

山梨県固有のデザインソースの編集と アーカイブ構築

Design sources peculiar to Yamanashi, Japan: The collection,
digitization, and archiving

山梨県固有のデザインソースの編集とアーカイブ構築

串田 賢一¹・鈴木 文晃¹・佐藤 博紀¹・石田 正文¹・金丸 勝彦¹・三井由香里¹・五十嵐哲也²・秋本 梨恵²
(¹山梨県工業技術センター, ²山梨県富士工業技術センター)

Design sources peculiar to Yamanashi, Japan: The collection, digitization, and archiving

Ken'ichi KUSHIDA¹, Fumiaki SUZUKI¹, Hiroki SATO¹, Masafumi ISHIDA¹, Katsuhiko KANEMARU¹,
Yukari MITSUI¹, Tetsuya IGARASHI² and Rie AKIMOTO²

(¹Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center, ²Yamanashi Prefectural Fuji Industrial Technology Center)

要約：本研究は、地域の中で眠っている地域資源や歴史資源を調査し、商品開発に活用することのできるデザインソースとして編集～公開することで、中小企業のオリジナリティあふれる商品創出に資することを目的として実施している。

研究の中で整備するデザインソースの種別を「形状」「模様」「色彩」「物語」の4つに定義し、対象の有形無形を問わず、取材～デザインソース化（編集及びデジタル化）作業を行った。今年度は染型紙や甲斐絹などの2次元素材を中心として取材～デジタル化作業を行った結果、180点のコンテンツをデザインソース化し、累計317点のソース数とした。

また、デジタル化したデザインソースについては、一般的に活用されているデータベースソフトを用い、簡易的なアーカイブとして取りまとめた。

Abstract : In this research, historical resources and regional materials which have lain dormant within the region have been examined, and materials which can be utilized as design sources for the development of products have been compiled and made available for public use, with the aim of contributing to the creation of highly original products by small to medium enterprises. The design sources prepared in this work have been classified into four categories - shapes, patterns, colors, and stories - and the work of gathering the materials, both tangible and intangible, and converting them to design sources (compilation and digitization) has been carried out. This year, as a result of the collection and digitization of mostly two-dimensional materials such as staining pattern and yarn-dyed silk goods "KAIKI", 180 items were compiled as design sources, bringing the total number of sources so far to 317. The digitized design sources have been collated, without any problems, using general-purpose database software.

1. 緒言

近年、新興国がコスト競争力を武器に国際市場の獲得を進める中、日本では、各地の歴史・文化に育まれてきた素材や伝統的技術等の地域資源を生かして、現代生活や市場で通用する商品開発やブランドを確立しようとする取組が盛んに行われている。

国では、クール・ジャパン戦略をはじめ、鉱工業品、農林水産物、観光資源等を対象とした中小企業地域資源活用促進法（H19.6.29施行）、JAPANブランド育成支援事業、農商工連携等の施策を設け、各地の取組を積極的に後押しし、ひいては日本国としてのオリジナリティを際立たせようと試みている。

今後、中小企業の商品・サービスが競争優位性を保ち、市場を創造していくうえでは、地域資源の活用がこれまで以上に重要となってくるものと推察される。

しかしながら、本県の地域資源を概観した時、①一般化した知見になっている、あるいは、知見としてのみ存在している、②存在が認知されていない、③「商品開発に活用する」という観点から情報編集されていない、といった課題があり、必ずしも商品開発に有効に生かされていない状態にあると言える。

今後、中小企業が地域資源等を活用した競争力あるものづくりを進めていくためには、既存の資源の見直しを行う、あるいは、眠っている資源を掘り起こす等、より深みのあるコンテンツを生み出し、デザインソースとして流通させていく仕組みづくりが重要となっている。

こうした中、本研究では、地域に存在している地域資源や歴史資源を調査して、その中から有効と思われる対象をセレクトし、地場産業等で活用することのできるデザインソースとして編集・集積・公開することで、地域に根ざした新規プロダクトの創出に資することを目的と

して実施した。

2. デザインソースの取得

本研究で取材～整備するデザインソースの種別を「形状」「模様」「色彩」「物語」の4つに定義し、取材対象のセレクト～取材～デザインソース化（編集及びデジタル化）作業を行った。

今年度は、年次計画に従い、2次元素材を中心として「形状」を除く3つの項目についてデザインソース化に取り組んだ。以下にその概要を示す。

2-1 デザインソース「模様」

早川家染型紙資料¹⁾及び甲斐絹ミュージアム²⁾の中から、現代生活にあっても通用するモダンさ、可愛らしさ、ポップさ等の要素を含んでいると判断される模様について、それぞれ85点、30点をセレクトし、デザインソース化を図った。セレクトした原版の一部を図1に示す。

セレクトした各サンプルを2Dスキャン及び撮影をし、その後、アプリケーション（Illustrator CS6：Adobe製）を使用し、模様を構成している主たる構成要素を抽出、それらの外形ラインを整理しつつベクターデータ化を行った。その後、作成したパーツをシームレスな模様となるよう再配置した。この作業の概念図を図2に示す。

この時、原版の再現に近い状態に配置にしたものと、逆に、作成したパーツを生かして新たな模様として成立するように編集作業を行ったものがある。これは、元の構成要素と模様の状態によって制作時に都度判断して作業を進めている。

なお、現段階では、原版一つに対し一つの新柄を開発しており、染型紙をベースに開発した柄については白黒を反転したものを対で、甲斐絹をベースに開発した柄については彩色した状態のものとして仕上げている。

2-2 デザインソース「色彩」

地域固有の色彩情報として、山梨県内各地の土壌の色に着目した。

サンプルとなる土は県内26地点（図3）において、およそ人の手が入っていないであろう場所であって、地層が顕になっている場所を探索し、目視によって色を判別した後にスコップを用いて選択的に少量を採取した。

採取した土は乾燥機（インター万能精密恒温槽：株式会社中央理研製）を使用し、85℃にて24時間乾燥させた後、目視により比較的大きな石や植物の根等の異物を除去、その後、710 μ m、350 μ m、160 μ mの金属製メッシュを用いて段階的に篩いを行うことでさらに細かな異物を除去し、最終的に得られたパウダー状の土を乳鉢による擦り工程を経てカラーサンプルとした³⁾。

得られたカラーサンプルは保存用ガラス瓶に封入し、



図1 セレクトした染型紙及び甲斐絹（抜粋）

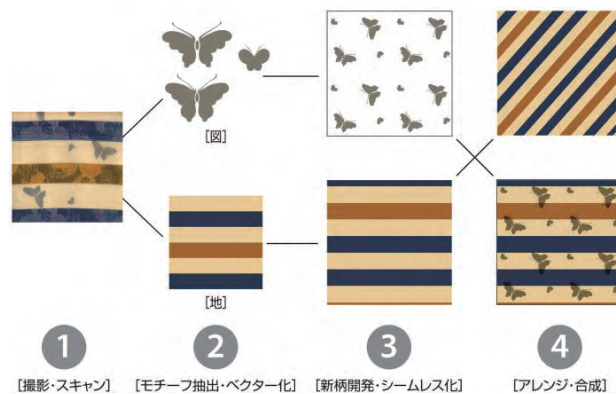


図2 ベクターデータ化の作業概念図

その状態（図4）で測色計（分光測色計CM-2600d：コニカミノルタ製）を用いて底面部から測色を行い、Lab値を取得した。

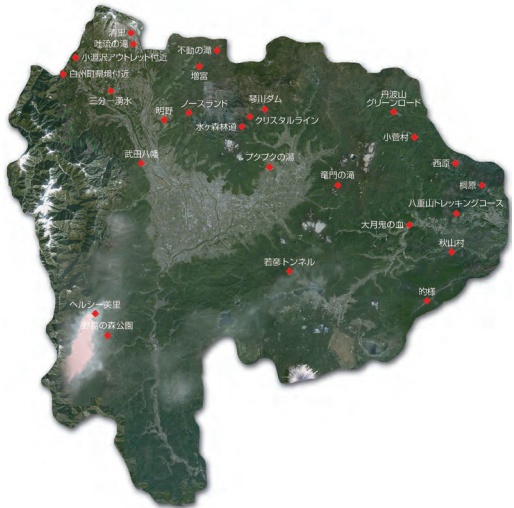


図3 土を採取した県内26地点



図4 ガラス瓶に封入したカラーサンプル

2-3 デザインソース「物語」

一般的に閲覧することのできる郷土の昔話・伝説を収録した資料^{4), 5)}を複数名で読み込み、物語中に商品化に結びつく可能性のある具体的な事物が含まれていると判断できるものをピックアップし、テキストデータ化した。

