

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18972

研究課題名（和文）配位高分子ナノ薄膜による水の蒸散を利用した塩水濃度勾配(SGE)発電機能の探索

研究課題名（英文）Exploration of salinity-gradient-energy electric-generator functions of coordination-polymer nanofilms using water evaporation

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） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：Na<sup>+</sup>の水和エネルギー変化を起電力とする「Salinity Gradient Energy (SGE)」に着目した。「プルシアンブルー（PB）骨格のd-結合を介した半導体特性とFe(II)/(III)の酸化状態変化」と「格子空孔内へのNa<sup>+</sup>水和/脱水和」で駆動するSGE発電の探索を目的した。独自のPBナノ粒子分散液を用いた塗布膜（疑似的単結晶膜）の両端にカーボン電極を取付け、下端をNaCl水溶液に浸漬すると、水と比べ大きな起電力が生じた。空孔内あるいはナノ粒子界面に分布するNa<sup>+</sup>の水和数が異なることで、塗布膜の下端でFe(III)、上端でFe(II)の分布の偏りを誘起する機構を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

格子内や粒子界面に分布するNa<sup>+</sup>の水和状態がPB骨格の電子状態に敏感に影響を与え、それを電圧として取り出せる新しい機構が見出された。PBナノ粒子が緻密に連結された疑似単結晶膜は、PB相が両極間の空乏層として存在する薄膜電池素子として機能した。一方で、出力する電流量が極めて少ない課題が残った。電流量を増大させるには、新しい戦略に基づく素子設計が必要である。例えば、孤立したPBナノ粒子の表面効果＝塩水への接触面積の増大とそのPBナノ粒子個々の電気伝導経路を確保できる革新的な電極構造が構築できれば、「水和状態の変化を大きな電気エネルギーとして安定して変換」できる実質的な機能に導けると期待される。

研究成果の概要（英文）：This study has focused on 'Salinity Gradient Energy (SGE)', derived from the hydration energies of Na<sup>+</sup>. The SGE power generation has been explored using a pseudo-single-crystalline thin film (PSF) prepared by spin-coated Prussian-blue (PB) nanoparticles on a glass substrate. An SGE cell comprises top-bottom carbon-paste electrodes on the PSF. When the bottom side is immersed in a NaCl aqueous solution, generated voltages are significantly larger than that in water without NaCl. This phenomenon is driven by the semiconductor character of d-bonding frameworks and oxidation-state change between Fe(II) and Fe(III). In a plausible mechanism, different hydration-number Na<sup>+</sup> appears in lattice spaces and interfaces between PB nanoparticles. The gradient in the Na<sup>+</sup> distribution is a driving force to generate voltages. The distribution of the low-hydration-number Na<sup>+</sup> in the top side of the PSCF can induce Fe(II) states, and vice versa in the bottom side.

研究分野：無機材料・錯体化学

キーワード：ナノ粒子 水和エネルギー 発電 プルシアンブルー 薄膜

### 1. 研究開始当初の背景

本研究課題の提案に当たっては、自然界の熱エネルギー循環サイクルによる海水・河川水の「Salinity Gradient Energy (SGE)」の電気エネルギー変換に着目した。海水と河川水の混合によるSGE発電は、濃縮されたエントロピーを電力として地球規模で利用できる。例えば、大きな格子エネルギー(787 kJ/mol)を持つNaClは、Na<sup>+</sup>の大きな水和エネルギーによって水に簡単に溶ける。この大きな潜在エネルギーは系内(物質間)でやり取りされるが、例えば、熱エネルギー(温度差)を介して外部に効率よく取り出すことは容易でない。ここでは、至る所に存在する未利用・低品位の冷/熱源(例; エアコンの排出熱風、アスファルト輻射熱、雪など)を介して、その潜在エネルギーを電力に回生できる材料発掘に挑戦した。高電圧が必要でも電流を殆ど消費しない省電力デバイスが革新的進化を遂げている。その点で、高電圧・低電流出力が特徴の電気二重層(EDL)発電素子の開発が見直され始めた。一方、EDL発電は原理的に塩水の潜在エネルギーを利用することはできない。地球温暖化やエネルギー・資源枯渇を考慮すれば、塩水を利用した熱電変換素子の開発は意義がある。

