

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02030

研究課題名(和文)多機能性高分子イオニクス材料の創製とエネルギーデバイスへの応用

研究課題名(英文)Development of multifunctional polymer ionics materials and their applications to energy devices

研究代表者

宮武 健治 (MIYATAKE, Kenji)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：50277761

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：高分子イオニクス材料として、ベンゼン環が5つ連結したキンケフェニレン構造を疎水部に、側鎖アンモニウム基をもつフルオレン構造を親水部に持つ一連の共重合体(QP-QAF)の設計と合成を行った。重合反応、四級化反応は定量的に進行し、組成とイオン交換容量(IEC)が異なるQP-QAF膜を得ることができた。QP-QAF膜は疎水部と親水部の新疎水差により明確な相分離構造を示し、また、80℃で134mS/cmという高い水酸化物イオン導電率を達成した。QP-QAF膜を用いて水素酸素アルカリ形燃料電池を作製し、最大出力248mW/cm²を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

芳香族から成る疎水部構造とアンモニウム基などのイオン基を持つ親水部構造を組み合わせる手法で、新規なイオン導電性高分子薄膜の開発に成功した。各成分の組成や配列などを制御することにより、薄膜のモルフォロジーやイオニクス材料としての物性を向上できることを見出した。得られたアニオン導電性薄膜は水中で高い水酸化物イオン導電率を示すとともに、形状安定性、アルカリ安定性にも優れていた。このアニオン導電性薄膜を用いてアルカリ形燃料電池の発電試験に成功し、優れた発電性能を得た。次世代の燃料電池の基盤技術に貢献することが期待できる成果である。

研究成果の概要(英文)：A series of quaternized copolymers (QP-QAF) composed of quinquephenylene and fluorene groups functionalized with pendant hexyltrimethylammonium groups were designed and synthesized. Precursor copolymers were successfully synthesized, which were fully quaternized to obtain the title copolymers. The resulting membranes exhibited minute phase-separated morphology based on the hydrophilic/hydrophobic differences in the components as confirmed by suggested by TEM images. High hydroxide ion conductivity up to 134 mS/cm in water at 80 degrees C was obtained with the high ion exchange capacity (2.25 meq/g) membrane. The membranes were stable in strongly alkaline conditions (4 M KOH at 80 degrees C) for as long as 1000 h without serious degradation. A hydrogen/oxygen alkaline fuel cell using the QP-QAF membrane exhibited 248 mW/cm² of the maximum power density at 60 degrees C and 100% relative humidity.

研究分野：機能性高分子

キーワード：高分子イオニクス イオン伝導 エネルギーデバイス

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エネルギーデバイスへの応用を目指した高分子イオニクス材料として、ナフィオンに代表されるフッ素高分子電解質、フッ素を含まない炭化水素系高分子電解質が数多く検討されている。特に芳香族基を主な構成成分とする炭化水素系高分子電解質は、合成が容易で構造の自由度が高く、薄膜(10 μ m以下)にしても高い機械強度を保持できる、などフッ素系高分子にはない優れた特徴を持ち国内外で活発に行われているが、化学安定性や機械強度、透過イオン選択性など複数の機能を発現するための分子設計指針が明確になっていない。特にイオン導電率や化学安定性を両立する高分子イオニクス材料がほとんどなく、高いポテンシャルを活かしてエネルギー変換デバイス分野を揺るがす革新的な技術として成長できていない。

2. 研究の目的

本研究ではこの課題を壊滅することを目的として、研究代表者が世界に先駆けて提案した高分子イオニクスに関する分子設計指針を活用し、これまで達成が困難とされてきた①イオン導電性薄膜の多機能化と高耐久化の両立、②異種材料(金属触媒)との界面構築による電気化学反応の高活性化、③エネルギーデバイスへの応用展開を目指す。具体的には、役割を明確に分担させた成分からなる共重合高分子イオニクスにおいて共重合配列や高次構造を構築し、物質移動(イオン伝導、気体・水分子の透過)の制御を目的とする。分子構造と薄膜のモルフォロジー(相分離構造)の相関を解析し、多機能を司る因子を明らかにする。次に、新規高分子イオニクス材料を電極触媒と組み合わせた界面構造を解析し、高分子イオニクスの吸着構造が電子移動・物質拡散過程に及ぼす効果を解明する。これら材料および界面構造を燃料電池などのエネルギーデバイスにも展開する。