なお、同様の物語が複数の資料に収録されており、それぞれ内容の一部が異なるケースがあったが、現段階では、なるべく同一の資料から多くの物語を採用するよう選択を行った。

3. 結果

取材～デジタル化作業を行った結果について述べる。

3-1 デザインソース「模様」

ベクター化・シームレス化した模様データの抜粋を図5に、また、タイリングの一例として上下・左右方向へ各1回タイリングした状態のものを図6に示す。

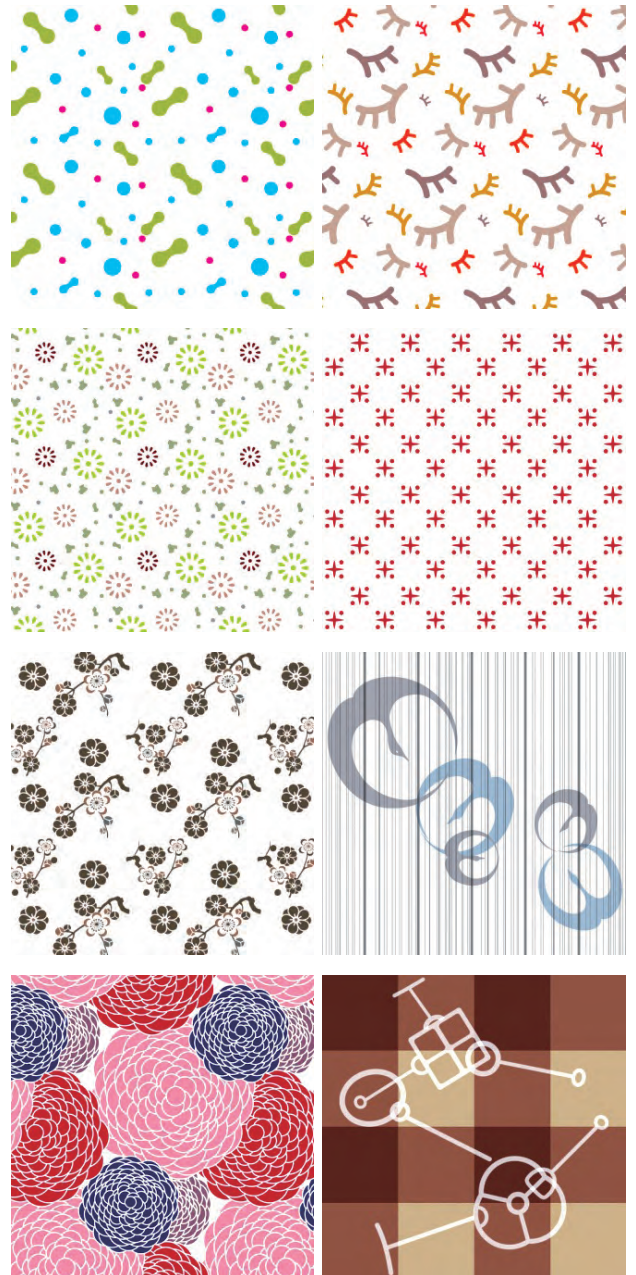


図5 ベクター化・シームレス化した模様（抜粋）

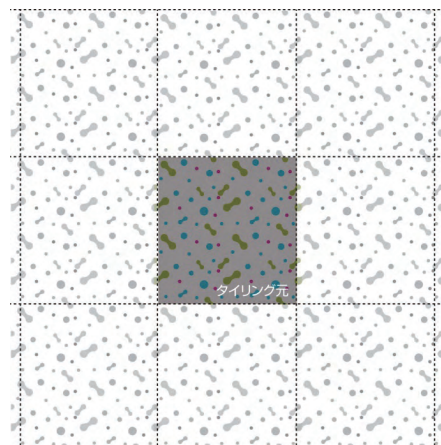


図6 作成した模様をタイリングした例（抜粋）

上下・左右方向のどちらにも継ぎ目のない様子を見ることができる。これらのデータはパッケージデザイン等の制作、DTP等のグラフィックデザイン制作、さらには、3次元CGでのパンプマッピング等に幅広く活用することができる。

なお、これらの模様データは、現状ではai形式 (Illustrator CS6 : Adobe製のネイティブのファイル形式) でのみ提供される。

3-2 デザインソース「色彩」

県内26地点で採取し、処理を行った45種のカラーサンプルのLab値 (SCI (正反射光+拡散反射光), SCE (拡散反射光)) を表1に示す。

取得したLab値に基づき、アプリケーション (Photoshop CS6 : Adobe製) において色再現を行った。

測色して得られた数値の小数点以下については、現在のソフトウェアの仕様では入力することができないため、再現にあたっては小数点以下を四捨五入した値を採用している。色再現したカラーコレクションを図7に示す。

なお、これらのデータは、現状ではLab値でのみ提供される。

3-3 デザインソース「物語」

テキストデータ化した20話の物語のタイトルと商品化の可能性が考えられる商品・製品化分野を表2に示す。ここで商品・製品化可能分野として挙げた内容は、物語中に対象となる物品名が直接的に記述されているもの、もしくは、情景として記述されている中に物品が登場しているものを選択している。

なお、作成したテキストデータは、現状ではJPEG形式でのみ提供される。

3-4 簡易的データベースの作成

取材したデータ及びデザインソース化したデータを蓄積しておくためのプラットフォームとして、また、

表1 カラーサンプル (45色) のLab値

地点	no.	場 所	SCI値			SCE値			
			L	a	b	L	a	b	
1	106	若彦トンネル	82.01	1.65	9.38	77.5	1.75	10.5	
2	107	明野	58.35	5.42	15.15	50.51	6.59	20.27	
3	108	丹波山GL	41.3	3.6	5.4	25.44	6.4	11.87	
4	109	白州原境	61.42	4.16	14.42	54.32	4.93	18.46	
5	110	小淵沢②	46.73	2.99	7.8	34.32	4.42	13.49	
6	111	ヘルシー美里	57.97	1.69	8.65	49.74	2.02	11.52	
7	112	上野原西原	61.02	0.08	2.69	53.75	0.07	3.68	
8	113	ブクブクの湯	59.18	7.25	17.46	52.45	8.49	22.16	
9	114	野鳥の森公園	59.06	-1.88	5.59	51.36	-2.39	7.2	
10	115	ゆずり原	62.38	4.97	17.4	55.4	5.86	22.28	
11	116	道志村的様①	61.04	1.84	10.44	54.05	2.16	13.01	
	117	道志村的様②	57.97	2.18	10.21	49.73	2.62	13.57	
12	118	清里①	39.22	1.77	3.33	22.1	3.23	8.03	
	119	清里②	62.5	3.81	13.12	55.55	4.47	16.54	
13	120	水ヶ森林道①	60.77	12.84	25.8	53.49	15.29	34.74	
	121	水ヶ森林道②	61.38	4.84	16.4	54.4	15.29	20.71	
14	122	琴川ダム①	67.51	3.06	15.82	61.29	3.48	19.15	
	123	琴川ダム②	67.54	4.03	18.41	61.48	4.57	22.33	
	124	琴川ダム③	65.28	14.78	28.62	58.67	17.14	36.98	
	125	琴川ダム④	67.04	8.11	24.08	60.77	9.32	29.88	
15	126	秋山温泉付近①	77.73	2.75	16.4	72.82	2.98	18.68	
	127	秋山温泉付近②	73.76	6.83	24.19	68.52	7.57	28.3	
	128	秋山温泉付近③	79.2	5.08	14.02	74.76	5.49	15.64	
	129	秋山温泉付近④	64.82	4.38	14.98	58.14	5.06	18.59	
	130	秋山温泉付近⑤	81.64	2.23	9.94	77.23	2.38	11.12	
16	132	秋山温泉付近⑦	55.32	8.06	18.64	46.49	10.22	27.12	
	133	ノースランド①	45.11	2.73	6.24	31.9	4.19	11.41	
	134	ノースランド②	65.79	4.05	16.16	59.35	4.64	19.89	
	135	武田八幡①	61.5	1.25	8.42	54.39	1.44	10.58	
	17	136	武田八幡②	54.74	4.2	12.01	45.79	5.3	16.75
		137	武田八幡③	45.13	0.86	2.66	31.94	1.16	4.83
		138	小菅LS	58.1	7	17.89	50.28	8.55	24.25
18	139	小菅村	52.46	1.65	5.5	42.84	2.07	7.96	
	140	小菅村工事現場①	70.52	1.84	10.31	64.78	2.01	12.12	
	141	小菅村工事現場②	53.41	0.43	4.05	44.54	0.49	5.89	
	142	八重山①	57.8	7.95	20.48	51.25	9.37	26.34	
19	143	八重山②	58.32	8.11	20.7	50.39	9.93	28.47	
	144	八重山③	59.9	7.8	21.55	52.25	9.43	29.13	
	20	クリスタルライン①	69.86	7.03	16.76	64.15	7.94	19.94	
21	146	大月鬼の血	46.07	6.43	8.42	33.21	9.75	15.02	
22	147	三分一湧水①	54.97	3.4	10.27	45.93	4.3	14.29	
23	148	吐竜の滝	63.68	6.17	18.4	56.63	7.26	23.39	
24	149	不動の滝①	76.42	6.48	24.14	71.32	7.14	27.89	
25	150	竜門の滝③	59.67	7.77	19.93	51.78	9.44	26.92	
26	152	増富①	71.13	3.44	14.67	65.31	3.85	17.29	



