性"、*大阪工業大学紀要* **2017**, 62 (2), 13-24.

18) 畑 文人、宇戸禎仁、金藤敬一, "導電性高分子を用いたソフトアクチュエータの伸縮メカニズム"、*大阪工業大学紀要* **2018**, 63 (2), 1-7.

