

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 7 月 17 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550069

研究課題名(和文) プルシアンブルー系ナノ結晶多層膜の陽イオンサイズ選択型電子整流効果

研究課題名(英文) Fabrication of multilayer films composed of Prussian blue and its analog nanoparticles and their cation-selective electron-rectification phenomena

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) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：プルシアンブルー(PB)、及び、そのNi置換類似体(Ni-PBA)ナノ結晶の水分散液を作製した。PBナノ結晶層(下層)とNi-PBAナノ結晶層(上層)からなる二層膜をスピコート法でITOガラス基板の上に作製し、その電子整流現象について調べた。120～150℃の低温加熱によりナノ結晶同士のd-d結合ネットワークが再構築され、ナノ結晶膜の脆さが劇的に改善された。下層が上層に対して高い電子ブロッキング機能を発揮できることを見出した。カリウムイオンに対して選択的に電子整流性が発現することを見出した。

研究成果の概要(英文)：We have successfully prepared water-dispersion solutions of Prussian blue (PB) and its Ni-replaced analog (Ni-PBA) nanoparticles. Double layer (DL) films composed of PB (bottom layer) and Ni-PBA (top layer) NPs have been simply fabricated on indium-tin-oxide (ITO) glass substrates by spin-coating using their water-dispersion solutions, and electron-rectification phenomena of the DL films have been investigated. Via reconstitution of d-d bonding networks among NPs by low-temperature sintering at 120-150 °C, the spin-coated films well adhered on the ITO substrates and fragility of the films was surprisingly improved. The bottom layer of the PB NPs behaves as a high-performance electron-blocking layer against the top layer of the Ni-PBA NPs. The electron-rectification phenomena occurred cation-selectively of potassium ions.

研究分野：無機・錯体化学

キーワード：ナノ結晶 錯体化学 配位高分子 薄膜 電子整流

## 1. 研究開始当初の背景

配位高分子ナノ結晶に関する研究は、2000年以降からプルシアンブルー(PB)及びその金属置換体類似物(PBA)ナノ結晶がこれを先導し(代表的な論文;S. Kitagawa, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7814 (2003))、本課題の研究代表者らの論文・特許出願を含め、その研究は国内外で飛躍的に拡大、殊に、サイズ依存磁気特性、酸化還元・電極・触媒・センサー特性などに大きな関心が注がれてきた。また、PBA 結晶圧着固体ペレットが高プロトン伝導性を示すことも報告された(S. Ohkoshi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6620 (2010))。本研究代表者らも、平成 21-23 年の基盤研究(C)採択課題「配位高分子ナノ結晶の表面配位不飽和サイトを活用した界面イオン伝導の探索」を通じて、ナノ結晶界面の配位不飽和サイトに着目したオリジナル合成法で得られる界面修飾 PB・PBA ナノ結晶の圧着固体ペレットが高プロトン伝導性を示すことを明らかにしてきた。

ナノ結晶が次の産業技術を支える基盤材料として脚光を集めている。我が国のグリーン・イノベーション重点課題の一つであるプリントドエレクトロニクスでは、(i) ナノ結晶を表面修飾し小分子のように溶剤に高濃度・安定溶解(分散)させ(ナノインク作製) → (ii) 簡便な塗布・印刷で基板上にナノ結晶薄膜を作製 → (iii) 表面修飾材を除去するなどしてナノ結晶間の物理・化学的機能連結＝機能再構成することで電子デバイスを完成させる。現在、プリントドエレクトロニクスに向けた国際開発競争が激化する中、金属、金属酸化物、配位高分子など、ナノインクの顕在化した共通課題認識として、汎用性・簡便性・低炭素化(有機溶媒と廃棄物の大幅削減)に加え、大量生産可能な＝産業化できる高機能ナノ結晶のオリジナル合成法の獲得が挙げられる。この課題をいち早く解決することで、新機能デバイス創製へのキーテクノロジーが飛躍的に成長するとの考え方から、研究代表者ら独自の視点に基づく錯体ナノ結晶材料の観点で、その成果を錯体化学会討論会等で報告してきた。