これまでの科学研究費補助金で実施してきたプルシアンブルー(PB)、及び、その金属置換類似体(PBA)は、骨格の連続した「d-π結合を介した電子/ホール伝導(半導体特性)・酸化状態」と「格子空孔内へのアルカリ金属イオン脱挿入(水和/脱水和)・拡散」が連動した特異な性質を電気化学的に抽出する方法の開拓に興味を持たれる。申請者らは独自に開発してきた(i)PB・PBAナノ粒子の独立・高濃度分散液(ナノ粒子インク(図1))の作製法、(ii)そのナノ粒子インク塗布薄膜の加熱(~100℃)による粒子界面の低温接合法を介し、ポイド・クラックレス緻密ナノ粒子薄膜の形成技術を見出している。(i)により、ナノ粒子薄膜が溶液プロセスで実現できる反面「粒子界面による格子空孔と化学結合の不連続性」を生じる。そこで、基盤研究B(H27~29年)では、PBナノ粒子薄膜の「Grain-Boundary-Free Super-Proton Conduction of a Solution-Processed Prussian-Blue Nanoparticle Film」を報告した<sup>1</sup>。低温接合により、水分子の水素結合を介しH<sup>+</sup>が拡散。ナノ空孔が粒界を越え膜全体で連結されたことができたことから、緻密ナノ粒子薄膜を「疑似単結晶薄膜(図2)」と称した。基盤研究B(H30~R2年)でナノ空孔に取り込んだK<sup>+</sup>とLi<sup>+</sup>が異なる機構で疑似単結晶薄膜内を拡散することを報告した<sup>2</sup>。



図1. PB ナノ粒子の独立分散液の写真。

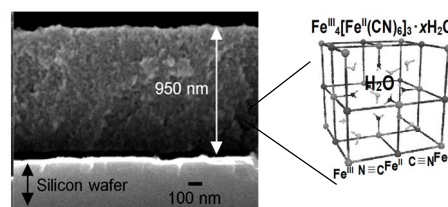


図2. PB ナノ粒子の独立分散液のスピンコートで作製した疑似単結晶膜の走査電子顕微鏡(SEM)像。

### 2. 研究の目的

背景で述べたように、「PB骨格の連続したd-π結合を介した半導体特性・Fe(II)/(III)の酸化状態」と「格子空孔内へのアルカリ金属イオン脱挿入(水和/脱水和)・拡散」が連動したSGE発電の探索を研究目的とした。特に、疑似単結晶薄膜を中心に格子内やナノ粒子界面に取り込まれたアルカリ金属イオンの水和状態の違いを駆動力とするSGE起電力の発現を調査した。

### 3. 研究の方法

#### (1) PB ナノ粒子独立水分散液の作製

独自の方法によりPBナノ粒子独立水分散液を作製した<sup>3,4</sup>。フェロシアン酸ナトリウムと硝酸鉄(III)の水溶液を混合し、析出した青色生成物を遠心分離し、水で洗浄、減圧乾燥することでPBナノ粒子の凝集粉を得た。PBナノ粒子凝集粉を水に攪拌・懸濁させ、PB総金属量の10 mol%に相当する量のフェロシアン酸ナトリウムを加え一週間攪拌した。フェロシアン酸で表面修飾することで、負の表面電位を介した静電的反発で独立分散したPBナノ粒子水分散液を作製した。

#### (2) 疑似単結晶薄膜の電気伝導特性(図3)

ITOガラス基板を用い、ITO部分をエッチング剤により剥離・パターニングした。ITO上に(1)のPBナノ粒子独立水分散液をスピンコートし、120℃で1時間程度加熱することでナノ粒子界面を接