3. 研究の方法

研究代表者はこれまでアニオン導電性膜として、図1(a)に示す部分フッ素化構造(パーフルオロヘキシル基)を持つQPAF-4の開発に成功した(*J. Mater. Chem. A*, 5, 24804-24812 (2017))。QPAF-4膜は優れたアニオン導電性とアルカリ耐性を示す一方、含水率が高く高温水中での形状安定性に課題があった。他方、図1(b)に示すスルホン酸化ポリフェニレンSPP-QP膜は、ベンゼン環が5つ連結したキンケフェニレン構造を有するため、高温安定性に優れている(*Sci. Adv.*, 3, eaao0476 (2017))。そこで、QPAF-4膜とSPP-QP膜の特性を併せ持つイオニクス材料として、キンケフェニレン構造を有するアニオン導電性高分子であるQP-QAFを設計、合成した。

QPAF-QAFの合成方法は、図2に従って行った。QPモノマー1は、ベンゼン-1,4-ジボロン酸と1-ブromo 3-ヨードベンゼンを用いた鈴木宮浦カップリング反応によりジプロモターフェニルを合成し、さらにこれと3-クロロベンゼンブロン酸を用いた鈴木宮浦カップリング反応により合成した。AFモノマー2は、フルオレンを出発物質として、N-クロロコハク酸イミドを用いた塩素化、1,6-ジプロモヘキサンの置換反応、ジメチルアミンとの反応により合成した。モノマー1, 2の共重合反応はビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を用いたウルマンカップリング反応により行い、前駆体ポリマーQP-AFを合成した。続いて、ジメチル硫酸を用いたメンシュトキン反応により側鎖末端アミノ基の四級化を行い、QP-QAF(メチル硫酸イオン型)

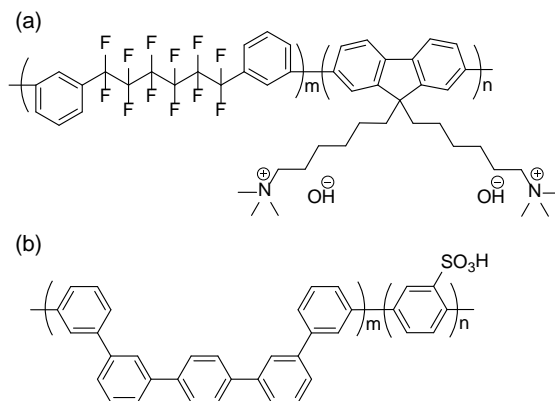


図1 (a) QPAF-4および(b) QP-QAF アニオン導電性高分子の構造

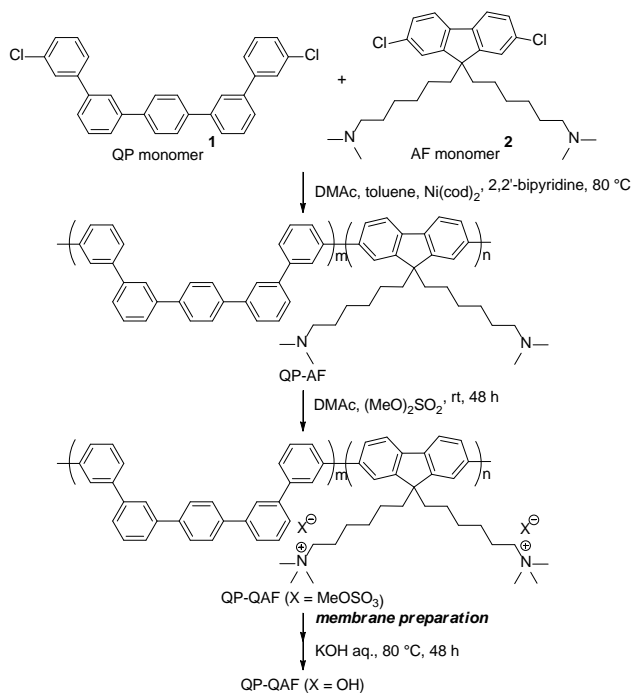


図2 QP-QAF アニオン導電性高分子の合成方法

を合成した。得られた QP-QAF を溶液キャスト法によって製膜し、水酸化カリウム水溶液中で対イオン置換を行うことにより、目的とするアニオン導電性高分子膜 QP-QAF (水酸化物イオン型) を得た。各化合物の分子構造および分子量は、核磁気共鳴スペクトル (NMR) およびゲル浸透クロマトグラフ (GPC) を用いて解析した。QP-QAF 膜のイオン交換容量 (IEC) は、Mohr 法により決定した。QP-QAF 膜の含水率、水酸化物イオン導電率、アルカリ安定性、アルカリ形燃料電池発電性能は、研究代表者らこれまで提案している規程の方法によって評価した。

