

## 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) 実績報告書

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. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

2. 収支の状況

(単位:円)

	交付決定額	交付を受けた額	利息等収入額	収入額合計	執行額	未執行額	既返還額
直接経費	66,000,000	66,000,000	0	66,000,000	66,000,000	0	0
間接経費	19,800,000	19,800,000	0	19,800,000	19,800,000	0	0
合計	85,800,000	85,800,000	0	85,800,000	85,800,000	0	0

3. 執行額内訳

(単位:円)

費目	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度	合計
物品費	216,781	15,394,592	16,537,802	11,374,481	43,523,656
旅費	0	681,860	1,351,622	3,470,868	5,504,350
謝金・人件費等	0	3,607,607	545,868	10,207,860	14,361,335
その他	0	788,330	764,814	1,057,515	2,610,659
直接経費計	216,781	20,472,389	19,200,106	26,110,724	66,000,000
間接経費計	0	7,317,000	6,570,000	5,913,000	19,800,000
合計	216,781	27,789,389	25,770,106	32,023,724	85,800,000

4. 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
プラズマ装置Cute 1MP/D	φ108mm× L250mm 50KHz/100W	1	1,310,400	1,310,400	2011/6/28	北陸先端科学技術大学院 大学
LC-2000plus GPC測定システム	PU2089, CO2065, UV2075, RI2031	1	3,373,650	3,373,650	2011/8/3	北陸先端科学技術大学院 大学
ダクトレスヒュームフード	OM391S W1000*D620 *H1158-1340	2	735,677	1,471,354	2011/8/23	北陸先端科学技術大学院 大学
SOL-MTSモジュール式誘電体 測定システム	4スロットシャ シー I-V 10 μ-1MHZ	1	4,233,600	4,233,600	2011/9/30	北陸先端科学技術大学院 大学
一回反射型水平状ATR (SmartiTR)	22-247100	1	696,150	696,150	2012/3/5	北陸先端科学技術大学院 大学
吸着ガス/蒸気制御装置	BEL-Flow -1	1	3,223,500	3,223,500	2012/12/13	北陸先端科学技術大学院 大学
1インチRFスパッタ装置	KSP-110	1	4,756,500	4,756,500	2013/3/19	北陸先端科学技術大学院 大学
BX51 システム工業顕微鏡 (落射透過偏光組合せ)	BX51-N2 3MUS-SP	1	1,264,032	1,264,032	2013/3/27	北陸先端科学技術大学院 大学
DP26顕微鏡デジタルカメラ(デ スクトップPC用組み合わせ)	DP26-B- 2	1	768,768	768,768	2013/3/27	北陸先端科学技術大学院 大学
インクジェット卓上実験装置	LaboJet-5 00	1	4,913,475	4,913,475	2013/5/20	北陸先端科学技術大学院 大学

5. 研究成果の概要

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、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高めることができることを実証し、このコンセプトを利用した超プロトン伝導体の開発に成功した。

グリーンイノベーションへの寄与としては、従来技術の分子設計自由度に本研究者が新しい設計自由度を加えたことで、燃料電池のプロトン交換膜の高効率化・低コスト化がより期待される。また、確立したコンセプト自体が他の有機デバイスにも利用可能なため、燃料電池分野だけでなく、有機ELや有機太陽電池にも今後の波及が期待される。

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) 研究成果報告書

本様式の内容は一般に公表されます
------------------

研究課題名 (下段英語表記)	ナノプロトニクス燃料電池の創成
	Creation of Nanoprotonics Fuel Cell
研究機関・部局・ 職名 (下段英語表記)	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
	Japan Advanced Institute of Science and Technology・School of Materials Science・Associate Professor
氏名 (下段英語表記)	長尾 祐樹
	Yuki Nagao

### 研究成果の概要

(和文):

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、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高めることができることを実証し、このコンセプトを利用した超プロトン伝導体の開発に成功した。また、燃料電池への応用には課題が残された。

グリーンイノベーションへの寄与としては、従来技術の分子設計自由度に本研究者が新しい設計自由度を加えたことで、燃料電池のプロトン交換膜の高効率化・低コスト化がより期待される。また、確立したコンセプト自体が他の有機デバイスにも利用可能なため、燃料電池分野だけでなく、有機ELや有機太陽電池にも今後の波及が期待される。

(英文):

Focusing on the control of the polymer chain arrangement, dimensionality, and hierarchy using the inorganic or free surfaces, we successfully demonstrated that it is possible to improve the proton transport property without the chemical modification. We successfully synthesized the super protonic conductors by using this concept. There is a remaining issue for the application to the new type of fuel cells.