図7 Lab値に基づき色再現したカラーサンプル (左 : SCI値 右 : SCE値)

表2 テキストデータ化した昔話一覧

物語名	商品・製品化可能分野
・アマテラスの鈴	→ 土鈴
・カップのきず菜	→ 栄養補助食品, 野菜飲料
・げんのう	→ 工作機, 加工用具
・みそなめ地蔵	→ 味噌, お守り
・絵馬	→ 絵馬, 画材
・鬼の杖	→ トウガラシ, 杖
・鬼の湯	→ 温泉 (施設)
・虎女の鏡石	→ 鏡, 化粧道具
・弘法様の万年ばた	→ ばた餅
・甲斐のみずうみ	→ 水
・神さまの湯	→ 温泉 (施設)
・地蔵ヶ岳の赤鬼	→ お守り
・八地蔵	→ 米, 水, 薬
・鼻とり地蔵	→ お祭り, サービス
・雷の手形	→ 傘
・たんすの中の田んぼ	→ 米, 家具
・ピピンピヨドリ	→ お菓子 (鳥の形)
・ヘビのおんがえし	→ 水
・金のぼたもち	→ ぼた餅
・竜王水の話	→ 水

4. 結 言

地域の中で眠っている地域資源や歴史資源を商品開発に活用することのできるデザインソースとして編集～公開することを目的として、2次元素材を中心に対象の取材～デジタル化作業を行った。

その結果、模様115点、色彩45色、昔話20話をデザインソースとしてデジタルデータ化し、プレ研究実施時からの累計として317点のソース数を達成した。また、これらのデジタルデータは、簡易的に作成したデータベース内に整理した。

今後については、デザインソースの更なる調査・編集を進め量的充実を図っていくこととしたいと考えている。

参考文献

- 1) 甲州市：早川家型紙資料
- 2) 富士工業技術センター：甲斐絹ミュージアム
<http://www.pref.yamanashi.jp/kaiki/>
- 3) 栗田宏一：土のコレクション (2004)
- 4) 土橋里木：甲斐の民話 (日本の民話第17) (1959)
- 5) あずさとりょう：甲州むかし話 上・下巻 (1985)

成果発表状況

発 表

申田賢一：地域の歴史等資源を活用したプロダクトの開発，産業技術連携推進会議 ライフサイエンス部会 第14回デザイン分科会 第7回研究発表会，埼玉，2013

展 示

山梨県工業技術センター：Yamanashi SoilColor Collection, 渋谷ヒカリエa11iima3 SHOWCASE, 東京，2014

招待展示

山梨県工業技術センター：Yamanashi SoilColor Collection, co-lab西麻布Material Garden, 東京，2013



図8 作成した簡易的データベースの画面構成

将来的に一般公開を行う際の基盤となるものとして、FileMaker Proを用い簡易的にデータベースを作成した。データベースの画面構成を図8に示す。

なお、現状ではデータ蓄積と整理を目的としているため、コンテンツの検索機能を始めとして、利用者の使い勝手を向上させるための機能等は実装していない。

アニオン交換型燃料電池用電解質膜の研究開発

Research and development of anion exchange electrolyte membrane for fuel cells

アニオン交換型燃料電池用電解質膜の研究開発

三神 武文¹, 佐藤 貴裕¹, 西村 通喜², 古屋 雅章², 横田 尚樹³, 島田 愛生³
(¹山梨県工業技術センター, ²富士工業技術センター, ³タカハタプレシジョンジャパン(株))

Research and development of anion exchange electrolyte membrane for fuel cells

Takefumi MIKAMI¹, Takahiro SATO¹, Michiyoshi NISHIMURA², Masaaki FURUYA², Naoki YOKOTA³ and Manai Shimada³
(¹Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center, ²Yamanashi Prefectural Fuji Industrial Technology Center, ³TAKAHATA Precision Japan Co., Ltd.)

要約: プロトン交換膜に代わりアニオン交換膜(陰イオン交換膜)を用いた固体高分子形燃料電池が近年注目されている。この方式ではより安価な金属触媒や構成材料が使用可能で、液体燃料の使用に適するなどの利点があるが、電解質膜の耐久性などに課題がある。本研究ではこの重要材料であるアニオン交換膜を研究した。イオン交換基としてトリメチルアンモニウム基(TMA)を有するブロック共重合型の芳香族ポリエーテルで作製した膜のイオン伝導性は優れていたが、アルカリ雰囲気中での耐久性試験後はイオン伝導度などが大きく低下し安定性は不十分であった。そこで長鎖アルキルアンモニウムや環状アンモニウムなどの各種イオン交換基を有する電解質膜を合成・評価したところ安定性の向上が確認された。

Abstract: The polymer electrolyte fuel cell (PEFC) which used the anion exchange membrane instead of the proton exchange membrane has attracted attention in recent years. Although this system has a subject in durability of electrolyte membranes, there is an advantage such as the availability of an inexpensive metallic catalyst and constituent material, and the suitability for use of liquid fuel. In this research, the anion exchange membrane which is this important material was studied. The membrane consisted from block copolymer type aromatic polyether having trimethyl ammonium (TMA) as an ion-exchange group showed excellent hydroxide conductivity. After the durability test in an alkaline environment, a stability of the membrane was insufficient for the decrease of conductivity. Therefore, the electrolyte membrane having various ion exchange groups such as cyclic or long-chain alkyl ammonium were synthesized. As a result of evaluating these membranes, an improvement of stability was observed.

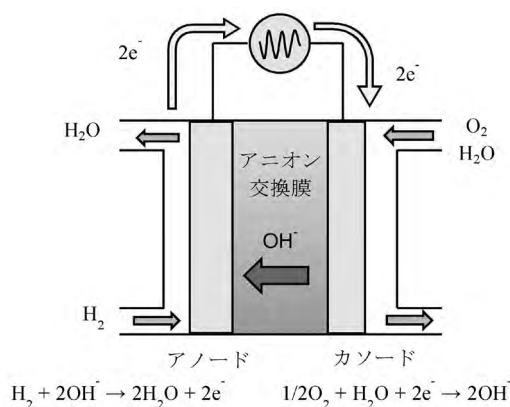
1. 緒言

燃料電池は次世代のエネルギー源として期待されている。燃料電池にはいくつかの方式があるが、高分子電解質膜を使用する固体高分子形燃料電池(PEFC)は小型・低温作動可能などの利点から様々な用途での開発が進んでいる。家庭定置用(エネファーム)や2015年市販開始予定の燃料電池自動車ではこのPEFCが使用されている。また近年ではフォークリフト用電源、ポータブル電源、僻地・災害用電源などでも活用され始めているが、広範な普及のためには高い耐久性・信頼性ととも、さらなる高性能化と一層の低価格化が必要である。

現在実用化されているPEFCは高分子電解質膜としてプロトン交換膜を使用したプロトン交換型である。この方式では高価な白金などの貴金属触媒とナフィオン®に代表されるフッ素系の電解質膜が必要ではあるが、長期

信頼性が確保されたシステムが確立されつつある。

一方でアニオン交換膜形は、水素と酸素を燃料とする点は同じであるがその化学反応が異なるため、非貴金属



触媒の利用や低い酸素還元過電圧などの利点がある。そのためより安価な材料で構成できる可能性があり近年注目を集めている(図1)。しかしプロトン交換膜におけるナフイオン®のような化学的・機械的安定性に優れた電解質膜がまだ開発されておらず、長期間の運転は達成できていない。実用化のためには高い性能と安定性を有するアニオン交換膜の開発が急務である。