4. 研究成果

QP モノマー1 および AF モノマー2 の組成を変えて重合を行い、得られた前駆体ポリマー QP-AF およびこれを四級化した QP-QAF の基礎物性を表 1 に示す。QP-QAF は定量的に得られ高分子量であった ($M_n=5.2\sim 9.8\text{kDa}$, $M_w=131\sim 187\text{kDa}$)。 ^1H NMR スペクトルのピーク面積比から求めた共重合組成比はモノマー仕込み値とほぼ一致しており、目的とする構造を有していることを確認した。また、QP-QAF の ^1H NMR スペクトルにおいて側鎖三級アミノ基がすべて四級化されていること、共重合組成が前駆体とほぼ一致していることを確認した。QP-QAF はジメチルホルムアミド (DMF) やジメチルスルホキシド (DMSO) などの極性有機溶媒に可溶であり、溶液キャスト法によっていずれの組成においても柔軟な黄色薄膜を得ることができた。

表 1 合成した QP-AF および QP-QAF の基礎物性

No.	QP-AF		Yield (%)	M_n^c (kDa)	M_w^c (kDa)	M_w/M_n	QP-QAF $m:n^b$	IEC ^d (mequiv/g)	
	$m:n^a$	$m:n^b$						NMR	Titration
1	5:1	5.6:1	100	5.2	131	25	4.6:1	0.89	0.80
2	2:1	2.0:1	97	9.8	147	15	2.2:1	1.50	1.60
3	1:1	1.0:1	99	8.6	187	22	1.2:1	2.21	2.25
4	1:2	1.1:2	96	7.5	149	20	1.1:2	2.85	2.78

^a Feed comonomer ratio. ^b Determined by ^1H NMR spectra. ^c Determined by GPC measurements. ^d Calculated as QP-QAF (OH⁻ form).

QP-QAF 膜のモルフォロジーや物性を測定し、組成 (IEC) の影響を検討した。まず透過型電子顕微鏡像 (TEM) によって、モルフォロジーを観察した (図 3)。QP-PAF-1~4 のいずれの薄膜も、親水部ドメインと疎水部ドメインから成る相分離構造 (アンモニウム基の対イオンを PtCl_4^{2-} で置換しているため、TEM 像では黒色部分が親水部ドメインである) を形成していることがわかった。親水部ドメインと疎水部ドメインはいずれも 2nm 程度の直径の球形であり、IEC を増大させてもほとんど同一であった。また、パーフルオロヘキシル基を有する QPAF-4 膜のモルフォロジーと類似していることから、疎水部構造やその組成は相分離構造の発達にほとんど影響しないことがわかった。

水中における QP-QAF 膜の含水率と水酸化物イオン導電率の IEC 依存性を、図 4 に示す。最も IEC が低い QP-QAF-1 膜の含水率は 10wt% 程度であり、同程度の IEC の QPAF-4 の含水率に比べて 1/3 程度に抑えられていた。QP-QAF-1 膜も QPAF-4 膜と同様に IEC 増大に伴って含水率は増加したが、増加は抑制されており、IEC が 2.25meq/g の QP-QAF-3 膜でも 100wt% 以下であった。キンケフェニレンの剛直な骨格が含水による膨潤抑制低下効果を持つことを明らかにした。イオン導電率は QPAF-4 膜が IEC の増加に対してわずかに向上するのに対して、QP-QAF 膜は IEC が 2.0meq/g 以上でも向上し続けることが大きな特徴である。QPAF-4 膜では含水率の増大に伴って実質的なイオン濃度が低下するが、QP-QAF 膜では含水率が抑制されているためであると考えられる。QP-QAF-3 および 4 膜のイオン導電率は、30°C でおよび 70mS/cm、80°C では 100mS/cm を超える高い値であった。アニオン導電率は温度に対してアレニウス型の依存性を示しており、優れた耐熱性を持つことが示された。

QP-QAF-1~3 膜のアルカリ安定性試験結果を図 5 に示す。80°C の 1M KOH 水溶液中に膜を浸して、定期的にイオン導電率を測定してその変化を観察した。いずれの膜もイオン導電率はほとんど変化しておらず、1000 時間後でも初期値と同等の導電率を保持した。試験後においても薄膜は柔軟であり、また、 ^1H NMR スペクトルからも構造変化が認められなかったことから、キンケ

