

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01988

研究課題名(和文) 配位高分子/半導体ヘテロ接合ナノ薄膜の創製とその電子/ホール制御機能

研究課題名(英文) Fabrication of thin films composed of coordination-polymer/semiconductor heterojunction and their functions controlled by electron/hole transfer

研究代表者

栗原 正人 (Kurihara, Masato)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：50292826

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)：本研究では、プルシアンブルー類似体(PBA)ナノ粒子の表面修飾により安定に水に分散させたナノインクの独自の作製技術を利用し、具体的には、Fe、Co、NiからなるPBAナノ粒子を使って、水の電気化学的酸化反応(酸素発生反応、OER)触媒の開発を進めた。FeとNiの金属組成を系統的に制御したFe-Ni PBAナノ粒子をカーボンペーパー電極に担持することで、アルカリ水溶液(KOH)中での加水分解を経由して、世界最高性能のOER機能を示すLayered-Double-Hydroxide (LDH) ナノフレーク状粒子触媒の作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水 酸素(酸化：OER)と酸素 水(還元：ORR)を電気化学的に組み合わせた金属-空気二次電池は、安価で豊富な亜鉛を用いることで、環境問題の解決にも繋がる大容量二次電池が作製できる。その過電圧を小さくする触媒開発が求められている。OERとORRを電解質水溶液//電極//空気の界面で機能させるため、炭素多孔質電極であるカーボンペーパーの活用が注目されている。本研究で、Fe-Ni PBAナノ粒子をカーボンペーパーに簡便な方法で担持し、世界最高性能のOER機能を示すLDHナノフレーク触媒の開発に成功したことは、学術的・社会的に意義がある。

研究成果の概要(英文)：We have successfully prepared dense water-dispersion solutions of surface-modified Prussian-blue analog (PBA) nanoparticles (nanoinks) by our original technology. In this study, we have developed an electrochemical water-oxidation (oxygen-evolution-reaction, OER) catalyst electrode system using the PBA nanoparticles composed of Fe, Co, and Ni. In binary metal PBA nanoparticles of Fe and Ni (Fe-Ni PBA NPs), their metal composition ratios are systematically controllable as well as their homogenous distribution. Fe-Ni PBA NPs are directly deposited on a carbon-paper (CP) electrode by a drop-casting method using their nanoinks. The as-deposited Fe-Ni PBA NPs are hydrolyzed to form layered-double-hydroxide (LDH) nanoflakes on the surface of CP in an aqueous alkaline solution of KOH. The Fe-Ni LDH nanoflakes function as one of the highest performing OER catalysts.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：ナノ微粒子 配位高分子 プルシアンブルー 触媒 OER

## 1. 研究開始当初の背景

プルシアンブルー（PB）はシアニドイオン（ $C\equiv N^-$ ）を介して Fe(II) と Fe(III) が交互に結合した配位高分子結晶である。この鉄イオンを他の遷移金属イオンに置換したプルシアンブルー類似体（PBA）も自在に作製することができる。我々は、「独自に開発した特許技術 ナノ結晶の表面修飾法」を用いて PB 及び PBA ナノ粒子を各種溶剤に高濃度で安定分散させることに成功している（図 1）。この分散液を用いて低温・溶液プロセスにより、PB 及び PBA ナノ結晶が緻密に接合した疑似的単結晶膜の作製にも成功している。この疑似的単結晶膜は、プロトン高伝導体として機能し<sup>1)</sup>、また、電子・ホールドーピングにより、半導体・絶縁体機能を制御できる<sup>2)</sup>。ITO ガラス基板に低温・溶液プロセスで n 型半導体である酸化亜鉛（ZnO）薄膜を作製し<sup>3)</sup>、その ZnO 半導体層上に Fe-Co PBA ナノ結晶の疑似的単結晶膜を構築した複合薄膜の電子機能を探索した。結果、ZnO 層のホールプロッキング効果により、Fe-Co PBA の酸化還元（酸化状態）が制御された整流性が発生し、これに起因して水溶液電解質中で、極めて低い過電圧で水の酸化反応による酸素発生反応（OER）が起こることを発見した。本研究では、当初、この ZnO などの半導体薄膜と PBA 疑似的単結晶膜がヘテロ接合した薄膜による OER 機能を解明し、これを学術的に深化させることを目的とした。その研究過程で、高性能・高耐久 OER 触媒の開発は、世界的なエネルギー問題を解決する喫緊の課題としても取り上げられ、特に、金属 - 空気二次電池の実現に向け、その OER 触媒の開発に関する研究報告が急激に数を増してきた。また、最近では、OER は、これと相補的な役割を果たす酸素還元反応（ORR）を結び付けた Bifunction 触媒の開発へと進んでいる。一方、確かに、Co-Fe PBA 疑似的単結晶膜は、ZnO 半導体薄膜上で優れた低過電圧 OER 触媒として機能するものの、希少資源である Co を使っていること、その触媒の耐久性に乏しいこと、アルカリ水溶液中で利用できないこと、OER と ORR の Bifunction 触媒の構築が困難であること、また、金属 - 空気電池の実現において ITO 電極が利用できないことが分かってきた。

