戦略的創造研究推進事業 CREST

研究領域「エネルギー高効率利用のための相界面 科学」

研究課題「革新的アニオン導電性高分子を用いた三相界面の創製とアルカリ形燃料電池への展開」

研究終了報告書

研究期間 平成24年10月~平成30年 3月

研究代表者:宮武 健治 (山梨大学クリーンエネルギー研究セン ター 教授)

§1 研究実施の概要

(1) 実施概要

アルカリ形燃料電池の高性能化と高耐久化を実現することを目的として、①安定で高ア ニオン導電性の高分子電解質膜の開発、②高性能な卑金属系電極触媒の開発、③アニオン 導電性高分子と卑金属触媒からなる反応場を制御した三相界面の創製、に取り組んでいる。 これまでの業績で特に顕著な点として、高分子の親水部と疎水部を精密に設計する独自の 手法により、従来までのアニオン導電性高分子膜に比べて飛躍的な性能向上を達成した。 高分子主鎖にフッ素を適切な位置に導入することにより電解質膜のナノ相分離構造を制御 することが可能となり、アルカリ溶液中での化学安定性も向上した。また、ナノカプセル 法によるナノ粒子触媒調製法を卑金属に適用し、ヒドラジン酸化や酸素還元に高活性な触 媒系を見出した。アニオン導電性電解質膜を用いたアルカリ形燃料電池は、水素を燃料と して優れた発電性能を達成した。ダイハツ工業は液体燃料を用いた卑金属触媒アルカリ形 燃料電池において、世界最高レベルの性能と耐久性を実証した。

(2)顕著な成果

- <優れた基礎研究としての成果>
 - 1. アニオン導電性高分子の新規構造を考案し、プロトン型膜の Nafion に匹敵する物性 を達成した。
 - 概要:芳香族基とフッ化アルキル基からなる分子構造を、アニオン導電性高分子に展開した。 芳香族系高分子の構造自由度とフッ素系高分子の疎水性を併せ持つことが特徴であり、 アンモニウム基を高密度で導入した構造を採用することにより、アニオン導電性高分 子膜の課題であった導電性と安定性のトレードオフ関係を打破することに成功した。 米国大学と国際共同研究を実施し、この新規電解質が米国のベンチマークを上回る耐 久性を示すことを確認した。プロトン導電性電解質膜 Nafion(パーフルオロスルホン酸 高分子)に匹敵する特性を、アニオン導電性膜で達成できた。
 - 2. アニオン導電性高分子薄膜のイオン伝導パスの可視化に成功、触媒層界面における物質 移動改善のための重要指針を得た。
 - 概要:温度と湿度を厳密に制御した条件下で電流検出型原子間力顕微鏡を用いて、電解質 膜表面のアニオン導電分布を定量的に可視化することに成功した。高導電性を示す電 解質膜のモルフォロジーと分子構造要件を明らかにした。また、電解質膜のバルク導 電率だけでなく電極触媒層との界面におけるアニオン導電パスの形成とその分布が、 アルカリ形燃料電池の発電性能に大きな効果を持っていることを見出した。
 - 3. 軟 X 線を用いて液体燃料電池セル内部における発電中の物質移動の可視化に成功した。
 - 概要:軟 X 線イメージング装置を用いた発電中の燃料電池セルの可視化技術を、液体燃料電池に応用した。平面・断面それぞれの方向の可視化を行うために液体燃料セルを 設計・作製し、燃料極ではヒドラジンの酸化反応によって窒素ガスが生成して気泡が 発生する挙動を、空気極では酸素還元反応に伴い水が消費される挙動を高分解能で定 量的に捉えることに成功した。本解析により物質移動現象を把握することが可能とな り、発電性能を向上させるための重要な指針を得ることができた。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

- 1. 新型のアニオン導電性高分子膜を用いて、高性能高耐久性のアルカリ形燃料電池を実現した。
- 概要:CREST で開発したアニオン導電性高分子膜を用いることにより、水素を燃料とする

アルカリ形燃料電池の高性能化と高耐久化を実現した。トクヤマのアニオン導電性膜 が世界的に標準材料として認められてきたが、この標準膜を凌駕する新型膜として産 業界からも大きな注目を集めている。さらに二次電池や水電解などへの応用展開も拡 がってきており、エネルギー高効率利用に貢献しうる革新的技術として産学協同で定 着させる試みを進めている。これらの成果の一部は、日独のエネルギー関連団体・企 業にも高く評価され、ドイツ・イノベーション・アワード「ゴットフリード・ワグネル賞」 秀賞を受賞した。

- 2. ナノカプセル法により合成したナノ粒子触媒が、アルカリ溶液中で優れた触媒活性を示すことを見出した。
- 概要:山梨大学で開発したナノカプセル法を用いて合成した卑金属(および合金)ナノ粒 子が、アルカリ溶液中においてヒドラジン酸化反応や酸素還元反応に対して優れた触 媒活性を示すことを見出した。高触媒活性を示す機構を明らかにするとともに、最適 な組成を見出した。また、燃料電池発電を模擬した加速的な耐久性評価試験を実施し、 表面合金組成の変化が酸素還元触媒活性に及ぼす効果を明らかにした。

3. 卑金属触媒のヒドラジン燃料電池で、世界最高レベルの発電性能と耐久性を達成した。 概要:)アルカリ膜形燃料電池の最重要課題である、性能と耐久性を共に著しく向上させること に成功した。新規なアニオン導電性高分子からなる燃料電池は、ビドラジン水溶液を燃料とし て、500mW/cm²の高性能と、連続発電 1000 時間以上の高い耐久性を達成した。現在までに 報告されているアニオン導電性高分子膜を用いた卑金属触媒の燃料電池の性能・耐久性と しては、世界最高レベルである。本プロジェクト成果を含む燃料電池の取組みは、第1回 ICEF (Innovation for Cool Earth Forum)で第4位に選出された。

§2 研究実施体制

(1)研究チームの体制について ①「山梨大学」グループ 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期	
宮武 健治	山梨大学クリーンエネルギ	教授	H24.10~H30.3	
	ー研究センター			
内田 誠	山梨大学燃料電池ナノ材	教授	H24.10~H30.3	
	料研究センター			
柿沼 克良	山梨大学燃料電池ナノ材	教授	H29.4~H30.3	
	料研究センター			
三宅 純平	山梨大学クリーンエネルギ	助教	H24.10~H30.3	
	ー研究センター			
秋山 良	山梨大学燃料電池ナノ材	派遣研究員	H24.10~H30.3	
	料研究センター			
横田 尚樹	タカハタプレシジョンジャ	研究員	H24.10~H30.3	
	パン(株)			
島田 愛生	同上	研究員	H25.4~H30.3	
吉村 菜摘	同上	研究員	H27.4~H29.12	
A. M. A.	山梨大学クリーンエネルギ	研究員	H28.10~H30.3	
Mahmoud	ー研究センター			
木村 太郎	山梨大学大学院医学工	D1	H29.4~H30.3	
	学総合教育部			
Taeyeol Jeon	山梨大学クリーンエネルギ	博士研究員	H24.12~H25.7	
	ー研究センター			
小野 英明	山梨大学大学院医学工	D1~3	H26.4~H29.3	
	学総合教育部			

研究項目

1. アニオン導電性高分子の合成と物性解析

2. ナノカプセル法による卑金属ナノ粒子触媒の開発

- 3. 新型電解質と卑金属触媒を組み合わせた電極触媒三相界面の調製と最適化
- 4. アルカリ形燃料電池の性能・耐久性評価

②「ダイハツ工業」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
朝澤 浩一郎	ダイハツ工業(株)	主任	H24.10~H30.3
	先行技術開発室		
坂本 友和	ダイハツ工業(株)	主任	H24.10~H30.3
	先行技術開発室		
西野 英里子	ダイハツ工業(株)	副主任	H24.10~H30.3
	先行技術開発室		
岸 浩史	ダイハツ工業(株)	副主任	H26.4~H30.3
	先行技術開発室		
高野 葵	ダイハツ工業(株)	副主任	H28.4~H30.3
	先行技術開発室		
桑原 唯	ダイハツ工業(株)	副主任	H28.4~H30.3

	先行技術開発室		
小俣 卓也	ダイハツ工業(株)	研究員	H28.4~H30.3
	先行技術開発室		
岩崎 良平	(株)ダイハツテクナー	研究員	H24.10~H25.3

研究項目

1. アニオン導電性高分子の物性解析

2. 電極触媒の電気化学特性解析

3. 電極触媒層の調製

4. 三相界面形成過程解析

5. 燃料電池発電性能評価と発電中の物質移動の解析

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

研究開始当初より、アニオン導電性高分子電解質を用いた三相界面の解析と実証試験を 行うために、ヒドラジンを燃料とするアルカリ形燃料電池で経験と実績が豊富なダイハツ 工業株式会社を共同研究グループに加えて緊密に連携して進めた。液体燃料を用いるアル カリ形燃料電池においては、CREST研究で開発した新規アニオン導電性高分子で世界最高レ ベルの発電性能と耐久性を実現できた。

山梨大学グループではタカハタプレシジョンジャパンの研究員を受け入れて、アニオン 導電性高分子の量合成と製膜方法の検討を進めた。大学において数 g 程度で合成した高分 子膜を、数 10-100g スケールで量合成し高収率で同じ性能を再現できることを確認した。 タカハタプレシジョンジャパンの研究員 3 名は社会人博士学生として大学に在籍し、全員 が学位を取得した。同社は山梨県内に本社があり、地域産業活性化にも繋がる連携体制を 構築することができた。

平成26年度には、JST 国際強化の支援を受けてアニオン導電性高分子電解質膜の劣化挙 動を解析するためにペンシルバニア州立大学の Michael Hickner 准教授と共同研究を実施 した。Hickner 准教授は核磁気共鳴装置を用いて簡便かつ迅速にアニオン導電性高分子の劣 化機構を解析できる手法を開発しており、この手法を用いてアルカリ雰囲気における高分 子電解質の分解過程を定量的に評価した。アニオン導電性高分子の安定性向上のための指 針を得ることができ、耐久性改善に向けた指針を得ることができた。また、米国の最先端 のアニオン導電性高分子膜と同条件で安定性を比較することができ、CREST 研究で開発した 材料の優位性を確認することができた。本共同研究推進のために、CREST 研究員として登録 した博士学生を6ヶ月間ペンシルバニア州立大学に派遣した。Hickner 准教授とは引き続き 意見交換を継続しており、アニオン導電性高分子の構造と物性の相関について定期的に議 論を行っている。

平成 27 年度後期には、本 CREST 領域アドバイザーである江口浩一先生との共同研究を実施した。江口先生はアンモニアやアルコールを燃料とするアルカリ形燃料電池の第一人者であり、標準膜として使用している株式会社トクヤマ社製アニオン導電性膜 A201 に替え、燃料透過性が低い CREST 電解質膜を用いた影響と効果を検討した。

以上のように、CREST研究チーム内の産学連携にとどまらず、国内外の産学ネットワークを形成して発展的に研究を遂行することができた。

ダイハツ工業では、独自のアルカリ膜形液体燃料電池について、2008 年から国内外の産 官学が連携した研究開発ネットワークを構築してきた。2015 年からは山梨大学も参画し、 『新生 CAFÉ (Completion of Anion Fuel-cell for the Earth)』を発足させた。本ネット ワークは、CREST 研究によって得られた高性能・高耐久なアニオン導電性高分子材料を活か し、液体燃料電池の性能を最大限に発揮できるような協力体制が整っている(Figure 1)。 電解質・触媒材料から電極触媒層・膜電極接合体の作製、さらにスタックやシステムまで 各分野における世界的なリーダーが集まり議論や協力を進めている。特に電解質膜分野については、2015年から国内関係機関で課題の共有と技術協力を図るべく『膜のみらい会』 を設立した。CREST成果も活用しながら互いの強みを生かした共同研究を行い、シナジー効果を発揮した新技術の発掘に果敢に挑戦している。



Figure 1 Image of "CAFÉ" alliance and relationship with various academia and industries.

§3 研究実施内容及び成果

3.1 アニオン導電性高分子の合成と物性解析 (山梨大学グループ)

アニオン伝導を司る親水性部位と膜の気体透過や機械強度を司る疎水性部位が明確に分離したブロック共重合を検討した。親水部骨格は水分子が取り込まれてイオン伝導チャンネルが形成しやすい嵩高い非晶性構造とした。他方、疎水部骨格は直線性で自己集合が起こりやすい結晶性構造を選択した。



QPE-bl-3 (R = CH₂N⁺(CH₃)₃ · OH⁻, R₁ = R₂ = H) QPE-bl-3 M2 (R₁ = CH₂N⁺(CH₃)₃ · OH⁻, R = R₂ = H) QPE-bl-3 M4 (R₁ = R₂ = CH₂N⁺(CH₃)₃ · OH⁻, R = H)



分子骨格として芳香族ポリエーテルを選定し、カ ルド型のフルオレニル基を有する芳香族系アニオ ン導電性高分子電解質 (QPE) 膜におけるアンモニ ウム基の置換位置と置換数の効果を検討した。具 体的には、Figure 2 に示す3種の QPE 膜 (QPE-b1-3, QPE-b1-3 M2, QPE-b1-3 M4)を合成し、電解質膜と しての物性を比較した。

QPE-b1-3の合成には、まず芳香族求核置換反応 によりオリゴマー合成およびブロック重合を行い、 前駆体となるブロック共重合体を得た。次にこの 前駆体をクロロメチル化およびトリメチルアミン を用いて四級化してアンモニウム基を導入するこ とにより QPE-b1-3 を得た。QPE-b1-3 M2, QPE-b1-3 M4は、フルオレニリデンビフェノールにジメチル アミノ基を二置換および四置換導入した新規モノ マーを合成し、オリゴマー合成およびブロック重 合を行い、前駆体となるブロック共重合体を得た。 この前駆体をヨウ化メチルを用いた Menshutkin 反応により四級化して、アンモニウム基を導入し た。各前駆体重合体の疎水ブロック鎖長と親水ブ ロック鎖長を制御することにより、イオン交換容 量(IEC)の異なる電解質を合成した。いずれの電解 質も高分子量体として得られ、透明で強靭な薄膜 を得ることができた。

IFC^a Fab membrane plot (meq/g) (kJ/mol) • 2.1 11 QPE-bl-3 1.0 12 0.8 13 1.6 20 • QPE-bl-3 M2 1.1 20 0.7 24 1.6 14 • QPE-bl-3 M4 1.3 18 1.0 15 •



Figure 3 Temperature dependence of hydroxide ion conductivity of QPE-bl-3, QPE-bl-3 M2, and QPE-bl-3 M4 membranes in water.