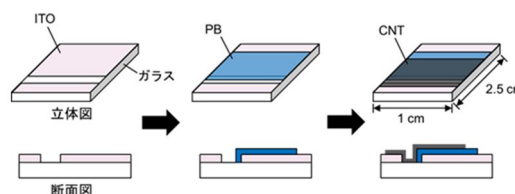


図3. 疑似単結晶膜の電気伝導評価セルの作製。

合した疑似単結晶薄膜（膜厚； $\sim 300$  nm）を作製した<sup>1,2</sup>。独自に開発した単層カーボンナノチューブ（CNT）水分散液を用いた濾過転写法により、ITO に対する対極として、疑似単結晶薄膜上に、CNT 薄膜電極を形成させた<sup>5</sup>。疑似単結晶薄膜の膜厚方向での電気伝導特性を評価した。

### (3) 疑似単結晶薄膜を用いた SGE 評価セル（図 4）

ガラス基板上に直接 PB ナノ粒子疑似単結晶薄膜を作製すると膜の剥離を生じることが懸念されるため、アミノプロピルトリメトキシシラン（APTMS）修飾のメタノール溶液をスピンコートすることで、ガラス基板上に PB ナノ粒子と配位結合性を有するアミノ基の足場を形成させた。(2)と同様に、PB ナノ粒子独立水分散液をスピンコートし、 $120^{\circ}\text{C}$ で 1 時間程度加熱することで疑似単結晶薄膜を作製した。市販のカーボンペーストを用いて、疑似単結晶薄膜の上下に電極を形成した。疑似単結晶薄膜の下端を水及び NaCl 水溶液に浸し、SGE 起電力の発現を調査した。

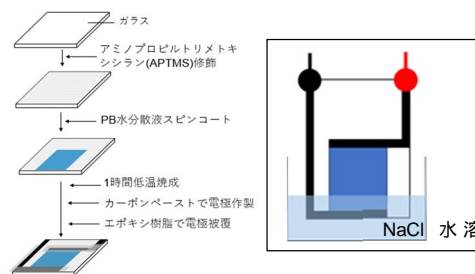


図 4. SGE 評価セルの作製と評価。

## 4. 研究成果

### (1) 疑似単結晶薄膜の電気伝導特性

主として、現在推進中の基盤研究 B (R3 ~ R6 年) によるものであるが、本研究の理解に重要であることから、ここで簡潔にその結果を説明する。SGE 起電力の発現には、疑似単結晶薄膜が電気絶縁でなく半導体特性を示す必要がある。疑似単結晶薄膜は電気伝導性の小さく、横方向からの電流 / 電圧変化の測定が困難だったため、方法(2)のように、疑似単結晶薄膜を CNT 薄膜と ITO 電極で挟むことで、その薄い膜厚を通る縦方向から電流 / 電圧変化を測定した（図 5）。

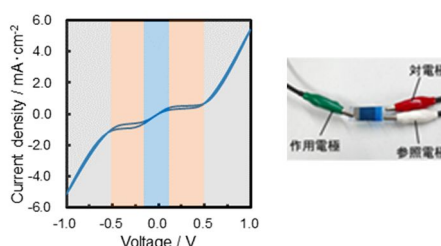


図 5. 疑似単結晶膜の電気伝導特性 ( $J$ - $V$  カーブ)。

方法(1)によるフェロシアン酸で表面修飾された PB ナノ粒子は、その修飾量に相当する還元状態（プルシアンブルーホワイト（PW 相））を含有し、同時に、疑似単結晶薄膜中に  $\text{Na}^+$  イオンが取り込まれている。この還元状態は PB 骨格の電子ドーピング同等な効果を持っていることから、電圧を 0 V 付近で電気伝導相が現れている。電圧を正負印加することで、電子ドーピングが消失し、電気を流さない絶縁層（PB 相）を示す電圧範囲が現れる（ $-0.5$  から  $+0.5$  V）。更に電圧と印加すると、電気伝導相が再び出現した。これは、上下の電極付近に、PW 相と酸化状態（ホールドーピングされた）のプルシアンブルーイエロー（PY 相）が形成されるためである。このように、疑似単結晶薄膜は開放電圧で伝導相（半導体）であり、電圧印加時に、僅かでも電子 / ホールドーピングが起こると PY（半導体） PB（絶縁相） PY（半導体）として相変化する両極性半導体である。PB はそのバリア層（空乏層）の役割を果たすことが分かった。