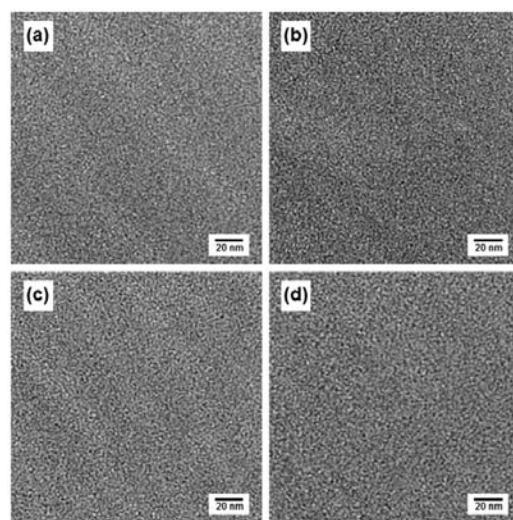


図 3 (a) QP-QAF-1 膜、(b) QP-QAF-2 膜、(c) QP-QAF-3 膜、(d) QP-QAF-4 膜の TEM 像

ニフェレンから疎水部構造と側鎖型のアンモニウム構造はいずれもアルカリ安定性を有することが明らかとなった。

最後に本研究で開発した QP-QAF 膜のうち、含水率、機械強度、水酸化物イオン導電率のバランスに優れている QP-QAF-3 膜を用いて膜電極接合体を作製し、アルカリ形燃料電池の発電試験を行った(図 6)。薄膜のイオン導電率に基づくオーム抵抗は $0.15 \Omega \text{ cm}^2$ であり、水中の導電率と薄膜から計算される値 ($0.02 \Omega \text{ cm}^2$) よりも高い値であった。気相中での含水率やイオン導電率が、水中よりも低いことが原因であると考えられる。開回路電圧は 1.0 V 以上であり、薄膜の気体バリア性が示された。実用的な条件 (60°C 、 100% 相対湿度、水素利用率 30% 、酸素利用率 14%) における最大出力は 248 mW/cm^2 であり、アルカリ形燃料電池として有望な性能が得られた。今後、触媒組成や界面構造の設計により、発電性能は改善できることが期待できる。

