

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05523

研究課題名(和文) 粒子界面フリー多孔性配位高分子膜の内部構造とカチオン輸送能の相関に関する研究

研究課題名(英文) Relationship between Cation Transport Abilities and Inner-structure of the Boundary-free Porous Coordination Polymer Film

研究代表者

石崎 学 (Ishizaki, Manabu)

山形大学・理学部・講師

研究者番号：60610334

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：多孔性配位高分子ナノ粒子であるプルシアンブルー(PB)及びその類似体(PBA)の内部構造制御を行った。合成条件を調製することで、完全結晶及び欠陥構造体の合成に成功した。また、様々なイオンを内包したPBAの合成に成功した。

合成したPB/PBAのペレット膜及びスピコート膜のプロトン伝導能を測定した。また、多孔性CNT膜を用いたサンドイッチ型セルでは、これまで観測できなかったNa等のカチオン伝導、特に水和状態のカチオン伝導の観測に成功した。理論計算よりヤーンテラー構造ひずみを有するCuPBA内のLiイオン伝導経路の可視化を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PB及びPBAは、イオン伝導体や電池活物質材として利用が期待されている。しかし、内部構造が与える電池特性への影響は十分に理解されていない。この解明が機能の向上・制御に重要となる。本研究では、外部環境に依存したイオン伝導度の測定に成功した。

また、カーボンナノチューブ膜の多孔性と光透過性を生かした機能探索を行った。本技術は、これまで観測できなかった高抵抗体の機能探索に有効である。PB/PBAに限らず、外部環境に依存する機能や電気特性による色変化の観測など、他の機能性材料にも応用可能な新たな機能評価法を提案できた。

研究成果の概要(英文)：The Prussian blue (PB) and its analogues (PBA), which are porous coordination polymer nanoparticles, are synthesized with various internal structures and particle sizes by controlling the synthesis conditions. And, the as-prepared PB/PBA are surface-modified by ferrocyanide ions for dispersion into water and cation doping.

The proton conductivities of the PB/PBA are measured by using pellet-type cells and spin-coated thin film. A spin-coated thin film of PB is suitable for the estimation of grain-boundary free proton conductivity. Furthermore, by using a sandwich cell with porous CNT film, I measured unique current-voltage (I-V) properties, that is resistance switching behavior by applied potential and succeeded in observing the cation conductivity in PBA influencing the hydrated state. The Li-ion conduction pathway in CuPBA with Jahn-Teller structural strain is visualized from theoretical calculations.

研究分野：錯体化学、ナノ材料科学

キーワード：プルシアンブルー 電気化学 ナノ粒子 イオン伝導 電子伝導

1. 研究開始当初の背景

多孔性配位高分子ナノ結晶であるPBは鉄イオンとシアニドイオンからなる錯体である。また、含まれる鉄を他の金属に置換した類似体(PBA)も多数報告されている。PB及びPBAは電気化学活性な多機能性材料であり、産業応用が期待される材料である。申請者は、独自のPB/PBAナノ粒子分散化技術を有しており、塗布ナノ薄膜を利用した様々な機能解明を進めてきた。錯体ナノ粒子の塗布膜作製および機能評価法は、錯体化学とナノ材料科学を組み合わせた新しい学問を切り開く技術と考えている。

ナノ粒子は、その豊富にする粒子界面によって真の機能が発現しないことが報告されている[1]。金属や金属酸化物では加熱による界面消失が報告されている[2,3]。申請者はPBナノ粒子膜を利用し、界面によるプロトン伝導能の低下および低温焼結法による粒子界面のネットワーク構築及びプロトン伝導の劇的な向上を報告した[4]。錯体粒子における粒子界面によるプロトン伝導能の低下に関して、他に先駆けて錯体ナノ粒子の界面が機能及ぼす影響を提唱することに成功した。

Grain-boundary free 機能PB膜を用いることで、PBの内部構造や粒子サイズなどの影響を正確に評価できるようになった。つまり、既存の報告は、界面依存の機能を見ており、本来の機能を評価できていないのではないかと。Grain-boundary free 機能PB膜では、より優れた機能(=本来の機能)が発現するのではないかと、という問い・疑問が生じた。