このように、疑似単結晶薄膜は「 $d$ - $\pi$  結合を介した電子 / ホール伝導（半導体特性）・酸化状態」と「格子空孔内へのアルカリ金属イオン脱挿入（水和 / 脱水和）・拡散」が連動した特異な電子構造を示すことから、SGE 起電力の発現に適していると考えられる。そこで、次の(2)で説明するように、SGE 起電力を電気化学的手法により抽出することを試みた。

### (2) 疑似単結晶薄膜の SGE 起電力

図 4 に示したように、カーボンペースト電極を含む疑似単結晶薄膜の下端を水に浸漬させた場合、10 mV の起電力が発生した。一方で、例えば、 $0.6 \text{ mol L}^{-1}$  の NaCl 水溶液に浸漬させた場合、徐々に電圧が上昇し、40 mV 近くまで電圧が上昇し、その後、ゆっくりと電圧が減衰した（図 6）。EDL による起電力は、水を塩水に置き換えると EDL を失うため発現しないが、疑似単結晶薄膜では、水よりも塩水の方が SGE 起電力として増強されることが分かった。疑似単結晶薄膜は、図 2 で示した PB の結晶格子空孔内に水分子を脱挿入できる。例えば、PB ナノ凝集粉の湿度と重量変化の同時測定（図 7）から、PB は湿度環境変化に応じて水分子の含有量を調整できる性質を有する。よって、疑似単結晶薄膜の下端を塩水に浸漬後、徐々に格子空孔内に水分子で満たされ、膜の上部まで揚水する過程で、徐々に起電力が上昇し、その後、揚水が止まることで徐々に起電力が減少すると考えられる。塩水から露出している部分からは、水が蒸発するため、揚水が継続的に起こるが疑似単結晶薄膜は

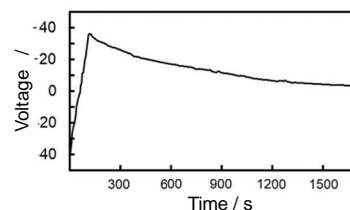


図 6. SGE 起電力の時間変化。

緻密膜であるためこのセル構造と測定法では SGE 起電力を長時間に渡って維持することが難しいことが分かった。NaCl の他に、LiCl や KCl 水溶液でも類似した SGE 起電力の発現挙動が見られることが分かった。また、起電力は塩水の濃度にも依存した。塩水の濃度を  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  として、疑似単結晶膜の塩水に接触していない部分の距離  $L$  を調整し、その電流・電圧変化を調べた(図 8)。電流値ゼロにおける開放電圧は、 $L$  が小さいほど増大し、 $L = 1 \text{ mm}$  で  $40 \text{ mV}$  を超え、 $3 \text{ mm}$  で  $\sim 20 \text{ mV}$ 、 $12 \text{ mm}$  では  $10 \text{ mV}$  以下であった。電圧ゼロにおける短絡電流も距離  $L$  が小さいほど大きく増大するが、総じて、 $8 \text{ nA}$  以下の小さな値であった。

