

## 多糖類をセパレータに用いたグルコース、グルコサミン高出力燃料電池

金藤敬一\*・清水志音・宇戸禎仁

工学部 生命工学科

(2024年 7 月 19日受理)

High Power Glucose and Glucosamine Fuel Cells Using Polysaccharide Separators

by

Keiichi KANETO\*, Shion SHIMIZU, and Sadahito UTO

Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering

(Manuscript received July 19, 2024)

The output characteristics of direct glucose and glucosamine fuel cells using cellulose, chitosan, chitin, and calcium alginate separators were studied. These were passive-type fuel cells, composed of fuel in an alkaline solution/anode catalyst (PEDOT:PSS + carbon nano tube + PtRu-black)/separator/cathode catalyst (Pt-black)/air. The output power densities for various fuel/separator combinations were compared with that of the glucose/cellulose fuel cell ( $9.2 \text{ mW cm}^{-2}$ ), which was taken as the standard of unity. The highest output power density was 2.3 for the glucosamine/cellulose fuel cell, followed by 1.4, 0.98, and 1.8 for glucosamine/chitosan, acetylglucosamine/cellulose, and glucose/calcium alginate fuel cells, respectively. The results are discussed in terms of fuel crossover through the separator, that is, the interactions between various functional groups in the fuel molecules and separators. It was also found that the discharge capacities of glucosamine/cellulose and acetyl-glucosamine/cellulose fuel cells were lower than that of glucose/cellulose fuel cells by one-third, indicating that the amino groups in glucosamines inhibited the oxidation of glucosamines.

**キーワード** : 燃料電池、多糖類、セパレータ、クロスオーバー、アミノ糖、キチン、キトサン、アルギン酸、グルコース、グルコサミン、アセチルグルコサミン

**Keyword** : Fuel Cell, Polysaccharide, Separator, Cross Over, Amino Sugar, Chitin, Chitosan, Alginic acid, Glucose, Glucosamine, Acetylglucosamine

## 1. はじめに

持続可能な開発目標（SDGs）の 17 項目に自然エネルギーの活用と温室効果ガス（CO<sub>2</sub>）の低減による環境保全が挙げられている。また、貧困・飢餓からの脱却に食の安定供給も謳われている。CO<sub>2</sub>削減には化石燃料から水素へのエネルギー転換が求められ、炭素は厄介者に扱われている。しかし、炭素は光合成によってグルコースなどの糖類に還元され、生命体のエネルギー源や木材など構造体の元素である。即ち、炭素は生命活動に不可欠なエネルギー媒体で、うまく循環して活用しなければならない。

これまで我々はグルコースを始めフルクトース、スクロースなどさまざまな糖類の直接型燃料電池の発電特性について調べてきた<sup>1)</sup>。特に導電性高分子と単層カーボンナノチューブ（SWCNT）および PtRu の複合膜をアノード触媒に用いたグルコース燃料電池では、CO<sub>2</sub>が発生するまで電解酸化が進み、エタノールに匹敵するパワーと高いエネルギー密度を示すことを明らかにした。

水素燃料電池のプロトン透過膜としてキチンやキトサン薄膜をセパレータに用いた先駆的な研究が松尾らによって報告されている<sup>2,3)</sup>。しかし、ナフィオン(Nafion)などの合成高分子に比べ、大きいパワーは得られていない。燃料電池の出力を低下させる主な原因にクロスオーバーがある。これは燃料がセパレータを貫通して酸素極のカソード触媒と直接反応して、出力が低下する現象である。一方、エタノールの透過率が低いキトサンをセパレータに用いて、エタノール燃料電池の高いパワーを実現した報告がある<sup>4)</sup>。

本稿ではセルロース、キチン、キトサンおよびアルギン酸などの多糖類フィルムをセパレータに用いた直接型グルコース、グルコサミン（糖類およびアミノ糖類）燃料電池の発電特性について述べる。即ち、各種のアミノ糖類の燃料と多糖類セパレータとの組み合わせによる燃料電池のパワーの違いを調べ、クロスオーバーとの関係について議論する。