2. 研究の目的

本研究では、低温焼結後のGrain-boundary free 機能PB膜を用いて、PBの内部構造によるイオン伝導能/吸脱着特性への「真の影響」を明らかにする。一般的なPBは $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で示され、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$ 欠陥サイトを有する。完全結晶では、0.5 nmほどの細孔を有するが、この欠陥の形成によって1 nmの細孔を形成する。また、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{X}]^{n-}$ ($\text{X}=\text{OH}_2, \text{NH}_3, \text{NO}$)を用いることでCN基欠陥(配位子欠陥)サイトを導入できる。様々なPB及びPBAを種々の金属比で合成し、かつ、内部構造を制御することで、その電気応答性が変化するか明らかにする。特に、含有イオン種の伝導とPB/PBAの電子伝導の相関関係を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 内部構造制御したPBおよびPBAの合成

(1)-1. 混合割合制御による金属組成比(=内部欠陥構造)の制御： $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n+}$ と M^{n+} ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ などの金属イオン)の各溶液のモル比を制御し、バッチ法によってPB/PBAを合成した。合成を行った代表的なPBAおよび金属の割合を表1に示す。

表1 PBA合成に用いた金属種と、その混合割合(モル比)

C端の金属	N端の金属	合成時の混合モル比 (C端金属/N端金属, C/N比)
Fe(II)	Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II)	0.3, 0.5, 1, 10
Fe(III)	Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II)	0.5, 0.68, 1, 10
Co(III)	Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II), Zn(II)	0.5, 0.68, 1, 10

(1)-2. PB及びPBA反応速度制御による内部欠陥構造制御：フェロシアン酸イオンの自己分解を利用した大粒子径PB結晶の合成を行った。また、MnPBAをEDTAを含む水溶液中で合成し、Mnのキレート形成による生成速度を制御し、粒子径の異なるMnPBAの合成を進めた。

(1)-3. 配位子欠陥PB/PBAの合成： $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ (①)を原料として、アンモニア添加・ヒドラジン還元することで、 $\text{Na}_2\text{NH}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]$ を合成した。その後、酢酸ナトリウムと反応させることで、 $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]$ (②)を得た。さらに、加熱処理をすることで、 $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]$ (③)を得た。①—③の試薬に、Fe(II)、Ni(II)、Co(II)を反応させ、それぞれPBAを合成した。

(2) **イオン導入 PB および PBA の合成法の確立:** PB 分散化の際に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$ を被覆させる。この際 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$ の対カチオンが導入される。対カチオンとして、市販されている K^+ 塩及び Na^+ 塩を用いることで、各カチオンの導入を行った。 Li^+ イオン導入 PB の合成は、① Li^+ 過剰条件下での PB 合成、② $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の合成とそれを用いた分散化(= Li^+ 導入)を行った。 Cs^+ 導入体は、 Cs^+ イオンの自然吸着を利用した[5]。

(3) イオン吸脱着/イオン伝導能評価

(3)-1. Grain-boundary free PB 機能膜のイオン吸脱着測定：内部構造制御した PB 及び PBA 分散液を調製し、電極上に塗布薄膜を作製した。低温加熱によって界面構築をし、Grain-boundary free PB 膜を作製した。得られた PB 膜を各電解質中で電気化学測定を行った。

(3)-2. Grain-boundary free 機能 PB 膜のイオン伝導度測定：2 で合成したイオン導入した内部構造制御 PB の圧着ペレット膜作製を進めた。その交流インピーダンス法測定より得られた Nyquist プロットおよび Bode プロットから内部/表面イオン伝導の分離およびイオン伝導度評価を進めた。また、スピコート膜及びカーボンナノチューブ(CNT)電極を用いたサンドイッチ型セルを用いてイオン伝導能を評価した。