本研究ではこの重要材料であるアニオン交換膜を研究した。化学的安定性に優れるエンジニアリングプラスチック類似の構造(芳香族ポリエーテル)をベースに、アニオン伝導性向上を目指しブロック共重合型の電解質膜について検討した。また安定性に優れるイオン交換基についても検討した。

2. 実験方法

2-1 試薬

Decafluorobiphenyl (DFBP), hexafluorobisphenol A (HFBPA), 4, 4'-dihydroxydiphenylether (DHDPE), ピペリジン, ピロリジン, モルホリンは東京化成工業から入手し市販のまま使用した。クロロメチルメチルエーテル (CMME), 1,1,2,2-テトラクロロエタン (TCE), 炭酸カリウム, ジメチルアセトアミド (DMAc) は関東化学から入手し, DMAcはモレキュラーシーブで乾燥後, それ以外は市販のまま使用した。トリメチルアミン水溶液, 塩化亜鉛 (THF溶液) はAldrichから入手し市販のまま使用した。その他の化学薬品は, 市販の等級のものをそのまま使用した。

2-2 ブロックポリマーの合成

親水部および疎水部からなるブロック共重合型の電解質膜とするため, 親水部・疎水部となるオリゴマー(低分子量体)を合成した。親水部はDHDPEとDFBP, 疎水部はDFPBとHFBPAを炭酸カリウム存在下, DMAc中60℃で重合させた。仕込み化学量論比を制御することで, 鎖長と末端を制御し, 目的とする構造のオリゴマーを合成し, 白色固体として得た。

続いて合成した親水部・疎水部のオリゴマーを炭酸カリウム存在下, DMAc中60℃で重合させた。反応溶液をイオン交換水に滴下, 白色沈殿物としてブロック共重合型のポリマーを得た。

2-3 ブロックポリマー電解質膜の作製

ブロックポリマーをTCEに溶解させ, CMME, 塩化亜鉛溶液を加え反応させた。反応終了後, 大過剰のメタノールに滴下, 沈殿物をメタノールで洗浄し, 白色固体として得た。

得られたポリマーをTCEに溶解し, 50℃に加熱したホットプレート上に水平に置いたガラス板上に広げ溶媒

キャスト法で製膜, 膜厚約50 μ m, 10×10cm角の無色透明な膜を得た。この膜をトリメチルアミン水溶液に2日間浸漬し四級化した後, 室温で1M KOH水溶液に48時間浸漬し塩基処理, 対イオンがOHに交換された淡黄色透明の膜として得た。

2-4 各種イオン交換基を有する電解質膜の合成

ブロックポリマー合成と類似の方法により各種イオン交換基を有する電解質膜を作製した。DHDPEとDFBPなどを炭酸カリウム存在下, DMAc中で重合・四級化し, イオン交換基がランダムに存在するポリマーを得た。イオン交換基としては, 環状アンモニウム, 長鎖アルキルアンモニウム基, また比較用にトリメチルアンモニウム基を有するポリマーを合成した。得られたポリマーをDMAcに溶解し, 50℃に加熱したホットプレート上に水平に置いたガラス板上に広げ溶媒キャスト法で製膜, 膜厚約50 μ m, 10×10cm角の無色透明～黄色透明な膜を作製した。続いて室温で1M KOH水溶液に48時間浸漬し塩基処理, 対イオンがOHに交換された淡黄色透明の膜として得た。

2-5 評価

NMRはJEOL JNM-ECA500により測定した。GPCは移動相として臭化リチウムを0.01Mの濃度で添加したジメチルホルムアミドを, カラムはShodex KF-805使用した。分子量はポリスチレン標準物質による検量線から算出した。

イオン交換容量 (IEC) は¹H NMRの積分値から算出した。

イオン伝導度はSolartolon 1255B/1287またはHIOKI 3532-80を用いて, 交流4端子法 (300mV, 10-100000Hz) により測定した。直径1mmの金ワイヤーを電極とし, 脱気した後に窒素で飽和させた超純水中で評価した。

含水率は乾燥重量に対するウェット重量の比率から算出した。乾燥重量は80℃で加熱真空乾燥した直後に測定した。ウェット重量は膜を超純水中に48時間以上浸漬した後, 表面の水分をペーパータオルで軽く拭き取り重量を測定した。

耐久性評価は80℃恒温槽に設置した1M KOH水溶液中に膜を浸漬し, イオン伝導度, 重量等の変化から評価した。

3. 結果および考察

3-1 ブロックポリマーの合成

はじめに親水部・疎水部となるオリゴマーを合成した(図2)。親水部オリゴマーはDHDPEとDFBPを炭酸カリウム存在下, DMAc中60℃で反応させ, 水酸基

(DHDPE) 末端として合成した。水酸基を末端は架橋・ゲル化しやすいが、反応時間を適切に調整することで目的物を得た。疎水部オリゴマーも同様にDFPBとHFBPAを炭酸カリウム存在下、DMAc中で反応させ、フッ素 (DFBP) 末端として合成した。それぞれのオリゴマーの鎖長は仕込みの化学量論比で制御し、 ^1H , ^{19}F NMRおよびGPCから目的とする鎖長 (疎水部鎖長= x , 親水部鎖長= y)、末端構造として得られていることを確認した。

得られたそれぞれのオリゴマーを1:1で反応させブロック共重畳型のポリマーを合成した。仕込み量はNMRの積分値から算出した鎖長により決定し、DMAc中で反応させマルチブロックポリマーを得た。 ^1H , ^{19}F NMRスペクトルで目的の構造を、GPCからは高分子量であることを確認した。

続いて合成したブロックポリマーをTCEに溶解し、CMMEおよび塩化亜鉛のTHF溶液を加え、クロロメチル化した。反応温度、反応時間、濃度などの条件によりクロロメチル化率は変化し、最も適切な $80^\circ\text{C} \cdot 120$ 時間の条件では一つの芳香環に対して約一つのクロロメチル基が導入された。

3-2 ブロックポリマー電解質膜の作製の作製

クロロメチル化されたポリマーをTCEに溶解し、ホットプレート上のガラス板で溶媒キャスト法により成膜し、続いてトリメチルアミン水溶液に浸漬して四級化した。48時間以上浸漬することで100%四級化された。製膜後の不均一系での四級化のため、ある程度の時間が必要であったと考えられる。また、 OH^- へのイオン交換も膜状態のため48時間浸漬した。

