

平成 30 年 5 月 20 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03783

研究課題名(和文) プルシアンブルー系ナノ結晶の規則配列と低温界面接合による擬似的単結晶化

研究課題名(英文) Pseudo single crystallization of Prussian-blue and its analog nanoparticles via their regular arrangement and low-temperature connection

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) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：PBナノ結晶を自己組織化膜に吸着させ単粒子膜を作製した。その単粒子膜を120℃加熱し粒子間を化学接合した。ポードプロット解析から、未加熱膜では、結晶界面支配の低周波数・低プロトン伝導が、加熱膜では、その低周波数成分が消失し、高周波数・高プロトン伝導が発現した。加熱膜の超プロトン伝導(10⁻¹ Scm⁻¹)は、湿度依存性(保水力)においてもナフィオン膜よりも高性能だった。未加熱膜のvehicleから、低温加熱によってGrotthuss機構に変化することが分かった。この「Grain-boundary free」伝導は、ナノ結晶集合膜でありながら、擬似的単結晶膜として機能する初めての報告である。

研究成果の概要(英文)：We have successfully fabricated a water-dispersion solution of Prussian-blue (PB) nanoparticles(NPs) and their mono-particle film on a self-assembly monolayer film via chemical adsorption between interdigitated Au electrodes. The mono-particle film was heated at 120 °C to chemically connect the PB NPs into each other. Based on the Bode-plot analyses, the non-heated film showed low proton conductivities in a low-frequency region, while high proton conductivities appeared in a high-frequency region from the low-temperature heated film. The high proton conduction (10⁻¹ Scm⁻¹) of the heated film is superior performance along with a water-retention ability (humidity dependence) in comparison with Nafion films. The proton conduction is derived from the vehicle mechanism in the non-heated films. The proton conduction is transferred into Grotthuss mechanism in the heated films. These results are the first report on a new function as a pseudo single crystalline films composed of NPs.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：ナノ結晶 配位高分子 プルシアンブルー プロトン伝導 溶液プロセス 規則配列

1. 研究開始当初の背景

ナノメートルからサブナノメートルの膜厚で制御された機能性薄膜の低温・溶液塗布プロセスによる作製法の確立は、グリーンイノベーションを先導する基盤技術としてその開発競争が世界的に進んでいる。その理由は、従来の乾式作製法に比べ、その溶液塗布プロセスでは、製造設備を簡素化した連続工程により多様な基板に機能性薄膜を作製することができる。同時に、省エネルギー・省資源で薄膜作製が可能となる。このように溶液プロセス薄膜作製は技術的ハードルが低いため、小規模な化学系研究室レベルの開発において、優位性を発揮する。例えば、ペロブスカイト太陽電池の発見とその後の光電変換効率 20% を超える急激な進化は、ペロブスカイト ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 結晶層が簡便な低温・溶液プロセス (スピンコート法と低温加熱) で作製できることにも依拠している⇒化学を中心とする研究者層の爆発的な拡大に繋がっている。

表面修飾 (改質) し溶剤に高濃度で安定分散するナノ結晶 (ナノ微粒子) が、溶液プロセス薄膜作製のための **building block** として利用できる。一方で、溶剤に分散させるための表面修飾が薄膜を構成する個々のナノ結晶同士を絶縁してしまう深刻な問題が生じる。「ナノ結晶を **building block** とする薄膜研究」を先導する Kotov は、その「薄膜機能化への壁」を、「*Charge Transport Dilemma of Solution-Processed Nanomaterials*」として端的に説明している¹⁾。プリンテッドエレクトロニクスに欠かせない低温・溶液塗布金属配線技術において、栗原らは、100°C 以下、究極には室温でも融着し電気伝導性が発現する銀ナノ微粒子を発明し、実用段階の超微細配線技術開発に繋がった²⁾。ここでは、ナノ微粒子の「溶剤への安定分散」と「低温融着」のトレードオフの関係を克服する表面修飾構造の発明により、ナノ微粒子どうしが室温で自発融着する現象が初めて見出された。一方、イオン結合性、共有 (配位) 結合性ナノ結晶は、金属ナノ微粒子のような低温自発融着 (= ナノサイズ効果) は望めないため、物質個々の特徴を整理し、Kotov の「*Charge Transport Dilemma*」は解決する手法を新たに開発する必要がある。