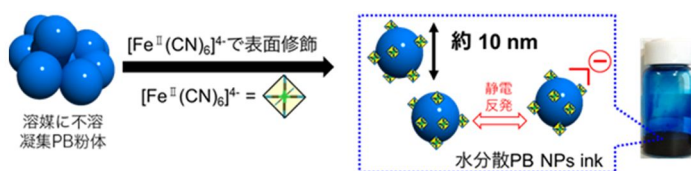


図 1. PB ナノ粒子の表面修飾と水分散液.

そこで本研究は、SDGs の観点からも、世界最高性能の OER ナノ粒子触媒の開発、更に、ORR との Bifunction 触媒の開発に最適な電極としてカーボンペーパー（CP）に着目し、研究を新たに進展させることとした。軽量で多孔質（表面積が大きな）CP は、気相//触媒担持電極//電解質溶液の気液界面で利用できるため、例えば、燃料電池電極として開発され、日本がその先端技術を保有している。一方で、最近では、大学などの研究機関でも容易に入手できるようになり、その研究例が急速に数を増している電極でもある。また、金属や金属酸化物電極上に担持した触媒では、その電極で用いられる金属原子種との複合的な触媒機能により、OER 触媒効果が依存してしまう。その観点からも、CP のような炭素電極は、これに担持した触媒粒子本来の機能を系統的に調査できる利点がある。

## 2. 研究の目的

希少資源である Co に比べて安価に扱える Fe と Ni の 2 元系が最も OER 触媒活性が高い。幸いなことに我々は、Fe と Ni を任意の組成比で Fe-Ni PBA ナノ粒子の作製に成功しており（図 2）、また、これを水に安定分散させる独自の方法を、本研究に活かすことができる<sup>4)</sup>。具体的には、任意の組成比で作製した Fe-Ni

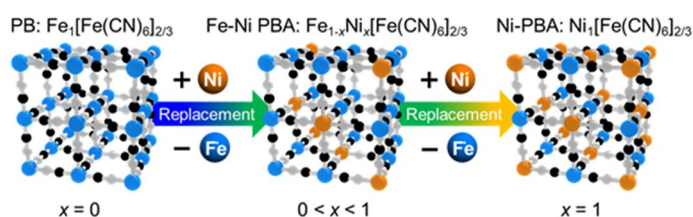


図 2. Fe-Ni PBA の組成と構造. Adapted with permission from Ref. 5. Copyright (2020) American Chemical Society.

PBA ナノ粒子の分散液を使って、この分散液を滴下する方法により、CP 上に OER 電極触媒を作製し、アルカリ性電解質水溶液中でその OER 触媒能と Fe と Ni の金属組成比の関係について系統的に評価することを目的とした。また、OER と ORR の Bifunction 触媒電極の作製を目指し、ORR 触媒機能が高いとされる Mn 系触媒を同じ CP 電極上で作製するための方法、及び、その Bifunction 触媒としての機能評価を進めた。本課題の当初の目的であった半導体薄膜と Fe-Co PBA ナノ粒子の疑似的単結晶ヘテロ接合薄膜による電子機能と OER 機能の関係の研究成果については、紙面の都合上省略する。ここでは、CP 電極上に担持した特定の Fe と Ni 金属組成比の Fe-Ni PBA ナノ粒子を用いて、Overpotential (過電圧)・Tafel slope・Turnover frequency・Mass activity を総合して世界最高性能の OER 触媒の開発に成功したこと<sup>5)</sup>、その成果について詳細に報告する。

## 3. 研究の方法

(1) Fe-Ni PBA ナノ粒子の作製と  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  を介した表面修飾による水分散液の作製  
Fe-Ni PBA ナノ粒子は、 $C\equiv N^-$  の N 端に結合する Fe と Ni の組成比を変化させることで、組成式

