

課題番号	GR060
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成 25 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	ナノプロトニクス燃料電池の創成
研究機関・ 部局・職名	北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・准教授
氏名	長尾 祐樹

1. 当該年度の研究目的

本研究では、本研究者が独自に見出すことができたナノ・サブマイクロ領域で観測されるプロトンキャリアーの高速輸送現象(ナノプロトニクス現象)を利用し、ボトムアップとトップダウンプロセスの融合を通じて、機能性分子の素子化をはかりながら化学素子化燃料電池の開発をめざした。

課題となる点は2つあった。

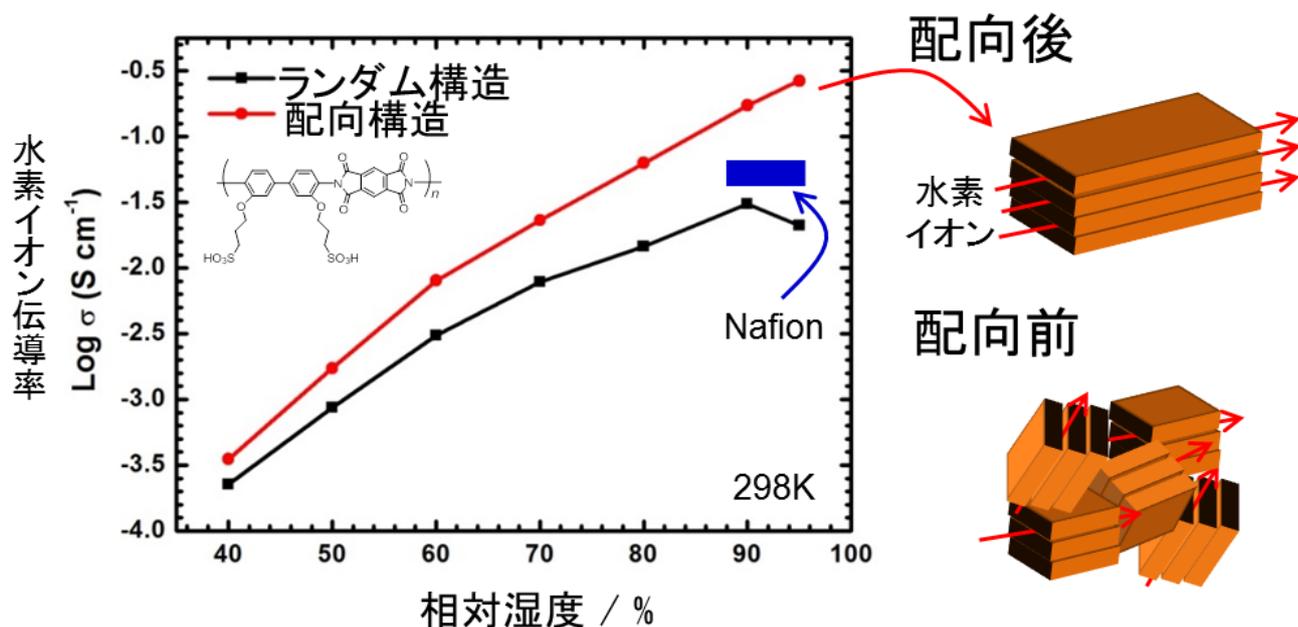
1. 前年度までに上記高速輸送現象を示すプロトン伝導体は得られたものの、プロトン伝導率の値は 0.003 S cm^{-1} と改善の余地があり、かつ安定性に課題があった。発電時の内部抵抗を基に計算を行い、実用レベルになるには最終的に 1 S cm^{-1} 近くまでプロトン伝導性を高めた安定な膜を得る必要があるからである。
2. 計画当初の方法ではセル作成後に水素と酸素の流路間でガスリークが発生することが課題となった。これについては、前年度に引き続き専任の研究員(ポスドク)を配置して研究を推進した。また、本研究は界面を積極利用した従来とは異なる燃料電池の作成を行うことがポイントであるので、当初の計画とは他にバックアッププランとして、多孔質無機材料の界面を利用した燃料電池の作成も試みた。