PB ( $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )は、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ と  $\text{Fe}^{3+}$ の高濃度水溶液を混合するだけで不溶性沈殿として簡単・大量合成できる。透過電子顕微鏡(TEM)像や粉末X線回折(XRD)シグナルの広幅化から、PB がナノ結晶(~10 nm サイズの単結晶)の凝集体であるとの本研究代表者らによる一連の報告に基づき、下線(a)~(c)に示したPB・PBA ナノ結晶の特徴を活かした独創的研究展開を提案・推進してきた。

- (a) インクの段階で組成の異なる複数のナノ結晶を均一に混合・塗布→混合ナノ結晶薄膜の作製が可能。
- (b) 塗布を段階的に行うことで、組成の異なる多層膜を簡単に積層可能。
- (c) (b)において、インク濃度によって塗布膜の膜厚を簡便且つ系統的に調整可能。

## 2. 研究の目的

PB・PBA ナノ結晶の表面配位不飽和サイト( $\text{M-OH}_2$ )に $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ を結合させれば、ナノ結晶個々は負のゼータ電位(表面電位)を帯び、粒子どうしの静電反発によりその凝集構造が解け、水に高濃度・安定に分散するようになる。同じ合成戦略で多様な金属組成の PBA ナノインクの作製も可能である。本研究では、主に PB と Ni 置換体(Ni-PBA,  $\text{Ni}^{\text{II}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ )ナノ結晶分散液(ナノインク)を対象とした。

PB と Ni-PBA ナノインク塗布膜の電気化学特性(サイクリックボルタモグラム(CV))を調べた。2 成分を混合したナノインクを用いて作製したスピコート薄膜の CV は、両者の単純重ね合わせであり驚くべき特徴は見出せなかった。一方で、2 層膜(PB(下層)/Ni-PBA(上層))は、特異な電子整流現象が見出された。

本研究では、この電子整流メカニズム解明を中心に、研究代表者の独自のナノ結晶材料技術を基盤とした学術的基礎研究、及び、その成果を簡便塗布型薄膜(プリントドエレクトロニクス)素子に向けたフィージビリティスタディーへと進展させ、産業アウトプット(社会発信・貢献)に繋げることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) PB ナノインクの調製<sup>#</sup>

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Na}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  の高濃度水溶液を混合し、激しく攪拌後、PB ナノ結晶の凝集粉体を遠心分離した。遠心分離した粉体は、水とメタノールで洗浄し、減圧下で乾燥した。PB ナノ結晶の凝集粉体を水と混合して攪拌し、青色の懸濁液とし、そこに、 $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の水溶液を加え、2 日間攪拌し、粗大粒子を遠心分離後、PB ナノ結晶の高濃度分散液を作製した。水希釈により、PB ナノインクの濃度調製を行った。

### (2) Ni-PBA ナノインクの調製<sup>#</sup>

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  の高濃度水溶液を混合し、激しく攪拌後、Ni-PBA ナノ結晶の凝集粉体を遠心分離した。遠心分離した粉体は、水とメタノールで洗浄し、減圧下で乾燥した。Ni-PBA ナノ結晶の凝集粉体を水と混合して攪拌し、黄色の懸濁液とし、そこに、 $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の水溶液を加え、2 週間攪拌し、粗大粒子を遠心分離後、Ni-PBA ナノ結晶の高濃度分散液を作製した。水希釈により、Ni-PBA ナノインクの濃度調製を行った。

<sup>#</sup>ナノ結晶の粒子径と単結晶性については、電界放出透過電子顕微鏡(FE-TEM)で調べた。インク中のナノ結晶の数平均粒子径分布は、動的光散乱粒度(DLS)法で調べた。

### (3) PB 及び Ni-PBA ナノ結晶塗布膜の作製と電気化学挙動<sup>\*</sup>

大気プラズマ処理により表面を親水化したITOガラス基板(2×2 cm)に、PB 及び Ni-PBA ナノインクを用いてスピコート法により、それぞれのナノ結晶膜を作製した。スピコートしたナノ結晶膜を120~150℃で加熱焼成した。焼成した