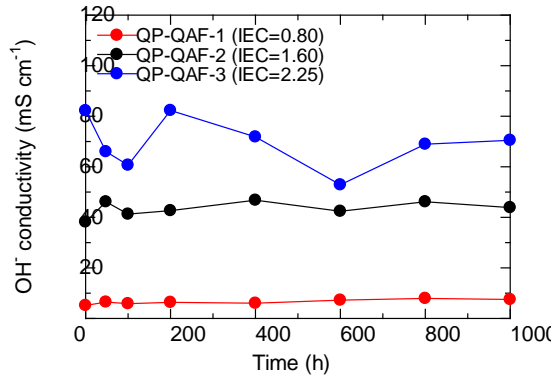


図 5 QP-QAF 膜のアルカリ安定性試験

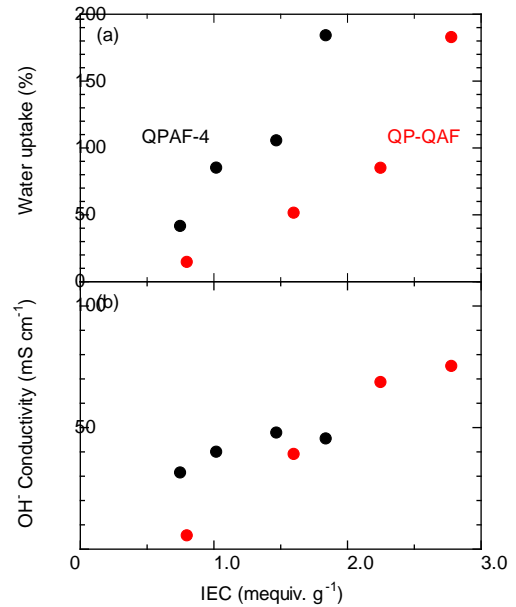


図 4 QPAF-4 膜および QP-QAF 膜の (a) 含水率および (b) 水酸化物イオン導電率

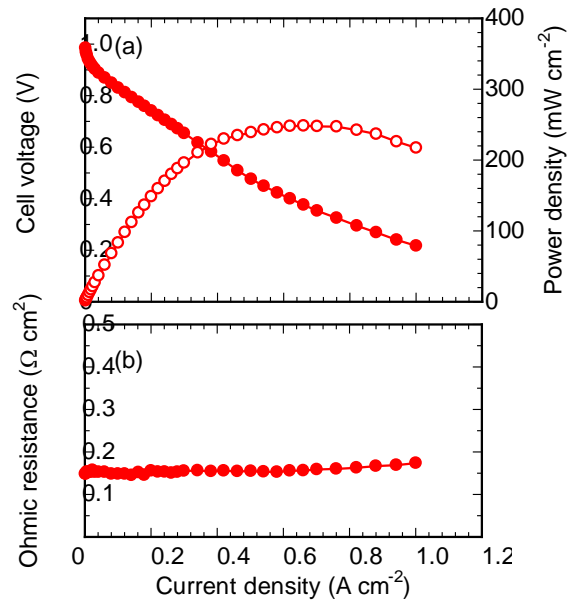


図 6 QP-QAF-3 膜を用いたアルカリ形燃料電池の (a) 電圧および出力特性、(b) オーム抵抗

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計31件（うち査読付論文 26件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 T. Kimura; A. Matsumoto; J. Inukai; K. Miyatake	4. 巻 3
2. 論文標題 Highly Anion Conductive Polymers: How Do Hexafluoroisopropylidene Groups Affect Membrane Properties and Alkaline Fuel Cell Performance?	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Appl. Energy Mater.	6. 最初と最後の頁 469-477
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b01733	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Z. Long; J. Miyake; K. Miyatake	4. 巻 93
2. 論文標題 Sulfonated Poly(arylene perfluoroalkylene) Terpolymers as Novel Proton Exchange Membranes for High Performance Fuel Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 338-344
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190309	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 I. Hosaka; T. Sawano. T. Kimura; A. Matsumoto; J. Miyake; K. Miyatake	4. 巻 93
2. 論文標題 Differences in the Synthetic Method Affected Copolymer Sequence and Membrane Properties of Sulfonated Polymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 393-398
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190351	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Kimura; T. Kawamoto; M. Aoki; T. Mizusawa; N. L. Yamada; K. Miyatake; J. Inukai	4. 巻 36
2. 論文標題 Sublayered Thin Films of Hydrated Anion Exchange Ionomer for Fuel Cells Formed on SiO ₂ and Pt Substrates Analyzed by Neutron Reflectometry under Controlled Temperature and Humidity Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 4655-4963
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c00440	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Z. Long; J. Miyake; K. Miyatake	4. 巻 8
2. 論文標題 Proton Exchange Membranes Containing Densely Sulfonated Quinquephenylene Groups for High Performance and Durable Fuel Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. A	6. 最初と最後の頁 12134-12140
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ta03435e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Shiino; T. Otomo; T. Yamada; H. Arima; K. Hiroi; S. Takata; J. Miyake; K. Miyatake	4. 巻 2
2. 論文標題 Structural Investigation of Sulfonated Polyphenylene Ionomers for the Design of Better Performing Proton-Conductive Membranes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Appl. Polym. Mater.	6. 最初と最後の頁 5558-5565
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.0c00895	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Z. Long; J. Miyake; K. Miyatake	4. 巻 10
2. 論文標題 Ladder-type Sulfonated Poly(arylene perfluoroalkylene)s for High Performance Proton Exchange Membrane Fuel Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 41058-41064
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra08630d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 D. Koronka; K. Miyatake	4. 巻 11
2. 論文標題 Anion Exchange Membranes Containing No -Hydrogen Atoms on Ammonium Groups: Synthesis, Properties, and Alkaline Stability	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 1030-1038
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra09308d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Junpei Miyake; Yasunari Ogawa; Toshiki Tanaka; Jinju Ahn; Kouki Oka; Kenichi Oyaizu; Kenji Miyatake	4. 巻 3
2. 論文標題 Rechargeable proton exchange membrane fuel cell containing an intrinsic hydrogen storage polymer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-020-00384-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Miyake Junpei, Miyatake Kenji	4. 巻 3
2. 論文標題 Quaternized poly(arylene perfluoroalkylene)s (QPAFs) for alkaline fuel cells ? a perspective	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 1916 ~ 1928
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9se00106a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shiino Keisuke, Miyake Junpei, Miyatake Kenji	4. 巻 55
2. 論文標題 Highly stable polyphenylene ionomer membranes from dichlorobiphenyls	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7073 ~ 7076
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc02475a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Long Zhi, Zhang Yaojian, Miyake Junpei, Miyatake Kenji	4. 巻 58
2. 論文標題 Effect of Alkanediol Additives on the Properties of Polyphenylene-Based Proton Exchange Membranes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 9915 ~ 9920
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.9b01564	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 KAWAMOTO Teppei, MIYATAKE Kenji, INUKAI Junji at al.	4. 巻 87
2. 論文標題 Sublayered Structures of Hydrated Nafion [®] Thin Film Formed by Casting on Pt Substrate Analyzed by X-ray Absorption Spectroscopy under Ambient Conditions and Neutron Reflectometry at Temperature of 80 °C and Relative Humidity of 30-80%	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 270 ~ 275
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.19-00042	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Long Zhi, Miyake Junpei, Miyatake Kenji	4. 巻 2
2. 論文標題 Partially Fluorinated Polyphenylene Ionomers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells: Effect of Pendant Multi-Sulfophenylene Groups	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 7527 ~ 7534