IEC を考慮した含水率は QPE-b1-3 が最も高く、 QPE-b1-3 M2, QPE-b1-3 M4 は低かった。アニオン 導電率は含水率と同様に QPE-b1-3 が最も高く、次

いで QPE-b1-3 M4、そして QPE-b1-3 M2 の順であった (Figure 3)。 嵩高く剛直なフルオレン

基にアンモニウム基を有する QPE-b1-3 が高いアニオン導電率や含水率を示した理由は、ア ンモニウム基の立体障害が少なく構造自由度が高いために水和アニオンの移動が起こりた めであると考えられる。QPE-b1-3 M2 と QPE-b1-3 M4 は同程度の含水率にも関わらず、アニ オン導電率は QPE-b1-3 M4 の方が高い値であった。この結果は上述のモルフォロジーとも 相関しており、相分離構造がよく発達してイオンチャンネルの連結性が高い QPE-b1-3 M4 膜中において、水分子が効果的にアニオン導電に利用されるものと考察できる。これらの 成果は、原著論文1 および 10 に発表した。

アニオン導電性と化学的安定性を更に向上させることを目的として、親水部にオリゴフ エニレン構造を導入した新規なアニオン導電性高分子(QPE-b1-9, Figure 4)膜を合成し、 その物性を解析した(国際論文 4)。疎水部にはこれまでと同様にポリアリーレンエーテル構 造を持つため、ポリフェニレン系高分子の欠点である溶解性や可撓性の克服を意図した。 さらに、疎水部に柔軟で化学安定性に優れるパーフルオロアルキル基を導入した QPAF-1 膜 の設計を行い、予備的な検討を始めた。QPE-b1-9 および QPAF-1 膜は親水部がエーテル結合 よりも安定な C-C 結合のみで構成されているため、ヒドロキシラジカルなど酸化活性が高 い化学種による分解が抑制されることが期待できる。また、親水部の全てのフェニレン環 にアンモニア基が導入されているため、高いアンモニウム基密度を保持していることも特 徴である。

QPE-b1-9 の合成法の詳細は割愛するが簡単に述べると、まず芳香族求核置換反応により 塩素末端を有する疎水部オリゴマーを合成した。続いて、Ni 錯体を用いた Ullmann カップ リング反応により、疎水部オリゴマー、1,4-dichlorobenzene および 1,3-dhichlorobenzene から、前駆ポリマーを合成した。Friedel-Crafts 反応により前駆ポリマーのクロロメチル 基導入を行った。反応条件を最適化することにより、親水部のフェニレン環あたりほぼ 1 個のクロロメチル基を導入することに成功した。クロロメチル化ポリマーを溶液キャスト 法によって製膜し、トリメチルアミンとの Menshutkin 反応、水酸化カリウム水溶液による 対イオン置換を行うことにより、目的とする電解質膜 QPE-b1-9 を得た。



Figure 4 Structure of QPE-bl-9.

得られた QPE-b1-9 薄膜(IEC =2.0 meq/g)の TEM 像を、Figure 5 に示す。アンモニウム基の対イオンを PtCl4²⁻イオンに置換し ているため、黒色部分が親水部ドメイン、白色部分が疎水部ドメインを反映しているものと考えられる。QPE-b1-9 膜は親水部 がランダム構造であるにもかかわらず、昨年度までに報告して きたマルチブロック共重合構造の電解質膜(例えば、親水部に エーテル結合を有する QPE-b1-5 膜)と同様に親水部と疎水部が ナノレベルで相分離した構造を示した。QPE-b1-9 膜の親水部ド メインサイズは 2nm 程度以下と比較的小さいが、均一で連結性 の良いイオンチャンネルを形成していることが分かった。

QPE-b1-9 膜は、含水率が低いにもかかわらず高いアニオン導 電率を示した。QPE-b1-9 膜の水中における水酸化物イオン導電 率の温度依存性を、Figure 6 に示す。QPE-b1-9 膜の導電率は 上述の含水率と同様に IEC の増大とともに増加し、最も高い



Figure 5 TEM image of QPE-bl-9 (IEC=2.0 meq/g) membrane stained with tetrachloroplatinate ions.

IEC(2.0 meq/g)を持つ膜は30℃の水中において74 mS/cmという高いイオン導電率を示した。 導電率は温度とともに向上し、80℃では138 mS/cmに達した。これは同程度の IEC を有す る QPE-b1-5 電解質膜に比べて高く、芳香族系のアニオン伝導性高分子電解質膜の中では世 界最高レベルを達成した。QPE 間の導電率の差は、QPE-b1-9 の親水部における局所 IEC (6.1 meq/g)が、QPE-b1-5 のそれ(3.0 meq/g)に比べて2倍以上高いためであると考えられ、我々 の分子設計コンセプトを立証する成果である。アニオン導電率は少なくとも 80℃までは安 定に高い値を保持しており、いずれの電解質膜も同様にアレニウス型の温度依存性(見かけ の活性化エネルギー約 11.0 kJ/mol)を示していることから、水和イオンが関与したイオン 導電機構が支配しているものと考えられる。



Figure 6 Temperature dependence of hydroxide ion conductivities of QPE-bl-9 and 5 membranes in water.

QPE-b1-9 膜(IEC = 1.3, 2.0 meg/g、 C1-形)のアルカリ耐性試験(1 M KOH 水溶液、40°C)の結果を、Figure 7 に示す。IEC が 1.3meq/gのQPE-b1-9 膜の導電率は初期値が9mS/cmであ り、24時間後には22 mS/cmにまで 上昇した。これはアルカリ溶液中で 膜中の C1-イオンが OH-イオンに交 換したためである。その後導電率は 緩やかに低下し、1000時間後では 10 mS/cm となった。1000 時間試験 後の導電率は、初期値の119%、最大 値の45%であった。試験後の膜は、 試験前の形状と柔軟性を保持して いることから、高分子主鎖の大きな 分解はないことが示唆される。同程 度の IEC を有する QPE-b1-6 電解質 膜(国際論文2)と比較して、導電率 の初期値、最大値、試験後の保持率 いずれも高い値であった。IEC が 2.0meg/gのQPE-b1-9 膜も、高い導 電率と優れたアルカリ耐性(1000時 間試験後の導電率保持率は最大値 の80%)を示した。試験後に回収した QPE-b1-9 膜の¹H NMR スペクトルを 解析したところ、明確な化学構造の 変化は確認されなかった。この結果



Figure 7 Alkaline stability of QPE-bl-9 and -5 membranes in 1M KOH at 40 °C.



Scheme 1 Synthesis of QPE-bl-11a copolymer membrane.

は、親水部にエーテルなどのヘテロ結合を含まないことが、QPE 電解質膜のアルカリ耐性の 向上に有効であることを示すものである。

次に、QPE-b1-9 と同様の親水部構造を持ち疎水部にオリゴフェニレンエーテルケトンを 持つアニオン導電性高分子膜 QPE-b1-11a を新たに設計し、疎水部のフッ素元素の存在がア ニオン導電率やアルカリ安定性に及ぼす効果を検討した。QPE-b1-11a の合成方法を Scheme 1 に示す。塩素末端を有するオリゴフェニレンエーテルケトンと親水部用モノマー (2,5-dichloro-N, N- dimethylbenzylamine)から Ni (cod) 2を用いた重縮合反応により前駆体ポ リマーを合成し、続いてヨウ化メチル(または硫酸ジメチル)を用いた四級化反応を行うこ

とにより目的とする QPE-b1-11a を得 た。

QPE-b1-11a 膜の TEM 観察より、親 水部がランダム構造であるにもかか わらず、従来のブロック共重合ポリア リーレンエーテル電解質膜と同様な 親水部と疎水部に基づくナノ相分離 構造を示した(Figure 8)。親水部のス ルホン酸基密度が高いために親疎水 差が明確に現れるものと考えられる。 親水部・疎水部の各ドメインの大きさ は約 10nm であり、疎水部鎖長(x)を変 化させてもあまりモルフォロジーに は影響しなかった。



Figure 8 TEM images of QPE-bl-11a membranes stained with tetrachloroplatinate $(PtCl_4^{2-})$ ions.

QPE-b1-11a 膜の含水率は、IEC の向上とともに増加した。また、同程度の IEC を有する QPE-b1-9 膜に比べて大きな値を示した。これは、疎水部構造中にフッ素が含まれておらず、 極性基(スルホニル基、カルボニル基)を含むためであると考えられる。QPE-b1-11a 膜の水 中におけるアニオン導電率は、同程度の IEC を有する QPE- b1-9 膜よりも高い値を示した (Figure 9)。導電率は、概ね Arrhenius 型の温度依存性を示した。この直線の傾きから得 られる見かけの活性化エネルギーは、12-17 kJ /mol であった。高 IEC (2.47 meq/g)を持 つ QPE-b1-11a 膜のイオン導電率は、80°C において 130 mS/cm にも達しており、極めて高い アニオン導電率を達成した。



Figure 9 Temperature dependence of hydroxide ion conductivities of QPE-bl-11a and -9 membranes in water.



Figure 10 Change of hydroxide ion conductivity of QPE-bl-11a and -9 membranes at 60 °C in 1 M KOH aqueous solution.

QPE-b1-11a 膜(IEC = 1.29 meq/g、ヨウ化物イオン形)のアルカリ耐性試験を行った(1 M KOH 水溶液、60°C, Figure 10)。QPE-b1-11a 膜(IEC = 1.29 meq/g)は、1.8 mS/cmの 初期イオン導電率を示した。24 時間浸漬後、ヨウ化物イオンから水酸化物イオンへのイオン交換に伴って、イオン導電率は68 mS/cmへと上昇した。その後、導電率は緩やかに減少し、1000 時間浸漬後には、23 mS/cm となった。これは、最大値の34%であった。高 IEC の QPE-b1-11a (IEC = 2.47 meq/g)膜のアルカリ耐性試験も行ったところ、最大導電率は高い 値であったが低 IEC 膜と同様な低下挙動を示した。疎水部にフッ素を含む QPE-b1-9 膜と比較してもアルカリ耐性はあまり変わらないことから、イオン伝導を担うアンモニウム基近傍の化学構造が同じであれば、疎水部構成成分が異なっていてもアルカリ安定性は同程度 であることが明らかとなった。他方、試験後に膜の脆化などは認められず高分子主鎖構造 は優れたアルカリ耐性を示すことが示唆された。

QPE-b1-9, -11a は優れた電解質膜物性を示すが、芳香族骨格のみから成る構造であるた め高強度であるという反面、柔軟性に乏しいという特徴がある。そこで、優れたアニオン導 電性と化学的安定性に加えて膜の柔軟性や溶媒溶解性も向上させることを目的として、新たな分 子構造を設計した。疎水部に柔軟で化学安定性に優れるパーフルオロアルキル基を導入した 部分フッ素化電解質 QPAF 膜の設計を新たに行い、予備的な検討も始めた。QPE-b1-9 および QPAF 膜は親水部がエーテル結合よりも化学的に安定な C-C 結合のみで構成されているため、 ヒドロキシアニオンやヒドロキシラジカルなど活性が高い化学種による分解が抑制される ことが期待できる。また、親水部の全てのフェニレン環にアンモニア基が導入されている ためアンモニウム基密度が高く、高いアニオン導電性と良好な温度特性を示すことが特徴 である。QPAF 膜の分子構造や共重合組成、IEC などが各種膜物性に及ぼす効果を検討した。



Scheme 2 Synthesis of QPAF membrane.



Figure 11 Picture of QPAF membrane.



Figure 12 TEM image of QPAF(C6) membrane (IEC=1.26 meq/g) stained with tetrachloroplatinate ions.

QPAF 膜は、Scheme 2 に従って合成した。具体的には、1) Ullmann カップリングによるフッ化アルキ ルモノマーの合成、2) Ni (cod) 2 を用いたカップリング反応による重縮合、3) フリーデルクラフツ反 応によるクロロメチル化、4) メンシュトキン反応による 4 級化アンモニウム化、5) 溶液キャスト法に よる製膜、を通じて部分フッ素化アニオン導電性高分子 QPAF 膜を得た。各段階の反応はほぼ定量 的であり、反応条件により様々な組成や IEC の QPAF 膜を得ることに成功した。QPAF の化学構造と 分子量は核磁気共鳴分光法 (NMR) およびゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により解析し、設計通り の構造を有する高分子量体 (M > 28 kDa) が得られたことを確認した。QPAF 膜は柔軟かつ強靭であ り、30 μm 程度の薄膜でも自己支持膜として高い強度を示した (Figure 11)。

Figure 12 に QPAF 膜の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。アンモニウム基の対イオンを PtCl4²⁻ イオンに変換しているため、黒色部分がアンモニウム基を含む親水部、白色部分が 疎水部を示している。QPAF 膜は明確な相分離構造を示しており、1.6nm 程度の親水クラス

ターが均一に分布していることが明らかと なった。同じ親水部分子構造を持つ QPE-b1-9 膜(昨年度報告済み)と比較すると、クラスタ ー構造がやや小さかった。QPAF 膜は親水部と 疎水部がランダムに結合した共重合体であ りながらブロック共重合体である QPE-b1-9 膜と同様に相分離構造を示したことは、QPAF の疎水部であるパーフルオロアルキル鎖の 強い疎水性によるものと考えられる。プロト ン導電性のベンチマーク膜である Nafion な どもランダム共重合体でありながら明確な 相分離構造を示すことがよく知られており、 アニオン導電性膜においても共重合配列を 制御することなくイオンチャンネルの形成 に繋がるモルフォロジーを形成させること が可能となった。

QPAF 膜の水中における含水率とアニオン (ヒドロキシイオン) 導電率(室温)の IEC 依存 性を Figure 13 に示す。QPAF 膜の含水率は IEC の増大と共に増加し、IEC>1.5 meq/g で は 80%を超えた。QPE-b1-9 膜と比較すると QPAF 膜のほうが含水率が高い値を示してお り、疎水部構造に含まれる芳香環の数が少な いことにより分子骨格が柔軟であるためで あると考えられる。QPAF 膜のアニオン導電率 も IEC の増大に伴って増加するが、IEC=1.5 meq/g の膜が導電率の極大値(58 mS/cm)を示 しそれ以上 IEC を増大させても導電率は低下 することが分かった。IEC>1.5 meq/gの膜は 含水率が大きくそのため実効的な IEC 値が低 下することによるものであると考えられる。 含水率とアニオン導電率を共に考慮すると、 疎水部パーフルオロアルキル基の炭素数6で ある QPAF 膜(IEC=1.26 meq/g)がバランスよ い特性を示すことを見出した。

QPAF 膜の水中におけるアニオン導電率の 温度依存性を Figure 14 に示す。アニオン導 電率は温度に対してアレニウス型の依存性



Figure 13 (a) Water uptake at room temperature and (b) hydroxide ion conductivity at 30 °C of QPAF and QPE-bl-9 membranes as a function of IEC.