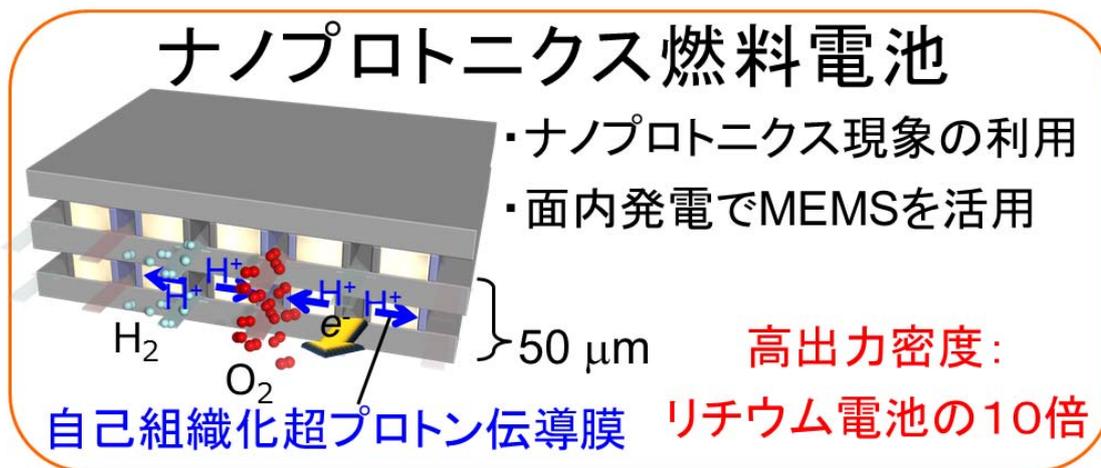
Regarding the contribution to the green innovation, the new proton exchange membranes with lower cost and higher efficiency will be expected by this result. The applicant research field is expected to not only the fuel cells, but also the organic EL and organic solar cell because of the usefulness of the controlling the polymer chain arrangement, dimensionality, and hierarchy.

1. 執行金額 85,800,000 円  
 (うち、直接経費 66,000,000 円、 間接経費 19,800,000 円)

2. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成 26年3月31日

3. 研究目的

本研究提案では、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、そのメカニズムを明らかにすることで、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すことを目的とした。



本提案で開発を目指す新型燃料電池

携帯電子機器が小型化される一方で、必要な電力は増加しており、実際のデバイス開発では、限られた寸法内で電源の出力密度をより高くすることが望まれている。リチウムイオン電池の出力密度が 200 – 400 mW cm<sup>-3</sup> 程度であるのに対して、固体高分子形マイクロ燃料電池(μ PEFC)のそれは、800 mW cm<sup>-3</sup>と、実は出力密度が 2 倍以上にも及ぶことは、CO<sub>2</sub> を排出しないグリーンなイメージの浸透と比較して十分に知られていない。(表1)研究者は、「もし仮に、μ

表1 出力密度の比較

	出力密度 / mW cm <sup>-3</sup>
リチウムイオン電池	200 – 400
マイクロ PEFC	800
次世代マイクロ PEFC	2000 – 10000

PEFC がリチウムイオン電池に対して、10 倍以上の圧倒的な出力密度を示すことが可能となれば、そこにイノベーションが生じるはずだ」と考えた。

この高出力密度化のイノベーションをもたらすためには、微細加工技術である MEMS(Micro Electro Mechanical System)プロセスが有効であることは誰もが想像するところである。しかしながら、 $\mu$ PEFC では固体酸化物形燃料電池(SOFC)と異なり、水素と酸素を隔てる電解質膜や溝に水素や酸素が存在するセパレータは、高出力密度化(体積を稼ぐ)のためにそれらのある程度まで薄くしてしまうと酸素極側への水素透過による極端な特性低下を引き起こしてしまう。このため、発電方向が電解質膜やセパレータ面に対して垂直方向であるセルデザイン(図1)では、MEMS プロセスを十分に活かすことができず、出力密度が  $800 \text{ mW cm}^{-3}$  程度で頭打ちになってしまう傾向があった。

その一方で、図2のようにセルデザインが発電方向とスタック方向が異なる方向であれば、膜厚を発電方向に十分とることで水素ガスクロスオーバーを防ぐことができるため、MEMS 技術を利用すればするほど、高出力密度化(計算では図1の 10 倍以上)が可能となる。しかしながら、この実現のためには、側面の表面積の不十分さを補うだけの、Nafion を遥かに超える高いプロトン伝導性(室温で

$1 - 10 \text{ S cm}^{-1}$ )を示す電解質膜が不可欠となる。そのため、次世代の移動型電源としての  $\mu$ PEFC の開発にはさらなる高プロトン伝導を達成する必要性があった。