(3) SGE 起電力のメカニズムとその意義・将来像  
疑似単結晶膜の塩水による SGE 起電力のメカニズムについて、模式的に図 9 に示した。疑似単結晶膜の下端を塩水に接触させると、下部電極が正に上部電極が負に傾きことで起電圧が発生している。その時に、2 つの効果が期待される：PB ナノ粒子の空孔内あるいは界面に存在する  $\text{Na}^+$  の水和効果と 塩化物イオンの静電的な効果。効果 について、疑似単結晶膜の下部では水分子が豊富に存在することから、PB ナノ粒子の空孔内及び界面に存在する  $\text{Na}^+$  は安定した水和状態を維持できる。一方で、上部では水分子が大気中に抜け出すことで、水和数が減少する(図 7)。この時、 $\text{Na}^+$  は骨格の Fe イオンとの静電的相互作用(引力)が増大し、その骨格は還元状態である PW 相を好むようになる。逆に、下部では、その静電的相互作用が上部に比べて弱くなる。この水和状態の違いが、疑似単結晶膜の「 $d-\pi$  結合を介した電子/ホール伝導(半導体特性)・酸化状態」を変化させ、これが、SGE 起電力の起源となっていると考えられる。効果 では、同時に、塩水に浸漬している下部では、豊富に存在する塩化物イオンが静電的に相互作用し、正極としての機能を増強していると考えられる。

図 9 のメカニズムに基けば、疑似単結晶膜上部の水の蒸発による下部からの移動を駆動力とする熱エネルギーは利用できない。一方で、アルカリ金属イオンの水和状態が PB 骨格の電子状態に敏感に影響を与え、それを電気エネルギー(電圧)として取り出すための仕組み作りに向けた将来像が見出された。この種の発電システムは、その正負に傾く酸化還元種の物質量を増大させ、取り出せる電流量を増やすことが大きな課題である。本系で利用した疑似単結晶膜は、膜全体では連続した  $d-\pi$  結合と PB 相が両極の中間に空乏層として存在することで、1 つの薄膜電池素子として機能し、その両端に起電力が生じたと考えられる。しかし、電流量を増大させるためには、別の新しい戦略に基づく素子設計が今後は必要になる。

PB ナノ粒子独立水分散液を市販の濾紙に染み込ませ乾燥させる工程を繰り返し行い、大量に濾紙に PB ナノ粒子を固着させた。その濾紙膜を使用して、図 4 のように、その上下にカーボンペースト電極を施し EDL や SGE 起電力を調べた。濾紙膜は揚水と蒸発により水を移動させることが可能だったが、塩水により、疑似単結晶膜のような大きな起電力を得ることができていない。一方で、その濾紙膜の上下運動に同期して電圧が変動する現象を見出している。PB ナノ粒子の界面での  $\text{Na}^+$  イオンの動的環境変化に対して、何らかの電子状態の変化が起こっていることが想像される。しかし、PB ナノ粒子同士は、濾紙膜全体で連結されておらず、現時点では、その効果を利用して、電圧や電流の安定化した出力やそれを増幅することができていない。孤立した PB ナノ粒子の表面効果 = 塩水への接触面積の増大とその PB ナノ粒子個々の電気伝導経路を確保できる新しい電極構造が構築できれば、「水和状態の変化を大きな電気エネルギーとして安定して変換できる」実質的機能へと導けると予測される。