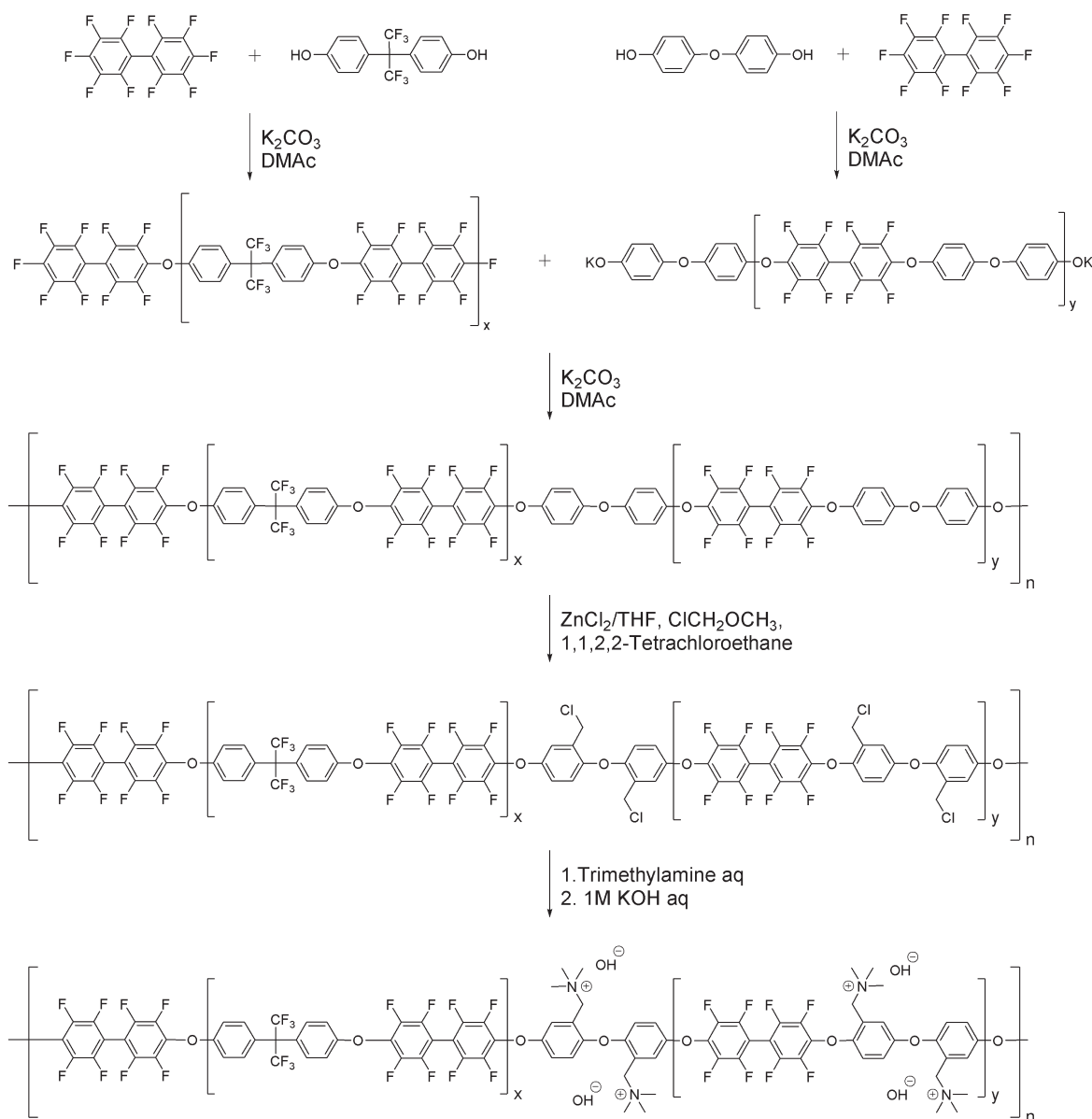


図2 ブロックポリマー電解質の合成

3-3 ブロックポリマー電解質の評価

3-3-1 イオン伝導度および含水率

疎水部鎖長x, 親水部鎖長yの組み合わせおよびクロロメチル化率の違いによりIECを調整した3種を評価した。その結果を表1に示す。

表1 ブロックポリマーの伝導度および含水率

Block length x, y	IEC (meq/g) ^a	conductivity (mS/cm) ^b	Water uptake (%)
x5y11	1.91	53	149
x5y4	1.31	38	64
x5y4	0.99	19	38

^acalculated from ¹H NMR, ^bmeasured in water (60°C)

イオン伝導度はIECの増加とともに増加し、最も高いIEC (1.91meq/g) を有するx5y11膜は、60°Cの水中において53 mS/cmと高いイオン伝導度を示した。また含水率もIECとともに増加し、含水率149%のx5y11膜は膨潤も大きかった。ブロックポリマー型電解質膜は優れたイオン伝導性を示すことが示されたが、膨潤も大きい傾向であった。

3-3-2 アルカリ安定性評価

アニオン交換型燃料電池内の電解質膜では水酸化物イオンを伝導するためアルカリ環境となる。そこでアルカリ環境での耐久性試験 (1M KOH水溶液80°C) を実施した。24時間後、100時間後に評価したイオン伝導度・含水率・乾燥重量の残存率の結果を図3に示す。乾燥重量は100時間後においてもほとんど変化しないが、イオン伝導度・含水率は24時間後でも大きく低下していた。試験後も膜の形状は保っており乾燥重量に変化が少ないことから、高分子主鎖ではなくイオン交換基部分の分解が主であると考えられる。しかし、膜が硬く脆い状態に変化しているため、高分子主鎖も大きく影響を受けていると推測された。

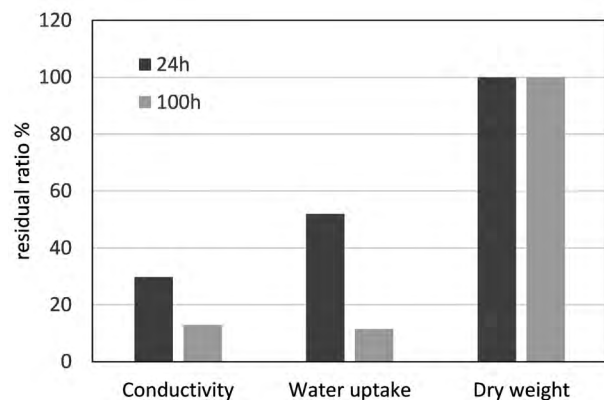


図3 アルカリ耐久性試験結果

3-4 各種イオン交換基を有する電解質膜の合成

ブロックポリマー型電解質膜の耐久性評価結果からイオン交換基部分の分解が示唆されたため、各種イオン交換基の安定性を検討し、よりアルカリ安定性に優れたイオン交換基を探索した。

イオン交換基の比較が主目的であるため、合成手順の多いブロックポリマーではなく、合成容易なイオン交換基をランダムに有するポリマーを合成した。高分子主鎖はDFBPとDHDPEからなる芳香族ポリエーテル、各種イオン交換基はDHDPEのベンジル位に側鎖として有する。イオン交換基は入手の容易な試薬により合成可能な構造とし、アルキルアンモニウム基としてジメチルブチルアンモニウム (C4)、ジメチルデシルアンモニウム (C10) を、環状のアンモニウムとして五員環のメチルピペリジニウム基 (Pyr)、六員環のメチルピロリジニウム基 (Pip)、六員環で酸素を含むメチルモルホリニウム基 (Mor) を有するポリマーを合成した。また比較用にトリメチルアンモニウム基を有するポリマーもあわせて合成した。それぞれの化学構造を図4に示す。

得られたポリマーはハロゲン化物イオンなどがカウン

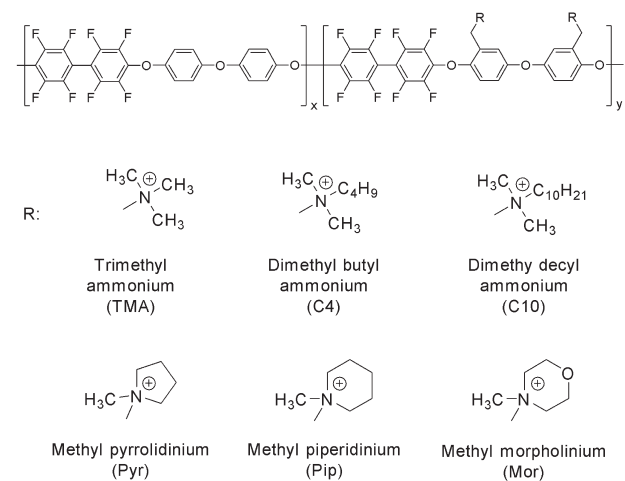


図4 ポリマーと各種イオン交換基の化学構造

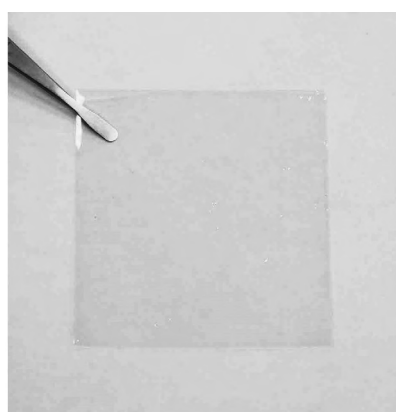


図5 作製した電解質膜 (Mor)

ターイオンであるため、続いて室温で1M KOH水溶液に48時間浸漬し塩基処理、対イオンをOH⁻に交換した。いずれの膜も無色～淡黄色透明で強靱な膜が作製できた。作製した電解質膜 (Mor) を図5に示す。

3-5 アルキルアンモニウム電解質の評価

3-5-1 イオン伝導度および含水率

ポリマーは $x=0.5$, $y=0.5$ (図4) とし、各イオン交換基を比較した結果を表2に示す。アルキル基がメチル (TMA), プチル (C4), デシル (C10) と長くなるに従い、イオン伝導度は大きく低下、含水率も低下した (表2)。アルキル基が長くなるため相対的にIECは低下するが、その影響以上に伝導度の低下は著しい。アルキル基は疎水性であるため、親水性のアンモニウム基に結合するアルキル鎖長が長いほど含水率を低下させ、イオン伝導を阻害したためと考えられる。

表2 アルキルアンモニウムの伝導度および含水率

ion-exchange group	IEC (meq/g) ^a	conductivity (mS/cm) ^b	Water uptake (%)
TMA	1.71	18.8	34.2
C4	1.59	1.3	10.2
C10	1.38	0.2	4.1

^acalculated from ¹H NMR, ^bmeasured in water (60°C)