研究者は、必要な高プロトン伝導性を研究者自身が独自に見出したプロトン伝導促進現象を利用することで実現可能と考え、トップダウンプロセスであるインプリント技術(MEMS)とボトムアッププロセスである自己組織化技術(高分子化学)および異種機能接合技術(錯体化学)を駆使することで(図3)、将来

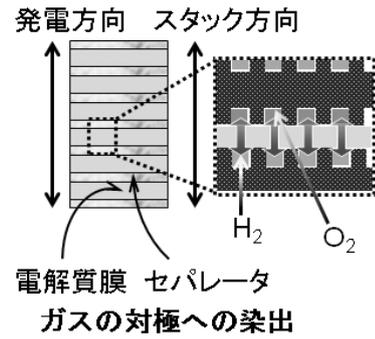


図1 従来の燃料電池;スタック方向と発電方向が同一なので一方に嵩高くなり小型携帯電子機器の電源としては適していない。

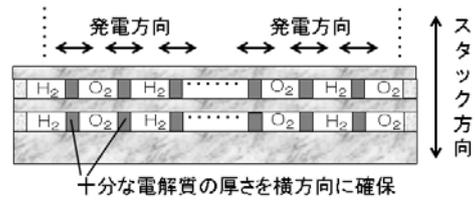


図2 次世代のマイクロ PEFC; スタック方向と発電方向が垂直な関係のため MEMS による微細化が可能。ガスリークによる起電力低下を防げるために高出力密度化が可能。

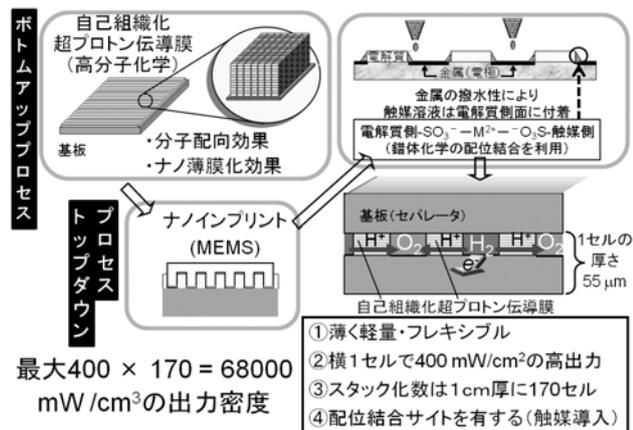


図3 ボトムアップとトップダウンプロセスを融合させた新デザインマイクロ燃料電池の開発過程

の携帯電子機器にリチウムイオン電池代替としてイノベーションを与えることができる、10 倍以上の圧倒的な出力密度( $4000 \text{ mW cm}^{-3}$ )の新デザイン  $\mu$ PEFC(ナノプロトニクス燃料電池)の開発を目指すための基盤技術を開発することとした。

#### 4. 研究計画・方法

本研究では高プロトン伝導膜の開発(図4)から始め、図5のようなインプリント加工の技術を確立し、図3に示す面内発電型の燃料電池のシングルセルを作成することを目指した。

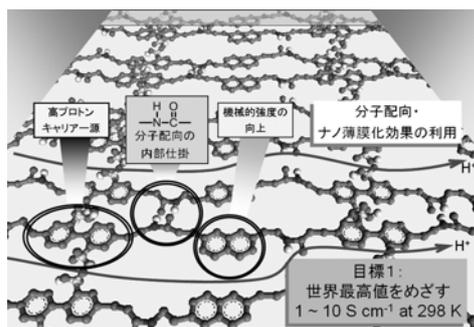


図4 高プロトン伝導性自己組織化膜の分子設計指針

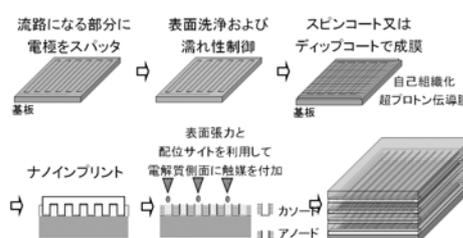
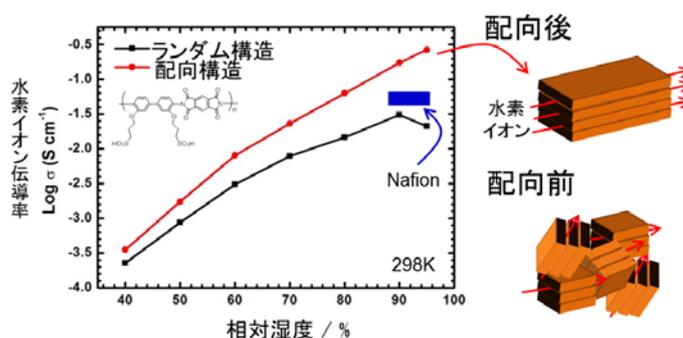