Figure 14 Temperature dependence of ion conductivity of QPAF(C4, C6) and QPE-bl-9 (both in OH⁻ form) membranes in water.

を示し、活性化エネルギーは 9.2-17.0 kJ/mol の範囲であった。この値は、文献中に報告 されている他のアニオン導電性高分子薄膜と同程度であり、水分子の水素結合を介した Grotthuss 機構によるヒドロキシイオンの伝導と推察される。QPAF 膜(IEC=1.26 meq/g)の 導電率は80℃で 95 mS/cm という非常に高い値に達しており、同条件における Nafion のプ ロトン導電率に匹敵する高い導電性を達成することができた。



Scheme 3 Synthesis of QPAF-4.

QPAF におけるアンモニウム基構造を改善 して化学安定性を向上させる設計を行った。 具体的には、パーフルオロアルキレン基を 疎水部とし、アルキレン側鎖末端に四級ア ンモニウム基を有するフルオレン構造を親 水部に導入した新規な共重合高分子 QPAF-4 を開発した。QPAF-4の合成は、Scheme 3 に 従って行った。新規な親水部用モノマーと して 2,47-ジクロロ-9,9-ビス(6,6'-ビス (N, N-ジメチルアミノ) ヘキシル) フルオレ ンを合成し、重合反応および四級化条件は 上述の QPAF や QPE-b1-11a と同様で行った。 QPAF-4 の共重合組成はモノマーの仕込み比 とほぼ一致しており、設計通りの構造を有 する高分子として得ることができた。重合 体の分子量は、Mn = 7.1-16.9 kDa、Mw = 72.7-276 kDa の範囲であった。滴定値から 算出した IEC は、'H NMR スペクトルから算 出された IEC と概ね一致していた。

QPAF-4 膜の含水率は、IEC の向上ととも に増加した(Figure 15)。また、同程度の IEC を有する QPAF 膜と比べて大きな値を示した。 QPAF-4 膜ではアルキレンスペーサーを有す ることにより、四級アンモニウム基近傍の



Figure 15 Water uptake at room temperature and hydroxide ion conductivity at 30 °C of QPAF and QPAF-4 membranes as a function of IEC.

自由体積が大きいためと考えられる。QPAF-4 膜の水酸化物イオン導電率は IEC の増加とと もに向上したが、IEC が 1.5 meq/g を越えるとやや低下した。QPAF 膜においても、同様の 傾向が確認されている。これは、IEC が大きいと過度の含水によって、キャリアー濃度が低下するためであると考えられる。

貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E')、および tan δ (=E''/E')の温度依存性測定(at 60% RH)を行った。QPAF-4 膜(IEC = 1.47 meq/g)は、70℃付近においてガラス転移に由来するピークを示した。この転移温度は QPAF 膜(IEC = 1.26 meq/g)の80℃に比べて低く、側鎖アルキレンスペーサーによる効果と示唆される。引張試験(80℃、60% RH)を実施した。

QPAF-4 膜の最大応力は 22.7 MPa であり、 QPAF 膜の 23.6 MPa と同程度の高い値であ った。

QPAF-4 膜を 80℃の1 M KOH 水溶液中に 浸漬させることにより、アルカリ耐性試 験を行った(Figure 16)。QPAF 膜の水酸 化物イオン導電率は、時間経過とともに 減少したのに対し、QPAF-4 膜は、いずれ の IEC の試料でも 1000 時間経過後も、初 期の水酸化物イオン導電率を保持した。 試験後の膜は形状や強度が変化すること はなく柔軟性を維持していた。また、QPAF 膜を含むこれまでのアニオン導電性高分 子膜はアルカリ耐性試験後に溶解性が低 下して化学構造を解析することが困難で あったのに対し、QPAF-4 膜は有機溶媒に 対する溶解性も維持していた。そこで、 試験後の QPAF-4 膜の¹H NMR スペ クトルを測定したところ試験前と 芳香族基や側鎖脂肪族基の化学構 造が全く変化していないことを確 認した(Figure 17)。これらの結果 より、QPAF-4 は QPAF と同等の高 いアニオン導電率を示すだけでな く、より優れたアルカリ安定性を 示すことが明らかとなった。

さらに QPAF-4 膜の酸化耐性を フェントン試薬(2ppm の FeSO₄を 含む 3%過酸化水素水溶液に 80℃ で 8 時間浸漬)を用いた加速試験 により評価した。試験後の膜は不



Figure 16 Time course of hydroxide ion conductivity of QPAF-4 and -1 membranes in 1 M KOH aqueous solution at 80 °C. The hydroxide ion conductivity at 40 °C was monitored.



Figure 17 ¹H NMR spectra of QPAF-4 membrane before and after the alkaline stability test in 1 M KOH at 80 °C for 1000 h.

透明化したが強度や柔軟性は維持しており、¹H NMR スペクトルから化学構造が変化してい ないことを確認した。アニオン導電率の維持率は 73%(59→43mS/cm)であった。極めて過 酷な条件においても QPAF-4 膜が優れた酸化安定性を示すことを実証した。

(ダイハツ工業グループ)

山梨大学で開発したアニオン導電性高分子膜に関して、アルカリ形液体燃料電池への応 用の観点から各種物性評価(ヒドラジン透過性および透過性とアニオン導電率の相関)や安 定性(アルカリ安定性や酸化安定性)を評価してきた。

研究開始当初に標準膜と使用していた電解質は、燃料透過性が低いがアニオン導電率が低かった。そこで液体燃料に適した材料として、高い導電性と低燃料透過を併せ持つ電解 質膜材料が必要であった。電解質の設計コンセプトの通り、親水部(イオン導電部)と疎水 部(骨格)の役割をそれぞれ明確にして材料設計した結果、Figure 18 に示すように、透過を 抑制しながら高い導電率を示す材料を 複数開発することができた。

この高分子膜中のアニオン導電構造 を明らかにするため、SPring-8 におい て小角 X 線散乱(SAXS)を用いて QPE-b1-3 膜の構造解析を実施した。前 駆体高分子 PE-b1-3 と比較して、アン モニウム基を導入した QPE-b1-3 膜はナ ノレベルでの周期的構造(3nm, 30nm)が 発達していることが認められた。特に、 QPE-b1-3 膜ではアンモニウム基由来と 思われる周期構造が含水により 3nm から 4nm に拡大することが認められた (Figure 19)。30nmの周期構造は高分子 主鎖のブロック構造に由来するものと



Figure 18 Relationship between hydrazine permeation and ion conductivity of QPE series, QPAF, and standard membranes.

考えられる。十分に含水した QPE-b1-3 膜中のイオン伝導チャンネルは 3nm 程度であり、多 くのプロトン形のイオン導電体と同程度のサイズのチャネルを有していることが推察され た。

化学安定性に関しては、アルカリ浸漬試験に併せて、DFT 計算を用いた劣化メカニズムの 解析を実施した(Figure 20)。その結果、多くの一般的なアニオン導電性高分子に含まれる C-S 結合が劣化起点となることが予測され、この結果を分子構造の設計に反映させた。



Figure 19 SAXS patterns of PE-bl-3 and QPE-bl-3 membranes under dry and wet conditions.

Figure 20 DFT calculation of QPE-bl-11 by alkaline degradation using π -orbitals distribution.

3.2 卑金属ナノ粒子触媒の調製と物性解析
 (山梨大学グループ)

ナノカプセル法(界面活性剤が形成する逆ミセル中で金属イオンを還元して粒径が揃っ たナノ粒子を形成させる方法)を用いて導電性単体に高分散に担持した卑金属(Ni, Co それ らの合金)ナノ粒子触媒を調製し、アルカリ溶液中でのヒドラジン酸化、酸素還元触媒活性 を評価した。



活性剤共存 下で、金属錯 体前駆体を 含むナノカ プセルを形 成させて還 元反応を行

うことによ

Figure 21 Preparation of base metal nanoparticles supported on carbon black via nanocapsule method.

り、カーボン担体に高分散担持した 卑金属ナノ粒子触媒の合成を検討し た(Figure 21)。まず、この手法を銀 に適用してナノ粒子触媒の調製を試 みた。銀アセチルアセトナトを原料 に用いて合成を行ったところ、数 10nm 程度の径を持つ銀粒子が得られ た。合成条件(金属前駆体と界面活性 剤のモル比、還元剤の濃度や還元温 度、など)を詳細に検討したが、銀粒 子の粗大化を抑制することは困難で あった。金属塩の溶媒への溶解性が



Figure 22 TEM images of (a) Ag/CB and (b) Ag/AB.

低いことが原因であると考えられたため、溶解性を向上させた長鎖脂肪酸銀(デカン酸 (C10) 銀、ドデカン酸(C12) 銀、ヘキサデカン酸(C16) 銀)に替えて合成を実施したところ、 反応は均一溶液中で進行した。得られた触媒の TEM 像観察から、5nm 程度の粒径を持つ銀ナ ノ粒子がカーボン担体上に高分散担持できていることが確認できた。

さらに、溶媒としてオレイルアミンを用いることにより粒径の揃った銀ナノ粒子が得ら れることを見出した。また、カーボン担体としてアセチレンブラック(AB)およびケッチェ ンブラック(CB)を用いたところ、いずれの担体からも同様に銀ナノ粒子を担持できること が分かった。得られた銀ナノ粒子担持カーボンの XRD を測定したところ、いずれの試料に おいても2θ=24°にカーボン担体に由来するピークに加えて、Agに由来するピークが認め られた。酸化銀や他の回折ピークは認められず、高純度な銀ナノ粒子が生成していること

が示唆された。回折ピークの半値幅から Scherrer 式を用いて計算される粒径は 21nm(Ag/AB)および 5nm (Ag/CB) であり、AB 担体の場合には粒径が大きいことが分かっ た。Figure 22 に Ag/AB および Ag/CB の TEM 像を示す。いずれの担体を用いた場合でも銀 ナノ粒子の平均粒径は4.5nm程度であり、大 きな粒径の粒子や凝集体などは認められな かった。AB 担体の場合に XRD で大きな粒径と なったことは、TEM 像では明確に認められな かったが若干の粗大粒子が含まれているた めであると考えられる。TG/DTA から求めた銀 粒子の担持率はいずれの触媒でも約 20wt%で あり、調製時の原料仕込みと同程度であるこ



Figure 23 Hydrodynamic voltammograms of Ag/CB and Ag/AB for ORR in 0.1 M KOH (250 rpm).

とから、ほぼ定量的に担持ができたこと が分かった。

Figure 23 に銀ナノ粒子担持カーボン 触媒の酸素還元対流ボルタモグラムを 示す。いずれの触媒も約 0.9V から酸素 還元に基づく電流が認められ、0.3V 以 下では拡散限界電流が観測された。電極 の回転数を変化させて実験を行い、活性 化と拡散の混合支配領域(0.76V)におけ る Ag 触媒の比活性 j_k と質量活性 MA を 求めたところ、Ag/AB 触媒では $j_k=31 \mu$ A/cm²、MA=17A/g、Ag/CB 触媒で は $j_k=18 \mu$ A/cm²、MA=15A/g であった。 Ag/AB 触媒の方が若干高い触媒活性を示 したが、同条件における白金触媒と比較 すると活性は低く留まった。

次に組成、粒径、担持量を厳密に制御 した PtCo/C を調整し、アルカリ溶液中 における酸素還元触媒活性を評価した。 組成が異なる 5 種類の白金コバルト合 金ナノ粒子触媒(Pt100-xCox)は、上述した ナノカプセル法によって調製した。カー ボン担体には比表面積 800 m²/g のアセ チレンブラック(AB800)を用い、金属担 持量を 20wt%とした。得られた Pt100-xCox /AB800 触媒は全て平均粒径が約 3nm で あり、カーボン担体上に高分散に担持で きていることを確認した(Figure 24)。

Figure 25 に得られた 5 種類の組成比 の Pt100-xCox/AB800 および市販 Pt/CB 触 媒の酸素還元対流ボルタモグラムを示 す。いずれの組成のPt_{100-x}Co_x/AB800も、 市販触媒に比べて酸素還元反応(ORR)開 始電位が高電位側にシフトしており優 れた触媒活性を示すことを明らかにし た。また、二電子還元反応生成物である 過酸化水素の生成率は全ての触媒におい て1%以下と低い値であり、四電子還元選 択性が高いことが認められた。Figure 26 に 0.85 V vs. RHE における質量活性(MA; 白金質量あたり)の合金組成依存性を示 す。MAはCo含有量の増加に従って向上 し、X=ca. 40 atom%において最大値(ca. 800A/g, 市販 Pt/CB 触媒の約6倍)を示し た。PtCo 合金が酸性溶液中で Pt 単味触 媒に比べて高い酸素還元触媒活性を示す ことはよく知られているが、アルカリ溶 液中でも同様な効果が認められることを 実証した。また、この合金による ORR 活



Figure 24 TEM image (left) and particle size distribution (right) of $Pt_{61}Co_{39}/AB800$ catalysts prepared by nanocapsule method.