PB 及び Ni-PBA ナノ結晶膜(単層膜)の酸化還元挙動をCVにより調べた。加熱による水分子の熱脱離挙動については、熱重量(TG)・質量(Mass)同時分析(TG-Mass)で評価した。加熱焼成前後での結晶構造の保持は、XRD で調べた。

#### (4) PB (下層)・Ni-PBA (上層) からなるナノ結晶 2 層塗布膜の作製と電気化学挙動\*

(3)と同様な方法により、PB ナノ結晶スピコート焼成膜を作製した。その PB ナノ結晶膜(下層)の上に Ni-PBA ナノインクをスピコート→加熱焼成することで、PB(下層)・Ni-PBA(上層)からなるナノ結晶 2 層塗布膜を作製した。得られた 2 層膜の酸化還元挙動を CV により調べた

\*塗布膜の状態は電界放出走査電子顕微鏡(FE-SEM)と原子間力顕微鏡(AFM)観察により評価した。

#### (5) プリントドエレクトロニクス素子に向けたフィジビリティスタディー

(4)と同様な方法により、ITO/PET 樹脂基板上に PB(下層)・Ni-PBA(上層)からなるナノ結晶 2 層塗布膜を作製した。フレキシビリティを調べため、得られた 2 層膜を強制的に曲げた状態で、その酸化還元挙動を CV により調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) PB 及び Ni-PBA ナノインク

調製したナノインクに分散している PB 及び Ni-PBA ナノ結晶の平均粒子径は FE-TEM 像より、それぞれ、8.3 及び 12.2 nm であった。また、高分解 TEM 像から、PB 及び Ni-PBA のナノ結晶粒子は、格子縞が観察され、個々に単結晶であることが分かった。DLS 測定では、PB 及び Ni-PBA ナノ結晶は、数平均粒度分布より、それぞれ、 $17 \pm 5$  及び  $49 \pm 26$  nm であり、水中に一部凝集した二次粒子として安定に分散していることが分かった。

#### (2) PB 及び Ni-PBA ナノ結晶塗布膜の作製

ITO ガラス基板にスピコート法により作製した PB 及び Ni-PBA ナノ結晶薄膜は、そのままの状態では、単純にナノ結晶の集合膜であり脆い。これを 120~150°C で加熱焼成すると頑丈な固体膜に変化する。例えば、AFM において、コン

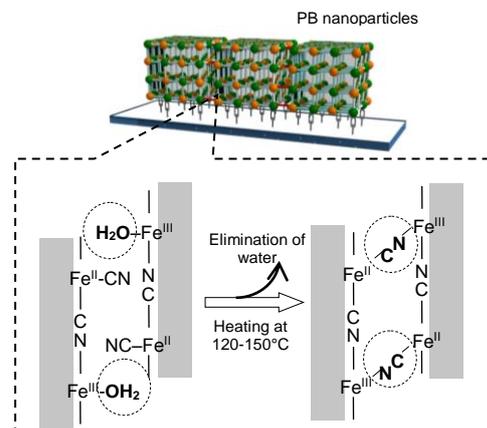


Fig. 1. A proposed mechanism for low-temperature sintering among the PB nanoparticles.

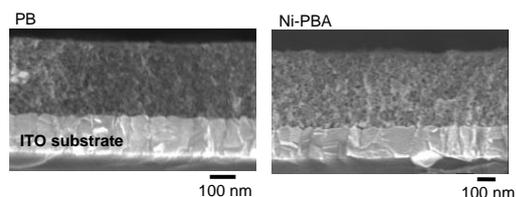


Fig. 2. FE-SEM cross section images of the low-temperature sintered single layer films at 150°C of the PB nanoparticles (thickness; 340 nm) and Ni-PBA nanoparticles (410 nm).