$\text{Fe}^{II}_{1-x}\text{Ni}^x[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]_{0.67} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  として合成を行った ( $x = 0$  および  $x = 1$  の組成をそれぞれ PB、Ni PBA) (図 2)。 $\text{Fe}^{II}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Ni}^{II}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の混合水溶液を  $\text{K}_3[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]$  水溶液に加え 30 分攪拌した。反応溶液から遠心分離により得られた生成物の沈殿物を蒸留水で洗浄し減圧乾燥を行い、8 種類 ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 1$ ) の Fe-Ni PBA ナノ粒子を得た。Fe-Ni PBA ナノ粒子 (1.92 mmol) に蒸留水 1 mL 加え懸濁させ 1 時間攪拌した。そこへ Fe-Ni PBA の総金属量の 5 mmol% の  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  含む水溶液を加え、2 週間攪拌することで、240 mM の Fe-Ni PBA ナノ粒子の水分散液を調製した (図 1)。

## (2) カーボンペーパー (CP) を用いた OER 触媒電極の作製と評価

図 3 に示したように、幅 1 cm に切り出した CP にシリコン樹脂を塗布した (この操作は、OER-ORR 触媒機能評価での電気化学測定において、電解液が CP 全体に浸透し電極面積が変化することを防止する目的である)。

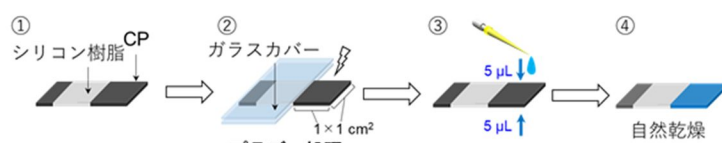


図 3. CP 電極の作製。

CP そのままでは撥水性があるため、ガラスカバーをかぶせて大気プラズマを  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  面積で CP 両面から照射することで親水化処理を行った。Fe-Ni PBA ナノ粒子水溶液を CP の両面から  $5 \mu\text{L}$  ずつ計  $10 \mu\text{L}$  滴下し、自然乾燥することで OER 触媒電極を作製した。

## (3) OER-ORR Bifunction 触媒電極の作製と評価

作製した触媒電極を用いて Cyclic voltammetry (CV) や Linear sweep voltammetry (LSV) 測定を 1 M KOH 水溶液 (pH 13.8) 中で行った。OER と ORR 評価を同時に行うと、OER で発生した  $\text{O}_2$  が電極近傍に存在し、その  $\text{O}_2$  が ORR によって還元されるため、ORR 評価が OER 活性に依存してしまう。そのため、OER と ORR 評価は本来別々に行うべきであるが、ここでは、簡単のために OER と ORR の同時測定を行っている。 $iR$  ドロップ (作用電極と参照電極間の溶液抵抗などに起因する電圧降下) 補償も適宜実施した。

## 4. 研究成果

### (1) Fe-Ni PBA ナノ粒子、及び、その水分散液の分析

合成した 8 種類の Fe-Ni PBA ナノ粒子からなる粉体は、Ni 組成比  $x$  が大きくなるにつれて、青色から黄色に系統的に変化した。粉末  $x$  線回折 (XRD) パターンより、Fe-Ni PBA ナノ粒子は PB ( $x = 0$ ) と同じ面心立方格子 (fcc) 構造をとっているが、組成の変化でシグナルのシフトは見られず、同じ格子サイズの結晶体である<sup>2)</sup>。Scherrer の式から求めた単結晶子サイズは、10 nm 程度であり、また、Ni 割合が大きくなるとわずかに大きくなっていくことが分かった。走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 像から、Fe-Ni PBA ナノ粒子は、10 nm 程度の一次粒子が凝集した二次粒子の粉体である。動的光散乱粒度分布から、Fe-Ni PBA ナノ粒子の水分散液は、20 ~ 60 nm の二次粒子からなり、その粒度は単分散性の高いことが示された。この分散液は静置していても沈殿が発生しないため、粒子表面を修飾した  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  による粒子同士の静電反発により、安定性の高い分散液が形成されている (図 1)。

### (2) カーボンペーパー (CP) を用いた OER 触媒電極の分析

FE-SEM 観察より、CP の表面のしわや溝に Fe-Ni PBA ナノ粒子が多く分布していた。アルカリ性電解水溶液 (1 M KOH) 中では、Fe-Ni PBA が加水分解する。シグナル強度が大きなその加水分解物の XRD の情報を得るため、CP に担持した状態ではなく粉末の状態での評価を行った (図 4)。XRD パターンは組成比  $x$  に依存しており、 $x = 0.6$  では優れた OER 触媒能で知られる Fe-Ni layered double hydroxide (LDH) に帰属されるパターンを示した。その赤外吸収からも Fe-Ni LDH と同様なスペクトルを示した。また、X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 測定からも、加水分解生成物が Fe-Ni LDH であることが示された。金属組成比から Fe-Ni PBA の  $[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]^{3-}$  部分が溶出した結果、 $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH が形成されることを示した。透過電子顕微鏡から、 $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH は 20 ~ 60 nm の粒子径の薄片上のナノフレークであった (図 5)。

