

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本－中国共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「燃料電池の高性能化を目指した高耐久性イオン伝導膜の設計と開発」
2. 研究期間：令和元年4月～令和4年3月
3. 主な参加研究者名：

日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	宮武健治	教授	山梨大学	イオン伝導膜の設計と評価
主たる共同研究者	内田誠	教授	山梨大学	アルカリ燃料電池評価
主たる共同研究者	三宅純平	准教授	山梨大学	イオン伝導膜の合成と解析
研究期間中の全参加研究者数			3名	

相手側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Shuanjin Wang	教授	中山大学	イオン伝導膜の物性解析
主たる共同研究者	Yuwei Zhang	副教授	長春応用化学研究所	電極触媒の開発
研究参加者	Min Xiao	教授	中山大学	イオン伝導膜の構造解析
研究参加者	Shan Ren	副教授	中山大学	デバイス評価
研究参加者	Mingbo Ruan	副教授	長春応用化学研究所	デバイス評価
研究期間中の全参加研究者数			5名	

4. 国際共同研究の概要

イオン基、部分フッ素基、芳香族基を主な構成成分とする三元共重合体構造を設計し、アルカリ安定性と高水酸化物イオン導電性を両立する薄膜の開発に成功した。薄膜構造を多角的に解析し、親水クラスター構造の形成と水和に伴う周期構造（イオンチャンネル）の発達を明らかにした。得られたイオン伝導膜と非貴金属系電極触媒を用いて膜電極接合体を作製し、アルカリ形燃料電池試験を行った。疎水性カーボン表面に存在するナノ細孔の効果により、可逆的に高い発電性能を得ることができた。特に高電流密度での性能向上が顕著であり、日本および中国の構成材料を組み合わせたことにより大きな相乗効果が得られた。本研究成果は、水電解デバイスなどへの応用展開にも繋がった。

5. 国際共同研究の成果

5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

本国際共同研究では、イオン伝導膜の設計とデバイス評価（山梨大学）、イオン伝導膜の構造・物性解析（中山大學）、非貴金属系電極触媒の開発（長春応用化学研究所）との内容で明確に役割分担して進めて、それぞれ研究機関が持つ強みを組み合わせることができた。特筆すべき成果として、高性能なアニオン伝導膜と鉄系の新規触媒（Fe-N-Cc）を組み合わせることでアルカリ形燃料電池の高性能化を達成したことである。触媒層構造を最適化することにより、白金触媒をカソードに用いたアルカリ形燃料電池に匹敵する性能を得ることができた（Figure 1）。本成果は共著論文として発表（*J. Power Sources*, 522, 230997 (2022). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.230997）し、世界的にも注目されている。

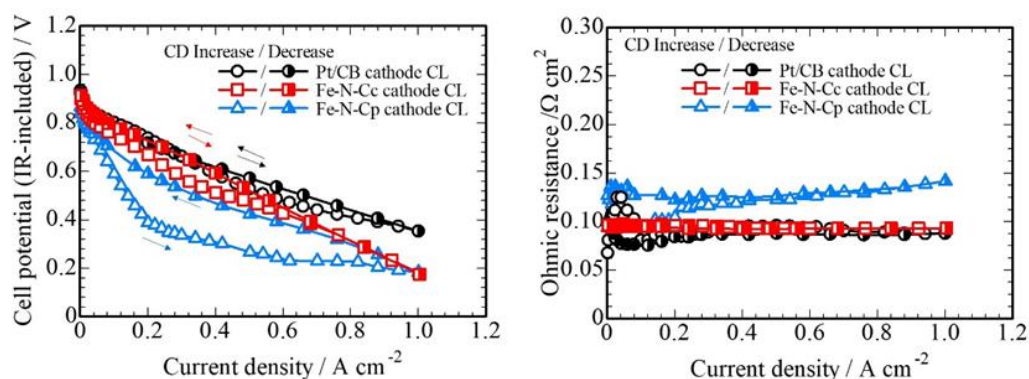


Figure 1 Alkaline fuel cell performance using anion conductive membranes, and Fe-N-Cc catalyst (Fe-N-Cp and Pt/CB are included for reference).