図5  $\mu$ PEFC 作成の過程。表面の濡れ性制御やナノインプリント過程、触媒担持過程がカギ。

#### 5. 研究成果・波及効果

本研究では化学修飾ではなく構造を制御する新しい分子設計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に、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成功した。(J. Mater. Chem. A 2014,



Langmuir 2014, Chem. Lett. 2013, J. Phys. Chem. C 2013, e-JSSNT 2012) 数値目標である室温で  $1 \text{ S cm}^{-1}$  のプロトン伝導率には届かなかったものの、 $0.3 \text{ S cm}^{-1}$  まで向上させることに成功し、(J. Mater. Chem. A 2014)研究開始当初比( $0.003 \text{ S cm}^{-1}$ )で 100 倍も向上した。この値は現在燃料電池に利用されている Nafion 膜よりも約 5 倍高い値である。また、安定性も飛躍的に向上したため、プロトタイプの新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とになった。このプロトン伝導率の絶対値は液体の塩酸  $1 \text{ mol/L}$  と同等であり、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。また研究の過程で、Nafion は薄膜化すると配向性を帯びることでプロトン伝導性が著しく低下することを見出し、その伝導メカニズムについても考察を行った。(J. Phys. Chem. C 2013)

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た。つまり従来 Nafion で見られた結果と、逆の傾向が得られたことになる。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。(J. Mater. Chem. A 2014) 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。

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ガスリーク対策の課題が生じたために申請当時の目標には届かなかった。反応場である三相界面における電解質膜のインクジェット塗布については、塗布量の最適化を行い、従来のスプレー法に比べて三相界面を広げることができることを実証することに成功した。(Electrochimica Acta 2014) 錯体化学を利用した新規触媒の開発に関しては、触媒能を有するナノ構造体は得られたものの、詳細を明らかにするためにはさらに十分な時間が必要であると感じた。

#### ・目的の達成度

高プロトン伝導体の開発については次々と良いものが得られており、この点での達成度は高い。しかしながら、燃料電池への応用についてはガスリーク対策が課題となり、最後まで影響したため、全体の達成度は必ずしも高いとは言えないと評価した。

#### ・判明した事実の先進性、海外の動向

界面を利用したプロトン輸送の分子設計手法は従来まで存在せず、本研究提案によって基盤が確立されたと考えられる。現在海外ではこの手法を用いた燃料電池関連の研究が既に開始されており、我が国においても推進へむけた対策が必要であると感じているところである。

#### ・波及効果の例

グリーンイノベーションへの寄与としては、従来技術の分子設計自由度に本研究者が新しい設計自由度を加えたことで、燃料電池のプロトン交換膜の高効率化・低コスト化がより期待される。また、確立したコンセプト自体が他の有機デバイスにも利用可能なため、燃料電池分野だけでなく、有機ELや有機太陽電池にも今後の波及が期待される。実際に界面を強く意識した光学特性や輸送特性に関する研究については民間企業との接点ができつつあると感じている。

6. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 11 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 10 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. C. H. Chang, T. S. Yuen, <u>Y. Nagao</u>,* H. Yugami Catalytic activity of carbon-supported iridium oxide for oxygen reduction reaction as a Pt-free catalyst in polymer electrolyte fuel cell, Solid State Ionics, 197, 49 – 51 (2011). <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2011.06.015">http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2011.06.015</a></li> <li>2. <u>Y. Nagao</u>,* T. Iwadera, N. Sata, F. Iguchi, H. Yugami Photocurable electrolyte based on sulfonated poly(ether ether ketone) Solid State Ionics, 204–205, 35 – 40 (2011). <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2011.09.013">http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2011.09.013</a></li> <li>3. <u>Y. Nagao</u>* Proton Transport Property of Nafion Thin Films on MgO(100) with Anisotropic Molecular Structure e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 10, 114 – 116 (2012). <a href="http://dx.doi.org/10.1380/ejsnt.2012.114">http://dx.doi.org/10.1380/ejsnt.2012.114</a></li> <li>4. <u>Y. Nagao</u>* A study on the plasma-treated surfaces of MgO(100) and quartz substrates by infrared multiple-angle incidence resolution spectrometry e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 10, 229 – 233 (2012). <a href="http://dx.doi.org/10.1380/ejsnt.2012.229">http://dx.doi.org/10.1380/ejsnt.2012.229</a></li> <li>5. H. Tohru, F. Iguchi, <u>Y. Nagao</u>, N. Sata, Y. S. Liu, P. A. Glans, J. Guo, H. Yugami Surface electronic structure of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> by soft-X-ray spectroscopy Transactions of the Materials Research Society of Japan, 37, 575 – 578 (2012)</li> <li>6. <u>Y. Nagao</u>* Highly Oriented Sulfonic Acid Groups in a Nafion Thin Film on Si Substrate J. Phys. Chem. C, 117, 3294 – 3297 (2013). <a href="http://dx.doi.org/10.1021/jp311622p">http://dx.doi.org/10.1021/jp311622p</a></li> <li>7. <u>Y. Nagao</u>* Substrate Dependence of the Proton Transport and Oriented Structure in Oligo[(1,2-propanediamine)-alt-(oxalic acid)] Thin Films [Editor's choice] Chem. Lett., 42, 468– 470 (2013). <a href="http://dx.doi.org/10.1246/cl.130019">http://dx.doi.org/10.1246/cl.130019</a></li> <li>8. <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). <a href="http://dx.doi.org/10.1021/la400412f">http://dx.doi.org/10.1021/la400412f</a></li> <li>9. 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). <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.133">http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.133</a></li> <li>10. 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). <a href="http://dx.doi.org/10.1039/c4ta00579a">http://dx.doi.org/10.1039/c4ta00579a</a></li> </ol> <p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件 (未掲載) 計 1 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <u>Y. Nagao</u>,* T. Kubo Surface proton transport of fully protonated poly(aspartic acid) thin films on quartz substrates Applied Surface Science, accepted, ,2014</li> </ol>
------------------------	---

	<p><a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.085">http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.085</a></p>
<p>会議発表 計 71 件</p>	<p>専門家向け 計 66 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <u>長尾祐樹</u>、今居謙、小川智之、松井淳、宮下徳治 伝導促進現象を示すポリアスパラギン酸におけるプロトン伝導の重合度依存性 日本化学会第 91 春季年会、神奈川大学横浜キャンパス、2011/3/26-29、日本化学会</li> <li>2. T. Higuchi, F. Iguchi, H. Fukawa, W. Yang, Y. S. Liu, J. Guo, <u>Y. Nagao</u>, N. Sata, H. Yugami ELECTRONIC STRUCTURE OF BaZr<sub>1-x</sub>YxO<sub>3</sub> BY SOFT-X-RAY SPECTROSCOPY 18th International Conference on Solid State Ionics, Warsaw, 2011/7/5, 2011/7/3-9, International Society for Solid-State Ionics</li> <li>3. N. Sata, K. Ooba, Y. Sugawara, R. Mihara, <u>Y. Nagao</u>, F. Iguchi, H. Yugami STUDY OF ALCOHOL FUELLED SINGLE-CHAMBER SOFC 18th International Conference on Solid State Ionics, Warsaw, 2011/7/5, 2011/7/3-9, International Society for Solid-State Ionics</li> <li>4. <u>長尾祐樹</u> プロトン伝導性アミドポリマー薄膜における分子配向と輸送特性 日本実験力学会 2011 年度年次講演会、奈良、2011年8月30日、2011年8月29-9月1日、日本実験力学会</li> <li>5. 菅原 勇、佐多教子、大羽航平、三原龍介、<u>長尾祐樹</u>、井口史匡、湯上浩雄 メタノール空気混合ガス中におけるペロブスカイト型酸化物カソード材料の特性評価 2011 年電気化学秋季大会、新潟、2011年9月10日、2011年9月9-11日、電気化学会</li> <li>6. 佐多教子、田村奨、小峰えりか、<u>長尾祐樹</u>、蔭山博之、野村勝裕、半田克巳、鶴井隆雄、井口史匡、湯上浩雄 PLD によるペロブスカイト型酸化物薄膜の結晶化プロセスと構造 2011 年電気化学秋季大会、新潟、2011年9月10日、2011年9月9-11日、電気化学会</li> <li>7. 大羽航平、佐多教子、菅原 勇、三原龍介、<u>長尾祐樹</u>、井口史匡、湯上浩雄 メタノールを燃料に用いた中低温作動一室型 SOFC の研究 2011 年電気化学秋季大会、新潟、2011年9月10日、2011年9月9-11日、電気化学会</li> <li>8. K. Oba, Y. Sugawara, R. Mihara, N. Sata, <u>Y. Nagao</u>, F. Iguchi, H. Yugami Study of Methanol Fueled Single-chamber SOFC for Intermediate-temperature Operation 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niigata, 2011/9/12 9/11-16, International Society of Electrochemistry</li> <li>9. 佐多教子、田村奨、藤原雄太、柴田佳和、<u>長尾祐樹</u>、蔭山博之、野村勝裕、半田克巳、鶴井隆雄、井口史匡、湯上浩雄 PLD 室温成膜とその結晶化過程の研究 第 37 回固体イオニクス討論会、鳥取、2011年12月7日、2011年12月7-9日、固体イオニクス学会</li> <li>10. 三原龍介、佐多教子、大羽航平、菅原 勇、<u>長尾祐樹</u>、井口史匡、湯上浩雄 液体燃料を用いた一室型固体酸化物燃料電池の研究 第 37 回固体イオニクス討論会、鳥取、2011年12月7日、2011年12月7-9日、固体イオニクス学会</li> <li>11. <u>Y. Nagao</u> Oriented Nafion thin film and its proton transport property 6th International Symposium on Surface Science, Tokyo, 2011/12/12, 2011/12/11-15,</li> </ol>