タクトモードで、加熱焼成前後で塗布膜の探査針によるスクラッチ試験を行うと、加熱前では、ナノ結晶が削られることにより、その AFM 像が直ぐに乱れるが、加熱後はその乱れが抑えられた。TG-Mass 分析により、150°C の加熱により、PB 及び Ni-PBA から結晶水あるいは結晶表面の配位水の脱離することが分かった。一方で、金属シアノ結合からなる結晶構造は、その加熱により壊れないことは XRD 分析から明らかにしている。150°C 加熱でナノ結晶膜の改質できる機構を図 1 に示した。加熱による結晶表面の配位水の脱離により、隣接するナノ結晶表面に露出しているシアノ基を介した金属-CN-金属結合(ナノ結晶界面での  $d-\pi$  結合)が膜全体に新たに構築されることで、塗布膜が頑丈な固体膜へと改質されたものと考えられる。

塗布・焼成膜の膜厚は PB 及び Ni-PBA ナノインクのナノ結晶の濃度に依存して、10 ~ 数百 nm の範囲で制御できる。塗布・焼成膜は、その断面の FE-SEM 観察から、PB 及び Ni-PBA ナノ結晶が密に集まった個体膜であり、致命的なポイドやクラックは全くみられない。また、基板である ITO ガラス表面のラフネスに比べ、その上のナノ結晶膜表面は平滑性が高くなっている(図 2)。

#### (3) PB 及び Ni-PBA ナノ結晶焼成膜の電気化学挙動

PB ナノ結晶塗布・焼成膜(単層膜)の電気化学挙動を CV で調べた(図 3)。電解析出膜と同様な、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{II}}$  (Prussian white (PW))  $\leftrightarrow$   $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$  (Prussian blue (PB)) と PB  $\leftrightarrow$   $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$  (Prussian yellow (PY))による 2 つの可逆な酸化還元波が観測され、電解質が  $\text{K}^+$  においてその可逆性が高い。Ni ナノ結晶塗布・焼成膜(単層膜)の CV では、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Ni}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Ni}^{\text{II}}$  に対応する可逆な酸化還元は波が観測され、その酸化還元電位は  $\text{Li}^+ \approx \text{Na}^+ > \text{K}^+$  で負側にシフトした。

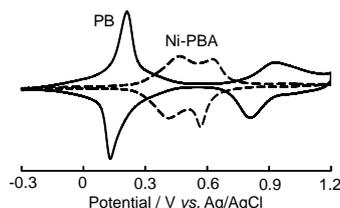


Fig. 3. Cyclic voltammograms of the sintered single layer films of PB and Ni-PBA nanoparticles in a 0.1 M KCl aqueous solution controlled at pH 3. Scan rate is 100 mV/s.

#### (4) PB (下層)・Ni-PBA (上層) からなるナノ結晶 2 層塗布膜と電気化学挙動

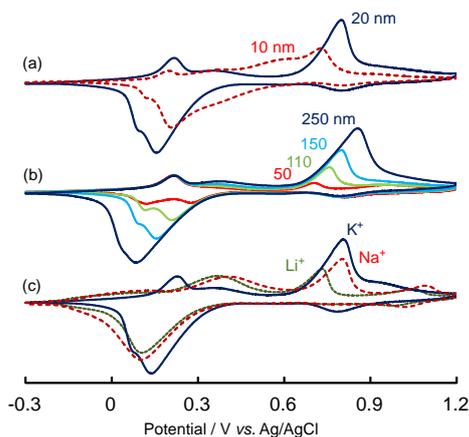


Fig. 4. Electron-rectification properties of the low-temperature sintered double-layer (DL) films of the PB (bottom layer) and Ni-PBA (top layer) nanoparticles on ITO glass substrates in a 0.1 M KCl aqueous solution controlled at pH 3 (Scan rate is 100 mV/s). (a): Cyclic voltammograms of the DL films of a Ni-PBA layer with a 150-nm thickness and a PB layer with two different thicknesses of 10 or 20 nm. (b): Cyclic voltammograms of the DL films of a Ni-PBA layer with increased thicknesses from 50 to 250 nm and a PB layer with a constant 20-nm thickness. (c): Cyclic voltammograms of a Ni-PBA layer with a 150-nm thickness and a PB layer with a 20-nm thickness in an aqueous solution of LiCl or NaCl instead of KCl.