3-5-2 アルカリ安定性評価

ブロックポリマー電解質と同条件 (1M KOH水溶液80°C) でアルカリ環境での耐久性試験を実施した。24時間後、100時間後のイオン伝導度・含水率の残存率 (変化率) を示す (図6)。試験後のTMAは膜が硬くなり割れてしまったが、C4は褐色透明、C10は褐色不透明に変色するも柔軟性を保っていた (図7)。

伝導度の結果ではTMAは24時間後にはわずか4%まで低下、100時間後には膜が割れ測定不可であった。一方でC4は24時間後13%に低下した後100時間後に28%と逆転、C10は24時間126%と上昇、100時間後でも86%

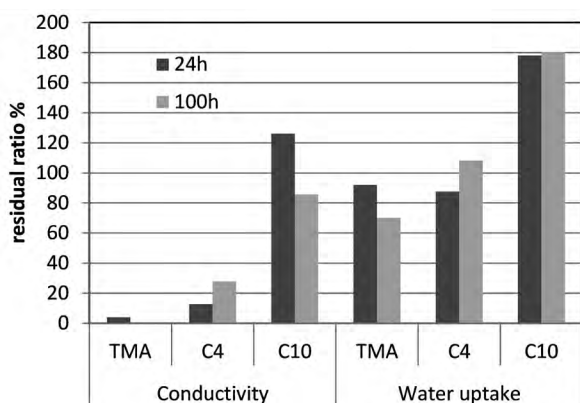


図6 アルキルアンモニウムアルカリ耐久性試験

を保持した。この理由としては、①試験前の伝導度が低い (C4: 1.3 mS/cm, C10: 0.2 mS/cm) ため測定のパラッキが大きい、②含水率が低く前処理でカウンターイオンがOH⁻に完全には交換しておらず、耐久試験によって交換された、などが考えられる。

含水率の結果ではTMAは100時間後でも70%保持、C4はほとんど変化しなかった。C10は逆に180%にまで増加した。一般的にカウンターイオンがハロゲン化物イオンでは含水率は低いOH⁻では高くなる傾向があるため、これは伝導度の理由と同じく、前処理でOH⁻に交換せず耐久試験によって交換されたためと考えられる。

アンモニウムへの長鎖アルキル基の導入は含水率を低下させアルカリ耐久性を向上させるが、イオン伝導度を大きく損なってしまうことが示された。

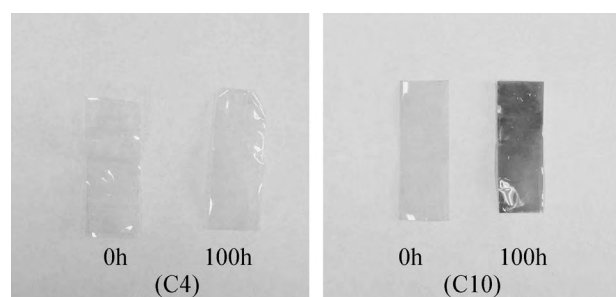


図7 試験前後の膜 (C4, C10)

3-6 環状アンモニウム電解質の評価

3-6-1 イオン伝導度評価

アルキルアンモニウム同様、ポリマーは $x=0.5$, $y=0.5$ (図4) とし各イオン交換基を比較した (表3)。TMAと比較して、伝導度は1/4~1/2程度に低下、含水率も1/3~2/3程度に低下した。Pyr, Pipは伝導度が大きく低下しながら、含水率は2/3程度にしか低下していない。一方でMorは伝導度が1/2に低下したが含水率は1/3となり、含水率あたりのイオン伝導度が最も高い。一般的に含水率の増加は膜の強度低下につながるため、含水率を抑えながら伝導度を維持できれば優れた膜となる。従ってMorは良好な傾向であった。

表3 環状アンモニウムの伝導度および含水率

ion-exchange group	IEC (meq/g) ^a	conductivity (mS/cm) ^b	Water uptake (%)
TMA	1.71	18.8	34.2
Pyr	1.64	9.3	24.9
Pip	1.60	4.9	21.0
Mor	1.59	10.0	11.2

^acalculated from ¹H NMR, ^bmeasured in water (60°C)

3-6-2 アルカリ安定性評価

アルカリ環境 (1M KOH水溶液80°C) での耐久性試験

験結果を図8に示す。試験後のPyr, Pip, Morいずれとも膜の形状は保っていたが、折り曲げるとひび割れてしまう程脆くなっていた。また試験前は無色透明であったが、試験後は褐色透明へと変化した(図9)。

伝導度の結果ではPyrは24時間後に10%, 100時間後に4%となったが、PipおよびMorは24時間後に約30%, 100時間後に約10%にまで低下した。含水率が高いTMAやPyrは分解などが早く伝導度も大きく低下したと考えられる。含水率の結果ではいずれも伝導度のような大きな低下はみられず、PyrとPipはTMAと同程度であった。Morは100時間後でも90%以上を保持していた。

今回検討した環状アンモニウムのなかでは特にMorが良好な結果を示した。100時間の耐久試験後に伝導度は10%と低い、TMAと比べると大きく向上した。アルキルアンモニウムの結果も含めて考えると、アルカリ耐久性向上にはイオン交換基周辺の化学構造により、含水率などを制御することが重要と思われる。

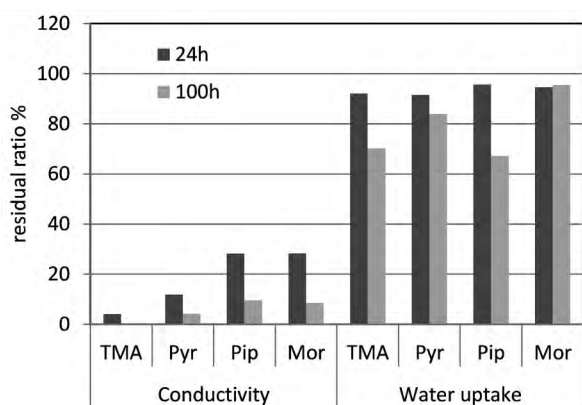


図8 環状アンモニウムアルカリ耐久性試験

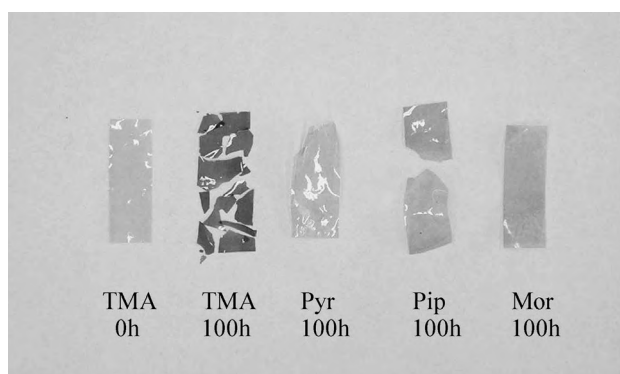


図9 試験後の膜 (TMA, Pyr, Pip, Mor)

3-7 溶媒キャスト法による製膜の検討

本研究では溶媒キャスト法により膜を作製している。溶媒キャスト法は材料を溶媒に溶解、平坦な型上で加熱し溶媒を蒸発させ膜を得る方法である。実験室レベルでも簡単に実施可能な方法であるが、型を水平に設置しないと膜厚に偏りが生じる問題がある。各種評価に使用

した膜は気泡管水準器で水平にしたガラス板上でのキャストにより作製したが、膜厚50mmを目標とした10×10cmの膜でも場所により±20mm程度の偏りがすぐに生じた。今後の燃料電池運転評価にはより大型で均一な膜が必要になってくるため、より均一な膜を得る方法として低融点金属を利用した方法を検討した。

装置の概要を図10に示す。ポケット状に加工したアルミ板を加熱用ホットプレートの上に設置し、そこに融点が90℃の低融点金属(株マシソル製 治具メタル90℃)を入れ加熱、一度溶融したのち冷却することで水平な金属面を得た。その上にガラス板(200mm×200mmのガラス板上に150mm×150mmのシリコン型枠を作製)を載せ、枠内に溶液を広げキャスト製膜した。製膜は低融点金属の融点以下の温度で行った。



図10 成膜装置概要 (断面図)

TMAを有するランダムポリマー1.2gをDMAc 40mlに溶解させ、ホットプレート50℃でゆっくりと加熱して作製した150mm×150mmの膜の膜厚測定結果を図11に示す。膜厚は三次元測定機で測定した。シリコン型枠に近い周辺部分の膜厚は25~42mmとばらつきが大きい傾向にあるが、これは型枠との表面張力の影響が大きいと考えられる。一方で中心部分は34~40mmとばらつきが小さく抑えられた。