2. 研究の実施状況

25年度は研究計画で触れた化学修飾ではなく構造を制御する方法でプロトン伝導性を実用的なレベルのプロトン伝導性まで高めることができることを実証することを目指し、無機界面や空気界面を利用して高分子の構造・配列・次元性・階層性の制御に狙いを定めることで、新規超プロトン伝導体の開発に成功した。数値目標である室温で 1 S cm^{-1} のプロトン伝導率には届かなかつたものの、25年度では 0.3 S cm^{-1} まで向上させることに成功し、前年度比で 100 倍も向上した。また、安定性も飛躍的に向上したため、プロトタイプの新規燃料電池を作成することが可能なレベルのプロトン交換膜が初めて得られた。このプロトン伝導率の絶対値は液体の塩酸 1 mol/L と同等のプロトン伝導性を固体状態で有していることになり、本プログラムで提案したプロトン伝導体の新しい設計指針は有効であったと考えている。Nafion のような従来膜は構造評価が困難な上に、薄膜にするとプロトン伝導性が著しく悪くなるのが国内外で知られている。本研究で得られたプロトン伝導体は組織構造を有するために構造評価が可能であり、薄膜にすると著しいプロトン伝導性向上が見られる。つまり従来と、逆の傾向が見られた。組

織構造を有していることが見出され、プロトンを効率的に輸送することができるチャンネルが内部に形成されていることも明らかにした。本成果で得られた指針は普遍性が比較的高いものであり、これまでとは異なる切り口で単にプロトン輸送現象を切り開いただけでなく、関連分野への波及効果も期待される。また、バックアッププランとしての多孔質無機材料における研究を行ったが、こちらでは 0.1 S cm^{-1} を超える高いプロトン伝導性を得ることはできなかった。これについては多孔質内部でポリマーが連続して存在していないことが SEM の結果から明らかとなった。

一方で燃料電池への応用については、実施中に克服しなければならない課題が生じたために申請当時の目標には届かなかった。しかしながら、セルの設計変更や共同研究などで実現できる可能性は次第に高まっているため、今後予算申請および、セルを曲げられるように設計を再検討して、新型燃料電池の作成に挑むつもりである。今後未発表データをまとめて、特許出願や論文発表していく。



3. 研究発表等

雑誌論文	(掲載済み一査読有り) 計 3 件
計 4 件	<ol style="list-style-type: none"> 1. <u>Y. Nagao</u>* J. Matsui, T. Abe, H. Hiramatsu, H. Yamamoto, T. Miyashita, N. Sata, H. Yugami Enhancement of Proton Transport in an Oriented Polypeptide Thin Film Langmuir, 29, 6798 – 6804 (2013). http://dx.doi.org/10.1021/la400412f 2. Z. Wang, <u>Y. Nagao</u>* Effects of Nafion impregnation using inkjet printing for membrane electrode assemblies in polymer electrolyte membrane fuel cells Electrochimica Acta, 129, 343 – 347 (2014). http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.133 3. Proton conductivity enhancement in oriented, sulfonated polyimide thin films K. Krishnan, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano, <u>Y. Nagao</u>* Journal of Materials Chemistry A, 2, 6895 – 6903 (2014). http://dx.doi.org/10.1039/c4ta00579a
	(掲載済み一査読無し) 計 0 件