MOF (metal-organic framework) に代表される多孔性配位高分子では、連続した金属-配位子の結合が結晶全体に拡張されていることからその単結晶薄膜の電子/空間物性に強い関心が集まっている。一方、マクロ物性評価が可能な大きな単結晶薄膜の作製は簡単ではない。MOF の空間物性では、ナノ空間に存在するプロトン源 (配位水や結晶水など) を介したプロトン伝導機能に関する研究が注目されている。一方で、大きな単結晶薄膜の作製が困難な場合が殆どであり、粉体試料を圧着したペレット膜を用いてそのプロトン伝導の分析・評価がなされているに関わらず、

その機構では、単結晶 X 線構造に基づいて議論されてきた。ナノ結晶を扱う研究者の立場として、栗原らは、当然のことだが、そうした従来のペレット法では、そのプロトン伝導から「*Charge Transport Dilemma*」と同様な「結晶粒界の因子による問題」が必ず生じ、同時に、「結晶サイズとその粒子径の単分散性」や「結晶形状」依存も生じてしまうのではないかと結果、単結晶構造解析に基づきプロトン伝導機構を議論することへ大きな疑問を、錯体化学会討論会などで投げかけてきた。

「Grain-boundary free」プロトン伝導は、多元金属酸化物において、「Grain boundary」プロトン伝導と明確に区別する周波数解析法 (Bode プロット解析) がなされてきた。また、「Grain-boundary free」プロトン伝導は必ずしもその単結晶薄膜でしか観測されない現象ではない。例えば、単結晶 MgO 基板上で、エピタキシャル成長した Yttrium-doped Barium Zirconate (YBZ) は多結晶薄膜ではあるが、「Grain-boundary free」プロトン伝導を示す³⁾。また、YBZ では、ペレット膜でも、粒子サイズが 1 μm を超えれば、「Grain-boundary free」に近い高プロトン伝導が観測できることも分かっている。このような先行事例があるにも関わらず、MOF や COF のプロトン伝導では、周波数解析がされず、(1) 「Grain-boundary free」なのか? (2) 「Grain boundary」なのか? あるいは (1) と (2) その両方が混ざり区別できないプロトン伝導機構なのか? が、単結晶 X 線構造にのみ依拠するばかりに、その重大且つ本質的な議論が置き去りになってしまっていたのではないかと?

2. 研究の目的

栗原らは、独自に開発したプルシアンブルー (PB , $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、及びその金属置換類似体 (PBA) ナノ結晶の $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ の表面修飾による高濃度・安定水分散液を用い、溶液塗布法により作製したナノ多層薄膜の電子/ホール伝導物性⇒電子整流効果について研究してきた (基盤研究 C(2012~2014 年))。そこで、120~150°C の低温加熱により、Kotov の「*Charge Transport Dilemma*」が解決し⇒ナノ結晶同士の絶縁状態が解消され=ナノ結晶間の配位結合が自己修復されることにより、塗布膜全体で電子/ホール伝導が起こることを明らかにしてきた。本研究 (基盤研究 B(2015~2017)) では、配位結合の修復に付随して「ナノ結晶間の空間修復」が実現できるか? つまり、「配位結合修復」+「空間修復」した溶液塗布膜を、疑似的単結晶膜と独自に定義し、その高次機能を明らかにすることを研究目的とした。具体的には、その両方が修復されたことを示すために、PB の結晶ナノ空間に存在する酸性配位水と結晶水が媒介するプロトン伝導に着目した。周波数解析法 (Bode プロット解析) により、(1) 「Grain-boundary free」なのか? (2) 「Grain boundary」なのか? あるいは (1) と (2) その両方