(3)-3 理論計算によるメカニズム解明：合成した PB または PBA の物性値を利用し、理論計算を行い、その内部での Li^+ 伝導能・伝導経路を評価した。

4. 研究成果

(1) **内部構造制御した PB/PBA の合成とその基礎評価:** 合成した種々の XRD 測定より、多くの PBA で立方晶型の結晶を有していた。C 端の金属種の割合が増加条件では、ピーク分離等が現れ、構造のゆがみを示唆した。また、混合時の C 端金属の増加によって、得られた PBA の組成も変化した。特に C/N 比=1, 10 の混合比でであっても得られる PBA は、C/N 比≒1 となり、電荷保障のために構造内にカチオンを含み、それによる構造ひずみが生成したと考えられる。合成した PBA を、電極に固定しサイクリックボルタンメトリーを測定した。この時、電解液は KCl, NaCl または LiCl を含む 0.1 M 水溶液を、参照電極は Ag/AgCl を用いた。欠陥を有する PBA では、水和イオン半径が小さい $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順に、酸化還元電位が高電位側にシフトした。これは、還元状態ではイオン導入が

起こるため、水和イオンサイズは大きいイオンはより大きな負電位が必要となるためである。また、完全結晶体 PBA(C/N 比=1)は、 Li^+ 電解溶液中では、酸化還元電流が小さく、イオンが入りにくいことを示唆した。

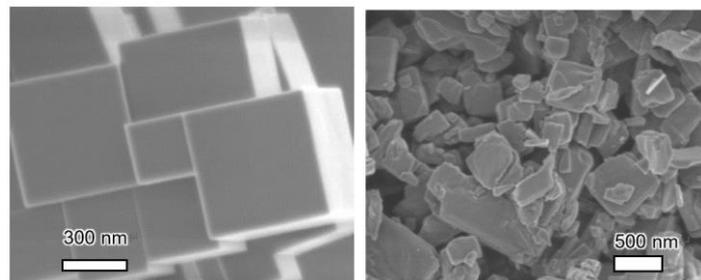


図 1 フェロシアン酸イオンの自己分解で合成した PB サブマイクロ粒子(左)と、Cu-PBA-NO(右)の SEM 像。

酸性中でフェロシアンイオンの自己分解により PB サブマイクロ粒子を合成した(図 1 左)。元素分析及び TG 測定結果より、完全結晶である PB であることが示された。この結晶を固定した PB 電極は、水系電解液中で、応答がすぐに観察されなくなった。PB 細孔サイズとイオンサイズの相性が悪いことと、また、結晶が大きいことから、イオン挿入に伴う膜破壊が促進されたと考えられる。

配位子欠陥サイトを導入するために、配位子欠陥前駆体①-③に、各金属イオンを反応させ、結晶を得た。得られた結晶は M-PBA-X(M = Fe, Ni, Co, Cu, X = NO, NH_3 , OH_2)と示す。金属種により結晶サイズは大きく異なり、Cu-PBA-NO では 300-500 nm の結晶を生成した。C/N 比=1 の完全結晶体を合成できたが、その細孔分布

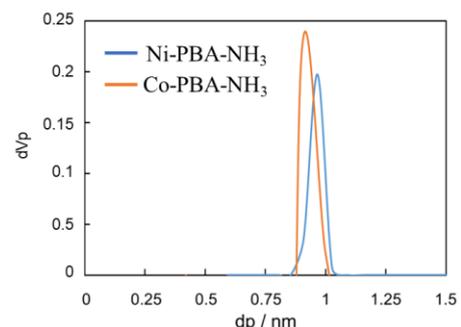


図 2 Ni-PBA, Co-PBA, Ni-PBA- NH_3 , Co-PBA- NH_3 の CO_2 吸着挙動から算出した細孔径分布。

をCO₂ガス吸着法に算出したところ、C/N比=0.67の欠陥構造を有するPBAの細孔(1-1.1 nm)よりもわずかに小さい細孔分布(0.9-1 nm)を示した(図2)。PBの完全結晶では0.5 nm程度の分布を示すことから、配位子欠陥による細孔径の制御ができたと言える。

(2) 交流インピーダンス法を用いたイオン伝導測定：PB粉末の圧着ペレット膜のイオン伝導を測定した。90%Rh, 20°Cの条件で、10⁻⁴ S/cmのイオン伝導を示した。重水置換で伝導度が上昇したことからプロトン伝導を示唆した。焼結及びプレス加熱により表面の改質を行ったが、大幅なプロトン伝導度の上昇は見られなかった(図3)。Bodeプロットより応答周波数が10⁴-10⁵ Hzであり、以前申請者が報告したPB単粒子自己組織化膜のプロトン伝導の応答周波数と異なる[4]。ペレット膜では、粒子界面を消失することができず、粒子界面でのプロトン伝導阻害を示唆する。