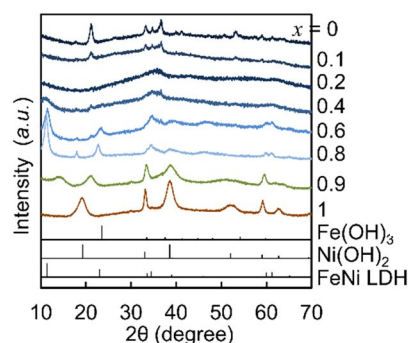


図 4. Fe-Ni PBA の加水分解物の XRD パターン。Reprinted with permission from Ref. 5. Copyright (2020) American Chemical Society.

透過電子顕微鏡から、 $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH は 20 ~ 60 nm の粒子径の薄片上のナノフレークであった (図 5)。これらの結果から、アルカリ性電解水溶液中での電気化学測定では、CP 上に担持した Fe-Ni PBA ナノ粒子でなくそれが加水分解した (酸化) 水酸化物である  $\text{Fe}_{1-x}\text{-Ni}_x \text{OH}$  ナノ粒子の OER 触媒機能を評価したことになる。



### (3) OER 触媒機能

CP 上に担持した  $\text{Fe}_{1-x}\text{-Ni}_x\text{OH}$  ナノ粒子の電気化学挙動 (CV や LSV) から OER 触媒能を評価した (図 6)。Fe を含まない  $x=1$  に比べて、Fe の含有量が増大するに従って酸素発生(OER)に起因する触媒電流が発生する電位 (過電圧) が減少していくことが分かった (図 6a)。単面積当たりの触媒電流が  $10\text{ mA cm}^{-2}$  になる過電圧 ( $\eta_{10}$ ) を組成比  $x$  に対してプロットすると (図 6b)、 $x=6$  において  $\eta_{10}$  が極小値を示した。また、酸素発生が起こる前に見られる Ni 原子の酸化波 ( $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III/IV}}$ ) が  $x=6$  では完全に消失していた。つまり、Ni 原子の酸化は OER 触媒電流と重なっており、この 2 つの反応が同時に起こっている。このように、 $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH の構造が最も優れた触媒であることが示された。 $iR$  補正した LSV (図 6c) から、 $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH は  $\eta_{10}=269\text{ mV}$  を示し、別に合成した Fe-Ni LDH (Fe/Ni = 1:3 mol/mol、LDH の一般的な金属組成) の  $\eta_{10}$  は  $330\text{ mV}$  よりも、OER 触媒能が高いことが分かった。更に、OER 触媒能が高く、その標準物質として比較される貴金属酸化物の  $\text{IrO}_2$  の  $\eta_{10} = 473\text{ mV}$  に比べて、 $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH は大きな過電圧の低下が起こっており、優れた OER 触媒であることが示された。また、興味深い結果として、過電圧と単面積当たりの触媒電流の対数値の直線性から導き出される  $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH の Tafel (ターフェル) slope の値は  $15.1\text{ mV dec}^{-1}$  であり、Fe-Ni LDH の  $52.1$ 、 $\text{IrO}_2$  の  $102\text{ mV dec}^{-1}$  に比べて極めて小さな値であり、 $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH の OER 触媒能が極めて優れていることが明らかになった (図 6d)。この Tafel slope  $15.1\text{ mV}$  は、これまで報告された様々な OER 触媒の中で最も小さな値であった。