が混ざり区別できないプロトン伝導が生じるのにかに焦点を当て研究を実施した。

3. 研究の方法

(1) 粒子径の単分散な PB ナノ結晶水分散液の作製

Fe^{3+} と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の高濃度水溶液を混合することで、PB ナノ結晶の凝集粉体を得た。PB ナノ結晶を水に分散させるため、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ で部分的に表面修飾した。動的光散乱粒子径(Otsuka Electronics ELSZ-1000)で確認しながら、 $> 35 \text{ nm}$ のナノ結晶凝集二次粒子を高速遠心分離により除去、 10 nm に狭い分布をもつ単分散性の高いPB ナノ結晶水分散液を作製した。透過電子顕微鏡(JEOL JEM-2100F)により、平均粒子径 7.2 nm の球状PB ナノ結晶が観察された。

(2) 低温・溶液プロセスによる PB ナノ結晶単粒子膜の作製

プロトン伝導測定を行うため、ガラス基板に金蒸着により交互櫛型電極(図1)を作製し、露出したガラス上に3-aminopropyltrimethoxysilane



図1.

による自己組織化単分子膜(SAM)を形成させた。このように作製した電極基板をPB ナノ結晶水溶液の浸漬し、PB ナノ結晶をSAM上に自発的に付着させ、その単粒子膜を作製した。 $120\sim 150^\circ\text{C}$ の低温加熱により、ナノ結晶間の配位結合を自己修復させ、疑似的単結晶膜を作製した。

(3) 表面形状観察

PB ナノ結晶単粒子膜の表面形状を原子間力顕微鏡(Shimadzu SPM-9600)で観察した。

(4) プロトン伝導測定

交流インピーダンス測定(Solartron SI 1260/1296 dielectric interface)により、PB ナノ結晶単粒子膜(疑似的単結晶膜)のプロトン伝導特性を評価した。温度・湿度は環境試験器で制御した。

(5) PB ナノ結晶の保水能力

温度・湿度制御環境下で、重量・示差熱の変化(Rigaku EVO2/TG-DTA/HUM-1 humidity controller)を観察し、PB ナノ結晶の保水能力を調べた。

4. 研究成果

(1) PB ナノ結晶単粒子膜の形状

交互櫛型金電極の間にSAMを介してPB ナノ結晶が自発的に吸着した。これは、結晶表面に露出した Fe^{3+} の表面配位飽和サイトを介してSAMを形成する分子の末端アミノ基とPB ナノ結晶が結合するためである。浸漬時間を最適化することで、SAM全体に隙間なくPB ナノ結晶が吸着し自発的に単粒子膜が生成した。原子間力顕微鏡(AFM)により、そのSAM上のPB ナノ結晶単粒子膜を観察した(図2)。AFM像から、電極全体のPB ナノ結

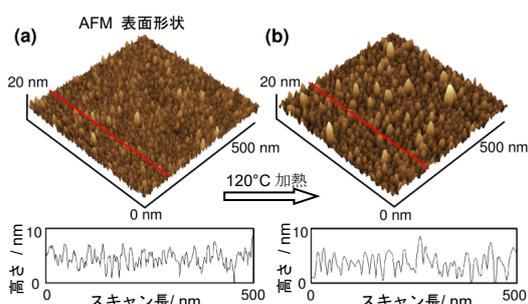


図2. SAM上で自発吸着したPB ナノ結晶の原子間力顕微鏡像(AFM像). (a) 加熱前、(b) 120°C 加熱後.

晶が吸着し、また、その起伏から透過電子顕微鏡で観察した $\sim 7 \text{ nm}$ の単粒子膜が形成されている。 120°C 加熱により、ナノ結晶間の配位結合を自己修復に関する原子レベルの情報までは抽出できなかったが、その起伏が僅かにゆるやかになっている様子が観察された。膜の平均の高さには大きな変化はなかった。また、加熱により単粒子膜に致命的なボイドやクラックは発生していない。

(2) PB ナノ結晶単粒子膜のプロトン伝導特性

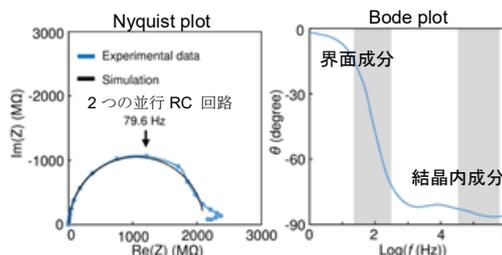


図3. PB ナノ結晶単粒子膜(加熱前)の交流インピーダンス測定結果.