## 2. 多糖類

Fig.1 (a)に示すセルロースは多糖類と呼ばれ、木材やデンプンの基本ユニットが(b)のグルコースである。多糖類はグルコースがグリコシド結合によって脱水縮合した高分子で、これらを加水分解すれば

グルコース戻る。また、Fig.1 (c)に示すカニの甲羅の成分であるキチンや (e)のキトサンはグルコースの 2 位置炭素の-OH がアミノ基 (-NH<sub>2</sub>) に置換した多糖類である。これらも加水分解すれば、それぞれ、Fig.1 (d)および(f)の N-アセチルグルコサミンおよびグルコサミンになる。さらに、昆布など藻類の成分は Fig.1 (g)のアルギン酸で、基本構造はグルコースの一部がカルボキシル基に置換した多糖類である。アルギン酸は Fig. 1 (h)のグルロン酸および(i)マンヌロン酸が重合した高分子である。また、寒天は Fig. 1 (j)に示す構造のアガロースで、基本ユニットはグルコースとその置換基である。

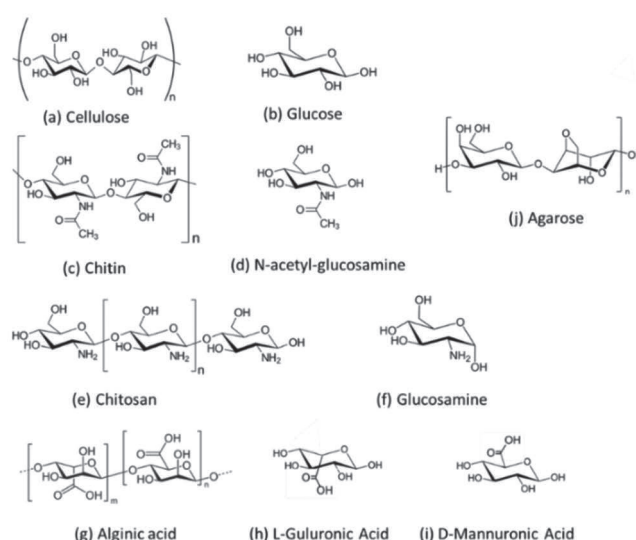


Fig.1 Polysaccharides and their monomers

ここでセルロース、キトサン、キチンおよびアルギン酸の構造と性質の違いについて少し触れる。セルロースは-OH で囲まれており高い水和性を示す。キトサンはグルコースにアミノ基 (-NH<sub>2</sub>) が付加されたポリカチオン(アニオン電導性)である。一方、アルギン酸は 5 位置にカルボキシ基 (-COOH) が付加されポリアニオン (プロトン電導性) である。また、キチンはキトサンがアセチル化されており、アミノ基の反応性が抑えられている。これらの天然素材は各種の置換基が付加されることによって多様な機能を示す。これらの多糖類を燃料電池のセパレータに用いたとき、どのような効果が得られるか調べるのは興味深い。

更に、これらの天然素材は生分解性があり、プラスチックに比べ製造および廃棄プロセスで環境負荷が少なくリサイクル活用が期待されている。これら

の天然素材は生命体が数億年かけて環境に適合しながら進化してきた、いわゆる SDGs そのもので、未来材料のお手本である。

### 3. 燃料電池の評価

#### 3.1 燃料電池システム

燃料電池は水素や有機化合物の化学結合エネルギーを電解酸化によって直接電気に変換するトランスデューサである。化学結合エネルギーに限らず運動、位置、光や熱など様々な形態のエネルギーを電気に変換して蓄えておくと、いつでも素早く様々な形態のエネルギーに変換でき、また、情報の伝達や処理にも利用できる。現在技術においてエネルギーを電池に蓄える（蓄電）ことは最も効率的である。また、蓄電と同程度にエネルギーを便利に利用できるのは燃料電池であり、その燃料として糖類は魅力的である。