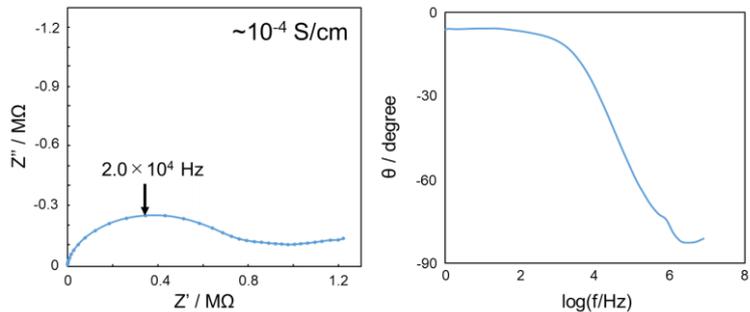


図3 PBペレットのNyquistプロット及びBodeプロット. 相対湿度90%, 温度25°C.

Au電極を用いたPBスピコート膜のプロトン伝導測定を進めた。相対湿度の上昇とともに、プロトン伝導度が向上した。また、相対湿度30-95%の範囲で、10⁻⁴-10⁻² S/cmの高い伝導度を示した。応答周波数は、高湿度では10⁶ Hzであり、湿度により徐々に低下した。湿度低下による水素ネットワークの切断による応答の変化と考えられる。また、単粒子膜では相対湿度50%程度から大幅なプロトン伝導度の低下を示したのに対して、スピコート膜では大幅な湿度の低下を示さなかった。これは、膜厚が厚くなることで水の保持能が向上を示唆する。また、配位子欠陥を有するPB-OH₂でも同様の応答を示した。配位子欠陥サイトも水素ネットワーク系に有効であることを示した(図4)。

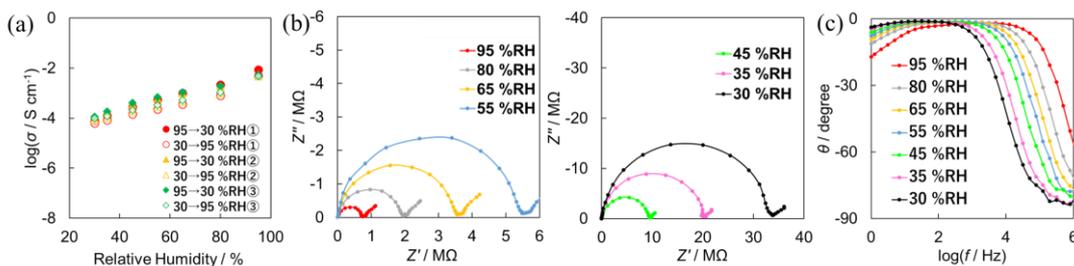


図4 PB-OH₂スピコート膜のイオン伝導測定結果. (a) プロトン伝導度の湿度依存性. (b)Nyquistプロット及びBodeプロット. 測定には、Au楕形電極を用いた。

新たな評価法として、申請者が確立したカーボンナノチューブ(CNT)濾過転写法を利用したITOとCNT電極のサンドイッチセルを用いて電気化学特性を評価した(図5)。数十~数百nmの膜厚の評価が可能であり、膜の抵抗値を下げることで、これまで評価できなかった機能探索が可能となる。無溶媒下で2端子法を用いてI-V特性を評価したいところ、オーミックな挙動にならず、0.1-0.5および-0.1-0.5 Vに高抵抗層を示した。これは、電圧印加により膜内に成分変化が起これ、抵抗値の変化として観測されたと考えられる。

クロノアンペロメトリー(CA)と透過吸収スペクトルの同時測定より、電圧が変化した際にPB由来の吸収バンドの強度がわずかに低下し、その後電圧を保持することで緩やかに強度の減少が進行した。これは、電圧印加によって、PBから電極近傍で還元体(PW)と酸化体(PY)へのレドックス反応が起こったことを示唆する。電解液がなくとも、PBに含まれるわずかなNa⁺が電圧印加により膜内を移動することと、膜内の電子移動が競争的に起こったと考えられる。また、図5bで示した高抵抗層は、わずかにヒステリシスを示し、イオン移動が律速となっていることを