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b01513	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Koronka Daniel, Matsumoto Akinobu, Otsuji Kanji, Miyatake Kenji	4. 巻 9
2. 論文標題 Partially fluorinated copolymers containing pendant piperidinium head groups as anion exchange membranes for alkaline fuel cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 37391 ~ 37402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra07775h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kimura Taro, Matsumoto Akinobu, Inukai Junji, Miyatake Kenji	4. 巻 3
2. 論文標題 Highly Anion Conductive Polymers: How Do Hexafluoroisopropylidene Groups Affect Membrane Properties and Alkaline Fuel Cell Performance?	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 469 ~ 477
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b01733	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Long Zhi, Miyake Junpei, Miyatake Kenji	4. 巻 93
2. 論文標題 Sulfonated Poly(arylene perfluoroalkylene) Terpolymers as Novel Proton Exchange Membranes for High Performance Fuel Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 338 ~ 344
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190351	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hosaka Ibuki, Sawano Takatoshi, Kimura Taro, Matsumoto Akinobu, Miyake Junpei, Miyatake Kenji	4. 巻 93
2. 論文標題 Differences in the Synthetic Method Affected Copolymer Sequence and Membrane Properties of Sulfonated Polymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 393 ~ 398
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190309	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 宮武健治	4. 巻 7
2. 論文標題 炭化水素系電解質膜の開発状況	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 工業材料	6. 最初と最後の頁 24 ~ 27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 三宅純平、宮武健治	4. 巻 72
2. 論文標題 プロトン導電性高分子薄膜の設計と燃料電池への応用	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学と工業	6. 最初と最後の頁 665 ~ 667
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 三宅純平、宮武健治	4. 巻 69
2. 論文標題 アニオン導電性高分子薄膜の設計とアルカリ形燃料電池への展開	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 高分子	6. 最初と最後の頁 110 ~ 111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jinju Ahn, Ryo Shimizu, and Kenji Miyatake	4. 巻 6
2. 論文標題 Sulfonated aromatic polymers containing hexafluoroisopropylidene groups: a simple but effective structure for fuel cell membranes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. A	6. 最初と最後の頁 24625-24632
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8TA09587F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryo Akiyama, Naoki Yokota, Kenji Miyatake	4. 巻 52
2. 論文標題 Chemically Stable, Highly Anion Conductive Polymers Composed of Quinquephenylene and Pendant Ammonium Groups	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 2131-2138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.8b02199	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Daniel Koronka, Ahmed Mohamed Ahmed Mahmoud, Kenji Miyatake	4. 巻 57
2. 論文標題 Effect of Cross-linking on the Properties of Partially Fluorinated Anion Exchange Membranes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.	6. 最初と最後の頁 1059-1069
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.29360	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mizuki Ozawa, Taro Kimura, Kanji Otsuji, Ryo Akiyama, Junpei Miyake, Makoto Uchida, Junji Inukai, Kenji Miyatake	4. 巻 3
2. 論文標題 Structurally Well-Defined Anion Exchange Membranes Containing Perfluoroalkyl and Ammonium-Functionalized Fluorenyl Groups	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 16413-16419
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b02742	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kenji Miyatake and Yuma Shimizu	4. 巻 91
2. 論文標題 PtNi Alloy Nanoparticles Prepared by Nanocapsule Method for ORR Catalysts in Alkaline Media	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1495-1497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jinju Ahn and Kenji Miyatake	4. 巻 1
2. 論文標題 Sulfonated Terpolymers Containing Alkylene and Perfluoroalkylene Groups: Effect of Aliphatic Groups on Membrane Properties and Interface with the Catalyst Layers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Appl. Energy Mater.	6. 最初と最後の頁 3965-3972
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.8b00684	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryo Akiyama, Naoki Yokota, Kanji Otsuji, and Kenji Miyatake	4. 巻 51
2. 論文標題 Structurally Well-Defined Anion Conductive Aromatic Copolymers: Effect of the Side-Chain Length	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3391-3404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.8b00284	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ahmed Mohamed Ahmed Mahmoud and Kenji Miyatake	4. 巻 6
2. 論文標題 Optimization of the pendant chain length in partially fluorinated aromatic anion exchange membranes for alkaline fuel cells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. A	6. 最初と最後の頁 14400-14409
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8ta04310h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 三宅 純平、宮武 健治	4. 巻 9
2. 論文標題 革新的な芳香族系電解質膜の開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 クリーンエネルギー	6. 最初と最後の頁 24-28
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 宮武 健治	4. 巻 4
2. 論文標題 アルカリ形燃料電池の高性能化を目指したアニオン導電性薄膜の開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 分離技術	6. 最初と最後の頁 8-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計36件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 15件)