	<p>The Surface Science Society of Japan</p> <p>12. <u>長尾祐樹</u> ナノプロトニクス 奈良先端未来開拓コロキウム「環境課題に挑戦するサステナブル分子科学」、奈良先端大、2012年3月13日、奈良先端大</p> <p>13. <u>長尾祐樹</u> ポリアスパラギン酸の薄膜化とプロトン輸送特性の向上 日本化学会第 92 春季年会、慶応大学、2012年3月27日、2012年3月25-28日、日本化学会</p> <p>14. <u>長尾祐樹</u>, 松井淳, 平松弘嗣, 宮下徳治 ポリアスパラギン酸薄膜の階層構造を用いたプロトン輸送 電気化学会第 80 回大会、仙台、2013, 3, 29-31、電気化学会</p> <p>15. <u>長尾祐樹</u>, 松井淳, 平松弘嗣, 宮下徳治 ポリペプチドの階層構造を利用したプロトン伝導 第 60 回応用物理学会春季学術講演会、厚木、2013, 3, 27-30、応用物理学会</p> <p>16. 野呂優喜, <u>長尾祐樹</u> スルホン化ポリイミド薄膜のプロトン輸送特性 日本化学会第 93 春季年会(2013)、草津、2013, 3, 22-25、日本化学会</p> <p>17. 大山隆宏, <u>長尾祐樹</u> 基板表面に Co(II)ポルフィリンを形成した燃料電池触媒の研究 日本化学会第 93 春季年会(2013)、草津、2013, 3, 22-25、日本化学会</p> <p>18. 久保隆広, <u>長尾祐樹</u> プロトン化率によるポリアスパラギン酸の電気伝導特性変化 日本化学会第 93 春季年会(2013)、草津、2013, 3, 22-25、日本化学会</p> <p>19. <u>長尾祐樹</u> Nafion-酸化物界面の配向構造とプロトン輸送特性 日本化学会第 93 春季年会(2013)、草津、2013, 3, 22-25、日本化学会</p> <p>20. <u>Yuki Nagao</u> [依頼講演] Proton Conduction Enhancement by Hierarchical Polypeptide JAIST International Symposium on Ionics Materials、石川、2013, 3, 15、北陸先端大</p> <p>21. 久保隆広, <u>長尾祐樹</u> プロトン化率の異なるポリアスパラギン酸における電気伝導特性 第1回日本バイオマテリアル学会北陸若手研究発表会、石川、2012, 12, 25、バイオマテリアル学会</p> <p>22. <u>長尾祐樹</u> [依頼講演] 燃料電池関連技術の動向と課題 砥粒加工学会 平成 24 年度 第 2 回見学・講習会、横須賀、2012, 12, 14 (日産自動車(株)追浜工場)、砥粒加工学会</p> <p>23. <u>Y. Nagao</u>, J. Matsui, H. Hiramatsu, T. Miyashita Enhancement of Proton Transport Properties by an Oriented Structure in Polymer Thin Films The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012)、神戸、2012, 12, 11-14、高分子学会</p> <p>24. <u>Y. Nagao</u>, J. Matsui, T. Miyashita Proton Transport Enhancement by an Oriented Structure in Polymer Thin Films 2012 MRS Fall Meeting、ボストン、2012, 11, 25-30、MRS</p> <p>25. N. Sata, S. Tamura, Y. Fujiwara, Y. Shibata, F. Iguchi, H. Yugami, <u>Y. Nagao</u>, H. Kageyama, K. Nomura Study of Crystal Growth in Oxide Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition PRIME 2012、ハワイ、2012, 10, 7-12、電気化学会他</p> <p>26. <u>Y. Nagao</u>, J. Matsui, N. Sata, H. Hiramatsu, T. Abe, T. Miyashita Enhancement of Proton Transport by a Highly Oriented Structure in Polymer Thin Film 16th international conference of Solid State Protonic Conductors、フランス、2012, 9, 10-14、CEA 他</p> <p>27. T. Higuchi, F. Iguchi, <u>Y. Nagao</u>, N. Sata, H. Yugami ELECTRONIC STRUCTURE OF PROTON CONDUCTOR BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3</sub> PROBED BY SOFT-X-RAY SPECTROSCOPY</p>
--	---