示唆する。PB の電子状態と抵抗値スイッチングが密に相関があると考えられることから、グローブボックス中で電解液下で PB の酸化還元を起し、電子状態を制御した PB 膜を作製し、その後、無溶媒条件下で I-V 測定を行った。完全な PB 状態では、 $-0.5-0.5$ V の広い範囲で高抵抗層を有したのに対して、わずかな還元によって 0 V 付近に低抵抗層が出現した。その後、還元反応が進むことで、オーミック特性に変化した。この現象は、CNT とのサンドイッチセルで初めて明らかになった現象であり、PB の酸化還元状態とそこに含まれるイオン種、及び電子伝導特性が密に影響した機能発現である。

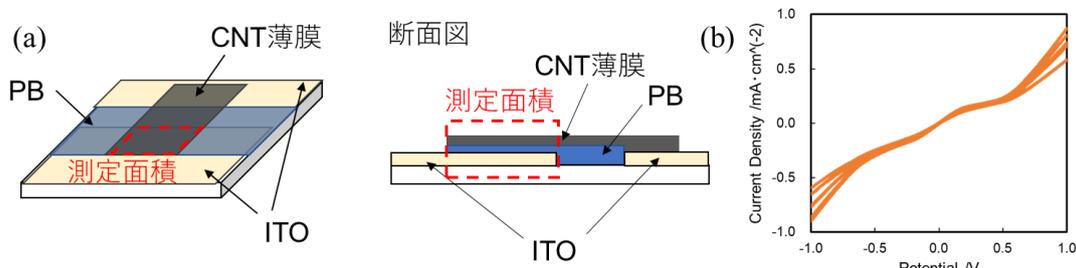


図 5 (a)CNT 膜を利用したサンドイッチ評価セルの模式図と(b)その I-V 特性.

膜内のイオン伝導度を測定するために、 Na^+ ドーパ PB 膜の交流インピーダンスを測定した。膜厚の低下により、ペレット法やくし形電極法に比べ、遅い伝導を観測可能である。図 6 にその結果を示す。観測範囲に、2つの半円が現れ、その応答周波数は 10^0-10^1 Hz と 10^2-10^4 Hz であった。高周波数の応答は湿度により変化するのに対して、低周波数の応答は湿度に影響しなかった。しかし、相対湿度 8%環境では、低周波数の応答が観測されなくなった。また、重水雰囲気中で測定したところ伝導度の変化がほとんど見られないことから、これら伝導はカチオンに由来した伝導、特に水和したイオンに関連した伝導と考えられる。同様の測定を Li^+ , K^+ , Cs^+ で行った。水和の強い(水和数の多い)イオンほど低湿度の伝導が低い湿度まで観測され、また、高周波数の伝導はそのイオン種によって応答周波数が異なった。これら結果より、低周波数の伝導は格子内の水和イオンに由来する伝導であり、高周波数の伝導は結晶表面を介した湿度に敏感に影響するイオンの伝導であると考察した。

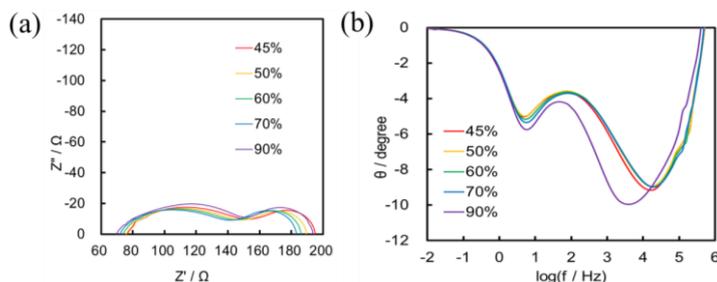


図 6 サンドイッチセルを用いた Na^+ ドーパ PB 薄膜の(a)Nyquist プロットと、(b)Bode プロット.