燃料電池は Fig.2 に示すように、電気化学反応システムで、セル内部では燃料分子が酸化されるアノードと酸素が還元されるカソードにセパレータによって分割されている<sup>5,6)</sup>。セルの内部では化学反応、すなわち、酸化・還元反応が起こり、反応する電子を外部回路へ取り出して電力として利用することができる。化学反応は触媒活性、イオンの動き易さ、セパレータ内でのイオンの移動度によって律速される。電気化学セルの特徴は、セル内部の化学反応を外部の電子回路で制御できることである。

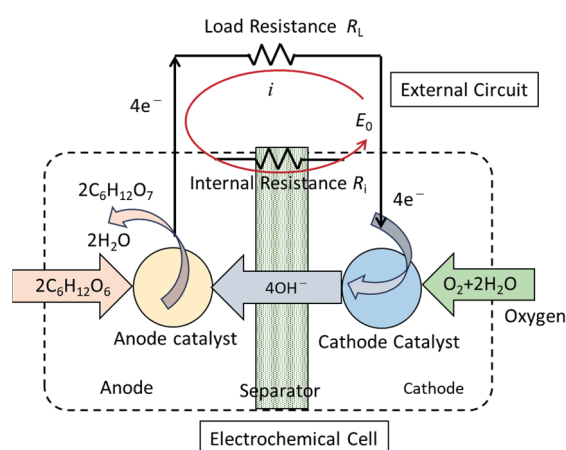


Fig.2 Fuel cell system

燃料電池はセル電圧 ( $E_0$ )、パワー ( $P_{\max}$ : 最大出力密度)、放電容量 ( $Q_{\text{out}}$  あるいはエネルギー密

度:  $\epsilon_{\text{den}}$ ) で評価する。これらを決める要因は燃料、触媒およびセパレータである。燃料が与えられれば、理論的に電圧と放電容量は熱力学的に一義的に決まる<sup>1)</sup>。一方、パワーは燃料と触媒の組み合わせやセパレータなどの材料とそのモルフォロジーによって決まる。従って、触媒とセパレータがハイパワー燃料電池の開発課題である。更に、燃料電池では触媒を集電極に固定して電子移動を補助するメディエータは性能を大きく左右することから重要である。

#### 3.2 バイオマス燃料

燃料の要件として、身の回りに安価に大量にあり保存が容易、燃料電池のパワーが大きいことなどである。常温の水素はガスで液化し難いことから輸送や貯蔵に不利であるが、分子量が小さく軽量なことからパワーと重量当たりのエネルギー密度は他の燃料を圧倒している<sup>1,7)</sup>。アルコール、グルコースはバイオマスで身近に大量にありそれぞれ液体および固体で貯蔵、輸送は問題ない。しかし、分子量大きくパワーとエネルギー密度において、水素に較大きく劣る。

#### 3.3 セパレータ

セパレータはアノードとカソードの間に置かれる絶縁材料（つまり電子伝導性がない）であるが、高いイオン伝導性を示すイオン透過膜である。絶縁膜であるのに、イオン伝導性を示すのは矛盾するように見えるが、これは荷電担体（キャリア）が電子かイオンの違いである。セパレータに高分子電解質（SPE: Solid Polymer Electrolyte）があり、陽イオン交換膜（CEM: Cation Exchange Membrane）と陰イオン交換膜（AEM: Anion Exchange Membrane）があり、それぞれ、プロトン ( $\text{H}^+$ ) およびヒドロキシイオン ( $\text{OH}^-$ ) を透過させる<sup>8)</sup>。これはイオン交換膜としての機能があり、海水の淡水化や水の浄化に用いられている。一方、酸性あるいはアルカリ性の水系電解液では、セパレータにイオンの選択透過性を持たせる必要がなく、親水性が高いセロファンやキトサンなど多糖類フィルムを用いることができる。特に、これらのセパレータの性質からクロスオーバーが低減されることが予想される<sup>3,4)</sup>。一方、カソード触媒が酵素の場合、反応の選択性が高いのでクロスオーバーの問題はない。