Figure 25 Hydrodynamic voltammograms for oxygen reduction reaction at Pt/CB and Pt_{100-x}Co_x/AB800 electrodes in 0.1 M KOH solution at rotation rate of 1750 rpm. The ring electrode was potentiostatted at 1.1 V.



Figure 26 Mass activity of Pt/CB and $Pt_{100-x}Co_x/AB800$ catalysts at 0.85 V vs. RHE as a function of Co content x.

性向上効果は酸性溶液中では 2.5 倍程度であり、アルカリ溶液中においてより顕著である ことを明らかにした。

特異的に高い酸素還元触媒活性示す Pt₆₁Co₃₉/AB800 触媒の耐久性を評価した。耐久性評価 は実用的な観点から負荷変動模擬試験法で行うことを目的として、燃料電池実用化推進協 議会 (FCCJ) が推奨する酸性水溶液中における評価プロトコルをアルカリ水溶液に適用した。 具体的な耐久性評価方法を Figure 27 に示す。まず N₂飽和した 1M KOH 水溶液中でサイクリ ックボルタモグラム (CV) を測定した後に、空気飽和に変えて回転リングディスク法を用い て ORR 活性評価を行った。次に、N₂飽和電解液中で電位ステップ法により 40℃で加速耐久 性試験を行った。電位を 3 秒ごとに 0.6, 1.0 V にステップさせることを 1 サイクルとし、 一定サイクル毎に電気化学活性表面積 (ECSA) と MA を測定した。比較のため、市販 Pt/CB 触 媒も同様の条件で耐久性を評価した。



Figure 27 Protocol of accelerated durability test (potential step cycles) for the nanoparticle catalysts in alkaline solution.

Figure 28 に Pt₆₁Co₃₉/AB800 触媒の耐久 試験中の CV 波形を示す。電位サイクル数 の増加にともなって白金の水素吸脱着と 酸化還元、およびコバルトの酸化還元に基 づくピークが減少した。Figure 29 に電位 サイクルに伴う(a) ECSA と(b) MA の変化 を示す。水素吸着電気量から求めた ECSA は初期には 40 m²/g であったのに対し、 30000 サイクル後では9 m²/gにまで低下し た。この傾向は市販 Pt/C 触媒でも同様で あり、電位サイクル試験後の ECSA は Pt₆₁Co₃₉/AB800 触媒とほぼ同程度の値であ った。耐久試験により PtCo 合金ナノ粒子 が溶解・再析出などにより凝集し、粒径が 増大したものと考えられる。 Pt₆₁Co₃₉/AB800 触媒は初期に非常に高いMA を有していたが、電位サイクルによって著



Figure 28 Changes in cyclic voltammograms of $Pt_{61}Co_{39}/AB800$ during the potential step cycles. The measurements were done in 0.1 M KOH saturated with N_2 at 40 °C at a scan rate of 50 mV s⁻¹.

しく低下した。30000 サイクル後には Pt₆₁Co₃₉/AB800 触媒と Pt/C 触媒がほぼ同等の MA を示 した。電位サイクル試験後の Pt₆₁Co₃₉/AB800 試料を TEM により観察したところ、初期には 3.0nm であった平均粒径が 3.6 nm に増大し ていることが確認できた。また、Co 含量は 26atom%に減少していることが明らかとな った。以上の結果より、白金コバルト合金 ナノ粒子はアルカリ水溶液中においては脱 合金化と粒子増大が起こるため ORR 触媒活 性が低下することが明らかとなり、この結 果は酸性溶液中で認められているものと同 様であることが分かった。

Figure 30 に、各触媒の電位サイクルに 伴う 0.8 V における過酸化水素生成率の変 化を示す。二電子還元反応の生成物である 過酸化水素生成率はいずれの触媒でも初期 は 1%以下と低い値であったが、サイクル数 と共に増大し 30000 サイクル後では 2%程度 となった。特に白金コバルト合金触媒は、 表面に存在する水酸化コバルトの影響によ り過酸化水素生成率の増大が大きいものと 考えられる。

次に、ヒドラジン酸化触媒として Ni ナノ 粒子の調製を行った。プロパンジオールを 溶媒として用いることにより、汎用試薬で ある Ni (acac) 2 を出発として CB 上に均一に Ni ナノ粒子(粒径約 5-6nm)を担持すること に成功した(Figure 31)。XPS 解析により、 得られた Ni/CB(ASP-Ni)はほとんどが酸化物 (Ni₂O₃, Ni(OH)₂ など)であり金属 Ni 含量は 19at%のみであること、Ni の結晶性が低いこ と、が明らかになった。この試料を5%水素(窒 素バランス)中、400℃、4 時間熱処理を行っ たところ、酸化物の還元反応が起こり金属 Ni 含量が 72at%にまで増加した(HT-Ni)。TEM 像 より HT-Ni 試料中で Ni ナノ粒子の粗大化は 認めらなかったが、2nm 程度の炭素層が Ni 粒 子表面を覆っていることが示された。モデル 反応などによる詳細な検討から、ナノカプセ ル反応で原料として用いた Ni 錯体の配位子 であるアセチルアセトンが炭素源となり、Ni 炭化物が生成していることが明らかとなっ た。水素存在下で熱処理を行うと、Ni 酸化物 の還元と当時に金属 Ni 粒子表面に炭素薄膜 形成が起こる。金属 Ni は通常酸素に触れる



Figure 29 Changes in (a) ECSA and (b) MA (per platinum) for $Pt_{61}Co_{39}/AB800$ (closed symbols) and commercial Pt/C (open symbol) catalysts during the potential step cycles in the accelerated durability test.



Figure 30 Changes in hydrogen peroxide yield for $Pt_{61}Co_{39}/AB800$ (closed symbols) and commercial Pt/C (open symbol) catalysts during the potential step cycles in the accelerated durability test.

と容易に酸化被膜が形成されるが、本法により調製した Ni ナノ粒子はカーボンシェルで被 覆されているため酸化されず安定であり、空気中で 2 ヵ月間放置しても金属 Ni 含量が全く 変化しないことが明らかとなった。

Figure 32 に得られた Ni/CB 触媒のアルカリ水溶液中におけるサイクリックボルタモグラ ムおよびヒドラジン存在下での対流ボルタモグラムを示す。熱処理後の触媒(HT-Ni)は、ア ノード方向掃引時において 0.24V に水素脱離に基づく電流、1.4V に Ni 酸化物生成に基づく 電流、1.5V に酸素発生に基づく電流が観察された。0.1M ヒドラジンが存在すると、HT-Ni は0V付近よりヒドラジン酸化 反応に基づく大きな電流を示 した。この電流値は熱処理前 (ASP-Ni)に比べて著しく大き く、0.1Vにおける質量活性 MA は 2.4 倍高い値であった。



Figure 31 TEM images of (a) ASP-Ni (12.3 wt% Ni), (b) HT-Ni; (c) X-ray photoelectron spectra of the Ni 2p3/2 region for ASP-Ni, HT-Ni, and commercial Ni black.



Figure 32 (a) Cyclic voltammograms for ASP-Ni, HT-Ni, CB, and commercial Ni black in 0.1 M NaOH (aq.). (b) Hydrodynamic voltammograms for ASP-Ni, HT-Ni, and commercial Ni black using a rotating disk (glassy carbon) electrode in 0.1 M $N_2H_4 + 0.1$ M NaOH (aq.). The rotation rate was 1600 rpm for all catalysts.

(ダイハツ工業グループ)

非白金系の標準触媒として使用する Fe 系カソード標準触媒のうち、特にアミノアン チピチン(AAPyr)を原料として 900℃で熱 処理する事によって合成した Fe 系触媒は、 Pt 担持カーボン触媒を超える触媒性能で あることを確認した (Figure 33)。この Fe 系 触媒の活性サイトを解析するために、 SPring-8 にて発電中の触媒構造を分析す る in-situ XAFS 手法を開発し、測定を実 施した。酸素の有無および電位による変 化を解析した結果、ピロール窒素に配位 する Fe 原子が反応活性点となっている可 能性が高いことが分かった。また、ヒドラジ ン燃料のアノード標準触媒として使用する カーボン担持ニッケル系触媒についても



Figure 33 ORR activity of Fe-N-C and PtC catalysts in oxygen saturated 1M KOH aqueous solution.

同様に in-situ 測定を行い、触媒のバルクの主構造である Ni 酸化物は 0.1M ヒドラジンを含む 1M KOH 水溶液中において、電位を還元側に保持しても酸化物構造を保持しており、安定な発電が可能であることを明らかにした。これらの標準触媒の SPring-8 での解析結果については、原著論文で発表した。

3.3 新型電解質と卑金属触媒を組み合わせた電極触媒三相界面の調製と最適化 (山梨大学グループ)

新型アニオン導電性電解質膜と各種電極触媒を組み合わせた電極触媒層の調製条件を検 討するために、アニオン導電性高分子電解質膜のアニオン伝導パスの構造および特性を解 析した。具体的には、電流検出型原子間力顕微鏡(CS-AFM)を用いて様々な温度や湿度にお ける空気雰囲気下での電解質膜表面上のアニオン伝導領域の分布状態の観察を行い、電解 質膜の分子構造や温度・湿度変化とアニオン伝導特性の関係を解析した。

電解質膜には、まず CREST 研究において初年度に開発した QPE-b1-3 膜を選択した。CS-AFM 測定に用いた試料は、触媒インク (Pt/CB(TEC10E50E)と Tokuyama アイオノマーAS-4 より調 製)をガス拡散層に塗布して作製したガス拡散電極上に、QPE-b1-3 膜をコールドプレスす ることにより作製した。この試料を AFM の環境制御チャンバー内に設置し、超高純度の合 成空気中(CO₂ free)で Pt-Ir 合金を被覆した Si チップを用い、電解質膜表面の形状像及び 電流像を取得した。Figure 34 に、室温, 100% RH 条件で測定した QPE-b1-3 膜の表面形状 像(a)および電流像(b)を示す。形状像より、QPE-b1-3 膜の表面は、数 nm の凹凸を有するが ほぼ平坦な構造であることが分かった。電流像において、明るい部分はアニオン伝導領域 を示しており、暗い部分はアニオンが流れにくいまたは非伝導の領域を示している。走査

範囲全体に亘ってアトが分布していた。形領とないた。形領とないた。形領としていた。形領としていた。形領としていたの形領とと、非認められ、部にないたのが領したのではないではないで、ための分布は変の表表ののためので、



Figure 34 (a) Topography and (b) current image on QPE-bl-3 membrane at room temperature and 100% RH.

面で大きく異なり、キャスト製膜したときに基板に接していた側のほうが伝導領域の割合 が多く、大きなアニオン電流が観察された。また、測定温度・湿度の上昇により、アニオ ン伝導領域や伝導スポットの数と大きさ、および電流値の増加が認められた。これは、膜 の含水量が増加することにより膜中のアニオン伝導パスの連結性が向上し、アニオン導電

率が増加した為であると考えら れる。

次に、親水部にアンモニウム 基を高密度で導入した IEC が異 なる(1.23, 1.95 meq/g) 2 種の QPE-bl-11a 膜表面を、温度 (40℃)と湿度(70% RH)を厳密に 制御した条件下で CS-AFM を用い て解析した。測定方法は昨年度 までと同様に電解質膜の片側に Pt/CB 触媒からなる電極触媒層 を塗布し、反対側の膜表面に電 位を制御した AFM チップを走査 させながら形状像と電流像を観 察した。いずれの IEC の QPE-bl-11a 膜も膜表面の形状 (Figure 35a, b)は平坦かつ均一 であり、高低差は僅か10nm 程度 以下であった。QPE-b1-11a は溶 液キャスト法によって均質な薄 膜を得られることを確認できた。 電流像(Figure 35c, d)を見てみ ると、IEC=1.23meq/g \mathcal{O} QPE-b1-11a 膜の電流分布は不均 一であり、平均電流値は 10pA で あったが電流値は 0-30pA に亘っ ていた。電流値が 5pA 以下の領 域が数百 nm に広がっている領域 も認められ、触媒層との界面に おいて効果的なイオン導電が見 込めないことが懸念される。 IEC=1.95meq/gのQPE-b1-11a 膜 では電流が均一に分布しており、 平均電流値も15pAと高い値が得 られた。IEC の増大はアニオン導 電性薄膜のバルク導電率だけで はなく、界面におけるイオン移 動パスの形成にも貢献すること が確認できた。

次に、部分フッ素化して安定 性と機械強度を改善させたラン ダム共重合体電解質膜である QPAF膜とQPE-b1-3膜の比較を行



Figure 35 (a), (b) Topographic and (c) (d) current images of QPE-bl-11a with IEC = 1.23 and 1.95 meq/g at 40 °C and 70% RH under purified air. Tip bias voltage = -2.0 V. Contact force = 10 nN.



Figure 36 Topographies and current images of QPE-bl-3 (left) and QPAF (right) membranes at 40 °C, 70% RH.

った。Figure 36 に、40 ℃, 70% RH 条件で測定された QPE-b1-3 膜及び QPAF 膜の形状像および電流像を示す。形状像において、明るいところは膜表面の高いところを、暗いところ

は低いところを示している。いずれの試料でも 15 nm 程度の凹凸が確認されたが、QPAF 膜の方でやや大きな凹凸が確認された。電流像において、赤色、黄色および緑色の部分はアニオン導電領域を示しており、青い部分は非導電領域を示している。電流像の違いは顕著であり、QPE-b1-3 膜の電流像では導電スポットが集まって分布し、伝導領域と非伝導領域の分離が顕著に認められた。他方、QPAF 膜の電流像では、膜表面全体に比較的小さな導電スポットが均一に分布していた。これは QPE-b1-3 がブロック共重合体であるのに対し、QPAF はランダム共重合体であることを反映しているものと考えられる。電流分布の断面プロフ

ァイルでも伝導領域の連 結性がよく電流値の幅も 低く抑えられている(ca. 2-8pA)ことを確認した (Figure 37)。のように小 さく均一に分散して存在 するアニオン伝導板と利 み合わせた際に触媒の利 用率を向上させることが できるものと期待できる。



Figure 37 Cross-sectional current profile of (a) QPE-bl-3 and (b) QPAF membranes taken from the CS-AFM images.