1. 発表者名 Kenji Miyatake
2. 発表標題 Anion Exchange Membranes Containing Quinquephenylene Groups
3. 学会等名 Workshop on Ion Exchange Membrane for Energy Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Kawamoto, A. Makoto, T. Kimura, T. Mizusawa, N. L. Yamada, J. Miyake, K. Miyatake, J. Inukai
2. 発表標題 In-Plane Distribution of Water inside Nafion Thin Film Analyzed By Neutron Reflectivity at Temperature of 80 °C and Relative Humidity of 30-80%
3. 学会等名 236th Meeting of the Electrochemical Society (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Junpei Miyake, Kenji Miyatake
2. 発表標題 Quaternized Poly(arylene perfluoroalkylene)s (QPAFs) for Alkaline Fuel Cells
3. 学会等名 International Conference on Fluorine Chemistry 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村 太郎、松本 彬伸、宮武 健治、犬飼 潤治
2. 発表標題 ヘキサフルオロイソプロピリデン基を疎水部に含むアニオン導電性芳香族系高分子の合成と物性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村 太郎、松本 彬伸、宮武 健治、犬飼 潤治
2. 発表標題 ヘキサフルオロイソプロピリデン基を疎水部に含むアニオン導電性芳香族系高分子の合成と物性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊 峻行、三宅 純平、宮武 健治
2. 発表標題 多孔性基材を用いた芳香族系高分子電解質補強膜の作製と物性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大辻 寛二、横田 尚樹、柿沼 克良、宮武 健治、内田 誠
2. 発表標題 非貴金属触媒と新規高分子電解質を用いたアニオン交換膜形燃料電池用カソード触媒層の研究
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川本 鉄平、青木 誠、木村 太郎、シナポン ボンチャノック、水沢 多鶴子、山田 悟史、根本 文也、渡辺 剛、谷田 肇、松本 匡史、今井 英人、三宅 純平、宮武 健治、犬飼 潤治
2. 発表標題 中性子反射率測定によるSiO ₂ 、PtおよびC基板上的ナフィオン薄膜の含水構造
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 内野 貴文、横田 尚樹、宮武 健治、野原 慎士
2. 発表標題 アニオン導電性高分子電解質膜を用いた電気二重層キャパシタの電気化学特性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鷹屋 祥平、久米田 友明、中村 将志、星 永宏、宮武 健治
2. 発表標題 アルカリ溶液中における有機物修飾したPt単結晶表面上の水素酸化反応/水素発生反応
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kenji Miyatake and Junpei Miyake
2. 発表標題 Polyphenylene Ionomers as Fuel Cell Membranes
3. 学会等名 The 12th International Polymer Conference (IPC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮武健治
2. 発表標題 次世代燃料電池を目指した高分子薄膜への挑戦
3. 学会等名 第50回有機合成セミナー (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮武健治
2. 発表標題 イオン伝導性芳香族高分子の設計と燃料電池への応用
3. 学会等名 高分子学会18-2有機エレクトロニクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮武健治
2. 発表標題 燃料電池の高性能化を目指したイオン伝導性薄膜の開発：山梨大学における産学官連携と大学院教育
3. 学会等名 秋田大学新素材・機能性材料開発セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ibuki Hosaka, Masato Kusakabe, Kenji Miyatake
2. 発表標題 Widely Applicable Copolymerization with NiBr ₂ for Synthesis of Sulfonated Aromatic Copolymers
3. 学会等名 8th International Fuel Cell Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mizuki Ozawa, Junpei Miyake, Kenji Miyatake
2. 発表標題 Synthesis and Evaluation of Novel Anion Exchange Membranes Containing Perfluoroalkyl and Ammonium-Functionalized Fluorenyl Groups
3. 学会等名 8th International Fuel Cell Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Keisuke Shiino, Junpei Miyake, Kenji Miyatake
2. 発表標題 Synthesis of Novel Sulfonated Polyphenylenes
3. 学会等名 8th International Fuel Cell Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jinju Ahn, Kenji Miyatake
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Sulfonated Terpolymers Containing Perfluoroalkyl and Alkyl Groups for Application to PEMFC
3. 学会等名 8th International Fuel Cell Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takayuki Watanabe, Junpei Miyake, Kenji Miyatake
2. 発表標題 Reinforcement Effect in Sulfonated Aromatic Polymers as Fuel Cell Membrane", 8th International Fuel Cell Workshop
3. 学会等名 8th International Fuel Cell Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daniel Koronka, Kenji Miyatake