(3) 理論計算によるイオン伝導経路の解明：研究協力者である安東講師に計算をお願いした。計算には、完全結晶 Cu-PBA を用いた。完全結晶 Cu-PBA は、ヤーンテラー構造ひずみにより長方形の基本骨格を有する。その格子内を Li^+ が伝導する際にエネルギー図を作製した。0.5 nm 四方の格子を抜ける際には大きなエネルギーが必要であり、スムーズな伝導は起こりにくい。一方、格子が拡大した面では、伝導に必要なエネルギーが小さくなり、伝導が容易に起こる結果となった。

<引用文献>

[1] A. Kotov *et al.*, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 134. [2] E. Traversa *et al.*, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 846. [3] S. Magdassi *et al.*, *Open Appl. Phys. J.* **2011**, 4, 19. [4] K. Ono *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 5531. [5] M. Ishizaki *et al.*, *Dalton trans.* **2013**, 42, 16049.

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Takumi Furusawa, Rin Ando, Hiroaki Daiguji, Jeongmin Jang, Mikuto Funabe, Jun Matsui, Manabu Ishizaki and Masato Kurihara	4. 巻 4
2. 論文標題 Low-Temperature Edge-Fusing Phenomenon of Silver Microplates and Solution-Processed Low-Resistivity Top-Contact Electrodes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Appl. Electron. Mater.	6. 最初と最後の頁 5538-5549
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.2c01146	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 Ishizaki Manabu, Satoh Daiki, Ando Rin, Funabe Mikuto, Matsui Jun, Kurihara Masato	4. 巻 8
2. 論文標題 Solution Processed Chemically Non Destructive Filter Transfer of Carbon Nanotube Thin Films onto Arbitrary Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2100953 ~ 2100953
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/admi.202100953	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 . 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 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 -