(ダイハツ工業グループ)

電極触媒層に使用する電解質(アイオノ マ)の役割は、電極触媒の物理的な結着効 果に加えて三相界面にいてイオン・電子・ 反応物質が効率よく反応する場を多く形 成することにある。電極触媒層は一般的に 電極触媒とアイオノマの分散液(インク) をスプレー塗布法やコート法によって形 成させるため、アイオノマは分散剤として 電極触媒の凝集を防ぐ役割も担っている。 我々は、三相界面の制御のためにインクの 分散状態制御が重要であると考え、本事業 で導入したルミサイザーを用いて各種条 件にてインク粒径を測定した。

アイオノマとして QPE-b1-11a (IEC=1.72meq/g)、触媒としてPt 担持カー ボンを用いたインクの粒度分布測定から、 サイズが異なる4種の粒子(凝集体)が存在 し、i/c(アイオノマ/触媒の質量比)が増加 すると共に粒子サイズが増大することが 分かった(Figure 38)。乾燥させたインク の電子顕微鏡による形状観察からもi/cが 0.3を超えると粒子が肥大化し凝集してい る様子が確認できた(Figure 39)。

電極触媒層中の i/c は、燃料電池発電性 能に大きな影響を及ぼす。アイオノマー比 が小さい i/c=0.3 では、i/c=0.5 に比べて 酸化剤に空気を用いたときの性能が1.8倍







Figure 39 Schematic images of particle growth of iomomer and catalyst mixture.

まで向上した。i/c=0.5においてはアイオノマの凝集が多く形成するため、過剰なアイオノマが酸素の拡散を阻害するものと考えられる。

電極触媒層における動的な物質移動につ いては、本事業で導入した軟 X 線可視化装 置によって解析を行った。可視化測定の装 置構成を Figure 40 に示す。光源から放出 された X 線は可視化用のセル内部を通り、 CCD カメラにて検出される。この際にレント ゲン撮像の原理でセル内が可視化される。 測定に用いるセルは液体燃料用に設 計・開発したものであり、断面測定用の セル構成を Figure 41 に示す。セル内部 の電解質膜および電極部分が明確に分 離できている。このセルにヒドラジン水 溶液および空気を供給しながら発電し、 同時に可視化実験を行った。燃料極では ヒドラジンの酸化反応により窒素ガス が生成し気泡成長しながら排出する様 子、空気極では酸素還元反応に伴い水が 消費される様子を高分解能で捉えるこ とに成功した。例として発電中のセル中 断面の変化をFigure 42 に示す。 赤い部分は、透過X線強度が大 きく気体が生成していることを 示している。電流密度の増加に 伴い、燃料極側ではガス発生、 空気極では水の消費が起こって いることを高解像度で確認でき た。本解析により物質移動現象 を把握し、発電性能を向上させ る要因を解明することができた。 物質の供給・排出を改善したセ ルを設計し発電条件を設定する ことによって、安定な発電を行 うことが可能となった。



Figure 40 Setup image of visualization system.



Figure 41 Cross-section image of visualization cell.



Figure 42 Cross section images of water distribution in direct hydrazine fuel cell under operation.

4.4 アルカリ形燃料電池の性能・耐久性評価

(山梨大学グループ)

山梨大学およびダイハツ工業での比較評価ができるように、CREST プロジェクト専用の共 通セルを設計、作製した。この CREST 専用アルカリ形燃料電池セルを用いて、上述した電 解質膜(QPE-b1-3, QPAF)の発電試験を行った。触媒に白金(アノード、カソード共に Pt/CB(TEC10E50E)で白金担持量は 0. 2mg/cm²)、水素と酸素を用いて 40℃、100%RH の条件で 実施した。得られた発電特性を Figure 43 に示す。QPE-b1-3 膜では電流増加に伴ってセル 電圧は大きく低下したため、電流密度は 150 mA/cm² 程度しか得られなかった。他方、QPAF 膜を用いた場合には発電性能は QPE-b1-3 膜に比べて高く、電極触媒層用のアイオノマとし て併用した場合には一層優れた発電性能が得られた。QPAF 膜が電解質材料として優れた特 性を示すことを実際の発電試験で実証できた。



Figure 43 IV (IR free) (top) and ohmic resistance (bottom) of fuel cells with QPE-bl-3 and QPAF-1 membranes fed with hydrogen and oxygen at 40 °C and 100% RH. The catalysts were 50wt%Pt/C for both electrodes.

QPE-b1-11a 膜を用いて、アルカリ形燃料 電池として発電評価を行った。触媒層用イオ ノマとしては QPAF (IEC=1.11meq/g)、触媒に は Pt/CB (TEC10E50E) を 用 い て、 膜 厚 QPE-bl-11a 膜(IEC=1.72meq/g, 46μm)の両面に触媒層を形成した。アノー ドに水素、カソードに酸素を供給した。 40℃、100% RH 条件下で発電を行ったとこ ろ、開回路電圧は 1.0V を超え優れた発電 特性が得られた(Figure 44)。オーム抵抗 は 0.26 Ω cm² 程度であり、膜厚から計算さ れるイオン導電率は約18mS/cmとなった。 気相中においても高いアニオン導電率を 示すこと、触媒層との界面において効果的 にアニオンが導電していることを確認で きた。

QPAF に比べてアンモニウム基の安定性 を向上させた QPAF-4 (IEC=1.4meq/g) を 電解質膜およびアイオノマとして用いて 膜電極接合体を作製し、上記と同様の条件 において発電試験を行った。QPAF-4 膜は QPAF 膜に比べて低いオーム抵抗を示し、 それに伴って僅かではあるが優れた発電 性能を示した(Figure 45)。このセルの開 回路(OCV)保持試験結果を Figure 46 に示す。OCV は初期に 1.06V、試験終了時に 0.90V で



Figure 44 (a) IV and (b) ohmic resistance curves for a hydrogen/oxygen fuel cell with QPE-bl-11a membrane, operated at 100% RH and 40 °C.



Figure 45 IV (top) and ohmic resistance (bottom) curves for a hydrogen/oxygen fuel cell with QPAF and QPAF-4 membranes, operated at 100% RH and 40 °C.

あり、平均低下率は254μV/h という低い値を達成 した。試験終了後にも QPAF-4 膜にピンホールや 破膜は認められず、優れた性能と耐久性を実セル 条件においても確認することができた。

発電性能の更なる向上を目的として、高 IEC(2.1meq/g)の QPAF-4 を電解質膜およびアイ オノマとして用いて膜電極接合体を作製し、燃料 電池発電試験を行った(Figure 47)。高 IEC 化に よりアニオン導電性が改善したためオーム抵抗 が低下し、発電特性も改善した。ベンチマークの アニオン導電性材料であるトクヤマの A201 電解 質膜, AS-4 アイオノマを用いた組み合わせより も優れた性能を達成することができた。



Figure 46 Open circuit voltage hold test of a fuel cell with QPAF-4 membrane operated at 100% RH and 40 °C.

最後に、卑金属系の標準触媒と QPAF 膜・アイ オノマから作製した膜電極接合体の燃料電池発

電結果を Figure 48 に示す。カソードに Ni および Co 触媒を用いた場合、両極に Pt を用いた場合に比べて電流密度は低い値に留まったが、白金触媒を用いない系としては良好な発電性能を得られた。電解質膜に由来するオーム抵抗も低い値であり、触媒層との接触も良好であることが示された。



Figure 47 IV (left) and ohmic resistance (right) curves for a hydrogen/oxygen fuel cell with QPAF-4 membranes and binders operated at 100% RH and 60 °C.



Figure 48 IV (IR-free) of fuel cells with QPAF membrane and ionomer using non-Pt catalysts at 40 °C and 100% RH.

(ダイハツ工業グループ)

ヒドラジン燃料での燃料電池発電性 能評価においては、上述のように山梨大 学と協力して新規に設計した共通セル を用いて評価を行った。 膜電極接合体 (MEA)は、電解質膜に電極面積が 5cm²と なるように電極インクをスプレー塗布 することによって作製した。燃料極触媒 にはニッケル担持カーボン、空気極触媒 には電気化学特性の解析のために Pt 担 持カーボン触媒を用いた。発電条件とし て、燃料極に 10%ヒドラジンと 1 M KOH の水溶液を 1.2mL/min、空気極に加湿し た空気あるいは酸素を 0.1L/min で供給 した。

QPE-bl-11a (1.72mmol/g)を膜および アイオノマとして用い、前述のインク分 散制御を織り込んだ MEA は空気で 350mW/cm²、酸素で660mW/cm²の出力密度 を得た(Figure 49)。この MEA の分極測



Figure 49 Platinum-free hydrazine fuel cell performance of QPE-bl-11a (IEC=1.72 meq/g) at 60 °C.

定から、性能向上には空気極での反応を促進させることが重要であることが分かった。 次に、耐久性との両立のために設計された主鎖にパーフルオロアルキル基、側鎖に脂肪 族基を導入したアニオン導電性電解質膜(QPAF-4:IEC=1.11meq/g)を用いた MEA の発電評価 を行った。空気で 210mW/cm²、酸素で 320mW/cm²の出力密度が得られた(Figure 50)。そこで QPE-b1-11a (1.72meq/g)と QPAF-4 (1.11meq/g)では、膜単体のアニオン導電率はほぼ同程 度であるにもかかわらず、酸素で約 2 倍の性能差が認められた。この原因を解明するため に、MEA の電気化学特性の測定を行った。Table 1 に示すように、QPAF-4 膜中のイオン抵抗





Figure 50 Platinum-free hydrazine fuel cell performance of QPAF-4 (IEC=1.11meq/g) at 60 °C.

Figure 51 Platinum-free hydrazine fuel cell performance of QPAF-4 (IEC_{membrane}=1.11, IEC_{Ionomer}=2.08 meq/g) at 60 °C.

は QPE-b1-11a とほぼ同じ であったが、電極触媒層 中のイオン抵抗が大きい ことが分かった。そこで アイオノマとして電極触 媒層中に用いる QPAF-4の IEC を 1.11mmeq/g から

Table 1 Electrochemical performance and properties of MEAs using QPE-bl-11a and QPAF-4 membranes.

電解質 (IEC:mmol/g)	出力 (mW/cm ²)	膜中 イオン抵抗 (mΩ·cm ²)	電極中 イオン抵抗 (mΩ·cm ²)	ECSA (m²/g-Pt)	逆電流 (mA/cm ²)
①QPE-bl-11a (1.72)	660	150	100	70	13.7
②QPAF-4 (1.11)	320	180	300	69	12.5

2.08mmeq/g に向上させて電極触媒層中のイオン 抵抗の低減を試みた。その結果、Figure 51 に示 すように空気で 320mW/cm²、酸素で 500mW/cm²と 発電性能が大幅に向上し、アイオノマの IEC 向上 による電極触媒層中のイオン導電率向上が性能 改善に大きく寄与することを見出した。電極中の イオン導電率が膜(バルク)の導電率と異なって おり、使用環境に合わせた材料選定が必要である ことを示す重要な結果である。

連続発電を QPAF-4 (IEC=1.11meq/g)を膜およ びアイオノマとして用いた MEA で行い、1000h を 超える耐久性を達成した(Figure 52)。0CV も高 い値を保持しており、試験後のセルを解体して電 解質膜を観察したところ、破膜やピンホールなど は認められなかった。上述のように水素を燃料と した場合に加えて、ヒドラジンを燃料とした液体 燃料電池の場合においても実セルでの優れた発 電性能と耐久性を実証することができた。

得られた発電性能と耐久性に関して、米国エネ ルギー省(DOE)のプロジェクトやその他研究報告 とのベンチマーク比較を実施した(Figure 53)。



Figure 52 Durability of fuel cell of QPAF-4 membrane and ionomer (IEC=1.11meq/g) at 60 °C.



Figure 53 International benchmarking of fuel cell performance and durability of AEMFCs.

他研究機関では出力を重視する傾向が高く初期出力値は高い値が得られているが、実用 条件から大きく外れた条件(ガス流量約10倍、圧力約2倍)で試験を実施している。また、 耐久性に関しては実用的な条件においての報告はほとんど認められない。一方、本 CREST 研究においては実用的な条件で試験を行っており、高性能と高耐久性を両立することがで きた。今後、評価条件の共通化についてはそれぞれの機関に働きかけており、CREST 研究で の内容を世界標準条件として提案していく計画である。

§4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 1件、国際(欧文)誌 23件)