2. 発表標題 Effects of Cross-Linking on the Properties of Anion Exchange Membranes
3. 学会等名 8th International Fuel Cell Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Taro Kimura, Naoki Yokota, Ryo Akiyama, Kenji Miyatake, Junji Inukai
2. 発表標題 Relationship between Bulk/Surface Conductivities of Anion Exchange Membranes and Fuel-Cell Performance
3. 学会等名 8th International Fuel Cell Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Zhi Long, Yaojian Zhang, Junpei Miyake, Kenji Miyatake
2. 発表標題 Effect of Alkyl Chain Length of the Cross-Linking Segment on the Properties of Polyphenylene-Based Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications
3. 学会等名 8th International Fuel Cell Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryo Shimizu, Akihiro Masuda, Nobuyuki Sato, Kenji Miyatake, Akihiro Iiyama, Makoto Uchida
2. 発表標題 Durability of Sulfonated Poly(phenylene) Quinquephenylene Membrane in Accelerated Stress Evaluation
3. 学会等名 8th International Fuel Cell Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshiki Tanaka, Makoto Uchida, Kenji Miyatake
2. 発表標題 Application and Evaluation of Aromatic Hydrocarbon Ionomer as Binder in Fuel Cell Catalyst Layers
3. 学会等名 8th International Fuel Cell Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kanji Otsuji, Naoki Yokota, Kenji Miyatake, Makoto Uchida
2. 発表標題 Performance Evaluation of Anion Exchange Membrane Fuel Cells Using Electrolytes with Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Skeletons
3. 学会等名 8th International Fuel Cell Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 犬飼 潤治、宮武 健治
2. 発表標題 燃料電池用電解質膜の高次構造と発電性能
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 横田 尚樹、三宅 純平、宮武 健治
2. 発表標題 芳香族系アニオン導電性高分子薄膜における化学的安定性の向上
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jinju Ahn, Kenji Miyatake
2. 発表標題 Synthesis and properties of sulfonated poly(phenylene)s containing hexafluoro propane groups as fuel cell membranes
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daniel Koronka, Kenji Miyatake
2. 発表標題 Effect of cross-linking on the properties of partially fluorinated anion exchange membranes
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大辻 寛二、横田 尚樹、宮武 健治、内田 誠
2. 発表標題 新規アニオン交換電解質を用いたアニオン交換膜形燃料電池の性能評価
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大辻 寛二、横田 尚樹、柿沼 克良、、宮武 健治、内田 誠
2. 発表標題 非貴金属カソード触媒と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
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 俊貴、内田 誠、宮武 健治
2. 発表標題 新規芳香族系高分子電解質を用いたフッ素フリー燃料電池への展開：膜および触媒層としての評価
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Zhi Long, Junpei Miyake, Kenji Miyatake
2. 発表標題 Effect of the Multi Sulfophenylene Groups on the Properties of Poly(arylene perfluoroalkylene) (SPAF) Membranes
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村 太郎、松本 彬伸、宮武 健治、犬飼 潤治
2. 発表標題 ヘキサフルオロイソプロピリデン基を疎水部に含むアニオン導電性芳香族系高分子の合成と物性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊 峻行、三宅 純平、宮武 健治
2. 発表標題 多孔性基材を用いた芳香族系高分子電解質補強膜の作製と物性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 保坂 伊吹、日下部 正人、三宅 純平、宮武 健治
2. 発表標題 汎用的なNi化合物を用いたプロトン導電性芳香族高分子の合成と物性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Kenji Miyatake (ed. by Naotoshi Nakashima)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 564
3. 書名 Nanocarbons for Energy Conversion: Supramolecular Approaches	

〔産業財産権〕

〔その他〕

山梨大学クリーンエネルギー研究センター燃料電池研究部門
<http://www.fcgroup.yamanashi.ac.jp/>
山梨大学クリーンエネルギー研究センター燃料電池研究部門
<http://www.fcgroup.yamanashi.ac.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------