これまで、OER 触媒能は、過電圧 ( $\eta_{10}$ ) と Tafel slope の大小で評価されてきたが、この値は、触媒担持量と担体物質に依存するため、この値のみによる比較は、必ずしも、正確な機能評価とは言えない。例えば、同じ触媒でも、CP のような炭素電極よりも、Ni メッシュ電極に担持した方が過電圧は低下することが分かっている。これは、電極原子である Ni の触媒アシスト効果を含んでいるためである。また、通常、触媒担持量が多い方が単面積当たりの触媒電流が大きくなるため、過電圧 ( $\eta_{10}$ ) は触媒担持量に依存することになる。そのため、研究では、最も高い OER 触媒能を示した  $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH について、 $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH のモル担持量 ( $\mu\text{mol cm}^{-2}$ ) と過電圧 ( $\eta_{10}$ ) の関係を調べた (図 7)。モル担持量と触媒に蓄積される電荷量 ( $\text{mC cm}^{-2}$ ) は、おおよそ、一次の関係が示された。一方で、モル担持量と  $\eta_{10}$  の関係は一次ではなく、 $7.5 \times 10^{-2}$  ( $\mu\text{mol cm}^{-2}$ ) において、最小値を示し、それ以上のモル担持量では  $\eta_{10}$  の改善は見られなかった。このことは、触媒機能に対して飽和担持量が存在していることを示している。つまり、CP の場合、 $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH ナノフレーク粒子が局所的 (しわや溝) に担持蓄積されることが FE-SEM 像から観察されていることから、 $7.5 \times 10^{-2}$  ( $\mu\text{mol cm}^{-2}$ ) が飽和担持量となり、それ以上の担持量になると、ナノフレーク粒子が凝集 (積層) することになり、触媒面積が改善されないことを示していると考えられる。ここで、最適化された  $7.5 \times 10^{-2}$  ( $\mu\text{mol cm}^{-2}$ ) から、Turnover frequency と Mass activity を計算すると、それぞれ  $1.56\text{ s}^{-1}$  と  $10600\text{ A g}^{-1}$  となり、これまで報告された様々な OER 触媒の中で最も大きな値であった。ガスクロマトグラフィーにより調べた結果、酸素発生に対する電流効率は  $99.1\%$  であった。

### (4) OER-ORR Bifunction 触媒機能

亜鉛 - 空気二次電池において、OER と ORR は相補的に機能するため、その両方で低過電圧触媒の開発は必須である。CP は多孔質電極であり、気相/触媒担持電極//電解質溶液で機能する金属

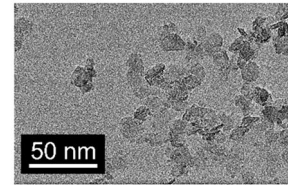


図 5.  $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH ナノフレークの透過電子顕微鏡像。Reprinted with permission from Ref. 5. Copyright (2020) American Chemical Society.

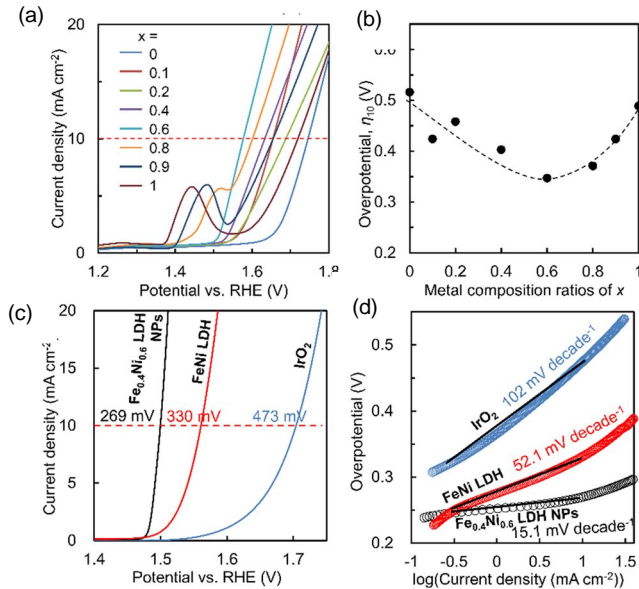


図 6. CP 上に担持した  $\text{Fe}_{1-x}\text{-Ni}_x\text{OH}$  ナノ粒子の電気化学挙動像。Reprinted with permission from Ref. 5. Copyright (2020) American Chemical Society.

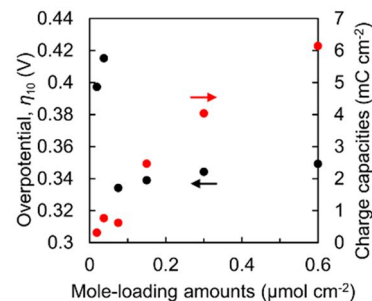


図 7.  $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH のモル担持量 ( $\mu\text{mol cm}^{-2}$ ) と過電圧 ( $\eta_{10}$ ) の関係。Reprinted with permission from Ref. 5. Copyright (2020) American Chemical Society.