25	33	31
	34	40
42	35	36
	38	34
29	40	35

単位: μm

図11 膜厚分布測定結果

5. 結 言

アニオン交換形の電解質膜の性能向上を目指し、イオン交換基としてトリメチルアンモニウム基 (TMA) を有するブロック共重合型の芳香族ポリエーテルの電解質膜を作製した。作製した膜の水酸化物イオン伝導性は優れていたが、アルカリ雰囲気中での耐久性試験後はイオン伝導度などが大きく低下し安定性は不十分であった。そこでイオン交換基の安定性向上のため、各種アルキルアンモニウムや環状アンモニウムを有する電解質を合成、比較評価した。アルキルアンモニウムでは含水率が低下しアルカリ安定性も向上するが、イオン伝導度が大きく低下してしまった。環状アンモニウム、特にMorはイオン伝導度の低下を抑えながらアルカリ耐久性が向上したが、十分な性能は未達成である。今後はイオン交換基の検討と同時に、高分子主鎖も検討しアルカリ耐久性に優れる電解質膜を開発する。

謝 辞

研究にあたり適切な助言をいただき、また各種測定・評価でも多大なご協力をいただいた山梨大学 クリーンエネルギー研究センター 宮武健治教授に深く感謝いたします。

本研究は山梨県工業技術センターH24年度経常研究「燃料電池用部材への適用を目指した機能性材料に関する基礎的研究」の成果の一部を含みます。

参考文献

- 1) M.Tanaka, M.Koike, K.Miyatake, M.Watanabe : Polym. Chem., 2, P.99-106 (2011)
- 2) M.Tanaka, K. Fukasawa, E.Nishino, S.Yamaguchi, K.Yamada, H.Tanaka, B. Byungchan, K. Miyatake and M. Watanebe : J. Am. Chem. Soc. 133, P.10646-10654 (2011)
- 3) Nanwen Li, Yongjun Leng, Michael A. Hickner, and Chao-Yang Wang : J. Am. Chem. Soc., 135, P 10124-10133 (2013)
- 4) Sean A. Nunez and Michael A. Hickner :ACS Macro Lett., , 2, P49-52 (2013)
- 5) 三神武文, 芦澤里樹, 石田正文, 横田尚樹・島田愛生 : 燃料電池用部材への適用を目指した機能性材料に関する基礎的研究 (第2報), 山梨県工業技術センター研究報告, No.27, P.45 (2013)

資 料

1 平成25年度山梨県総合理工学研究機構の活動

(1) 「山梨県総合理工学研究機構運営委員会」の開催

(委員名簿は別表1)

- ・平成25年7月22日 第1回運営委員会開催
平成24年度終了研究テーマの事後評価
平成25年度実施研究テーマの取組状況
- ・平成25年10月23日 第2回運営委員会開催
平成24年度開始研究テーマの中間評価
平成26年度新規研究テーマ(案)の事前評価

(2) 「山梨県総合理工学研究機構テーマ等調整会議」の開催

(構成員名簿は別表2)

- ・平成25年6月19日 第1回会議開催
平成25年度の研究体制等
平成25年度研究テーマの予算配分に係る考え方
平成24年度終了研究テーマの運営委員会における事後評価
平成25年度実施研究テーマ
平成26年度新規研究テーマ
- ・平成25年10月15日 第2回会議開催
平成24年度開始研究テーマの運営委員会における中間評価
平成26年度開始研究テーマ(案)の運営委員会における事前評価
- ・平成26年3月11日 第3回会議開催
平成27年度新規研究テーマについて

(3) 「山梨県総合理工学研究機構研究員研修会」の開催

- ・平成25年12月3日開催 山梨県水産技術センター忍野支所 参加人数 37名
水産技術センターにおける研究の現状、総理研究の試験概要、事務連絡、意見交換、水産技術センター忍野支所の場内視察

(4) 「山梨県総合理工学研究機構共同研究テーマ企画会議」の開催

- ・平成26年2月3日開催
平成27年度の新規研究テーマの検討状況

(5) 試験研究重点化事業に係る評価の実施

- ・平成25年7月17日～18日(2日間)
事後評価(平成24年度終了課題):7機関12課題
- ・平成25年10月9日～18日(6日間)
事前評価(平成26年度新規課題):6機関15課題の提案中14課題を採択
中間評価(平成26年度継続課題):7機関14課題の提案中14課題を採択

(6) 研究報告書の出版

- ・平成25年7月31日 山梨県総合理工学研究機構研究報告書第8号を出版

(7) 研究成果の発表

- ・平成25年9月6日 やまなし産学官連携研究交流事業において研究発表
- ・平成26年2月21日 研究成果発表会（大雪のため開催延期：平成26年5月30日実施）

(8) 特許出願

- ・平成26年3月24日 「光照射による鶏の産卵調整方法」（出願番号：特願2014-059451）

別表1 山梨県総合理工学研究機構運営委員会委員名簿

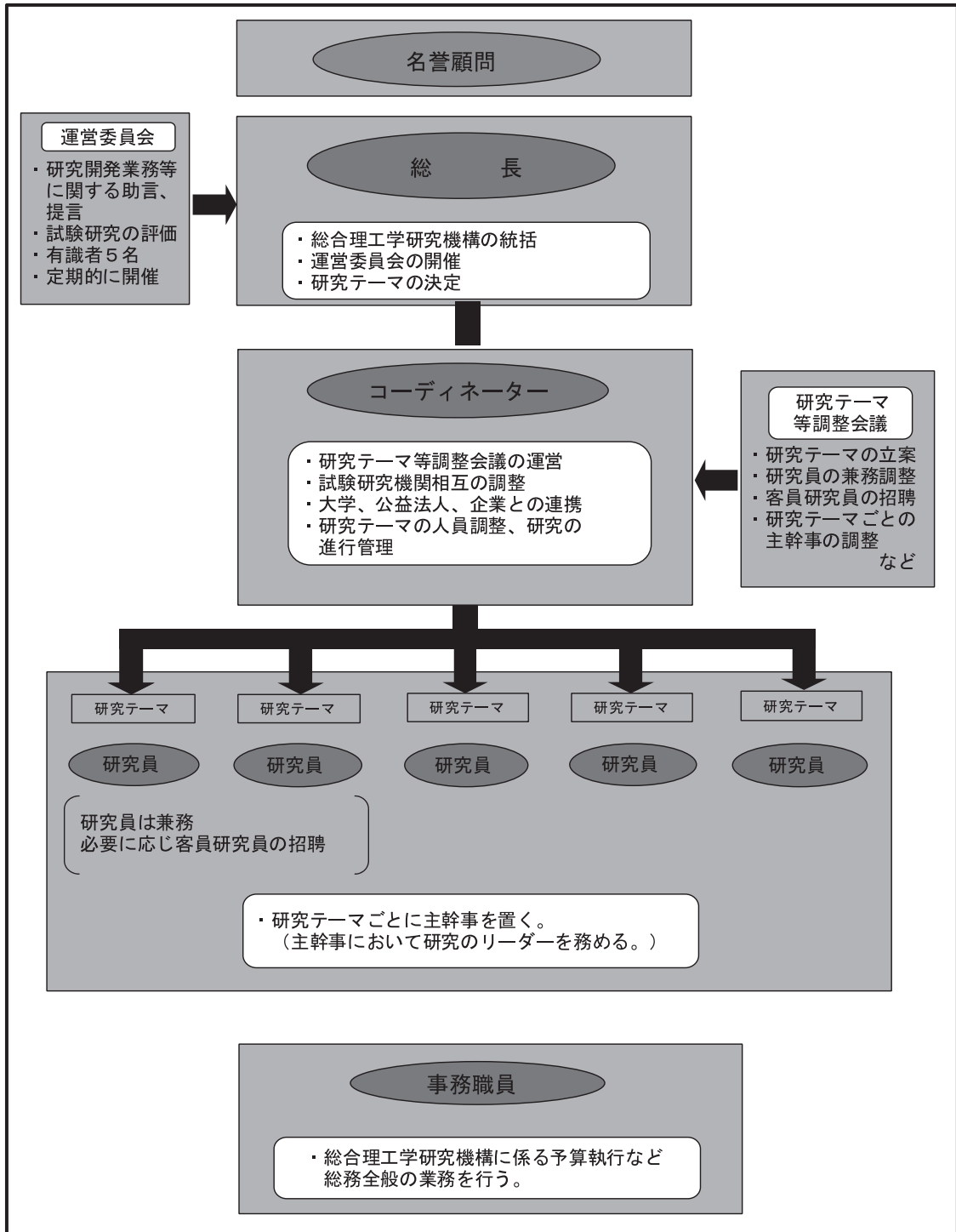
氏名	役職名
◎伊藤 洋	山梨県立大学長
○風間 善樹	産業活性化研究所長、山梨県機械電子工業会名誉会長
有田 順	山梨大学大学院医学工学総合研究部教授
早川 正幸	山梨大学生命環境科学部長
陽 捷行	(公財) 農業・環境健康研究所 農業大学校長