5-2 国際共同研究による相乗効果

相手国研究機関と早期に共同研究契約を締結して中山大學キックオフ会議を開催し、順調にスタートすることができたが、新型コロナウイルスの影響で計画していた人的交流や対面での会議はほとんど行うことが出来なかった。しかし、オンライン会議などを頻繁に行い研究成果の進捗を相互に共有して共同研究の相乗効果を得ることができた。特に、双方の知見を融合させた新規なアニオン導電性膜の開発に成功し、アルカリ形燃料電池の性能を10%以上改善したことは優れた成果と自負している。最終成果報告会では3機関の研究者による成果報告を行い、本共同研究の目的が達成できたことを確認した。

5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

本研究で開発したアニオン伝導膜を企業と共同しながら量合成、大型製膜、補強膜を行い、製品化を目指している。またアニオン膜型燃料電池の技術を水電解水素製造デバイスへ応用することにも成功した。市販のアニオン膜を用いる場合よりも、高性能な水電解性能を達成した。本研究に参画した若手研究者

のキャリア形成を支援し、2名が准教授（山梨大学内で昇任、深圳理工科大学で新規採用）、4名が産業界で職を得た。今後は、中山大学の複合膜作製技術、長春応用化学研究所の高温活性触媒を組み合わせ、山梨大学で膜電極接合体の作製と高温作動型燃料電池の評価を計画しており、各研究機関が得意とする分野を融合させた取り組みを継続する。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
Japan – China Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. Project title : 「Design and development of durable ion conducting membranes for high performance fuel cells」
2. Research period : April 2019 ~ March 2022
3. Main participants :

Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Kenji Miyatake	Professor	University of Yamanashi	Design and evaluation of ion conducting membranes
Co-PI	Makoto Uchida	Professor	University of Yamanashi	Evaluation of alkaline fuel cells
Co-PI	Junpei Miyake	Associate professor	University of Yamanashi	Synthesis and analyses of ion conducting membranes
Total number of participants throughout the research period:				3

Partner-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Shuanjin Wang	Professor	Sun Yat-sen University	Properties analyses of ion conducting membranes
Co-PI	Yuwei Zhang	Associate professor	Changhun Institute of Applied Chemistry	Development of electrocatalysts
Collaborator	Min Xiao	Professor	Sun Yat-sen University	Structural analyses of ion conducting membranes
Collaborator	Shuan Ren	Associate professor	Sun Yat-sen University	Device evaluation
Collaborator	Mingbo Ruan	Associate professor	Changhun Institute of Applied Chemistry	Device evaluation
Total number of participants throughout the research period:				5

4. Summary of the international joint research

A series of terpolymers composed mainly of ionic groups, partially fluorinated groups, and aromatic groups have been designed for the development of alkaline stable, and highly hydroxide ion conductive thin membranes. The ion conductive thin membranes contained hydrophilic cluster which developed to periodic ionic channels as hydrated. Membrane electrode assemblies were prepared from the ion conductive thin membranes and non-platinum group metal electrocatalysts for alkaline fuel cell evaluation. Because of the hydrophobic nature of the surface carbon having nano-pores, high fuel cell performance was achieved with minor hysteric behavior in current/voltage curves, in particular, at high current density conditions. Combination of the component materials from both countries was highly effective.

5. Outcomes of the international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

In this collaborative research project, University of Yamanashi studied design and device evaluation of ion conductive membranes, Sun Yat-sen University analyzed structure and properties of the ion conductive membranes, and Changhun Institute of Applied Chemistry developed non-platinum metal group electrocatalysts. Highly anion conductive membranes and iron-based electrocatalysts (Fe-N-Cc) achieved high alkaline fuel cell performance, comparable to that with platinum catalysts in the cathode (Figure 1). The results were co-published in *J. Power Sources*, 522, 230997 (2022). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.230997

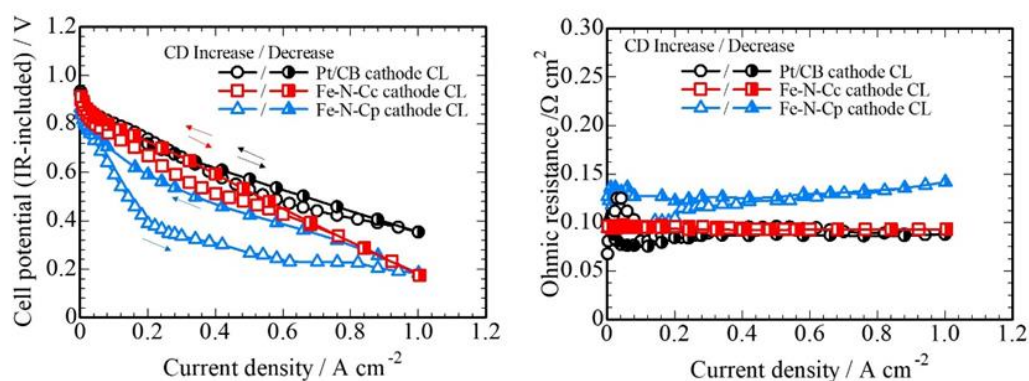


Figure 1 Alkaline fuel cell performance using anion conductive membranes, and Fe-N-Cc catalyst (Fe-N-Cp and Pt/CB are included for reference).