## 4. グルコース燃料電池

### 4.1 触媒と最大パワー

自然界では微生物がバイオマスに酵素を働かせてエネルギーを取り出して生命活動している<sup>9)</sup>。例えば、Fig. 3 に示すようにグルコースは酸化酵素のグルコースヒドロゲナーゼによってグルコノラクトンまで 2 電子の酸化反応が起こる。ソニーは 2007 年にこの反応によるグルコース燃料電池を商品化した。その起電力は 0.8 V、パワーは最大 1.5 mW cm<sup>-2</sup> である<sup>10)</sup>。この種の電気化学セルはグルコースセンサーとして広く使われている。

非生物系触媒を用いた直接型グルコース燃料電池も古くから研究されてきた<sup>11,12)</sup>。最近、Au および Pt 系触媒とイオン交換膜を用いた  $E_0$  は 0.9 ~ 1 V、 $P_{\max}$  は 60 mW cm<sup>-2</sup> が報告され、パワーが実用域に達してきた<sup>13)</sup>。

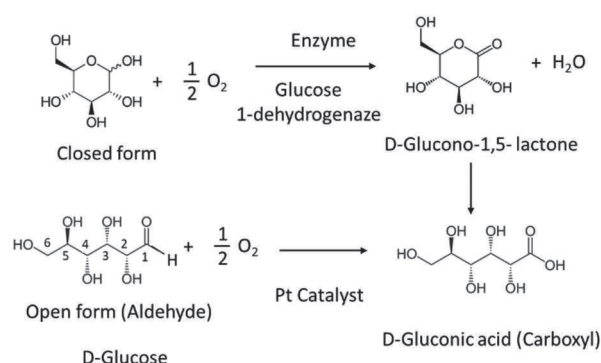


Fig. 3 Oxidation of Glucose by Enzyme and Pt Catalyst

グルコースは Fig.3 に示すように、環状構造 (Closed form) と直鎖構造 (Open form) がある。通常の固体では  $\alpha$  および  $\beta$  の立体構造をとる。水溶液では  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  の構造転移を起し、その間 0.02 % の確率で直鎖構造をとる<sup>14)</sup>。アルカリ液中では直鎖構造のアルデヒドを取る確率が高くなり、電解酸化が起こり易い。また、グルコースは鏡像異性体があり、天然には D 体のみで L 体は存在しない。従って、体内の酵素は D 体のみに働くので L 体はダイエット甘味料である。しかし、非生物系触媒は L、D 共に触媒活性を示す<sup>15)</sup>。

### 4.2 放電容量とエネルギー密度

放電容量は、単位重量あたりの燃料が放出する電荷量である<sup>14,15)</sup>。言い換えれば、一個の燃料分子が

何個の電子を放出するか、即ち、どこまで酸化されるかである。酵素は反応の選択性が高く、Fig.3 に示すようにグルコースの酸化プロセスは殆どが 2 電子のワンステップなので、放電容量は小さい。体内では何種類もの酵素が次々 (カスケード的) に働いて、最終的に CO<sub>2</sub> まで酸化する。

Au 微粒子あるいは Pt-black を担持した炭素粉末や炭素繊維のアノード触媒では、グルコースは 2 電子反応でパワーは大きい放電容量は低いと報告されてきた<sup>12,13)</sup>。我々は PtRu-Black、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) と導電性高分子 (PEDOT:PSS) の複合膜をアノード触媒に、セルロースの透析膜をセパレータに用いた直接型燃料電池を作製した<sup>5,6)</sup>。このセルを用いグルコース、グルコン酸、グルカル酸、シュウ酸などの放電容量を測定した結果、多電子カスケード反応により CO<sub>2</sub> が発生していることを確認し<sup>7)</sup>、高い放電容量とエネルギー密度を示すことを明らかにした<sup>1,14)</sup>。