様式19 別紙1

	<p>(未掲載) 計 1 件 1. Y. Nagao,* T. Kubo Surface proton transport of fully protonated poly(aspartic acid) thin films on quartz substrates Applied Surface Science, accepted, 2014 http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.085</p>
<p>会議発表 計 38 件</p>	<p>専門家向け 計 37 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. ポリアスパラギン酸の2次構造を利用したプロトン輸送 長尾祐樹, 松井淳, 平松弘嗣, 宮下徳治 第 62 回高分子学会年次大会、高分子学会、京都国際会館、2013, 5, 29-31 2. Proton Conduction Enhancement in Hierarchical Polypeptides Y. Nagao, T. Kubo, J. Matsui, M. Hara, M. Gemmei-Ide, S. Nagano, H. Hiramatsu, T. Ozaki, T. Miyashita, N. Sata 19th Conference on Solid State Ionics、国際固体イオニクス学会、京都国際会館、2013, 6, 2-7 3. Crystallization Process of Barium and Strontium Zirconates by Pulsed Laser Deposition N. Sata, Y. Fujiwara, Y. Shibata, Y. Nagao, F. Iguchi, H. Yugami, K. Nomura, H. Kageyama 19th Conference on Solid State Ionics、国際固体イオニクス学会、京都国際会館、2013, 6, 2-7 4. Anomalous Proton Transport Property in Nafion thin films Y. Nagao 9th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy、電気化学会、沖縄コンベンションセンター、2013, 6, 16-21 5. Proton Transport Property of Polyimide Thin Films on Quartz Substrate K. Krishnan, Y. Nagao NIMS Conference、NIMS、つくば、2013 2013, 7, 1-3 6. Proton Transport Property in Oriented Nafion Thin Films Y. Nagao 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS)、ICAVS-7 Committee、神戸国際会議場、2013, 8, 25-30 7. 側鎖にスルホン基を有する芳香族ポリイミドの組織構造とプロトン伝導性 (won the poster prize) 岩附紘子, 原光生, 永野修作, 野呂優喜, Karthik Krishnan, 長尾祐樹, 関隆広 2013 年 日本液晶学会討論会、液晶学会、大阪大学、2013, 9, 8-10 8. Highly Proton Conduction in Hydrated Hierarchical Polypeptide Thin Films Y. Nagao, J. Matsui, M. Hara, H. Iwatsuki, S. Nagano, H. Hiramatsu, T. Miyashita, N. Sata 2013 JSAP-MRS Joint Symposia、応用物理学会、同志社大学、2013, 9, 16-20 9. 界面を利用した高速プロトン輸送の研究 長尾祐樹 プロセスインテグレーションによる次世代ナノシステムの創製 3研究領域合同公開シンポジウム、JST、コクヨホール(東京)、2013, 10,17 10. Relationship between water amount and proton conductivity in Oriented Sulfonated Polyimide Thin Films M. Noro, Y. Nagao International Symposium on Advanced Materials 2013、北陸先端大、北陸先端大、2013, 10, 17-18 11. Covalent nanostructure of porphyrin derivatives with 1,4-phenylene diisocyanate Banjongsak Lamlua, Takahiro Ohyama, Yuki Nagao International Symposium on Advanced Materials 2013、北陸先端大、北陸先端大、2013, 10, 17-18 12. プロトン化率によるポリアスパラギン酸のプロトン輸送特性変化 久保隆広, 長尾祐樹 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、日本化学会、タワーホール船堀、2013, 10, 21-23 13. Co(II)ポルフィリンを用いた燃料電池用酸素還元触媒の導電性基板上への形成と評価 大山隆宏, 長尾祐樹 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、日本化学会、タワーホール船堀、2013, 10, 21-23 14. スルホン化ポリイミドのプロトン伝導に対する界面の効果 野呂優喜, 長尾祐樹 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、日本化学会、タワーホール船堀、2013, 10, 21-23 15. Covalent nanostructure of 5,10,15,20-tetrakis-(4-amiophenyl)- porphyrin-Co(II) with 1,4-phenylene diisocyanate