PB ナノ結晶単粒子膜と比較するため、従来のようなナノ結晶粉体の圧着ペレットを用いて交流インピーダンス法により、プロトン伝導特性を調べた。本来、ペレット試料は、その厚みに比べ電極接触面積が大きいので、結晶粒子界面の影響は物理的に排除しやすいが、そのNyquistプロットからはきれいな半円は得られず、莫大な数で構成されるナノ粒子界面の影響が排除できないことが分かった。図1に示した交互櫛型金電極では、試料の電極接触面積を小さくすることができるため、プロトン伝導の粒子界面による因子をより正確に抽出できる利点がある。実際に、PB ナノ結晶単粒子膜の交流インピーダンス測定結果を図3に示した。Nyquistプロットでは1つの半円として見えるが、Bodeプロットにより周波数解析すると、2つの成分が混ざっていることが分かった。主たる成分は低周波数($\sim 100 \text{ Hz}$)であるが、MHzの高周波数成分も存在している。一般に、このように低・高周波数成分が混在しているとき、低周波数成分側は、プロトン伝導度の小さい結晶界面因子、高周波数側は、伝導度の大きな結晶内成分に分離される。結果、交互櫛型金電極の採用により、PB ナノ結晶単粒子膜のプロトン伝導は、結晶界面因子が支配的になることが分かった。この成分分離は、先に説明した従

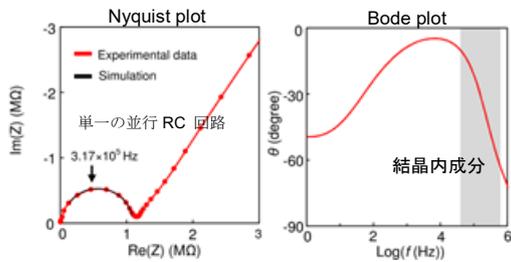


図4. PB ナノ結晶単粒子膜 (120°C 加熱後) の交流インピーダンス測定結果.

来のペレット法では複雑で困難さを伴うことも改めて示された。

120°C 加熱後の PB ナノ結晶単粒子膜の交流インピーダンス測定結果を図 4 に示した。加熱前の単粒子膜の Bode プロットと比較したとき、その低周波数成分が消失し、高周波数成分のみが残っている。また、Nyquist プロットでは単一並行 RC 回路によるシミュレーション結果と完全に一致している。この結果は、ナノ結晶の集合膜でありながら、その莫大な数が存在する結晶界面の因子が排除され、結晶内のプロトン伝導のみが出現していることを示している。PB ナノ結晶単粒子膜の加熱前後での表面形状を電界放出型走査電子顕微鏡で観察すると、明らかに密に詰まったナノ結晶膜である。従って、この加熱後の膜は、プロトン伝導において、結晶界面の成分が消去された「疑似的単結晶膜」と定義してとして扱うことができることを初めて示すことができた。本研究で採用した交互櫛型金電極を用いたプロトン伝導評価の正当性を明らかにするため、溶液塗布法によりナフィオン膜を作製し、その伝導特性と比較した (図 5)。「疑似的単結晶膜」(図 4) と同様に、Bode プロットから高周波数領域に単一並行 RC 回路でシミュレーションできる Nyquist プロットが得られる。結果、プロトン伝導評価は正しく実施できていると判断できる。

図 3~4 で示した各プロトン伝導膜のプロトン伝導度の湿度依存性を調べた (図 6)。加熱

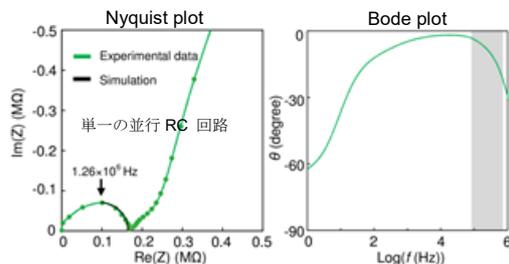


図 5. 交互櫛型金電極にコートしたナフィオン膜の交流インピーダンス測定結果.