### 4.3 燃料電池の作成と出力特性の測定方法

これまで燃料電池のセル構成、材料、出力特性の測定、および解析方法について報告してきたので<sup>1,5,14)</sup>、本稿ではこれらを省略する。ここでは多糖類によるセパレータの作製方法について述べる。

キチンはカニやエビの甲羅の成分で、木材のように硬い。キチンを脱アセチル化によってキトサンを生成する。これらをパルプ化して、更に、機械・化学処理によって得られたナノファイバーの水分散液 (スラリー、Sugino 製 BiNFi-s : バイオマスナノファイバー) を入手した。これを陶磁素焼き吸収板に展開することによって脱水し、厚さ 30~80  $\mu\text{m}$  のフィルムに成型した。得られたキトサンフィルムの写真を Fig.4 (a) に示す。また、(b) のアルギン酸フィルムは、2~5% のアルギン酸水溶液と CaCl<sub>2</sub> 混合水溶液のゲルを吸収板上に展開し、脱水して作製した。

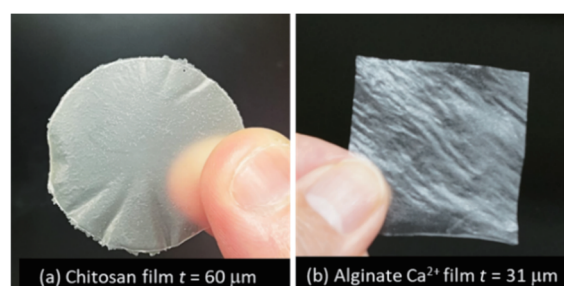


Fig.4 (a) Chitosan and (b) Alginate films



## 5. 実験結果と考察

### 5.1 多糖類フィルムをセパレータに用いたアミノ糖類燃料電池の出力特性

Table 1 にセルロース、キトサン、キチンおよびアルギン酸フィルムをセパレータに用い、燃料にグルコース、グルコサミンおよびアセチルグルコサミンを用いた燃料電池の  $P_{\max}$ 、および  $E_0$  を示す。これまでセルロース（透析膜）を用いたグルコース燃料電池の出力特性について報告してきた<sup>1)</sup>。そこではアノードに用いた SWCNT は AIST（産総研 斎藤氏）の高電導度タイプで、さらに、燃料を循環させるアクティブ型のため、 $P_{\max}$  は  $30 \sim 60 \text{ mW cm}^{-2}$  が得られた。Table 1 のセルロースをセパレータに用いたグルコース燃料電池はパッシブ型のため  $P_{\max} = 9.2 \text{ mW cm}^{-2}$  と小さい。一般的にアクティブ型の  $P_{\max}$  はパッシブ型に比べ  $3 \sim 5$  倍大きい。さらに、 $P_{\max}$  のグルコースと KOH の濃度依存性から、 $0.1 \text{ M}$  グルコース/ $1 \text{ M}$  KOH が最も大きい  $P_{\max}$  が得られたことから<sup>1,5)</sup>、これを比較の基準値とした。

Table 1 で注目すべき  $P_{\max}$  を赤字で示すように、グルコサミン/セルロース（燃料/セパレータ）およびグルコサミン/キトサンの  $P_{\max}$  が、それぞれグルコース/セルロースの  $2.3$  倍および  $1.4$  倍ある。この理由はグルコサミン濃度が  $0.4 \text{ M}$  と高いことによる。別の言い方をすれば、グルコースでは  $0.1 \text{ M}$  以

上になると  $P_{\max}$  が減少するが、グルコサミンでは  $0.4 \text{ M}$  の高濃度にしてもクロスオーバーが起こりにくく、パワーが増加したと考えられる。同じ理由で、アセチルグルコサミンも高濃度で高いパワーが観測されている。