	<p>Banjongsak Lamlua, 大山隆宏, 長尾祐樹 第3回CSJ化学フェスタ2013、日本化学会、タワーホール船堀、2013、10、21-23 16. 次世代燃料電池材料の研究開発 [依頼講演] 長尾祐樹 金沢市産学連携ものづくり技術交流塾 先端ものづくり技術交流セミナー(第2回)、金沢市、金沢、2013、11、1 17. Co(II)ポルフィリンを基板表面に形成したPEFC用カソード触媒の研究 大山隆宏, 長尾祐樹 平成25年度北陸地区講演会と研究発表会、日本化学会近畿支部、石川ハイテク交流センター、2013、11、22 18. プロトン化率の異なるポリアスパラギン酸におけるプロトン輸送特性変化 久保隆広, 長尾祐樹 平成25年度北陸地区講演会と研究発表会、日本化学会近畿支部、石川ハイテク交流センター、2013、11、22 19. 界面を用いたスルホン化ポリイミド薄膜のプロトン伝導特性 野呂優喜, 長尾祐樹 平成25年度北陸地区講演会と研究発表会、日本化学会近畿支部、石川ハイテク交流センター、2013、11、22 20. Covalent nanostructure of 5,10,15,20-tetrakis-(4-amiophenyl)- porphyrin-Co(II) with 1,4-phenylene diisocyanate Banjongsak Lamlua, Takahiro Ohyama, Yuki Nagao 平成25年度北陸地区講演会と研究発表会、日本化学会近畿支部、石川ハイテク交流センター、2013、11、22 21. Proton Transport Property of Oriented Sulfonated Polyimide Thin Films M. Noro, Y. Nagao 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit、Materials Research Society、ボストン、2013、12、1-6 22. Proton transport characteristics in structurally oriented polyimide thin films for fuel cells K. Krishnan, M. Noro, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano, Y. Nagao 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit、Materials Research Society、ボストン、2013、12、1-6 23. Proton Transport Property in oriented thin films Y. Nagao 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit、Materials Research Society、ボストン、2013、12、1-6 24. Improvement of proton conductivity in structurally oriented thin films of polyimide having alkyl sulfonated side chain K. Krishnan, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano, Y. Nagao 第23回日本MRS年次大会、日本MRS、横浜、2013、12、9-11 25. Fabrication of the oriented Nafion thin film by inkjet printing Z. Q. Wang, Y. Nagao 第23回日本MRS年次大会、日本MRS、横浜、2013、12、9-11 26. 高湿度下にて誘起される側鎖型スルホン化ポリイミドの組織構造 岩附紘子, 原光生, 永野修作, 関隆広, 野呂優喜, Karthik Krishnan, 長尾祐樹 第23回日本MRS年次大会、日本MRS、横浜、2013、12、9-11 27. ナノプロトクス現象を利用した化学素子化燃料電池の開発 長尾祐樹 さきがけ「ナノシステムと機能創発」第3期生 研究成果報告会、JST、JSTサイエンスプラザ、2013、12、19-20 28. Proton Transport in oriented thin films Y. Nagao, J. Matsui, H. Hiramatsu, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano 4th Molecular Materials Meeting @ Singapore 2014、Institute of Materials Research and Engineering (A*STAR)、シンガポール、2014、1、14-16 29. 高プロトン伝導ポリイミド膜の加湿下組織構造 [依頼講演] 長尾祐樹, 永野修作, Karthik Krishnan, 原光生 名古屋大学ナノテクノロジープラットフォーム 第1回合同シンポジウム、名古屋大学 設備・機器共用推進室「ナノテクノロジー・プラットフォーム」、名古屋大学、2014、2、20 30. スルホン化ポリイミド膜の加湿下の分子組織構造と高プロトン伝導性 [依頼講演] 長尾祐樹, 永野修作, Karthik Krishnan, 原光生 分子・物質合成プラットフォーム 平成25年度シンポジウム、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」分子・物質合成プラットフォーム、つくば、2014、3、10-11 31. スルホン化ポリイミド膜の加湿下の分子組織構造と高プロトン伝導性 Karthik Krishnan, 永野修作, 原光生, 長尾祐樹 分子・物質合成プラットフォーム 平成25年度シンポジウム、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」</p>
--	---