- 空気二次電池電極としての利用価値が高い。また、炭素電極そのものの OER 触媒能は無いが、ORR 触媒活性は示す。マンガン酸化物は ORR 触媒能が高いことから、ここでは、CP 上でのマンガンと  $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH の複合化による典型的な OER-ORR Bifunction 触媒機能の結果を示す。具体的には、 $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  PBA ナノ粒子を最適化されたモル量 ( $7.5 \times 10^{-2} \mu\text{mol cm}^{-2}$ ) で CP 上に担持し、その上に、 $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$  水溶液を滴下することで、アルカリ性電解水溶液 (1 M KOH) 中で OER-ORR Bifunction 触媒機能の評価した (図 8)。各種分析の結果、アルカリ性電解水溶液中で、担持した  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$  は  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  に変化していることが示された。一般に、OER と ORR 触媒が同一の電極上に存在する場合、お互いがその過電圧に大きな負の影響を与え合う懸念がある。本研究の電極系では、やはり、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  が共存することによる  $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH の OER 過電圧に与える負の効果が見られるものの、その過電圧は Fe-Ni LDH と同程度であり高い性能は保持していた (図 8a,b)。一方で、 $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH が共存することによる  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の ORR 過電圧に与える負の効果は極めて小さいことが分かった (図 8c)。尚、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  を含有することで CP の ORR 過電圧は 0.1 V 低下する。実用レベルで、OER-ORR の過電圧の差が 0.8 V 以下の優れた Bifunction 触媒系電極の探索・開発が進められている世界の研究動向において、本研究で開発した触媒電極では、その電位差は 0.8 V を大きく下まわり、0.71 V に達している (図 8d)。

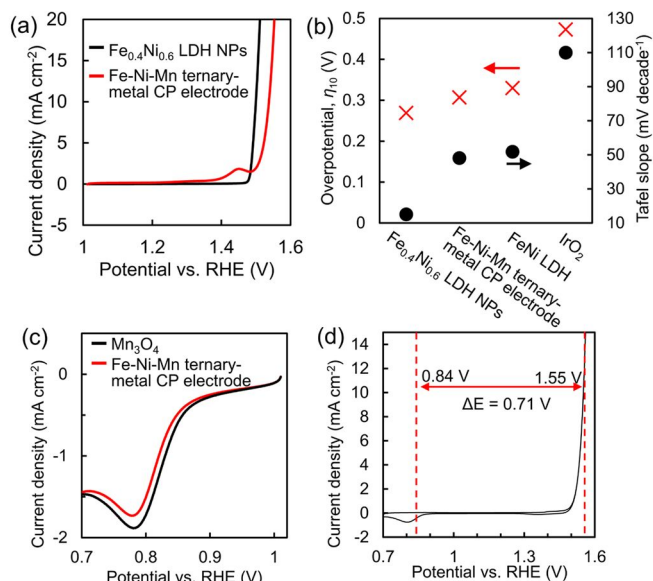


図 8. OER-ORR Bifunction 触媒機能. Reprinted with permission from Ref. 5. Copyright (2020) American Chemical Society.

#### (5)まとめ

Fe-Ni PBA ナノ粒子は、Fe と Ni を任意の組成比で作製することが可能であり、また、その水分散液を利用することで、簡便な方法で CP 上に Fe-Ni PBA ナノ粒子を担持することができる。Fe-Ni PBA ナノ粒子は、アルカリ性電解水溶液中で加水分解し、高い OER 触媒能を示す水酸化物 ( $\text{Fe}_{1-x}\text{-Ni}_x\text{OH}$ ) に変換される。その前駆体である Fe-Ni PBA の系統的な Fe と Ni の組成制御により、世界で最高性能の OER 機能を示す  $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH ナノフレークの作製に成功した。この金属組成は、一般的な Fe-Ni LDH (Fe/Ni = 1:3 mol/mol) に比べて安価な Fe-rich である。100 nm を超える大きな平面構造の Fe-Ni LDH に比べ、 $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH ナノフレークの粒子サイズは 20 ~ 60 nm と小さく、積層厚も 1 nm 以下である。理論計算で、Fe-Ni LDH は結晶面内でなくエッジに OER 触媒能が高いサイトが存在していると予測されている。 $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH ナノフレークは相対的にエッジの数が多いため、実験的に大きな Turnover frequency と Mass activity と低い Tafel slope 値を示したと考えられる。OER-ORR Bifunction 触媒を亜鉛-空気二次電池として実用化させるには、お互いの過電圧に与える負の効果の低減だけでなく、繰り返し充放電させることから、その電圧ストレスにより劣化が進まない触媒を探索する必要がある。その観点において、マンガン酸化物は優れた ORR 過電圧を示すが、充電時の OER 電圧において起こる ORR 触媒劣化が課題になっている。本研究では、Mn-Co PBA ナノ粒子の加水分解物が CP 上で優れた ORR 触媒として機能することを見出し、また、 $\text{Fe}_{0.4}\text{-Ni}_{0.6}$  LDH と共存しても、お互いの OER と ORR の負の効果が小さいことが分かってきた。更には、充電時の OER 電圧において起こる ORR 触媒劣化も抑制できる可能性も見出されており、亜鉛-空気二次電池のプロトタイプの作製と共に、次の論文報告に向けて研究を継続中である。