データの\*は SWCNT にゼオン社の ZEONANO (SG101) を用いたもので、 $P_{\max} = 4.8 \text{ mW cm}^{-2}$  は AIST-SWCNT に比べ約半分である。これを基準として同じアノード触媒を用いて Table 1 にセパレータによる出力特性を比較した。グルコースを燃料とした場合、セパレータにセルロース、キトサンおよびキチンではほぼ同じパワーを示した。しかし、予備的な結果であるが、アルギン酸セパレータではこれらより  $2$  倍近く高い出力密度を示したことは興味深い。因みに PEDOT:PSS/SWCNT(AIST)/PtRu-Black の電導度 ( $\sigma$ ) は約  $720 \text{ S cm}^{-1}$  に対して、PEDOT:PSS/SWCNT(Zeonano)/PtRu-Black は  $\sigma = 86 \text{ S cm}^{-1}$  であった。SWCNT によって電導度と触媒活性が大きく異なることが判る。

セパレータにキチンを用いたアミノ糖類燃料電池は、Table 1 に示すように、いずれもパワーが小さいことが判った。一つにはキチンの良質な製膜技術がまだ十分でないことも理由で、今後、製膜技術の向上が課題である。

### 5.2 アミノ糖類燃料電池の放電容量

Fig.5 にセルロースをセパレータに用いたアミノ糖

Table 1 Output characteristics of glucose and amino sugars fuel cells using polysaccharides separators

Separator		Cellulose (28-56 μm)		Chitosan (45 μm)		Chitin (19-60 μm)		Alginate Ca <sup>2+</sup> (45 μm)	
		P <sub>max</sub> (mW cm <sup>-2</sup> )	E <sub>0</sub> (V)	P <sub>max</sub> (mW cm <sup>-2</sup> )	E <sub>0</sub> (V)	P <sub>max</sub> (mW cm <sup>-2</sup> )	E <sub>0</sub> (V)	P <sub>max</sub> (mW cm <sup>-2</sup> )	E <sub>0</sub> (V)
Fuels	D-Glucose	9.2 (4.8*)	0.90 (0.90*)	4.8*	0.83*	4.7*	0.71*	8.4*	0.96*
		0.1 M/1.0 M KOH		0.1 M/1.0 M KOH		0.1 M/1.0 M KOH		0.1 M/1.0 M KOH	
	D-Glucosamine	21	0.87	13	0.92	0.85	0.54	4.2	0.8
		0.4 M/2.0 M KOH		0.4 M/4.0 M KOH		0.2 M/1.0 M KOH		0.4 M/ 2.0MKOH	
	N-Acetyl D-Glucosamine	9.1	0.80	2.9	0.67	0.47	0.38	0.94	0.56
		0.2 M/4.0 M KOH		0.1 M/2.0 M KOH		0.1 M/1.0 M KOH		0.1 M/1.0 M KOH	
Passive Amino Sugars Fuel Cell Based on Anode PEDOT:PSS (Okuzaki)+SWCNT (AIST or Zeonano*)+ PtRu-Black/Separator/Cathode Pt-Black/Air diffusion									

類燃料電池を負荷抵抗 ( $R_L$ ) 1 k $\Omega$ で放電した電流 ( $i$ ) の時間変化を示す。図中の  $Q_{out}$  は  $i$  を時間積分して得られた放電電荷量である。比較のため、燃料/KOHの濃度は 0.1M/1 M に合わせた。0.1 M のグルコース 0.7 mL (13 mg) は放電が完了するまで約 80 時間かかるのに対して、グルコサミンでは約 10～20 時間と短い。即ち、グルコースに比べ、グルコサミンおよびアセチルグルコサミンの放電容量は小さい。