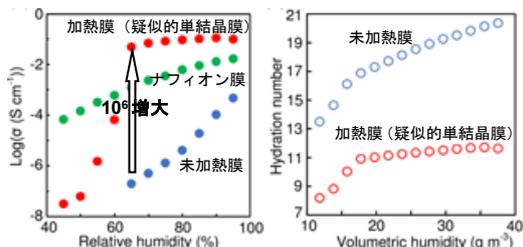


図 6. プロトン伝導度 (25°C) の湿度依存性と PB ナノ結晶膜の水和数依存.

後の PB ナノ結晶単粒子膜 (疑似的単結晶膜) は、相対湿度 60~100% の間で $\sim 10^1 \text{ Scm}^{-1}$ の高い伝導度が維持されることが分かった。この伝導度はナフィオンよりも高い伝導度を示しており、また、湿度依存性が小さいことから、PB ナノ結晶を用いれば、低温・溶液プロセスで高性能なプロトン伝導膜の作製が可能であることを示している。一方、未加熱膜の PB ナノ結晶単粒子膜では、比較対象であるナフィオンよりも伝導性が悪く、また、湿度依存性が高く、低湿度で急激にプロトン伝導度が低下した。疑似的単結晶膜では、相対湿度 60% 以下で急激に減少するが、相対湿度 65% で比較すると、加熱により、PB ナノ結晶単粒子膜では、プロトン伝導度が 10^6 増大した。水分子の保持能力を比較するため、PB の水和数の湿度依存性を調べた。加熱膜では、体積湿度変化の広い範囲で、水和数が一定しているが、未加熱膜では、低湿度に向かって水和数は徐々に減少している。この結果は、湿度変化に対して加熱膜の方が水分子保持力に優れていることを示しており、これがプロトン伝導度の湿度依存挙動と一致している。

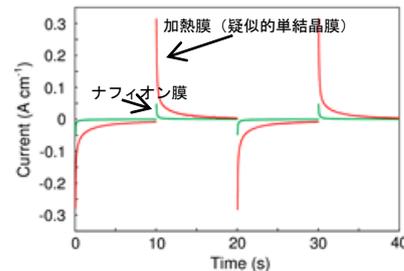


図 7. 疑似的単結晶膜とナフィオン膜の直流電流の時間変化 (温度 25°C、相対湿度 95%) .

PB は鉄イオンの混合原子価状態に加え、シアノ基を介して連続した $d-\pi$ 結合を形成している。そのため、電子伝導が寄与する可能性がある。これまでの研究から PB は電子絶縁相であり、PB にホールや電子がドーピングされると伝導相に変化することが分かっている。ここでは、交流インピーダンス法で明らかしてきたプロトン伝導に電子伝導の寄与が含まれるのか? について、直流伝導測定で調べた (図 7)。電圧印加に伴い急激に電流が流れるが、それが電流ゼロまで減衰している。この減衰挙動は同じように、ナフィオン膜でも観察できる。つまり、この電流-時間プロファイルはイオン伝導の特徴を示しており、電気伝導の寄与は無視できることが分かった。また、疑似的単結晶膜とナフィオン膜のその最大電流値の比は、図 6 のプロトン伝導度の大きさの比とも一致している。

PB ナノ結晶からなる疑似的単結晶膜イオン伝導がプロトンによるものか? を調べるため、重水 (D_2O) 雰囲気、交流インピーダンス測定を行った。熱重量変化と質量分析を同期させて測定した結果、 D_2O 雰囲気、結晶水と配位水として存在する H_2O 分子が D_2O に置換していることを確認した。そのイオン

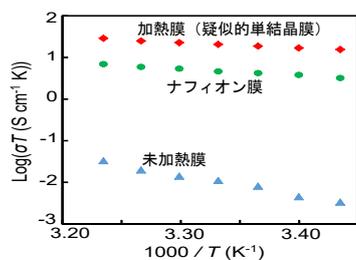


図8. プロトン伝導度の温度依存性.