#### [引用文献]

- 1) K. Ono, M. Ishizaki, K. Kanaizuka, T. Togashi, T. Yamada, H. Kitagawa, M. Kurihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 5531-5535 (2017).
- 2) M. Ishizaki, K. Ono, K. Suzuki, W. Naito, K. Kanaizuka, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Kurihara, *ChemNanoMat* **3**, 288-291 (2017).
- 3) H. Kaneko, T. Togashi, T. Naka, M. Ishizaki, K. Kanaizuka, M. Sakamoto, M. Kurihara, *CrystEngComm* **16**, 10539-10546 (2014).
- 4) M. Ishizaki, K. Kanaizuka, M. Abe, Y. Hoshi, M. Sakamoto, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Kurihara, *Green Chem* **14**, 1537-1544 (2012).
- 5) M. Ishizaki, H. Tanno, H. Sutou, T. Katsuki, T. Hayasaka, M. Yagi, Y. Tsubonouchi, K. Tajima, T. Kawamoto, Y. Sakuda, M. Kurihara, *ACS. Appl. Energy Mater.* **3**, 9040-9050 (2020).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 M. Ishizaki, H. Tanno, H. Sutoh, T. Katsuki, T. Hayasaka, M. Yagi, Y. Tsubonouchi, K. Tajima, T. Kawamoto, Y. Sakuda, and M. Kurihara	4. 巻 3
2. 論文標題 FeNi Layered-Double-Hydroxide Nanoflakes with Potential for the Intrinsically High Water-Oxidation Catalytic Activity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS. Appl. Energy Mater.	6. 最初と最後の頁 9040-9050
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c01439	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 M. Ishizaki, E. Ohshida, H. Tanno, T. Kawamoto, H. Tanaka, K. Hara, H. Kominami, M. Kurihara	4. 巻 502
2. 論文標題 H2O2-Sensing Abilities of Mixed-Metal (Fe-Ni) Prussian Blue Analogs in a Wide pH Range	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorg. Chim. Acta	6. 最初と最後の頁 119314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2019.119314	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 M. Ishizaki, H. Fujii, K. Toshima, H. Tanno, H. Sutoh, and M. Kurihara	4. 巻 502
2. 論文標題 Preparation of Co-Fe Oxides immobilized on Carbon Paper using Water-dispersible Prussian-blue Analog Nanoparticles and their Oxygen Evolution Reaction (OER) Catalytic Activities	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorg. Chim. Acta	6. 最初と最後の頁 119345
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2019.119345	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. Yahagi, T. Togashi, and M. Kurihara	4. 巻 10
2. 論文標題 An Exclusive Deposition Method of Silver Nanoparticles on TiO <sub>2</sub> Particles via Low-temperature Decomposition of Silver-Alkyldiamine Complexes in Aqueous Media	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 4545-4553
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra10307d	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 M. Ishizaki, H. Ando, N. Yamada, K. Tsumoto, K. Ono, H. Sutoh, T. Nakamura, Y. Nakao and M. Kurihara	4. 巻 7
2. 論文標題 117.Redox-coupled Alkali-metal Ion Transport Mechanism in Binder-free Films of Prussian Blue Nanoparticles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. A	6. 最初と最後の頁 4777-4787
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8ta11776d	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 M. Ishizaki, H. Ando, N. Yamada, K. Tsumoto, K. Ono, H. Sutoh, T. Nakamura, Y. Nakao and M. Kurihara	4. 巻 7
2. 論文標題 Redox-coupled Alkali-metal Ion Transport Mechanism in Binder-free Films of Prussian Blue Nanoparticles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. A	6. 最初と最後の頁 4777-4787
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8TA11776D	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 M. Asai, A. Takahashi, Y. Jiang, M. Ishizaki, M. Kurihara, and T. Kawamoto	4. 巻 122
2. 論文標題 Trace Alcohol Adsorption by Metal Hexacyanocobaltate Nanoparticles and the Adsorption Mechanism	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 11918-11925
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b03015	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 M. Asai, A. Takahashi, K. Tajima, H. Tanaka, M. Ishizaki, M. Kurihara, and T. Kawamoto	4. 巻 8
2. 論文標題 Effects of the Variation of Metal Substitution and Electrolyte on Electrochemical Reaction of Metal Hexacyanoferrates	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 37356-37364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8RA08091G	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 A. Takahashi, H. Tanaka, K. Minami, K. Noda, M. Ishizaki, M. Kurihara, H. Ogawa and T. Kawamoto	4. 巻 8
2. 論文標題 Unveiling Cs-adsorption Mechanism of Prussian Blue Analogs: Cs+-percolation via Vacancies to Complete Dehydrated State	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 34808-34816
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8RA06377J	査読の有無 無
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 -