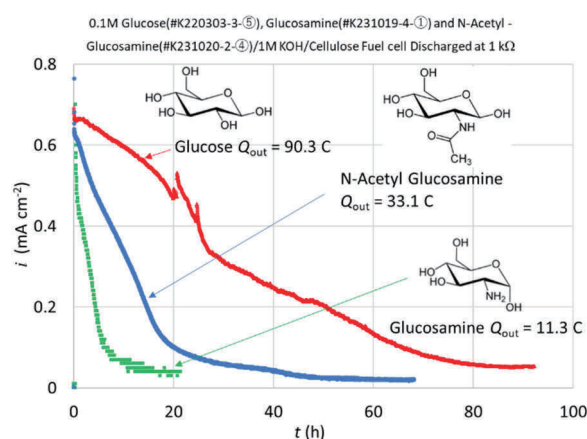


Fig. 5. Time variation of discharge currents in glucose, glucosamine and N-acetyl glucosamine fuel cells using cellulose separator.

グルコース、グルコサミンおよびアセチルグルコサミン燃料電池の  $P_{max}$ 、 $Q_{out}$  および  $\varepsilon_{den}$  の測定結果を Table 2 にまとめた。詳細な実験条件は Table 2 の下段に記載している。放電容量は燃料の重量当たりの放出電荷量であるから、高濃度の燃料セルでは放電時間を短くするため  $R_L = 100 \Omega$  とした。そのため放電電圧が低下し、エネルギー密度 ( $\varepsilon_{dens}$ ) は  $R_L = 1 \text{ k}\Omega$  に比べ10分の一程度になった。 $\varepsilon_{dens}$  は Fig.5 の  $i$  と  $R_L$  を時間積分して、 $\int i^2 R_L dt$  により求めた。

Table 2 の  $n_{out}$  は1分子当たりの放出電子数で  $n_{out} = Q_{out}/m_s F$  ( $m_s$  は燃料のモル数、 $F$  はファラデー定数) から求めた<sup>1,14)</sup>。グルコースでは  $n_{out} = 24$  は完全に酸化して  $\text{CO}_2$  の発生を意味する。Table 2 では、グルコースは  $n_{out} = 12$  で完全酸化の半分まで酸化が進行しているが、グルコサミンおよびアセチルグルコサミンでは、それぞれ  $n_{out} = 2.2$  および 4.9 であった。 $\varepsilon_{den}$  もグルコース、グルコサミンおよびアセチルグルコサミンにおいて、 $n_{out}$  にほぼ比例した大き

さである。

Table 2 から色々興味深い結果が読み取れるが、注目すべき重要な結果は、グルコサミンおよびアセチルグルコサミンの  $n_{out}$  がグルコースに比べ小さい。その理由はアミノ基にあることは明らかで、Fig. 3 に示すグルコースの炭素の 2 位置に付加したアミノ基がグルコサミンのカスケード酸化を阻止していると考えられる。また、アセチルグルコサミンの放電容量がグルコサミンの 2 倍以上ある理由として、アセチル基が酸化に寄与している可能性がある。しかし、この確証には生成物の分析的な実験が必要である。

Table 2 Discharge capacities of amino sugar fuel cells in comparison with glucose fuel cell.

Fuel	D-Glucose (180.1)		D-Glucosamine (179.2)		N-Acetyl D-Glucosamine (221.2)	
Molar mass (g mol <sup>-1</sup> )						
Fuel Conc. /KOH (M)	0.1/1	0.5/2	0.1/1	0.5/2	0.1/1	0.5/2
$E_0$ (V)	0.90	0.91	0.83	0.90	0.82	0.84
$P_{max}$ (mW cm <sup>-2</sup> )	9.2	12.7	8.3	18	4.9	3.7
$n_{out}$ ( $Q_{out}/m_s F$ )	12	2.5*	2.2	0.62*	4.9	0.81
Energy density $\varepsilon_{den}$ (Wh kg <sup>-1</sup> )	803	59*	104	12.4*	192	26.6
Passive Cell	PEDOT:PSS+SWCNT(AIST)+PtRu(Anode)/Cellulose(Separator)/Pt-B(Cathode)/Air					
Note	Fuel volume: 0.7 mL, Discharge $R_L = 1 \text{ k}\Omega$ , *100 $\Omega$					