様式19 別紙1

	<p>分子・物質合成プラットフォーム、つくば、2014、3、10-11</p> <p>32. スルホン化ポリイミド薄膜の構造とプロトン輸送特性の相関 野呂優喜, 岩附紘子, 原光生, 永野修作, 長尾祐樹 日本化学会第 94 春季年会(2014)、日本化学会、名古屋大学、2014、3、27-30</p> <p>33. 交互吸着法により形成した Co(II)ポルフィリン燃料電池触媒の酸素還元活性評価 大山隆宏, 長尾祐樹 日本化学会第 94 春季年会(2014)、日本化学会、名古屋大学、2014、3、27-30</p> <p>34. Layer-by-Layer fabrication of surface covalent nanostructure with porphyrin derivatives and 1,4-phenylene diisocyanate Banjongsak Lamlua, Takahiro Ohyama, Yuki Nagao 日本化学会第 94 春季年会(2014)、日本化学会、名古屋大学、2014、3、27-30</p> <p>35. プロトン伝導性を有する新規ポリイミドの合成と評価 大野一樹, 長尾祐樹 日本化学会第 94 春季年会(2014)、日本化学会、名古屋大学、2014、3、27-30</p> <p>36. 赤外 p-MAIRS による Nafion-白金界面構造の評価 小野祐太郎, 大山隆宏, 長尾祐樹 日本化学会第 94 春季年会(2014)、日本化学会、名古屋大学、2014、3、27-30</p> <p>37. プロトン伝導性ポリマーをチャネルとした FET の作製と評価 小林大謙, 増島弘顕, 早水裕平, 長尾祐樹 日本化学会第 94 春季年会(2014)、日本化学会、名古屋大学、2014、3、27-30</p> <p>一般向け 計 1 件</p> <p>1. ナノプロトニクス燃料電池の創成 長尾祐樹 FIRST国際シンポジウム『科学技術が拓く2030年』へのシナリオ、内閣府、新宿、2014、3、1</p>
<p>図書</p> <p>計 1 件</p>	<p>界面を活用したプロトン伝導体の開発(最先端グリーンイノベーションの創成特集) 長尾祐樹 化学工業、化学工業社、2013 年 12 月号 897-902 (6ページ).</p>
<p>産業財産権 出願・取得状 況</p> <p>計 0 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件</p> <p>(出願中) 計 0 件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>JSPS 最先端・次世代研究開発支援プログラムナノプロトニクス燃料電池の創成 プロジェクト Web page http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/nagao-www/project/nanoprotonics/</p> <p>燃料電池材料の新しい設計方法を実証-高効率・低コスト膜の開発に道- http://www.jaist.ac.jp/news/press/2014/post-395.html</p> <p>マテリアルサイエンス研究科の長尾准教授ら「燃料電池材料の新しい設計方法を発見-高効率・低コスト膜の開発に道-」 http://www.jaist.ac.jp/news/press/2013/post-357.html</p>
<p>国民との科 学・技術対話 の実施状況</p>	<p>企業、一般向けの nano tech 2014 第 13 回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 (2014/1-29/31 開催、東京ビッグサイト、参加者 45,841 名、説明人数約 300 名)に出展及びFIRST国際シンポジウム『科学技術が拓く2030年』へのシナリオ(2014/2/28、3/1 開催、ベルサール新宿グランド、参加者 300-500 名程度と推定)等での発表を通して科学技術対話を行った。また、本事業の成果を Facebook や Twitter などのソーシャルメディアを用いて宣伝するとともに、科学技術対話を行った。</p>
<p>新聞・一般雑 誌等掲載 計 9 件</p>	<p>1. 燃料電池材料 高効率・低コスト化に道、北國新聞、43 面、2013 年 5 月 30 日</p> <p>2. 燃料電池向け水素イオン膜 透過性能10倍に、日刊工業新聞、23 面、2013 年 5 月 30 日</p> <p>3. 燃料電池低コスト化へ 材料の新設計法発見、読売新聞、26 面、2013 年 5 月 30 日</p> <p>4. 燃料電池で新手法 透過膜効率向上に道、北陸中日新聞、28 面、2013 年 5 月 30 日</p> <p>5. 新交換膜 効率性を実証、北陸中日新聞、3 面、2014 年 3 月 26 日</p>

様式19 別紙1

	<p>6. 水素イオン透過膜高性能化 北陸先端大など燃料電池高度化に道、26面、日刊工業新聞、2014年3月26日</p> <p>7. 燃料電池を高性能化、北國新聞、32面、2014年3月26日</p> <p>8. 燃料電池に新素材、読売新聞、28面、2014年4月掲載予定</p> <p>9. 水素イオン、透過5倍に、日経産業新聞、10面、2014年4月掲載予定</p>
その他	<p>石川県の再生可能エネルギーに対する活動のアピールとして、石川県の地場産業振興センターに本事業に関連した研究内容を展示</p>

4. その他特記事項

本成果を利用して、本学の産官学連携総合推進センターを通じて地元企業や県、市職員の方々との交流機会が増えた。

実施状況報告書(平成25年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	66,000,000	46,290,000	19,710,000	0	0
間接経費	19,800,000	13,887,000	5,913,000	0	0
合計	85,800,000	60,177,000	25,623,000	0	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	6,400,724	19,710,000	0	26,110,724	26,110,724	0	0
間接経費	0	5,913,000	0	5,913,000	5,913,000	0	0
合計	6,400,724	25,623,000	0	32,023,724	32,023,724	0	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	11,374,481	インクジェット卓上実験装置、試薬、窒素ガス等
旅費	3,470,868	研究発表旅費等
謝金・人件費等	10,207,860	研究員、RA人件費
その他	1,057,515	学会参加費、英文校正等
直接経費計	26,110,724	
間接経費計	5,913,000	
合計	32,023,724	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
インクジェット卓上 実験装置	LaboJet-500	1	4,913,475	4,913,475	2013/5/20	北陸先端科学技 術大学院大学
				0		
				0		