- Hideaki Ono, Junpei Miyake, Byungchan Bae, Masahiro Watanabe, Kenji Miyatake, "Synthesis and Properties of Partially Fluorinated Poly(arylene ether) Block Copolymers Containing Ammonium Groups as Anion Conductive Membranes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 86, 663-670 (2013).
- 2) Junpei Miyake, Keita Fukasawa, Masahiro Watanabe, Kenji Miyatake, "Effect of Ammonium Groups on the Properties and Alkaline Stability of Poly(arylene ether)-based Anion Exchange Membranes", *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 52, 383-389 (2014).
- 3) Junpei Miyake, Masahiro Watanabe, Kenji Miyatake, "Ammonium-functionalized Poly(arylene ether)s as Anion Exchange Membranes", *Polym. J.*, 46, 656-663 (2014).
- Naoki Yokota, Hideaki Ono, Junpei Miyake, Eriko Nishino, Koichiro Asazawa, Masahiro Watanabe, Kenji Miyatake, "Anion Conductive Aromatic Block Copolymers Containing Diphenyl Ether or Sulfide Groups for Application to Alkaline Fuel Cells", ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 17044-17052 (2014).
- 5) Tae-Yeol Jeon, Masahiro Watanabe, Kenji Miyatake, "Carbon Segregation-Induced Highly Metallic Ni Nanoparticles for Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine in Alkaline Media", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 18445-18449 (2014).
- 6) Naoki Yokota, Manai Shimada, Ryo Akiyama, Eriko Nishino, Koichiro Asazawa, Junpei Miyake, Masahiro Watanabe, Kenji Miyatake, "Aromatic Copolymers Containing Ammonium-Functionalized Oligophenylene Moieties as Highly Anion Conductive Membranes", *Macromolecules*, 47, 8238-8246 (2014).
- 7) Koichiro Asazawa, Hirofumi Kishi, Hirohisa Tanaka, Daiju Matsumura, Kazuhisa Tamura, Yasuo Nishihata, Adhitya Gandaryus Saputro, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Kateryna Artyushkova, and Plamen Atanassov "In Situ XAFS and HAXPES Analysis and Theoretical Study of Cobalt Polypyrrole Incorporated on Carbon (CoPPyC) Oxygen Reduction Reaction Catalysts for Anion-Exchange Membrane Fuel Cells", J. Phys. Chem. C, 118, 25480–25486 (2014).
- 8) Tomokazu Sakamoto, Daiju Matsumura, Koichiro Asazawa, Ulises Martinez, Alexey Serov, Kateryna Artyushkova, Plamen Atanassov, Kazuhisa Tamura, Yasuo Nishihata, Hirohisa Tanaka, "Operando XAFS Study of Carbon Supported Ni, NiZn, and Co Catalysts for Hydrazine Electrooxidation for Use in Anion Exchange Membrane Fuel Cells", *Electrochim. Acta*, 163, 116-122 (2015) Editor's Choice に選定
- 9) Hideaki Ono, Junpei Miyake, Shigefumi Shimada, Makoto Uchida, Kenji Miyatake, "Anion Exchange Membranes Composed of Perfluoroalkylene Chains and Ammonium-functionalized Oligophenylenes", *J. Mater. Chem. A*, 21779-21788 (2015).
- 10) 岸 浩史、坂本 友和、朝澤 浩一郎、田中 裕久、松村大樹、田村和久、西畑保雄、セロフ アレクセイ、アタナソフ プラメン "Pt フリー液体燃料電池の電極触媒開発", 自動車技術会論文集,46,2,361-366 (2015).
- 11) Manai Shimada, Shigefumi Shimada, Junpei Miyake, Makoto Uchida, Kenji Miyatake, "Anion Conductive Aromatic Polymers Containing Fluorenyl Groups: Effect of the Position and Number of Ammonium Groups", *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 54, 935-944 (2016).
- 12) Ahmed Mohamed Ahmed Mahmoud, Ahmed Mohamed Mohamed Elsaghier, Kenji Miyatake, "Effect of Ammonium Groups on the Properties of Anion Conductive Membranes Based on Partially Fluorinated Aromatic Polymers", *RSC Advances*, 6, 27862-27870 (2016).
- 13) Eriko Nishino, Junko Yamada, Koichiro Asazawa, Susumu Yamaguchi, Junpei Miyake, Kenji Miyatake, "Anion Exchange Membranes Containing Fluorinated Poly(arylene ether)s: Properties and Application in Pt-free Hydrazine Fuel Cell", *Chem. Lett.*, 45, 664-666 (2016).
- 14) Ryo Akiyama, Naoki Yokota, Eriko Nishino, Koichiro Asazawa, Kenji Miyatake, "Anion Conductive Aromatic Copolymers from Dimethylaminomethylated Monomers: Synthesis, Properties and Applications in Alkaline Fuel Cells", *Macromolecules*, 49, 4480-4489 (2016).
- 15) Masanori Hara, Taro Kimura, Takuya Nakamura, Manai Shimada, Hideaki Ono, Shigefumi Shimada, Kenji Miyatake, Makoto Uchida, Junji Inukai, Masahiro Watanabe, "Effect of Surface Ion Conductivity of Anion Exchange Membranes on Fuel-Cell Performance",

Langmuir, 32, 9557-9565 (2016).

- 16) Manai Shimada, Ryo Akiyama, Hideaki Ono, Junpei Miyake, Kenji Miyatake, "Anion Conductive Polymers Containing Aliphatic and Ammonium-functionalized Fluorene Groups", *Chem. Lett.*, 46, 374-377 (2017).
- 17) Hideaki Ono, Junpei Miyake, Kenji Miyatake, "Partially Fluorinated and Ammonium-Functionalized Terpolymers: Effect of Aliphatic Groups on the Properties of Anion Conductive Membranes", J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 55, 1442-1450 (2017).
- Kenji Miyatake, Yuma Shimizu, "Pt/Co Alloy Nanoparticles Prepared by Nanocapsule Method Exhibit a High Oxygen Reduction Reaction Activity in Alkaline Media", ACS Omega, 2, 2085-2089 (2017).
- 19) Ahmed Mohamed Ahmed Mahmoud, Ahmed Mohamed Mohamed Elsaghier, Kanji Otsuji, Kenji Miyatake, "High Hydroxide Ion Conductivity with Enhanced Alkaline Stability of Partially Fluorinated and Quaternized Aromatic Copolymers as Anion Exchange Membranes", *Macromolecules*, 50, 4256-4266 (2017).
- 20) Mizuki Ozawa, Taro Kimura, Ryo Akiyama, Junpei Miyake, Junji Inukai, Kenji Miyatake, "Copolymers Composed of Perfluoroalkyl and Ammonium-functionalized Fluorenyl Groups as Chemically Stable Anion Exchange Membranes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 90, 1088-1094 (2017).
- 21) Hideaki Ono, Taro Kimura, Aoi Takano, Koichiro Asazawa, Junpei Miyake, Junji Inukai, Kenji Miyatake, "Robust Anion Conductive Polymers Containing Perfluoroalkylene and Pendant Ammonium Groups for High Performance Fuel Cells", *J. Mater. Chem. A*, 5, 24804-24812 (2017).
- 22) Tomokazu Sakamoto, Alexey Serov, Teruyuki Masuda, Masaki Kamakura, Koji Yoshimoto, Takuya Omata, Hirofumi Kishi, Susumu Yamaguchi, Akihiro Hori, Yousuke Horiuchi, Tomoaki Terada, Kateryna Artyushkova, Plamen Atanassov, Hirohisa Tanaka, "Highly durable direct hydrazine hydrate anion exchange membrane fuel cell", *J. Power Sources*, 375, 291-299 (2018).
- 23) Taro Kimura, Ryo Akiyama, Kenji Miyatake, Junji Inukai, "Phase Separation and Ion Conductivity in the Bulk and at the Surface of Anion Exchange Membranes with Different Ion Exchange Capacities at Different Humidities", *J. Power Sources*, 375, 397-403 (2018).
- Ryo Akiyama, Naoki Yokota, Kanji Otsuji, Kenji Miyatake, "Structurally Well-Defined Anion Conductive Aromatic Copolymers: Effect of the Side-Chain Length", *Macromolecules*, 51, 3394-3404 (2018).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

- 1) 宮武 健治、"燃料電池の高性能化を目指したイオン伝導膜の開発-芳香族高分子からのアプローチー",現代化学,514,48-52 (2014).
- 2) 宮武 健治、 "燃料電池への応用を目指した気体分離膜-プロトン導電性芳香族高分子 膜の開発"、膜、39, 3, 155-161 (2014).
- 3) 西野 英里子, "貴金属フリー燃料電池の開発~分子からモデリング~", 自動車技 術会 関西支部ニュース, 45, 6-7, (2014).
- 4) 坂本 友和、朝澤 浩一郎、田中 裕久, "水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料 電池自動車の開発", 触媒学会誌, 57, 1, 27-32 (2015).
- Hirohisa Tanaka, Koichiro Asazawa, Tomokazu Sakamoto, "Non-platinum group metal catalysts of direct hydrazine anionic membrane fuel cells for automotive applications", SPring-8 Research Frontiers 2014, 96-97 (2015).
- 6)山口進、朝澤浩一郎、田中裕久、"貴金属フリー液体燃料電池のメカニズム"、新 電気、11、29-35 (2016).
- 7) 宮武 健治、"電極触媒層との界面構造を考慮した燃料電池用電解質膜の設計"、高分子、 66,58-60 (2017).
- 三宅 純平、宮武 健治、"次世代燃料電池用の電解質膜の課題と可能性"、電気化学、 86, 20-24 (2018).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

- ① 招待講演 (国内会議 13 件、国際会議 17 件)
- 宮武 健治、"燃料電池と高分子電解質膜"、電気化学会関西支部第53回電気化学セミナー、 大阪府立大学、平成25年6月26日
- 2) 宮武 健治、"高性能電池を実現する高分子材料"、第58回高分子夏季大学、広島国際会議場、平成25年7月18日
- 3) 朝澤 浩一郎、"次世代燃料電池の開発を支える放射光"、第 22 回 SPring-8 施設公開「科学 講演会」、SPring-8、平成 26 年 4 月 27 日
- 4) 坂本 友和、"アニオン交換膜形燃料電池用電極触媒の放射光解析"、SPring-8 利用推進 協議会 第2回グリーンサスティナブルケミストリー研究会、研究社英語センタービル、平成26 年7月4日
- 5) 坂本 友和、"アニオン交換型自動車用液体燃料電池の開発"、平成 26 年度 文部科学省ナ ノテクノロジープラットフォーム事業 微細構造解析プラットフォーム 第 2 回放射光利用研究 セミナー、科学技術振興機構 東京本部別館 1 階ホール、平成 27 年 3 月 30 日
- 6) 宮武 健治、"水素社会を支える燃料電池の技術課題と展望"(依頼講演)、タスクフォース「未 来社会創成の会」第3回フォーラム、平成27年6月19日
- 7) 宮武 健治, "次世代燃料電池を目指した電解質膜の開発:技術課題と展望"(依頼講演)、日本イオン交換学会第28回イオン交換セミナー、平成27年6月19日
- 8) 宮武 健治, "次世代燃料電池に貢献する新型電解質膜への挑戦"(依頼講演)、化学工学会 第47回秋季大会、平成27年9月10日
- 9) 宮武 健治, "次世代燃料電池を目指した非フッ素系電解質膜の開発"(依頼講演)、高分子学 会第 24 回ポリマー材料フォーラム、平成 27 年 11 月 27 日
- 10)宮武 健治, "燃料電池用炭化水素系高分子膜の現状と課題"(依頼講演)、三重県産業支援 センター・高度材料イノベーションセンター平成 27 年度第 9 回セミナー、平成 28 年 1 月 27 日
- 11) 宮武 健治, "燃料電池への応用を目指した芳香族系イオン伝導膜の開発"(依頼講演)、第 363 回ゴム技術フォーラム月例会、平成28年9月21日
- 12) 宮武 健治, "炭化水素系電解質膜:耐久性と界面構造の改善に向けて"(依頼講演)、高分子 学会 16-2 水素・燃料電池材料研究会、平成 29 年 1 月 27 日
- *13)Kenji Miyatake, Hideaki Ono, Manai Shimada, Naoki Yokota, Junpei Miyake, Masahiro Watanabe, Ammonium-Functionalized Aromatic Block Copolymers as Anion Exchange Membranes, The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto International Conference Center, June 6, 2013.
- *14)Kenji Miyatake, Effect of Phosphine Oxide Groups on the Properties of Proton Conductive Aromatic Ionomer Membranes, Hydrogen and Fuel Cells Conference 2013, Napa Valley Silverado Resort & Spa, July 12, 2013.
- 15) Kenji Miyatake, Synthesis and Properties of Proton and Anion Conductive Aromatic Polymers for Fuel Cells, 9th World Congress of Chemical Engineering, Seoul COEX, August 21, 2013.
- *16)Koichiro Asazawa, MEA and Material Development for Alkaline Membrane Fuel Cells, 7th Santa Fe Workshop on Materials for Energy Conversion, Bishop's Lodge, November 4, 2013.
- 17) Kenji Miyatake, Proton and Anion Conductive Aromatic Polymers for Fuel Cell Applications, Rensselaer Polytechnic Institute Chemistry and Chemical Biology Department Seminar, Rensselaer Polytechnic Institute, October 29, 2013.
- *18)Kenji Miyatake, Junpei Miyake, and M. Watanabe, "Aromatic Ionomer Membranes with Improved Chemical and Mechanical Stability", 97th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Vancouver, Canada, June 1-5, 2014.
 - 19) Kenji Miyatake, Naoki Yokota, Manai Shimada, Hideaki Ono, Junpei Miyake, and Masahiro Watanabe, "Anion Exchange Membranes Based on Aromatic Block Copolymers Containing Ammonium Groups", Workshop on Ion Exchange Membrane Applications, Bad Zwischenahn, Germany, June 17-18, 2014.
 - 20) Tomokazu Sakamoto, "Precious metal free anion exchange membrane fuel cell vehicles,

Workshop on Ion Exchange Membrane Applications", Workshop on Ion Exchange Membrane Applications, Bad Zwischenahn, Germany, June 17-18, 2014.