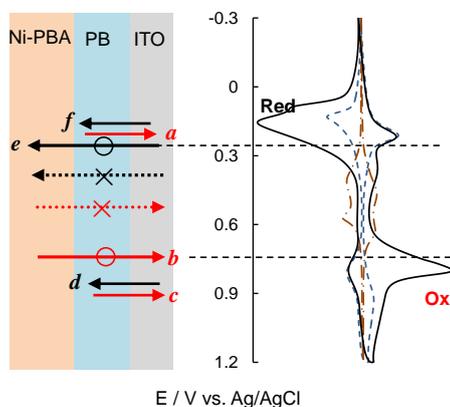


Fig. 5. A proposed mechanism of the rectification phenomenon.

PB (下層)・Ni-PBA (上層) からなるナノ結晶塗布・焼結 2 層膜の CV では (図 4)、0.3~0.6 V に見られた Ni-PBA ナノ結晶に由来する酸化還元波が消失し、PB ナノ結晶に由来する 2 つの酸化還元波が現れる電位付近に、電子整流性を示す 1 組の酸化還元波が観測された。その電子整流性は、PB (下層) の膜厚によって制御され、例えば、膜厚 10 nm では、その整流性が乱れ、リーク電流が顕著になり、膜厚 20 nm 以上ではそのリーク電流が抑えられ電子整流性が維持できることが分かった (図 4(a))。PB (下層) の膜厚を 20 nm に固定し、Ni-PBA (上層) を 50→250 nm まで変化させると、その電流量が単調に増加することから、この整流電流は、Ni-PBA (上層) で蓄積できることを示した (図 4(b))。また、電子整流性現象は、電解質が  $K^+$  において明確に出現するため、その酸化還元に伴う電子移動は  $K^+$  の 2 層膜中へのマイグレーションと連動していることが分かった (図 4(c))。図 5 には、PB (下層)・Ni-PBA (上層) 2 層膜で電子整流現象が起こるそのメカニズムを模式的に示した ( $a \rightarrow f$  の順で電子移動が起こる)。PB (下層) は、Ni-PBA (上層) に対して電子移動のブロッキング層として機能している (電位  $e$  と  $b$  で、PB ブロッキング層を介した Ni-PBA 層への電子の流入が起こる。 $a$

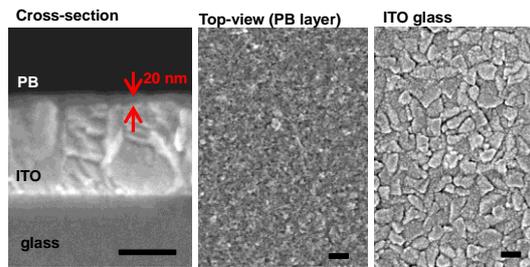


Fig. 6. FE-SEM cross section and top-view images of the low-temperature sintered film with a thickness of 20 nm of the PB nanoparticles at 150°C, and top-view image of the bare ITO glass substrate. Scale bars are 100 nm.

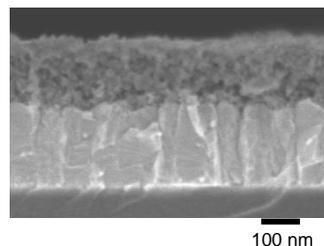


Fig. 7. FE-SEM cross section image of the low-temperature sintered double-layer DL film composed of the PB nanoparticle bottom layer (thickness; 20 nm, sintering temperature; 120°C) and Ni-PBA nanoparticle top layer (150 nm, 150°C).

⇔  $f, c$  ⇔  $d$  で、PB 層単独の酸化還元が起こる)。また、その電子ブロッキングは、僅か 20 nm の膜厚で十分に制御できる高い機能を示した。ITO ガラス表面で塗布・焼結した 20 nm の膜厚の PB ナノ結晶層の表面と断面を FE-SEM 観察した (図 6)。PB ナノ結晶塗布前の ITO 基板は、ITO 結晶 (サブミクロンサイズ粒子) による凸凹のグラニュー構造が見られるが (図 6 右)、その上に作製した PB ナノ結晶層は、均一・緻密に ITO 表面を覆っている (図 6 中央)。断面観察で見られる 20 nm 膜厚の PB ナノ結晶層は ITO 粒子によるラフネスを覆い、平滑的な表面を作っていることが分かる (図 6 左)。20 nm 膜厚は、PB ナノ結晶の平均粒子径である 8.3 nm を考えれば、2~3 粒子から出来上がった積層膜であり、簡便なスピコート・塗布で緻密なナノ結晶層が構築できた。2 層膜の断面の FE-SEM 像 (図 7) では、PB (下層) と Ni-PBA (上層) の区別が見られない。これは、異なる金属組成の PB と Ni-PBA 層がその界面で、塗布・焼成過程で綺麗に接合していることを示している。