[学会発表] 計19件(うち招待講演 2件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 藤井洸輝、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 プルシアンブルー類似体ナノ結晶を前駆体としたFeCo系酸化物の合成とその酸素反応触媒能
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会(オンライン)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺島僚、石崎学、丹野弘也、八木政行、坪ノ内優太、田嶋一樹、川本徹、作田裕介、栗原正人
2. 発表標題 プルシアンブルー類似体ナノ粒子を前駆体としたFeNi層状水酸化物(LDH)ナノフレークの作製とその高性能酸素発生触媒
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会(オンライン)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大志田英拓、石崎学、小南裕子、原和彦、川本徹、田中寿、栗原正人
2. 発表標題 耐塩基性プルシアンブルー類似体の過酸化水素センサ能評価
3. 学会等名 錯体化学第69回討論会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 藤井洸貴、豊嶋慧我、丹野弘也、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 配位高分子を前駆体としたFe-Co系酸化物の合成とその電気化学的酸素発生触媒能
3. 学会等名 錯体化学第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丹野弘也、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 湿式法を用いた多元金属系触媒作製とそのOER触媒評価
3. 学会等名 錯体化学第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Manabu Ishizaki, Hiroya Tanno, Eito Ohshida, Hiroki Fujii and Masato Kurihara
2. 発表標題 Application of the Prussian blue thin film fabricated by a solution method using dispersion solution of its nanoparticles
3. 学会等名 Okinawa colloids 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栗原正人
2. 発表標題 実用化され始めた錯体低温熱分解法によるナノ微粒子・ナノ薄膜作製法 今、既存物質や反応を活かすシーズ研究が注目される理由
3. 学会等名 第36回無機・分析化学コロキウム(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丹野弘也、石崎学、小野健太、栗原正人
2. 発表標題 スピンコート法で作製したプルシアンブルーナノ粒子薄膜のプロトン伝導
3. 学会等名 ナノ学会 第16回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 丹野弘也、石崎学、小野健太、栗原正人
2. 発表標題 架橋欠陥プルシアンブルー及びその類似体ナノ微粒子の合成と物性
3. 学会等名 錯体化学会 第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 須藤輝、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 コバルトプルシアンブルー類似体の電気化学的水酸化触媒能の評価
3. 学会等名 錯体化学会 第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Manabu Ishizaki, Noboru Yamada, Kai Tsumoto, Hideo Ando, and Masato Kurihara
2. 発表標題 Electrochemical abilities of Prussian blue on uptake/release of alkali ions
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry, 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Manabu Ishizaki and Masato Kurihara
2. 発表標題 Electrochemical Behavior of Ni-mixed Prussian-blue Spin-coated Films
3. 学会等名 International Congress On Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 丹野弘也、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 スピコート法で作製したプルシアンブルーナノ粒子薄膜のプロトン伝導
3. 学会等名 第8回CSJフェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大志田英拓、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 イオンドーププルシアンブルー類似体の合成と物性評価
3. 学会等名 錯体化学若手研究会「錯体化学若手の会夏の学校2018」
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 丹野弘也、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 スピコート法で作製したプルシアンブルーナノ粒子薄膜のプロトン伝導
3. 学会等名 錯体化学若手研究会「錯体化学若手の会夏の学校2018」
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 丹野弘也、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 スピコート法で作製したプルシアンブルーナノ粒子薄膜のプロトン伝導
3. 学会等名 錯体化学若手の会東北支部第10回勉強会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大志田英拓、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 イオンドーププルシアンブルー類似体の合成と物性評価
3. 学会等名 錯体化学若手の会東北支部第10回勉強会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 須藤輝、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 プルシアンブルー類似体を用いた電気化学的酸素発生触媒能
3. 学会等名 錯体化学若手の会東北支部第10回勉強会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石崎学、丹野弘也、須藤輝、栗原 正人
2. 発表標題 カーボンペーパーに固定した金属イオン種の酸素発生反応(OER)触媒能
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会本化学会
4. 発表年 2018年



〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究 分担者	石崎 学  (Ishizaki Manabu)  (60610334)	山形大学・理学部・講師   (11501)	
研究 分担者	八木 政行  (Yagi Masayuki)  (00282971)	新潟大学・自然科学系・教授   (13101)	

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
---------	---------