## 6. おわりに

セルロース、キチン、キトサンおよびアルギン酸など多糖類の天然素材をセパレータに用いたグルコース、グルコサミンおよびアセチルグルコサミン燃料電池の発電特性について調べた。これらはグルコースを基本ユニットとする化合物で、燃料電池のパワー密度や放電容量が置換基によって大きく異なることが判った。特に、興味ある結果は、セルロースをセパレータに用いたグルコサミン燃料電池のパワーはグルコース燃料の 2 倍近く大きいことである。

一方、放電容量では、セルロースのセパレータを用いたグルコース燃料電池が多電子カスケード反応により酸化が深く進行し、高いエネルギー密度を示した。しかし、グルコサミンおよびアセチルグルコサミンではアミノ基が酸化を阻害して、エネルギー密度は高くないことが判った。

グルコースやアミノ糖類の燃料およびキトサンやアルギン酸など多糖類のセパレータの組み合わせは

多様である。今後、天然素材を用いた燃料電池が、脱炭素に向けユニークな特性と高いパフォーマンスを実現できると期待される。

## 謝辞

本研究は、JST START 大学・エコシステム推進型大学推進型、JPMJST2051 の支援を受けたものである。PEDOT:PSS を提供して頂いた山梨大学奥崎秀典教授と SWCNT を提供して頂いた AIST 斉藤毅博士に感謝する。

## 参考文献

- 1) K. Kaneto, and S. Uto, “View of Saccharide Fuel Cell for Power, Capacity and Energy Densities” *大阪工業大学 紀要*, **2023**, 68 (1), 53-64.  
<http://doi.org/10.15046/000200000008>.
- 2) T. Kawabata, and Y. Matsuo, “Chitin Based Fuel Cell and Its Proton Conductivity” *Materials Sciences and Applications*, **2018**, 9, 779-789. doi: 10.4236/msa.2018.910056.
- 3) T. Kawabata, Y. Takahashi, and Y. Matsuo, “Anomalous Proton Conductivity in Chitin-Chitosan Mixed Compounds” *Material Science and Applications*, **2020**, 11, 1-11.  
<https://doi.org/10.4236/msa.2020.111001>.
- 4) M. Hren, D. Makuc, J. Plavec, M. Roschger, V. Hacker, B. Genorio, M. Bozic, and S. Gorgieva, “Efficiency of Neat and Quaternized-Cellulose Nanofibril Fillers in Chitosan Membranes for Direct Ethanol Fuel Cells” *Polymers*, **2023**, 15 (5), 1146.  
<https://doi.org/10.3390/polym15051146>
- 5) 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.  
<http://id.nii.ac.jp/1360/00000630/>
- 6) K. Kaneto, and S. Uto, “High Power Sugar Fuel Cells Using PEDOT\*PSS, CNT and PtRu Composite Anode” *Chem. Lett.* **2022**, 51 (2), 114-117 | doi:10.1246/cl.210656
- 7) 金藤敬一、宇戸貞仁、“グルコースとその誘導体の燃料電池による CO2 発生” *大阪工業大学 紀要* Vol.67, No.2 (2022) pp.61-67.  
<http://id.nii.ac.jp/1360/00000644/>
- 8) N. Fujiwara, S. Yamazaki, and K. Yasuda, “Research and Development on Direct Polymer Electrolyte Fuel Cells” *J. Japan Petroleum Institute*, **2011**, 54 (4), 273-247.
- 9) S.K. Chaudhuri, D.R. Lovley, “Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells” *Nature Biotechnology* **2003**, 21, 1229-1232.
- 10) 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.
- 11) 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.
- 12) 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.
- 13) 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.
- 14) 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*, **2022**, 67 (1), 23-32. <http://id.nii.ac.jp/1360/00000639/>
- 15) 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>