##### (5) プリントッドエレクトロニクス素子に向けたフィージビリティスタディー

PB (下層)・Ni-PBA (上層) からなる 2 層膜は、ナノインクの塗布と 120~150°C の低温加熱で作製でき、更に、電子整流素子として機能することが分かった。この作製条件は、汎用性樹脂である PET 基板を用いたプリントッドエレクトロニクス (フレキシブルエレクトロニクス) を配位高分子結晶でも展開できることを意味する。実際に、ITO/PET 樹脂基板上に、ガラス基板と同様な方法により 2 層塗布・焼成膜を作製することに成功した。図 8 に示すように、この ITO/PET 樹脂基板上の 2 層膜は強制的に曲げた状態でも、電子整流性を示す CV が観測された (シグナルがブロード理由は、ITO/PET のシート抵抗値が大きいためである)。

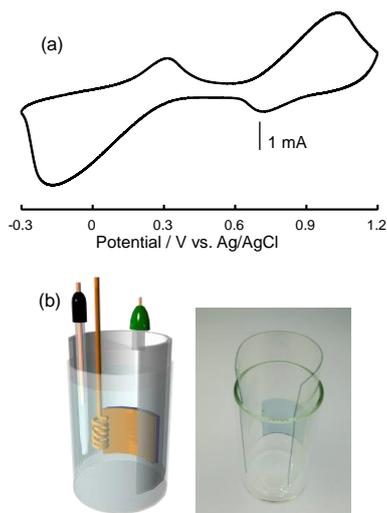


Fig. 8. (a): Cyclic voltammogram of the low-temperature sintered double-layer (DL) film composed of the PB nanoparticle bottom layer (thickness; 20 nm, sintering temperature; 120°C) and Ni-PBA nanoparticle top layer (150 nm, 150°C) on an ITO/PET substrate in the 0.1 M aqueous solution of KCl. Scan rate is 100 mV/s. (b): Measurement setup image for the cyclic voltammetry, where the ITO/PET substrate was curved for demonstration of flexibility of the electron-rectifier device prototype (photograph).

## (6) まとめ

本研究では、配位高分子で最も代表的なプルシアンブルー(PB)、及び、その類似体(PBA)ナノ結晶の高濃度分散液(ナノインク)に関する独自の製法を活かした電子デバイス作製と機能評価を実施した。低消費産業を実現するための次世代デバイス創製技術であるプリントドエレクトロニクスでは、その基盤となる材料であるナノ結晶の基礎・応用研究において、金属、及び、金属酸化物を用いた産業化への先行したアプローチが着々と実施・実現されようとしている。一方で、第三の材料である配位高分子は、多様な機能が構築できる魅力的な材料であるにも関わらず、プリントドエレクトロニクスでは未だ注目されていない。

ここでは、PB、及び、PBA ナノインクの最大の利点を生かし、PET樹脂基板にも適用できるプリントドエレクトロニクス・フレキシブルエレクトロニクスに向けたフィージビリティスタディーを展開することができた。

PB 及び Ni-PBA ナノ結晶のスピンコート塗布・低温焼成膜による電子整流現象の発現とそのメカニズム解明に成功し、その電子整流が、PB ナノ結晶の2~3粒子から出来上がった僅か20 nm膜厚の電子ブロッキング層で制御できることを見出した。この研究成果は、ナノテクノロジー・電子デバイス分野へも大きく貢献できると同時に、配位高分子結晶を用いたプリントドエレクトロニクス・フレキシブルエレクトロニクスへの、「先駆け」として位置づけることができる。