5-2 Synergistic effects of the joint research

At the beginning, collaboration research agreement was made between both parties and a kick-off meeting was held in Sun Yat-sen University. However, due to the pandemic of covid-19, face-to-face meetings were not possible afterwards. Instead, on-line meeting was held frequently to share the progress

of the research. Accordingly, alkaline fuel cell performance improved by 10%. To summarize the joint project, on-line symposium was successfully held entitled 'Design and development of durable ion conducting membranes for high performance fuel cells' co-hosted by the three organizations.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

Through the collaboration with industrial partner, large-scale synthesis of anion conductive polymers and large membrane processing were conducted. Commercialization of the membranes is targeted. Furthermore, possibility of the anion conductive membranes for other device applications, e.g., water electrolyzers, was also investigated. Two young researcher from this project obtained associated professor positions in Japan and China and four graduate students obtained job offers from industry. The collaborative research will continue to target high-temperature-operable fuel cells.

国際共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文 (相手側研究チームとの共著論文) 発表件数 : 計 1 件

・査読有り : 発表件数 : 計 1 件

1. "Effect of Water Management in Membrane and Cathode Catalyst Layers on Suppressing the Performance Hysteresis Phenomenon in Anion-Exchange Membrane Fuel Cells", K. Otsuji, Y. Shirase, T. Asakawa, N. Yokota, K. Nagase, W. Xu, P. Song, S. Wang, D. A. Tryk, K. Kakinuma, J. Inukai, K. Miyatake, M. Uchida, J. Power Sources, 522, 230997 (2022). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.230997

・査読無し : 発表件数 : 計 0 件

該当なし

*原著論文 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文) : 発表件数 : 計 22 件

・査読有り : 発表件数 : 計 18 件

1. "Partially Fluorinated Copolymers Containing Pendant Piperidinium Head Groups as Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells", D. Koronka, A. Matsumoto, K. Otsuji, K. Miyatake, RSC Adv., 9, 37391-37402 (2019). DOI: 10.1039/c9ra07775h
2. "Highly Anion Conductive Polymers: How Do Hexafluoroisopropylidene Groups Affect Membrane Properties and Alkaline Fuel Cell Performance?", T. Kimura, A. Matsumoto, J. Inukai, K. Miyatake, ACS Appl. Energy Mater., 3, 469-477 (2020). DOI: 10.1021/acsaem.9b01733
3. "Sublayered Thin Films of Hydrated Anion Exchange Ionomer for Fuel Cells Formed on SiO₂ and Pt Substrates Analyzed by Neutron Reflectometry under Controlled Temperature and Humidity Conditions", T. Kimura, T. Kawamoto, M. Aoki, T. Mizusawa, N. L. Yamada, K. Miyatake, J. Inukai, Langmuir, 36, 4955-4963 (2020). DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c00440
4. "Ladder-type Sulfonated Poly(arylene perfluoroalkylene)s for High Performance Proton Exchange Membrane Fuel Cells", Z. Long, J. Miyake, K. Miyatake, RSC Adv., 10, 41058-41064 (2020). DOI: 10.1039/d0ra08630d
5. "Anion Exchange Membranes Containing No β -Hydrogen Atoms on Ammonium Groups: Synthesis, Properties, and Alkaline Stability", D. Koronka, K. Miyatake, RSC Adv., 11, 1030-1038 (2021). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229407
6. "Performance Hysteresis Phenomena of Anion Exchange Membrane Fuel Cells Using an Fe-N-C Cathode Catalyst and an In-house-developed Polymer Electrolyte", K. Otsuji, N. Yokota, D. A. Tryk, K. Kakinuma, K. Miyatake, M. Uchida J. Power Sources, 487, 229407 (2021). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229407
7. "High Performance Fuel Cell Operable at 120 °C Using Polyphenylene Ionomer Membranes with Improved Interfacial Compatibility", Z. Long, K.