伝導度は、 H_2O に比べ、 D_2O 雰囲気下で小さくなることが分かった。つまり、疑似的単結晶膜イオン伝導はプロトンに由来していると結論づけられる。

PB ナノ結晶からなる疑似的単結晶膜のイオン伝導機構を明らかにするため、プロトン伝導度の温度依存性を調べた (図8)。図8から求めたプロトン伝導の活性化エネルギー (E_a) は、疑似的単結晶膜 ($E_a = 0.21$ eV) < ナフィオン膜 (0.34 eV) < 加熱膜 (0.96 eV) と見積もられた。一般に、 $E_a < 0.4$ eV では、Grotthuss mechanism によるプロトン伝導であると定義される。従って、疑似的単結晶膜とナフィオン膜は膜全体に繋がった水素結合ネットワークを介したプロトン伝導であり、活性化エネルギーの小さく、高周波数領域で、高伝導度を示した。一方で、未加熱膜は $E_a > 0.4$ eV であるため、vehicle mechanism によるプロトン伝導と定義され、低周波数領域の低伝導度を示している。既に、説明したように、疑似的単結晶膜では、Bode プロットから、結晶界面の伝導因子が消失されていること、また、プロトン伝導機構が vehicle mechanism から Grotthuss mechanism に転換しており、 $120^\circ C$ の低温加熱により、「配位結合の修復」に付随して「ナノ結晶間の空間修復」が実現できたことと結論づけた。では、「配位結合の修復」に付随して「ナノ結晶間の空間修復」が実現できる加熱温度は何度なのか？その加熱温度とプロトン伝導の湿度依存性を調べた結果、 $100^\circ C$ 加熱で vehicle mechanism から Grotthuss mechanism への転換が起こり、 $120^\circ C$ 以上の加熱膜では、安定した Grotthuss mechanism による高伝導度を示し、湿度依存性の小さい高機能なプロトン伝導膜を作製できることが分かった。

(3) まとめ

本研究では、PB 結晶膜のプロトン伝導を評価するため、最も単純な次元性からなるナノ結晶単粒子膜の作製に着手した。SAM の採用により、 ~ 7 nm の粒子径・単分散性の高い PB ナノ結晶を溶液プロセスで自発的に密に吸着させることに成功した。また、ナフィオン膜と比較することで、交互櫛型金電極が溶液プロセスによる薄膜のプロトン伝導評価に敵していることを明らかにできた。得られた PB 単結晶膜は、結晶界面「Grain-boundary」支配のプロトン伝導機構 (vehicle mechanism) を示した。一方で、その $120^\circ C$ の低温加熱膜では、プロトン伝導機構が vehicle mechanism

から Grotthuss mechanism への転換し、Bode プロットによる周波数解析から、結晶界面による伝導因子が消失し、高周波数域に単一の「Grain-boundary free」伝導が出現した。このように、ナノ結晶が集まった膜で結晶界面伝導因子の消滅は驚くべきことであったが、同時に、溶液プロセス膜において、「Grain-boundary free」機能の評価・解析とその発見は、我々の成果が初めて論文報告となった (Title; Grain-Boundary-Free Super-Proton Conduction of a Solution-Processed Prussian-Blue Nanoparticle Film. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 5531-5535 (2017))。

MOF のプロトン伝導でこの分野を先導する研究者の一人である Shimizu は、これまでの粉体圧着ペレットによるプロトン伝導の評価法における重大な問題点を提起し⁴⁾、我々の論文もここに引用された。当たり前のことだが、そこでは、サンプル中のたくさんの結晶界面因子の存在は、材料本来の機能を正確に把握することを困難にさせる。結果、粉体圧着ペレットによるプロトン伝導は、単結晶 X 線結晶構造の情報を反映するものではなく、結晶粒子径・結晶界面の因子がむしろ重要であることがここで初めて指摘された。今後、2017年の我々や Shimizu の論文報告を契機に、MOF などの結晶固体粉体のプロトン伝導評価・解析がより正しく行われるようになるものと期待している。

(4) 謝辞

山形大学・大学院理工学研究科地球共生圏専攻博士後期課程の小野健太氏による学位論文の成果として、本研究を推進し纏めることができた。また、本研究推進に当たり、*Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 5531-5535 (2017) の共著者である京都大学・大学院理学研究科化学専攻の北川宏教授、九州大学大学院工学府物質創造工学専攻の山田鉄兵准教授による研究協力とアドバイスに感謝します。