<p>ACSSI-13、仙台、2012、7、16-20、固体イオニクス学会</p> <p>28. <u>Y. Nagao</u> Nanoprotonics in polymer thin films International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference、仙台、2012、5、16、コロイド学会</p> <p>29. 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 <u>長尾祐樹</u>、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</p> <p>30. Proton Conduction Enhancement in Hierarchical Polypeptides <u>Y. Nagao</u>, 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</p> <p>31. Crystallization Process of Barium and Strontium Zirconates by Pulsed Laser Deposition N. Sata, Y. Fujiwara, Y. Shibata, <u>Y. Nagao</u>, 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</p> <p>32. Anomalous Proton Transport Property in Nafion thin films <u>Y. Nagao</u> 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</p> <p>33. Proton Transport Property of Polyimide Thin Films on Quartz Substrate K. Krishnan, <u>Y. Nagao</u> NIMS Conference、NIMS、つくば、2013、2013、7、1-3</p> <p>34. Proton Transport Property in Oriented Nafion Thin Films <u>Y. Nagao</u> 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS)、ICAVS-7 Committee、神戸国際会議場、2013、8、25-30</p> <p>35. 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、<u>長尾祐樹</u>、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</p> <p>36. Highly Proton Conduction in Hydrated Hierarchical Polypeptide Thin Films <u>Y. Nagao</u>, 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</p> <p>37. 界面を利用した高速プロトン輸送の研究 <u>長尾祐樹</u> 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</p> <p>38. Relationship between water amount and proton conductivity in Oriented Sulfonated Polyimide Thin Films M. Noro, <u>Y. Nagao</u> International Symposium on Advanced Materials 2013、北陸先端大、北陸先端大、2013、10、17-18</p> <p>39. Covalent nanostructure of porphyrin derivatives with 1,4-phenylene diisocyanate Banjongsak Lamlua, Takahiro Ohyama, <u>Yuki Nagao</u> International Symposium on Advanced Materials 2013、北陸先端大、北陸先端大、2013、10、17-18</p> <p>40. 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、<u>長尾祐樹</u> 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</p> <p>41. 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、<u>長尾祐樹</u> 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</p> <p>42. 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、<u>長尾祐樹</u> 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</p> <p>43. Covalent nanostructure of 5,10,15,20-tetrakis-(4-amiophenyl)- porphyrin-Co(II) with</p>
---

<p>1,4-phenylene diisocyanate Banjongsak Lamlua, 大山隆宏, <u>長尾祐樹</u> 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</p> <p>44. 次世代燃料電池材料の研究開発 [依頼講演] <u>長尾祐樹</u> 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</p> <p>45. 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, <u>長尾祐樹</u> 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</p> <p>46. 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, <u>長尾祐樹</u> 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</p> <p>47. 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, <u>長尾祐樹</u> 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</p> <p>48. Covalent nanostructure of 5,10,15,20-tetrakis-(4-amiophenyl)- porphyrin-Co(II) with 1,4-phenylene diisocyanate Banjongsak Lamlua, Takahiro Ohyama, <u>Yuki Nagao</u> 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</p> <p>49. Proton Transport Property of Oriented Sulfonated Polyimide Thin Films M. Noro, <u>Y. Nagao</u> 2013 MRS Fall Meeting &amp; Exhibit、Materials Research Society、ボストン、2013、12、1-6</p> <p>50. Proton transport characteristics in structurally oriented polyimide thin films for fuel cells K. Krishnan, M. Noro, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano, <u>Y. Nagao</u> 2013 MRS Fall Meeting &amp; Exhibit、Materials Research Society、ボストン、2013、12、1-6</p> <p>51. Proton Transport Property in oriented thin films <u>Y. Nagao</u> 2013 MRS Fall Meeting &amp; Exhibit、Materials Research Society、ボストン、2013、12、1-6</p> <p>52. Improvement of proton conductivity in structurally oriented thin films of polyimide having alkyl sulfonated side chain K. Krishnan, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano, <u>Y. Nagao</u> 第 23 回日本 MRS 年次大会、日本 MRS、横浜、2013、12、9-11</p> <p>53. Fabrication of the oriented Nafion thin film by inkjet printing Z. Q. Wang, <u>Y. Nagao</u> 第 23 回日本 MRS 年次大会、日本 MRS、横浜、2013、12、9-11</p> <p>54. 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, <u>長尾祐樹</u> 第 23 回日本 MRS 年次大会、日本 MRS、横浜、2013、12、9-11</p> <p>55. ナノプロトンクス現象を利用した化学素子化燃料電池の開発 <u>長尾祐樹</u> 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</p> <p>56. Proton Transport in oriented thin films <u>Y. Nagao</u>, 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</p> <p>57. 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] <u>長尾祐樹</u>, 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</p>
--