(五十音順、役職名は平成25年6月現在、◎：委員長、○：副委員長)

別表2 山梨県総合理工学研究機構研究テーマ等調整会議構成員名簿

氏名	役職名
深澤 武彦	山梨県衛生環境研究所長
瀬子 義幸	山梨県環境科学研究所副所長
岡部 恒彦	山梨県森林総合研究所長
末木 浩一	山梨県工業技術センター所長
清水 誠司	山梨県富士工業技術センター所長
高橋 一孝	山梨県水産技術センター所長
中込 一憲	山梨県総合農業技術センター所長
猪股 雅人	山梨県果樹試験場長
望月 洋	山梨県畜産試験場長
福沢 昭文	山梨県酪農試験場長
渡辺 祐一	山梨県総合理工学研究機構事務局長
樋川 芳仁	山梨県総合理工学研究機構コーディネーター
雨宮 圭一	山梨県総合理工学研究機構コーディネーター
北原 正彦	山梨県総合理工学研究機構コーディネーター

2 平成25年度山梨県総合理工学研究機構組織図



3 平成25年度職員名簿

名 譽 顧 問	大 村 智	研 究 員 (兼)	石 井 利 幸
総 長	小 林 正 彦	研 究 員 (兼)	石 田 正 文
事 務 局 長	渡 辺 祐 一	研 究 員 (兼)	鈴 木 文 晃
次 長 (兼)	平 山 茂	研 究 員 (兼)	三 神 武 文
		研 究 員 (兼)	山 本 真 也
(総務スタッフ)		研 究 員 (兼)	加 地 奈 々
副 主 幹	加 藤 美 恵	研 究 員 (兼)	秋 本 梨 恵
		研 究 員 (兼)	古 屋 雅 章
(コーディネーター)		研 究 員 (兼)	小 田 切 幸 次
特別研究員	樋 川 芳 仁	研 究 員 (兼)	船 井 咲 知
研究管理幹	雨 宮 圭 一	研 究 員 (兼)	長 谷 川 裕 弥
研究管理幹	北 原 正 彦	研 究 員 (兼)	加 藤 治
		技 師 (兼)	佐 藤 博 紀
(研究スタッフ)		技 師 (兼)	前 田 陽 子
特別研究員 (兼)	柴 田 尚	技 師 (兼)	佐 藤 貴 裕
主幹研究員 (兼)	吉 澤 一 家		
主幹研究員 (兼)	藤 木 俊 也		
主幹研究員 (兼)	長 谷 川 達 也		
主幹研究員 (兼)	富 田 晃		
主幹研究員 (兼)	松 下 浩 一		
主幹研究員 (兼)	内 山 高		
主任研究員 (兼)	小 林 浩		
主任研究員 (兼)	金 丸 勝 彦		
主任研究員 (兼)	小 林 和 司		
主任研究員 (兼)	戸 沢 一 宏		
主任研究員 (兼)	加 藤 成 二		
主任研究員 (兼)	保 倉 勝 己		
主任研究員 (兼)	手 塚 誉 裕		
主任研究員 (兼)	上 野 直 也		
主任研究員 (兼)	河 野 裕		
主任研究員 (兼)	岡 崎 巧		
主任研究員 (兼)	木 村 英 生		
主任研究員 (兼)	五 十 嵐 哲 也		
主任研究員 (兼)	青 柳 敏 裕		
主任研究員 (兼)	串 田 賢 一		
主任研究員 (兼)	窪 田 浩 一		
主任研究員 (兼)	片 山 努		
主任研究員 (兼)	西 村 通 喜		
主任研究員 (兼)	山 崎 修 平		
主任研究員 (兼)	鈴 木 希 伊		
研 究 員 (兼)	土 橋 宏 司		
研 究 員 (兼)	神 藤 学		
研 究 員 (兼)	三 井 由 香 里		
研 究 員 (兼)	木 島 一 広		
研 究 員 (兼)	宇 土 幸 伸		
研 究 員 (兼)	萩 原 栄 揮		

4 研究課題及び担当コーディネーター一覧

No.	研究テーマ	年 度									
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
17-1	地域農産素材等の機能性解明と高付加価値製品の開発	功刀能文	眞浦正徳	眞浦正徳	眞浦正徳						
17-2	未利用農林産物系バイオマスの利用技術の開発	功刀能文	眞浦正徳	眞浦正徳							
17-3	廃棄プラスチックの熱分解とリサイクル技術の研究開発	鮎沢信家	永井正則								
17-4	無電極放電プラズマ光による次世代水殺菌処理システムの研究開発	鮎沢信家	乙黒親男								
17-5	栽培条件の異なるブドウ「甲州」を用いたワインの個性化醸造技術の確立に関する研究	渡辺和裕	乙黒親男	乙黒親男							
18-1	農林水産物の鳥獣類被害に対する防除対策の研究		永井正則	永井正則							
19-1	ブドウ搾り滓を活用した家畜排せつ物の堆肥化および環境負荷低減化技術の開発			乙黒親男	上條幹人	市川和規					
19-2	人工光利用による施設栽培ブドウの高品質化技術の開発			眞浦正徳	眞浦正徳	市川和規					
19-3	甲府盆地飲用地下水を中心とする水質特性の時系列解析および新規地下水調査			永井正則	永井正則	興水達司					
20-1	自然公園内における湖沼の水質の向上に関する研究				永井正則	興水達司	興水達司				
20-2	自然資源のもたらす保健休養上の効用に関する研究				永井正則	興水達司					
20-3	野生動物による被害の防除に関する研究				永井正則	興水達司					
20-4	酸化亜鉛透明導電膜の成膜プロセス開発と有効活用に関する研究					上條幹人	上條幹人				
21-1	化合物半導体多層太陽電池の開発					上條幹人	中山信一				
21-2	酒造米および有色素米の栽培と利用に関する研究					市川和規	市川和規	市川和規			
21-3	醱酵食品残渣の有効利用に関する研究					市川和規	市川和規	市川和規			
21-4	高効率太陽熱吸収技術に関する研究開発					上條幹人	中山信一	中山信一			
22-1	マイクロ金型による微細転写加工技術に関する研究						中山信一	中山信一	中山信一		
22-2	南アルプスにおけるニホンジカによる高山植物への影響と保護対策および個体数管理に関する研究						興水達司	瀬子義幸	瀬子義幸		
23-1	生物利用型水質浄化システムの構築と応用に関する研究							瀬子義幸	瀬子義幸	北原正彦	
23-2	装身具向け貴金属合金の開発に関する研究							中山信一	中山信一		
23-3	果実の収穫適期の把握と専用カラーチャートの開発							市川和規	市川和規	雨宮圭一	
23-4	農畜産物の流通形態に対応した鮮度保持技術に関する研究							市川和規	市川和規	雨宮圭一	
24-1	LED単波長光照射が動植物の生体に及ぼす影響と利用技術に関する研究								市川和規	雨宮圭一	雨宮圭一
24-2	タケ資源の有効利用に関する研究								中山信一	樋川芳仁	佐野照雄
24-3	クニマスの生態解明及び増養殖に関する研究								市川和規	雨宮圭一	雨宮圭一
25-1	富士北麓水資源の保全と活用のための水文学的研究									北原正彦	北原正彦
25-2	山梨県固有のデザインソースの編集とアーカイブ構築									樋川芳仁	佐野照雄
25-3	アニオン交換型燃料電池用電解質膜の研究開発									樋川芳仁	佐野照雄
26-1	新しいバイオマーカーを利用した山梨県の有用植物等資源の探索と活用										北原正彦
26-2	環境負荷を低減するための豚の飼料調製に関する研究										雨宮圭一

総合理工学研究機構研究報告書
第9号

Y-CROST Research Report No.9 (2014)

2014年7月発行

編集・発行
山梨県総合理工学研究機構

〒400-0055 甲府市大津町2094
電話：055-243-6046
Fax：055-243-6047
e-mail：s-rikouken@pref.yamanashi.lg.jp

印刷 株式会社ヨネヤ
表紙デザイン：山梨県工業技術センター デザイン技術部