<引用文献>

- ① J.-Y. Kim, N. A. Kotov, *Chem. Mater.* **26**, 134-152(2014).
- ② T. Yamada, K. Fukuhara, K. Matsuoka, H. Minemawari, J. Tsutsumi, N. Fukuda, K. Aoshima, S. Arai, Y. Makita, H. Kubo, T. Enomoto, T. Togashi, M. Kurihara, T. Hasegawa, *Nat. Communications*, **7**, 11402 (9 pages) (2016).
- ③ D. Pergolesi, E. Fabbri, A. DQEpifanio, E. Di Bartolomeo, A. Tebano, S. Sanna, S. Licoccia, G. Balestrino, E. Traversa, *Nat. Mater.* **9**, 846-852 (2010).
- ④ N. E. Wong, P. Ramaswamy, A. S. Lee, B. S. Gelfand, K. J. Bladec, J. M. Taylor, D. M. Spasyuk, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 14676-14683 (2017).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者は下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

① K. Ono, M. Ishizaki, K. Kanaizuka, T. Togashi, T. Yamada, H. Kitagawa, M. Kurihara, Grain-Boundary-Free Super-Proton Conduction of a Solution-Processed Prussian-Blue Nanoparticle Film, 査読有, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 2017, 5531-5535

DOI: 10.1002/anie.201701759

② M. Ishizaki, K. Ono, K. Suzuki, W. Naito, K. Kanaizuka, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Kurihara, Fine-Tunable Electronic Energy Levels of Mixed-Metal Prussian-Blue Alloy Nanoparticles, 査読有, *ChemNanoMat*, **3**, 2017, 288-291

DOI: 10.1002/cnma.201700084

③ E. Kholoud, H. Watanabe, A. Takahashi, M. Emara, B. Abd-El-Nabey, M. Kurihara, K. Tajima, T. Kawamoto, Cobalt Hexacyanoferrate Nanoparticles for Wet-Processed Brown-Bleached Electrochromic Devices with Hybridization of High-Spin/Low-Spin Phases, 査読有, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 2017, 8921-8926.

DOI: 10.1039/c7tc02576a

[学会発表] (計 17 件)

① 石崎学, 小野健太, 丹野弘也, 金井塚勝彦, 栗原正人, 山田鉄兵, 北川 宏, プルシアンブルーナノ薄膜のプロトン伝導能評価, 錯体化学会 第 67 回討論会, 2017 年, 北海道大学

② 須藤輝・石崎学・金井塚勝彦・栗原正人, 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, 錯体化学会 第 67 回討論会, 2017 年, 北海道大学

③ 小野健太, 石崎学, 金井塚勝彦, 栗原正人, プルシアンブルーおよびその類似体ナノ結晶塗布薄膜の伝導制御, 錯体化学会第 66 回討論会, 2016 年, 福岡大学

④ 浅井幸, 高橋顕, 栗原正人, 川本徹, プルシアンブルー類似体のナノ空孔制御, 錯体化学会第 66 回討論会, 2016 年, 福岡大学

⑤ 小野健太, 石崎学, 金井塚勝彦, 栗原正人, Fabrication of Oriented Prussian-blue Nanocrystalline Thin Films and Their Electrochemical Properties, Pacificchem, 2015, Hawaii

⑥ 小野健太, 石崎学, 金井塚勝彦, 栗原正人, プルシアンブルーナノ結晶の界面接合による疑似的単結晶薄膜の機能評価, 錯体化学会第 65 回討論会, 2015 年, 奈良女子大学

⑦ 鈴木大樹, 小野健太, 石崎学, 金井塚勝彦, 栗原正人, プルシアンブルーナノ結晶の内部構造制御とイオン伝導メカニズム, 2015 年, 奈良女子大学

[その他]

ホームページ等

<http://www-kschem0.kj.yamagata-u.ac.jp/~kurihara/index.html>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

金井塚 勝彦 (KANAIZUKA KATSUHIKO)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：50457438

(3) 研究分担者

石崎 学 (ISHIZAKI MANABU)

山形大学・理学部・助教

研究者番号：60610334

(4) 研究分担者

富樫 貴成 (TOGASHI TAKANARI)

山形大学・理学部・助教

研究者番号：80510122