- Miyatake, ACS Appl. Mater. Interfaces 13, 15366-15372 (2021). DOI: 10.1021/acsami.1c04270
8. "Reinforced Polyphenylene Ionomer Membranes Exhibiting High Fuel Cell Performance and Mechanical Durability", J. Miyake, T. Watanabe, H. Shintani, Y. Sugawara, M. Uchida, K. Miyatake, ACS Mater. Au 1, 81-88 (2021). DOI: 10.1021/acsami.1c04270
 9. "Wet/dry Cycle Durability of Polyphenylene Ionomer Membranes in PEFC", T. Tanaka, H. Shintani, Y. Sugawara, A. Masuda, N. Sato, M. Uchida, K. Miyatake, J. Power Sources Adv. 10, 100063 (2021). DOI: 10.1016/j.powera.2021.100063
 10. "ePTFE Reinforced, Sulfonated Aromatic Polymer Membranes Enable Durable, High-temperature Operable PEMFCs", Z. Long, K. Miyatake, iScience 24, 102962 (2021). DOI: 10.1016/j.isci.2021.102962
 11. "Poly(para-phenylene) Ionomer Membranes: Effect of Methyl and Trifluoromethyl Substituents", L. Fanghua, J. Ahn, J. Miyake, K. Miyatake, Polym. Chem. 12, 6101-6109 (2021). DOI: 10.1039/d1py01141c
 12. "An Aromatic Ionomer in the Anode Catalyst Layer Improves the Start-up Durability of Polymer Electrolyte Fuel Cells", T. Tanaka, M. Uchida, K. Miyatake, Energy Adv. 1, 38-44 (2022). DOI: 10.1039/d1ya00024a
 13. "Highly Conductive and Alkaline Stable Partially Fluorinated Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells: Effect of Ammonium Head Groups", A. M. A. Mahmoud, K. Miyatake, J. Membr. Sci. 643, 120072 (2022). DOI: 10.1016/j.memsci.2021.120072
 14. "Protocol for Synthesis and Characterization of ePTFE Reinforced, Sulfonated Polyphenylene in the Application to Proton Exchange Membrane Fuel Cells", Z. Long, K. Miyatake, STAR Protocols 3, 101049 (2022). DOI: 10.1016/j.xpro.2021.101049
 15. "Well-designed Polyphenylene PEMs with High Proton Conductivity and Chemical and Mechanical Durability for Fuel Cells", F. Liu, K. Miyatake, J. Mater. Chem. A, 10, 7660-7667 (2022). DOI: 10.1039/d1ta10480b
 16. "Properties and Morphologies of Anion Exchange Membranes with Different Lengths of Fluorinated Hydrophobic Chains ", Y. Shirase, A. Matsumoto, K. L. Lim, D. A. Tryk, K. Miyatake, J. Inukai, ACS Omega, 7, 13577-13587 (2022). DOI: 10.1021/acsomega.1c06958
 17. "Sulfonated and Fluorinated Aromatic Terpolymers as Proton Conductive Membranes: Synthesis, Structure, and Properties", R. Kumao, K. Miyatake, Bull. Chem. Soc. Jpn., 95, 707-712 (2022). DOI: 10.1246/bcsj.20220057
 18. "Tuning Hydrophobic Composition in Terpolymer-based Anion Exchange Membranes to Balance Conductivity and Stability", Y. Ozawa, Y. Shirase, K. Otsuji, K. Miyatake, Mol. Syst. Des. Eng., 7, xx-xx (2022). DOI: 10.1039/d1ta10480b

・ 査読無し : 発表件数 : 計 0 件
該当なし

* その他の著作物 (相手側研究チームとの共著総説、書籍など) : 発表件数 : 計 0 件

該当なし

*その他の著作物 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など) : 発表件数 : 計 4 件

1. "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"、三宅 純平、宮武 健治、高分子、69, 110-111 (2020).
2. "アルカリ形燃料電池 : アニオン膜型の現状と課題へのアプローチ"、宮武 健治、燃料電池、19, 67-71 (2020).
3. "高速移動水素による次世代創蓄電デバイスの設計"、宮武 健治、まてりあ、60, 161-164 (2021).
4. "17 アルカリ形高分子電解質膜"、宮武 健治、三宅 純平、モビリティ用電池の化学、138-146 (2022).

2. 学会発表

*口頭発表 (相手側研究チームとの連名発表)

発表件数 : 計 0 件 (うち招待講演 : 0 件)

*口頭発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)

発表件数 : 計 26 件 (うち招待講演 : 14 件)

*ポスター発表 (相手側研究チームとの連名発表)

発表件数 : 計 0 件

*ポスター発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)

発表件数 : 計 3 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

1. MOST/JST China/Japan Joint Research On-line Symposium: Design and development of durable ion conducting membranes for high performance fuel cells、主催者 : 宮武健治 (山梨大・教授)、オンライン、2022 年 2 月 18 日、参加者 7 名

4. 研究交流の実績 (主要な実績)

【研究打ち合わせ】

- ・2019 年 6 月 19~21 日 : キックオフミーティングおよび講演、中山大学、中国
- ・両国のチームメンバーを交えて、Teams ミーティングまたはメール会議を月 1 回程度の頻度で開催した。

5. 特許出願

該当なし

6. 受賞・新聞報道等

【受賞】

- ・ 山梨科学アカデミー賞、宮武健治、2020年11月16日
- ・ 科学技術分野の文部科学大臣表彰科学技術賞研究部門、宮武健治・内田誠・犬飼潤治、2021年4月14日
- ・ FCDIC 学術賞、宮武健治、2021年5月27日
- ・ BCSJ Award Article、宮武健治・熊王廉、2022年5月14日

【報道】

- ・ 山梨日日新聞「アカデミー賞 宮武さん選出」、2020年11月17日
- ・ 山梨日日新聞「第25回山梨科学アカデミー賞を受賞 宮武健治さん」、2020年12月8日

7. その他

該当なし