〔学会発表〕 計39件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 朝比奈悠太、寺島僚、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 超高速充放電を可能にするFe-Znプルシアンブルー類似体と単層カーボンナノチューブからなるバインダーフリー正極
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 寺島僚、朝比奈悠太、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 高容量・高速充放電可能にするFe-Mnプルシアンブルー類似体とカーボンナノチューブとからなるバインダーフリー正極
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 寺島僚、朝比奈悠太、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 高容量・高速充放電可能なFe-Mnプルシアンブルー類似体とカーボンナノチューブからなるバインダーフリー正極
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 朝比奈悠太、寺島僚、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 超高速充放電を可能にするFe-Znプルシアンブルー類似体と単層カーボンナノチューブからなるバインダーフリー正極
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 丸山秀斗、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 酸化還元状態を制御したプルシアンブルー薄膜の電気伝導相スイッチング
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石崎学、栗原正人
2. 発表標題 High Water-Oxidation Catalytic Activity of FeNi-Layered Double-Hydroxide Nanoflakes on Carbon Paper
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石崎学、朝比奈悠太、寺島僚、栗原正人
2. 発表標題 超高速充放電を可能にするプルシアンブルー類似体と単層カーボンナノチューブからなるバインダーフリー正極
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 朝比奈悠太、寺島僚、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 超高速充放電を可能にするFe-Znプルシアンブルー類似体と単層カーボンナノチューブからなるバインダーフリー正極
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺島僚、朝比奈悠太、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 高容量・高速充放電可能にするFe-Mnプルシアンブルー類似体とカーボンナノチューブとからなるバインダーフリー正極
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺島僚、朝比奈悠太、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 高容量・高速充放電可能なFe-Mnプルシアンブルー類似体とカーボンナノチューブからなるバインダーフリー正極
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 朝比奈悠太、寺島僚、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 超高速充放電を可能にするFe-Znプルシアンブルー類似体と単層カーボンナノチューブからなるバインダーフリー正極
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丸山秀斗、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 酸化還元状態を制御したプルシアンブルー薄膜の電気伝導相スイッチング
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石崎学、朝比奈悠太、寺島僚、栗原正人
2. 発表標題 超高速充放電を可能にするプルシアンブルー類似体と単層カーボンナノチューブからなるバインダーフリー正極
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安齋将、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粒子を前駆体とした酸素還元反応触媒の開発
3. 学会等名 化学系学協会東北大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Manabu Ishizaki, Masato Kurihara
2. 発表標題 High Water-Oxidation Catalytic Activity of FeNi-Layered Double-Hydroxide Nanoflakes on Carbon Paper
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石崎学
2. 発表標題 "溶かす"で切り開く材料科学
3. 学会等名 錯体化学コロキウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺島 僚, 石崎 学, 栗原 正人
2. 発表標題 カーボンナノチューブ-プルシアンブルー類似体で構成したバインダーフリー電極の作製とその電気化学応答
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2021」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸山秀斗, 石崎学, 栗原正人
2. 発表標題 プルシアンブルー薄膜の電圧駆動による電気伝導相スイッチング特性
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2021」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 新規濾過転写法により作製したカーボンナノチューブ薄膜デバイス
2. 発表標題 石崎 学、佐藤 大輝、安藤 凜、舟部 未来斗、丸山 秀斗、栗原 正人
3. 学会等名 2021年 電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺島 僚, 石崎 学, 栗原 正人
2. 発表標題 カーボンナノチューブ-プルシアンブルー類似体で構成したバインダーフリー電極の作製と電気化学応答
3. 学会等名 錯体化学会 第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安齋 将・石崎 学・栗原 正人
2. 発表標題 金属種・金属濃度比が与えるプルシアンブルー類似体の構造と機能への影響
3. 学会等名 錯体化学会 第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸山 秀斗・石崎 学・栗原 正人
2. 発表標題 ブルシアンブルー薄膜の電圧駆動による 電気伝導相スイッチング特性
3. 学会等名 錯体化学会 第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石崎学、佐藤大輝、安藤凜、舟部未来斗
2. 発表標題 カーボンナノチューブ薄膜のオンデマンド湿式作製とデバイス応用
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石崎学、佐藤大輝、安藤凜、舟部未来斗、栗原正人
2. 発表標題 カーボンナノチューブ薄膜のオンデマンド 湿式作製とその応用
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 大輝, 石崎 学, 栗原 正人
2. 発表標題 カーボンナノチューブ薄膜の濾過転写法の開発とシリコン太陽電池の評価
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 大輝, 石崎 学, 栗原 正人
2. 発表標題 カーボンナノチューブ薄膜の濾過転写法の開発とシリコン太陽電池の評価
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺島 僚, 石崎 学, 栗原 正人
2. 発表標題 カーボンナノチューブ薄膜 プルシアンブルー類似体で構成したバインダーフリー電極の電気化学挙動
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 朝比奈悠太, 寺島遼, 石崎学, 栗原正人
2. 発表標題 水系複合カチオン亜鉛二次電池に向けたバインダーフリープルシアンブルー類似体電極の開発
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸山秀斗, 石崎学, 栗原正人
2. 発表標題 プルシアンブルー薄膜の電圧駆動による電気伝導相スイッチング特性
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原田海、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 環境応答するプルシアンブルー薄膜の電気化学インピーダンスの測定技術の開発
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安齋 将・石崎 学・栗原 正人
2. 発表標題 金属種・金属濃度比が与えるプルシアンブルー類似体の構造と機能への影響
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺島 僚・石崎 学・栗原 正人
2. 発表標題 カーボンナノチューブ-プルシアンブルー類似体で構成したバインダーフリー電極の作製と電気化学応答
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸山 秀斗・石崎 学・栗原 正人
2. 発表標題 プルシアンブルー薄膜の電圧駆動による 電気伝導相スイッチング特性
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安齋 将・石崎 学・栗原 正人
2. 発表標題 金属種・金属濃度比が与えるプルシアンブルー類似体の構造と機能への影響
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Manabu Ishizaki, Masato Kurihara
2. 発表標題 High Water-Oxidation Catalytic Activity of FeNi-Layered Double-Hydroxide Nanoflakes on Carbon Paper
3. 学会等名 First International Conference on Technologies for Smart Green Connected Society 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石崎 学, 朝比奈 悠太, 寺島 僚, 栗原 正人
2. 発表標題 高速充放電を可能にするプルシアンブルー類似体と単層カーボンナノチューブからなるバインダーフリー正極構造
3. 学会等名 2022年 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤井洸貴、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
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 後藤義智、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 可溶性アルカノールアミン錯体を介したヨウ化銅透明ナノ薄膜の湿式作製
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
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
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>単層カーボンナノチューブを用いた高透明性・低電気抵抗薄膜の簡便作製および応用 https://www.sci.yamagata-u.ac.jp/news/detail/863/</p>
--

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
研究協力者	栗原 正人 (Kurihara Masato)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	安東 秀峰 (Ando Hideo)		
研究協力者	中村 考志 (Nakamura Takashi)		

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