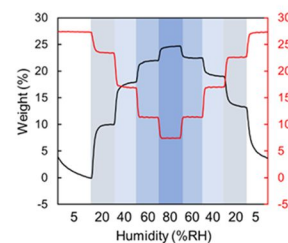


図 7. PB ナノ粒子凝集粉の湿度に依存した重量変化。

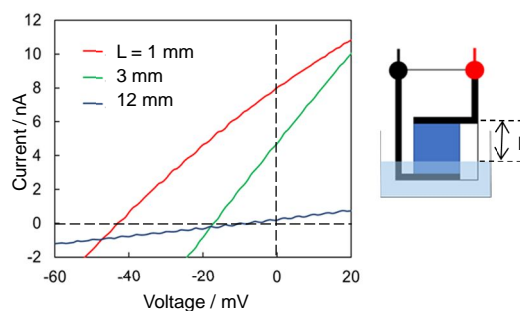


図 8. 疑似単結晶膜の塩水に浸漬していない部分の距離 ( $L$ ) に依存した SGE 発電。

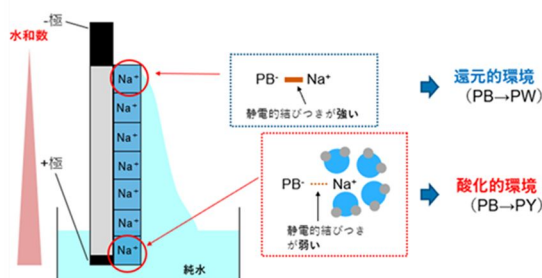


図 9. 疑似単結晶膜の塩水による SGE 発電のメカニズム。

<引用文献>

1. Grain-Boundary-Free Super-Proton Conduction of a Solution-Processed Prussian-Blue Nanoparticle Film. K. Ono, M. Ishizaki, K. Kanaizuka, T. Togashi, T. Yamada, H. Kitagawa, and M. Kurihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 5531-5535 (2017).
2. Redox-coupled Alkali-metal Ion Transport Mechanism in Binder-free Films of Prussian Blue Nanoparticles. M. Ishizaki, H. Ando, N. Yamada, K. Tsumoto, K. Ono, H. Sutoh, T. Nakamura, Y. Nakao, and M. Kurihara, *J. Mater. Chem. A* **7**, 4777-4787 (2019).
3. Preparation of Electrochromic Prussian Blue Nanoparticles Dispersible into Various Solvents for Realisation of Printed Electronics. M. Ishizaki, K. Kanaizuka, M. Abe, Y. Hoshi, M. Sakamoto, T. Kawamoto, H. Tanaka, and M. Kurihara, *Green Chem.* **14**, 1537-1544 (2012).
4. Simple Synthesis of Three Primary Color Nanoparticle Inks of Prussian Blue and Its Analogues. A. Gotoh, H. Uchida, M. Ishizaki, T. Satoh, S. Kaga, S. Okamoto, M. Ohta, M. Sakamoto, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Tokumoto, S. Hara, H. Shiozaki, M. Yamada, M. Miyake, and M. Kurihara, *Nanotechnology* **18**, 345609 (6 pages) (2007).
5. Solution-Processed Chemically Non-Destructive Filter Transfer of Carbon-Nanotube Thin Films onto Arbitrary Materials. M. Ishizaki, D. Satoh, R. Ando, M. Funabe, J. Matsui, and M. Kurihara, *Adv. Mater. Interfaces* **8**, 2100953 (2021).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 M. Funabe, D. Satoh, R. Ando, H. Daiguji, J. Matsui, M. Ishizaki, and M. Kurihara	4. 巻 23
2. 論文標題 A Solvent-Compatible Filter-Transfer Method of Semi-Transparent Carbon-Nanotube Electrodes Stacked with Silver Nanowires.	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sci. Technol. Adv. Mater.	6. 最初と最後の頁 783-795
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/14686996.2022.2144092	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 T. Furusawa, R. Ando, H. Daiguji, J. Jang, M. Funabe, J. Matsui, M. Ishizaki, and M. 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. Electronic 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 M. Ishizaki, D. Satoh, R. Ando, M. Funabe, J. Matsui, and M. Kurihara	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 Adv. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 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 Y. Asahina, R. Terashima, M. Ishizaki, H. Ando, J. Matsui, H. Yoshikawa, and M. Kurihara	4. 巻 11
2. 論文標題 High-Density Cathode Structure of Independently Acting Prussian-Blue-Analog Nanoparticles: A High-Power Zn-Na-Ion Battery Discharging ~200 mA cm <sup>-2</sup> at 1000C	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. A	6. 最初と最後の頁 26452-26464
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d3ta05143a	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

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 錯体化学会 第71回討論会
4. 発表年 2021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・准教授   (11501)	

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