	<p>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</p> <p>58. 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]  <u>長尾祐樹</u>, 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</p> <p>59. 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, <u>長尾祐樹</u>          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</p> <p>60. 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, <u>長尾祐樹</u>          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>61. 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, <u>長尾祐樹</u>          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>62. Layer-by-Layer fabrication of surface covalent nanostructure with porphyrin derivatives and 1,4-phenylene diisocyanate          Banjongsak Lamlua, Takahiro Ohyama, <u>Yuki Nagao</u>          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>63. 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, <u>長尾祐樹</u>          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>64. 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, <u>長尾祐樹</u>          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>65. プロトン伝導性ポリマーをチャンネルとした FET の作製と評価          小林大謙, 増島弘顕, 早水裕平, <u>長尾祐樹</u>          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>自ら企画した会議</p> <p>66. ナノ空間におけるプロトン伝導の促進  <u>長尾祐樹</u>          第 1 回 ナノシステム若手交流会ミニワークショップ、京都大学、2011 年 11 月 2 日、ナノシステム若手交流会</p> <p>一般向け 計 5 件</p> <p>1. <u>長尾祐樹</u>          燃料電池の未来について語ろう          科学・技術フェスタ in 京都 2011、2011 年 12 月 17 日、京都国際会館、内閣府</p> <p>2. <u>長尾祐樹</u>、大山隆宏、久保隆広、野呂優喜          長尾研究室の紹介          JAIST 交流フォーラム(企業、一般向け)、石川、2013、2、15、北陸先端大</p> <p>3. <u>長尾祐樹</u>          最先端・次世代研究開発支援プログラムについて          金沢大学・北陸先端大第 12 回研究交流会(職員、一般向け)北陸先端大、2012、12、3、金沢大学・北陸先端大</p> <p>4. <u>長尾祐樹</u>          創発するプロトニクスへの挑戦          学内連携セミナー 第 5 回 J-BEANS セミナー(職員、一般向け)、北陸先端大、2012、10、31、北陸先端大</p> <p>5. ナノプロトニクス燃料電池の創成  <u>長尾祐樹</u>          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 計 2 件</p>	<p>1. 長尾祐樹 界面を活用したプロトニクスの研究 ADVANCED、北陸先端科学技術大学院大学大学院大学支援財団、2013、4 ページ 2. 長尾祐樹 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) 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 計 2 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件 (出願中) 計 2 件 1. 発明の名称: 高分子電解質、プロトン伝導膜、燃料電池 出願番号: 2013-45191 発明者: <u>長尾祐樹</u> 権利者: 北陸先端科学技術大学院大学 出願年月日: 2013/3/7 2. 発明の名称: 燃料電池用積層体、燃料電池 出願番号: 2013-45190 発明者: <u>長尾祐樹</u> 権利者: 北陸先端科学技術大学院大学 出願年月日: 2013/3/7</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 <a href="http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/nagao-www/project/nanoprotonics/">http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/nagao-www/project/nanoprotonics/</a>  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— <a href="http://www.jaist.ac.jp/news/press/2014/post-395.html">http://www.jaist.ac.jp/news/press/2014/post-395.html</a>  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—」 <a href="http://www.jaist.ac.jp/news/press/2013/post-357.html">http://www.jaist.ac.jp/news/press/2013/post-357.html</a></p>
<p>国民との科 学・技術対 話の実施 状況</p>	<p>1. 内閣府主催 科学・技術フェスタ in 京都 2011(京都国際会館)で主に小中高生を対象に「燃料電池の未来について語ろう」というタイトルで科学・技術対話を実施した。京都大学 コンテンツ作成室との共同研究で絵付カードを多数用いて理解しやすくし、小学生等とコタツを囲んで対話を実施した。 2. 企業、一般向けの JAIST 交流フォーラム(2013/2/15 開催、金沢勤労者プラザ、参加者 50 名程度)等に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。 3. 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)に出席及び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 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 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 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 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 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 7. 燃料電池を高性能化、北國新聞、32 面、2014 年 3 月 26 日 8. 燃料電池に新素材、読売新聞、28 面、2014 年 4 月掲載予定</p>

## 様式21

	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
その他	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

### 7. 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した。