- *21)Kenji Miyatake, Junpei Miyake, and Masahiro Watanabe, "Hydrocarbon Ionomer Membranes: Current Issues and Future Prospects", 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Lausanne, Switzerland, August 31-September 5, 2014.
 - 22) Kenji Miyatake, Naoki Yokota, Manai Shimada, Hideaki Ono, and Junpei Miyake, "Aromatic AEMs with Quaternized Oligophenylene Moieties", Workshop on Ion Exchange Membrane for Energy Applications, Bad Zwischenahn, Germany, June 23-24, 2015.
 - 23) Kenji Miyatake, "Molecular Design, Synthesis, and Properties of Anion Exchange Membranes", Japanese Swiss Energy Materials Workshop, Zurich, Switzerland, March 7-9, 2016.
 - 24) Kenji Miyatake, "Novel Anion Exchange Membranes for Hydrogen and Hydrazine Alkaline Fuel Cells", 33rd Annual International Battery Seminar & Exhibit, Florida, USA, March 24, 2016.
 - 25) Kenji Miyatake, Hideaki Ono, Junpei Miyake, "Anion Exchange Membranes Containing Perfluoroalkyl Groups", Workshop on Ion Exchange Membrane for Energy Applications, Bad Zwischenahn, Germany, June 28-29, 2016.
- *26)Kenji Miyatake, "Aromatic Ionomers as Alternative Fuel Cell Membranes: Issues and Possibilities", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016 (PRiME 2016), Honolulu, USA, October 2-7, 2016.
 - 27) Kenji Miyatake, Hideaki Ono, Taro Kimura, Junpei Miyake, Junji Inukai, Makoto Uchida, "Anion Exchange Membranes Composed of Perfluoroalkyl Main Chain and Pendant Ammonium Groups", Workshop on Ion Exchange Membrane for Energy Applications, Bad Zwischenahn, Germany, June 27-28, 2017.
 - 28) 宮武 健治, "エネルギーデバイスへの応用を指向した高性能イオン伝導性薄膜"(招待頼講 演)、第66回高分子討論会、2017年9月21日
 - 29) KenjiMiyatake, "Development of Innovative Ion Conductive Membranes for Next Generation Fuel Cells", The 2nd International Symposium on Hydrogen Energy–based Society, Japan, November 20-21, 2017.
 - 30) Kenji Miyatake, Ahmed Mohamed Ahmed Mahmoud, Kanji Otsuji, and Makoto Uchida, "Partially Fluorinated Aromatic Anion Exchange Membranes: Effect of Ammonium Structure", Workshop on Ion Exchange Membrane for Energy Applications, Bad Zwischenahn, Germany, June 26-27, 2018.
 - ② 口頭発表 (国内会議 19 件、国際会議 7 件)
 - 1)島田愛生、西野英里子、朝澤浩一郎、田中裕久、三宅純平、渡辺政廣、宮武健治、フルオレニル基を親水部に含むアニオン導電性芳香族高分子電解質膜、第62回高分子学会年次大会、京都国際会館、平成25年5月30日
 - 2)横田 尚樹、西野 英里子、小野 英明、朝澤 浩一郎、田中 裕久、三宅 純平、渡辺 政 廣、宮武 健治、ジフェニルエーテルを親水部に含むアニオン導電性芳香族高分子電解 質膜、第62回高分子学会年次大会、京都国際会館、平成25年5月30日
 - 3)中村 拓哉、原 正則、犬飼 潤治、原 雅也、島田 愛生、宮武 健治、渡辺政廣、電流 検出原子間力顕微鏡によるアニオン交換固体高分子電解質膜の解析、電気化学会第 81 回大会、関西大学、平成 25 年 3 月 29 日
 - 4) 岸 浩史、"Pt フリー液体燃料電池の電極触媒開発"、自動車技術会 春季学術講演会、 パシフィコ横浜、平成26年5月21日
 - 5) 横田 尚樹、小野 英明、島田 愛生、秋山 良、三宅 純平、渡辺 政廣、宮武 健治、 ポリフェニレン構造を親水部に有するアニオン導電性高分子"、第 63 回高分子学会年 次大会、名古屋国際会議場、平成 26 年 5 月 28 日
 - 6) 三神 武文、佐藤 貴裕、島田 愛生、横田 尚樹、渡辺 政廣、宮武 健治、"ポリアリーレンエーテル系アニオン伝導膜におけるアンモニウム基の効果"、第63回高分子討論会、長崎大学、平成26年9月24日

- 7) 木村 太郎、原 正則、犬飼 潤治、内田 誠、島田 愛生、小野 英明、島田 盛史、宮武 健治、渡辺 政廣、"電流検出型原子間力顕微鏡を用いたアニオン導電性高分子電解質 膜表面の導電領域解析"、第 64 回高分子学会年次大会、札幌国際会議場、平成 27 年 5 月 27 日
- 8) 横田 尚樹、島田 愛生、吉村 菜摘、小野 英明、木村 太郎、原 正則、犬飼 潤治、秋山 良、三宅 純平、宮武 健治、"親水部にオリゴフェニレン構造を有するアニオン導 電性高分子"、第 64 回高分子討論会、東北大学、平成 27 年 9 月 16 日
- 9) 島田 盛史、小野 英明、島田 愛生、宮武 健治、内田 誠、"炭化水素系アニオン導電 性高分子を用いた水素/酸素燃料電池性能評価"、第 56 回電池討論会、名古屋国際会 議場、平成 27 年 11 月 11 日
- 10) 木村 太郎、原 正則、犬飼 潤治、島田 愛生、小野 英明、望月 崇史、島田 盛史、 内田 誠、宮武 健治、渡辺 政廣、"燃料電池用イオン導電性高分子電解質膜の表面伝 導性と電池性能との関係"、第 35 回表面科学会、筑波大学、平成 27 年 12 月 1 日
- 11) 清水 悠馬、内田 誠、宮武 健治、"白金コバルト合金ナノ粒子触媒の調製とアルカリ 溶液中での酸素還元活性評価"、電気化学会第83回大会、大阪大学、平成28年3月 30日
- 12) 横田 尚樹、秋山 良、三宅 純平、宮武 健治、"親水部にオリゴフェニレン構造を有 するアニオン導電性高分子の合成と物性評価"、第65回高分子学会年次大会、神戸国 際会議場、平成28年5月27日
- 13) 西野 英理子、朝澤 浩一郎、横田 尚樹、秋山 良、三宅 純平、宮武 健治、"新規ア ニオン交換膜を用いたダイレクトヒドラジン燃料電池"、第65回高分子学会年次大会、 神戸国際会議場、平成28年5月27日
- 14) Ahmed Mohamed Ahmed Mahmoud, Ahmed Mohamed Mohamed Elsaghier, Kenji Miyatake、 "Stability of aromatic copolymer anion exchange membranes for fuel cell applications: Impact of varying ammonium structure"、第 65 回高分子討論会、神奈川大学、平成 28 年 9 月 16 日
- 15) 島田 愛生、秋山 良、小野 英明、三宅 純平、宮武 健治、"脂肪族スペーサーを主鎖 に導入した新規アニオン導電性芳香族高分子の合成と物性"、第 66 回高分子学会年次 大会、幕張メッセ、平成 29 年 5 月 30 日
- 16) 横田 尚樹、小野 英明、三宅 純平、宮武 健治、"主鎖にパーフルオロアルキレンと フルオレンを有するアニオン導電性高分子"、第66回高分子学会年次大会、幕張メッ セ、平成29年5月30日
- 17) Ahmed Mohamed Ahmed Mahmoud, Ahmed Mohamed Mohamed Elsaghier, Kenji Miyatake, "Partially fluorinated aromatic copolymers functionalized with pendant alkyl ammonium groups as highly conductive and alkaline stable anion exchange membranes"、第 66 回高分子 討論会、愛媛、2017 年 9 月 21 日
- 18) 大辻 寛二、横田 尚樹、吉村 菜摘、宮武 健治、内田 誠、"炭化水素系電解質を用いたアニオン交換膜形燃料電池の性能評価"、第58回電池討論会、福岡、2017年11月 15日
- 19) 小澤 美月、三宅 純平、宮武 健治、"フルオレニル基を有する部分フッ素化アニオン 導電性高分子の合成と物性"、第67回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、平成 30年5月23日
- 20)Koichiro Asazawa, Eriko Nishino, Makoto Uchida, Kenji Miyatake, and Masahiro Watanabe, "Effect of Fuel Permeability on MEA Performances Using Quaternized Multiblock Copolymers, 224th Meeting of the Electrochemical Society, The Hilton San Francisco Hotel, November 11, 2013.
- 21)Kenji Miyatake, Naoki Yokota, Manai Shimada, Hideaki Ono, Ryo Akiyama, Junpei Miyake, and Masahiro Watanabe, "Ammonium-containing Aromatic Polymer Membranes for AFC Applications", Fuel Cells 2014 Science & Technology A Grove Fuel Cell Event, Amsterdam, Netherland, April 3-4, 2014.

- 22)Koichiro Asazawa, Eriko Nishino, Hirofumi Kishi, Junpei Miyake, Makoto Uchida, Kenji Miyatake, and Masahiro Watanabe, "Cathode Design of Non PGM Catalysts for Anion Exchange Membrane Fuel Cells", 226th Meeting of the Electrochemical Society, Cancun, Mexico, October 5-10, 2014.
- 23)Tomokazu Sakamoto, Koichiro Asazawa, Hirohisa Tanaka, "Operand XAFS Study of Hydrazine Oxidation Catalysts for Use in Anion Exchange Membrane Fuel Cells", 226th Meeting of the Electrochemical Society, Cancun, Mexico, October 5-10, 2014.
- 24)Hideaki Ono, Junpei Miyake, Shigefumi Shimada, Makoto Uchida, Kenji Miyatake, "Anion Exchange Membranes Composed of Perfluoroalkylene Chains and Ammonium-functionalized Oligophenylenes", 2015 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Hawaii, USA, December 15-20, 2015.
- 25)Koichiro Asazawa, Aoi Takano, Eriko Nishino, Susumu Yamaguchi, Junpei Miyake, Makoto Uchida, Kenji Miyatake, "Ionomer Layer Design of the Electrode Using PGM-free Electrocatalysts for Anion Exchange Membrane Fuel Cells", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016 (PRiME 2016), Hawaii, USA, October 2, 2016.
- 26)Taro Kimura, Ryo Akiyama, Kenji Miyatake, Junji Inukai "Multiplex Analysis on Phase Separation and Ion Conductivity at Bulks and Surfaces of Designed Anion Exchange Membranes", 232nd Meeting of the Electrochemical Society, National Harbor, USA, October 1-5, 2017.
- ③ ポスター発表 (国内会議 0件、国際会議 20件)
- Hideaki Ono, Naoki Yokota, Junpei Miyake, Masahiro Watanabe, Kenji Miyatake, Anion Conductive Aromatic Block Copolymer Membranes Containing Diphenyl Ether or Diphenyl Sulfide Moieties, 223rd Meeting of the Electrochemical Society, The Sheraton Centre Toronto Hotel, May 15, 2013.
- 2) Hideaki Ono, Naoki Yokota, Junpei Miyake, Masahiro Watanabe, Kenji Miyatake, Partially Fluorinated Anion Conductive Block Copolymer Membranes Containing Diphenyl Sulfide or Diphenyl Ether Moieties, 2nd International Workshop on Green Energy Conversion, Koumi Resort City RE-EX, September 2, 2013.
- 3) Naoki Yokota, Hideaki Ono, Junpei Miyake, Masahiro Watanabe, Kenji Miyatake, Effect of Ion Exchange capacity on Physical Properties of Anion Exchange Block Copolymer Membranes, 2nd International Workshop on Green Energy Conversion, Koumi Resort City RE-EX, September 2, 2013.
- 4) Manai Shimada, Junpei Miyake, Masahiro Watanabe, and Kenji Miyatake, "Synthesis and Properties of Aromatic Block Copolymers Containing Ammonium-functionalized Fluorenyl Groups as Anion Exchange Membranes", Fuel Cells 2014 Science & Technology A Grove Fuel Cell Event, Amsterdam, Netherland, April 3-4, 2014.
- 5) Naoki Yokota, Hideaki Ono, Manai Shimada, Eriko Nishino, Ryo Akiyama, Koichiro Asazawa, Junpei Miyake, Masahiro Watanabe, and Kenji Miyatake, "Anion Conductive Aromatic Block Copolymer Membranes Containing Polyphenylene Groups", Fuel Cells 2014 Science & Technology A Grove Fuel Cell Event, Amsterdam, Netherland, April 3-4, 2014.
- 6) Naoki Yokota, Manai Shimada, Hideaki Ono, Ryo Akiyama, Junpei Miyake, Masahiro Watanabe, and Kenji Miyatake, "Anion Conductive Aromatic Block Copolymers Containing Polyphenylene Groups", The 3rd International Seminar on Green Energy Conversion, Yamanashi, Japan, August 25-27, 2014.
- 7) Hideaki Ono, Naoki Yokota, Junpei Miyake, Masahiro Watanabe, and Kenji Miyatake, "Synthesis and Characterization of Novel Anion Exchange Membranes Consisted of Perfluoroalkyl Phenylene Main Chains with Ammonium Groups", The 3rd International Seminar on Green Energy Conversion, Yamanashi, Japan, August 25-27, 2014.
- 8) Manai Shimada, Eriko Nishino, Koichiro Asazawa, Junpei Miyake, Masahiro Watanabe, and Kenji Miyatake, "Synthesis and Properties of Aromatic Block Copolymers Containing Ammonium-Functionalized Fluorenyl Groups as Anion Exchange Membranes", The 3rd International Seminar on Green Energy Conversion, Yamanashi, Japan, August 25-27, 2014.
- 9) Shigefumi Shimada, Manai Shimada, Kenji Miyatake, Makoto Uchida, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, "MEA Evaluation of Quaternized Poly(arylene ether) Membrane for

Anion Exchange Membrane Fuel Cells", The 3rd International Seminar on Green Energy Conversion, Yamanashi, Japan, August 25-27, 2014.

- 10)Ahmed M. A. Mahmoud, Kenji Miyatake, "Anion Conductivity and Alkaline Stability of Partially Fluorinated Oligophenylene Based Anion Exchange Membranes: Effect of Ammonium Structure", 7th International Fuel Cell Workshop (IFCW 2015), Kofu, Japan, August 27-28, 2015.
- 11)Taro Kimura, Masanori Hara, Junji Inukai. Makoto Uchida, Manai Shimada, Hideaki Ono, Shigefumi Shimada, Kenji Miyatake, Masahiro Watanabe, "Distributions of Anion Conductive Areas on Anion Exchange Membrane Surfaces Studied by Current-Sensing Atomic Force Microscopy", 7th International Fuel Cell Workshop (IFCW 2015), Kofu, Japan, August 27-28, 2015.
- 12)Shigefumi Shimada, Hideaki Ono, Manai Shimada, Kenji Miyatake, Masahiro Watanabe, Makoto Uchida, "MEA Evaluation of Quaternized Poly(arylene fluoroarkyl) Membrane for Anion Exchange Membrane Fuel Cells", 7th International Fuel Cell Workshop (IFCW 2015), Kofu, Japan, August 27-28, 2015.
- 13)Yuma Shimizu, Kenji Miyatake, "Preparation and Electrochemical Properties of Silver and Platinum/Cobalt Alloy Nanoparticles for ORR in Alkaline Media", 7th International Fuel Cell Workshop (IFCW 2015), Kofu, Japan, August 27-28, 2015.
- 14)Taro Kimura, Masanori Hara, Junji Inukai, Makoto Uchida, Manai Shimada, Hideaki Ono, Shigefumi Shimada, Kenji Miyatake, Masahiro Watanabe, "Anion-conductive Areas on Anion Exchange Membranes Analyzed by Current-sensing Atomic Force Microscopy under Controlled Conditions", The 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Taipei, Taiwan, October 4-9, 2015.
- 15)Mizuki Ozawa, Junpei Miyake, Kenji Miyatake, "Synthesis and Properties of Partially Fluorinated Anion Exchange Membranes Containing Ammonium-Functionalized Fluorenyl Groups", 2015 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Hawaii, USA, December 15-20, 2015.
- 16)Yuma Shimizu, Makoto Uchida, Kenji Miyatake, "Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Platinum/Cobalt Alloy Nanoparticle Catalysts in Alkaline Media", 2015 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Hawaii, USA, December 15-20, 2015.
- 17)Taro Kimura, Ryo Akiyama, Kenji Miyatake, Junji Inukai, "Systematic Studies on the Phase Separations at Bulks and Surfaces of the Anion Exchange Membranes with Different Polymer Structures", 2015 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Hawaii, USA, December 15-20, 2015.
- 18)Mizuki Ozawa, Junpei Miyake, Kenji Miyatake, "Anion Exchange Membranes Composed of Fluoroalkyl and Ammonium-Functionalized Fluorenyl groups: Effect of the Hydrophilic Component", The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2016), Fukuoka, Japan, December 13-16, 2016.
- 19)Mizuki Ozawa, Junpei Miyake, Kenji Miyatake, "Anion Exchange Membranes Containing Fluoroalkyl and Ammonium Functionalized Fluorenyl groups for Alkaline Fuel Cells", Workshop on Ion Exchange Membrane for Energy Applications, Bad Zwischenahn, Germany, June 27-28, 2017.
- 20)Naoki Yokota, Hideaki Ono, Junpei Miyake, Kenji Miyatake, "Anion Conductive Polymers Consisting of Perfluoroalkylene, Fluorenyl, and Pendant Ammonium Groups", 225th ACS National Meeting and Exposition, New Orleans, USA, March 18-22, 2018.

(4)知財出願

①国内出願(9件、うち登録4件)

1)発明の名称:陰イオン交換樹脂、燃料電池用電解質膜、電極触媒層形成用バインダー、 電池電極触媒層および燃料電池、

発明者:横田 尚樹、島田 愛生、宮武 健治、渡辺 政廣、三宅 純平、西野 英里子、朝 澤 浩一郎

業株式会社 出願日: 平成 26 年 3 月 17 日 出願番号:2014-53748 登録番号:6049212 2) 発明の名称:陰イオン交換樹脂、燃料電池用電解質層、燃料電池および陰イオン交換 樹脂の製造方法 発明者:西野 英里子、朝澤 浩一郎、渡辺 政廣、宮武 健治、内田 誠、三宅 純平、横 田 尚樹、島田 愛生 出願人:ダイハツ工業株式会社、国立大学法人山梨大学、タカハタプレシジョンジャパ ン株式会社 出願日: 平成 26 年 7 月 31 日 出願番号:2014-157149 3)発明の名称:陰イオン交換樹脂、燃料電池用電解質膜、電極触媒層形成用バインダー、 電池電極触媒層および燃料電池 発明者 : 島田 愛生、横田 尚樹、宮武 健治、渡辺 政廣、三宅 純平、小野 英明、西野 英里子、朝澤 浩一郎 出願人:タカハタプレシジョンジャパン株式会社、国立大学法人山梨大学、ダイハツエ 業株式会社 出願日:平成26年8月22日 出願番号:2014-168925 登録番号:5960763 4) 発明の名称:陽イオン交換樹脂、ならびにそれを用いた陽イオン交換膜および燃料電 池用電解質膜 発明者:宫武 健治、内田 誠、三宅 純平、望月 崇史、小野 英明、島田 愛生、横田 尚 樹、吉村 菜摘 出願人:国立大学法人山梨大学、タカハタプレシジョンジャパン株式会社 出願日:平成27年7月3日 出願番号:2015-134000 登録番号:6162179 5)発明の名称:陰イオン交換樹脂、その製造方法、燃料電池用電解質膜、電極触媒層形 成用バインダー、電池電極触媒層および燃料電池 発明者 : 宮武 健治、三宅 純平、小野 英明、島田 愛生、横田 尚樹、吉村 菜摘、西野 英里子、朝澤 浩一郎 出願人:国立大学法人山梨大学、タカハタプレシジョンジャパン株式会社、ダイハツエ 業株式会社 出願日:平成27年9月22日 出願番号:2015-186152 6) 発明の名称:陰イオン交換樹脂、燃料電池用電解質膜、電極触媒層形成用バインダー、 電池電極触媒層および燃料電池 発明者 : 横田 尚樹、島田 愛生、宮武 健治、渡辺 政廣、三宅 純平、西野 英里子、朝 澤 浩一郎 出願人:タカハタプレシジョンジャパン株式会社、国立大学法人山梨大学 出願日:平成28年8月9日 出願番号:2016-156134 登録番号:6166438

出願人:タカハタプレシジョンジャパン株式会社、国立大学法人山梨大学、ダイハツエ

②海外出願(4件)

- 1)発明の名称:陰イオン交換樹脂、燃料電池用電解質膜、電極触媒層形成用バインダー、 電池電極触媒層および燃料電池
 - 発明者:横田 尚樹、島田 愛生、宮武 健治、渡辺 政廣、三宅 純平、西野 英里子、朝 澤 浩一郎
 - 出願人:タカハタプレシジョンジャパン株式会社、国立大学法人山梨大学
 - 出願日:平成27年2月28日
- 出願番号:PCT/JP2015/056004
- 2)発明の名称:陰イオン交換樹脂、燃料電池用電解質膜、電極触媒層形成用バインダー、 電池電極触媒層および燃料電池
- 発明者:島田 愛生、横田 尚樹、宮武 健治、渡辺 政廣、三宅 純平、小野 英明、西野 英里子、朝澤 浩一郎
- 出願人:タカハタプレシジョンジャパン株式会社、国立大学法人山梨大学
- 出願日: 平成 27 年 8 月 22 日
- 出願番号:PCT/JP2015/073636
- 3)発明の名称:陽イオン交換樹脂、ならびにそれを用いた陽イオン交換膜および燃料電 池用電解質膜
- 発明者:宫武 健治、内田 誠、三宅 純平、望月 崇史、小野 英明、島田 愛生、横田 尚 樹、吉村菜摘
- 出願人:国立大学法人山梨大学、タカハタプレシジョンジャパン株式会社
- 出願日: 平成 28 年 6 月 29 日
- 出願番号:PCT/JP2016/069364
- 4)発明の名称:陰イオン交換樹脂、その製造方法、燃料電池用電解質膜、電極触媒層形 成用バインダー、電池電極触媒層および燃料電池

発明者:宫武 健治、三宅 純平、小野 英明、島田 愛生、横田 尚樹、吉村 菜摘、西野 英里子、朝澤浩一郎

- 出願人:国立大学法人山梨大学、タカハタプレシジョンジャパン株式会社
- 出願日:平成28年9月20日
- 出願番号:PCT/JP2016/077610
- (5)受賞·報道等

①受賞

- *1) ドイツ・イノベーション・アワード「ゴットフリード・ワグネル賞」秀賞、宮武 健治、平成 25 年 6 月 18 日
- 2) 日本学術振興会科学研究費補助金審査委員表彰、宮武 健治、平成 25 年 10 月 31 日

②マスコミ(新聞・TV等)報道

- 1) 山梨日日新聞、山梨大・宮武教授に秀賞、平成25年6月19日
- 2) 日刊自動車新聞、5件にゴットフリード・ワグネル賞、平成25年6月22日
- 3) 読売新聞朝刊、環境技術トップ10 日本から5つ選出、平成26年10月9日

③その他

- 1) 2013 東京モーターショー出展(平成 25 年 11 月 22 日~12 月 1 日)
- 2) FC EXPO 2014 出展(平成 25 年 2 月 26 日~2 月 28 日)
- 3) 第1回 ICEF (Innovation for Cool Earth Forum) 第4位に選出、"Development of a prototype vehicle running on a liquid fuel cell free of noble metals" (平 成26年10月)
- 4) 2015 東京モーターショー出展(平成 27 年 10 月 28 日~11 月 8 日)

(6)成果展開事例 ①実用化に向けての展開

- CREST 研究で開発した新規アニオン導電性高分子とそれを用いた電極触媒層、燃料電池に関しては、全て特許出願を行った(国内特許出願9件、うち登録済み4件、国際特許出願4件)。
- 新規アニオン導電性高分子について、タカハタ プレシジョンジャパンと共同で量合成とその課題抽出、製膜方法の最適化、補強材による高ロ バスト化、商品化に向けたコスト試算を進めている。すでに、複数の試料(QPE-b1-3, QPAF)において数10g単位で合成し、Figure 54のようなシートサンプルを再現性よく得ることに成功した。



Figure 54 Sheet sample of anion exchange membrane prepared in a large scale.

②社会還元的な展開活動

- 得られたアニオン導電性高分子膜に関する研究内容を、平成 26, 27, 28, 29 年度に開催 した FC EXPO において毎年情報提供し、国内外の燃料電池技術研究者らから多くの注目 を集めた。
- CREST 研究の成果内容を、JST 新技術説明会(平成 29 年 2 月 9 日)において発表した。
 当日の発表内容は JST ホームページにて公開している (https://shingi-cms.jst.go.jp/list/kisoken/2016_kisoken2.html)。
- 本研究成果(論文リストなど)を山梨大学クリーンエネルギー研究センターホームページ (URL: http://www.clean.yamanashi.ac.jp/)にて公開し、一般に情報提供している。
- 本研究成果を高大連携事業やスーパーサイエンス事業などにおける高等学校・中学校での授業において紹介し、中高生のエネルギー材料や界面科学に対する理解と興味を喚起した。
- ・ CREST 研究成果を含めた内容を、2013年、2015年の東京モーターショーに出展展示した。

§5 研究期間中の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成 24 年 11 月 19 日	山梨科学アカデミー平 成 24 年度未来の科学 者訪問セミナー	駿台甲府高 等学校	123 人	高校での特別講義
平成 24 年 1 月 10 日	スーパー・サイエン ス・ハイスクール事業	山梨県立日 川高等学校	40 人	高校での特別講義
平成 25 年 10 月 18 日	山梨科学アカデミー平 成 25 年度未来の科学 者訪問セミナー	山梨県市川 三郷町立市 川南中学校	35 人	中学での特別講義

5.1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

平成 25 年 11 月 11 日	山梨科学アカデミー平 成 25 年度未来の科学 者訪問セミナー	駿台甲府高 等学校	118 人	高校での特別講義
平成 25 年 11 月 18 日	山梨科学アカデミー平 成 25 年度未来の科学 者訪問セミナー	山梨県北杜 市立武川中 学校	28 人	中学での特別講義
平成 25 年 12 月 18 日	アルカリ膜 FC 技術交 流	ダイハツエ 業	7 人	学 術 交 流 (PennState 大 Hickner 准教授を招聘し、 講演頂いた)
平成 26 年 7 月 3 日	スーパー・サイエン ス・ハイスクール事業	山梨県立日 川高等学校	45 人	高校での特別講義
平成 26 年 10 月 23 日	アルカリ膜 FC 技術交 流	山梨大学	45 人	学術交流(CellEra社Dekel 博士を招聘し、講演頂い た)
平成 26 年 11 月 10 日	アルカリ膜 FC 技術交 流	山梨大学	52 人	学術交流 (PennState 大 Hickner 准教授を招聘し、 講演頂いた)
平成 26 年 11 月 4 日	山梨科学アカデミー平 成 26 年度未来の科学 者訪問セミナー	駿台甲府高 等学校	120 人	高校での特別講義
平成 27 年 11 月 17 日	山梨科学アカデミー平 成27年度未来の科学者 訪問セミナー	駿台甲府高 等学校	120 人	高校での特別授業
平成 27 年 11 月 19 日	スーパー・サイエンス・ ハイスクール事業	山梨県立日 川高等学校	40 人	高校での特別授業
平成 27 年 12 月 25 日	山梨科学アカデミー平 成27年度未来の科学者 訪問セミナー	甲斐市立双 葉中学校	25 人	中学での特別授業
平成 28 年 7 月 21 日	スーパー・サイエンス・ ハイスクール事業	山梨県立日 川高等学校	40 人	高校での特別授業
平成 28 年 9 月 23 日	山梨科学アカデミー平 成 28 年度未来の科学者 訪問セミナー	山梨県立北 杜高等学校	45 人	高校での特別授業
平成 28 年 11 月 15 日	山梨科学アカデミー平 成28年度未来の科学者 訪問セミナー	駿台甲府高 等学校	120 人	高校での特別授業

§6 最後に

全ての研究項目において、ほぼ計画通りに実行することができた。研究開始当時にアル カリ形燃料電池の課題であった①安定で高アニオン導電性の高分子電解質膜の開発、②高 性能な卑金属系電極触媒の開発、③アニオン導電性高分子と卑金属触媒からなる反応場を 制御した三相界面の創製、はいずれに関しても解決方法を提案することができた。特に、 アニオン導電性高分子電解質膜は世界的に見ても極めて優れた性能と高い耐久性を両立す ることに成功し、CREST研究として最も評価に値する成果である。

CREST 研究を通じて、燃料電池分野における新展開(アニオン導電性高分子を用いる燃料 電池)に対する性能面の数値的なアウトプットだけでなく、最先端の評価・解析技術を駆 使することにより高性能を裏付ける科学的な根拠を十分に把握することができた。 学術的には、高分子/電極触媒が接する界面をナノレベルで制御して高機能エネルギーデバイスの設計を可能とする優れた成果を挙げることができたものと自負している。高分子科学、物理化学、電気化学、材料工学の境界領域の発展にも少なからず寄与することができた。

研究報告会は頻繁に実施して、専門分野や分担が異なるメンバーも含めた全体討議を定 期的に行うことで相互理解が進み、活発な議論ができる雰囲気がチーム内で醸成されてき て、研究の進展およびチームワークの強化につながった。