## 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には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

1. M.Sakamoto, A. Takahashi, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Watanabe, M. Arisaka, T. Nankawa, and M. Kurihara, Proton-exchange Mechanism of Specific Cs<sup>+</sup> Adsorption via Lattice Defect Sites of Prussian Blue Filled With Coordination and Crystallization Water Molecules, 査読有り, *Dalton Transactions*, **42**, 2013, 16049-16055, DOI: 10.1039/c3dt51637g
2. R. Chen, H. Tanaka, T. Kawamoto, M. Asai, C. Fukushima, M. Kurihara, M. Ishizaki, M. Watanabe, M. Arisaka, and T. Nankawa, Thermodynamics and Mechanism Studies on Electrochemical Removal of Cesium Ions from Aqueous Solution Using a Nanoparticle Film of Copper Hexacyanoferrate, 査読有り, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 2013, 12984-12990, DOI: 10.1021/am40378b
3. A. Takahashi, H. Tanaka, N. Minami, M. Kurihara, and T. Kawamoto, Simultaneous Enhancement of Cs-Adsorption and Magnetic Properties of Prussian Blue by Thermal Partial Oxidation, 査読有り, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **88**, 2015, 69-73, DOI: 10.1246/bcsj.20140229
4. R. Chen, M. Asai, C. Fukushima, M. Ishizaki, M. Kurihara, M. Arisaka, T. Nankawa, M. Watanabe, T. Kawamoto, and H. Tanaka, Column Study on Electrochemical Separation of Cesium Ions from Wastewater Using Copper Hexacyanoferrate Film, 査読有り, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **303**, 2015, 1491-1495, DOI: 10.1007/s10967-014-3588-x
5. M. Arisaka, M. Watanabe, M. Ishizaki, M. Kurihara, R. Chen, and H. Tanaka, Cesium Adsorption Ability and Stability of Metal Hexacyanoferrates Irradiated with Gamma Rays, 査読有り, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **303**, 2015, 1543-1547

[学会発表] (計 16 件)

1. 小野健太, 相馬志伸, 石崎学, 金井塚勝彦, 栗原正人, 坂本政臣, ITO 電極上に作製したプルシアンブルーナノ結晶分散液薄膜のレドックス評価, 錯体化学会第 62 回討論会, 2012 年 9 月 22 日, 富山大学
2. 小野健太, 石崎学, 金井塚勝彦, 栗原正人, 坂本政臣, 自己組織化単分子膜を用いたプルシアンブルーナノ結晶薄膜の作製と電気化学特性評価, 錯体化学会第 63 回討論会, 2013 年 11 月 2 日, 琉球大学
3. 松葉茉優, 石崎学, 金井塚勝彦, 坂本政臣, 栗原正人, プルシアンブルーナノ結晶内部構造によるイオンの電気化学的吸脱着特性

- の影響, 錯体化学会第 63 回討論会, 2013 年 11 月 3 日, 琉球大学
4. 石崎学、秋葉沙依、松葉茉優、金井塚勝彦、栗原正人、坂本政臣、川本徹、田中寿、渡邊雅之、有阪真, PB ナノ結晶内部へのセシウム吸着メカニズムの解明, ナノ学会第 11 回大会, 2013 年 6 月 7 日, 東京工業大学
  5. 小野健太, 石崎学, 金井塚 勝彦, 栗原正人, 坂本政臣, 自己組織化単分子膜を用いたプルシアンブルーナノ結晶薄膜の作製と電気化学特性評価, ナノ学会第 12 回大会, 2014 年 05 月 22 日, 京都大学 おうばくプラザ
  6. 小野健太, 石崎学, 金井塚勝彦, 栗原正人, 超イオン伝導性を示すプルシアンブルーナノ結晶規則配列膜の構築と伝導メカニズムの解明, 錯体化学会第 64 回討論会, 2014 年 9 月 19 日, 中央大学後楽園キャンパス

[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) 連携研究者

北川 宏 (KITAGAWA HIROSHI)

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号:90234244

### (3)連携研究者

山田 鉄兵 (YAMADA TEPPEI)

九州大学・工学研究科・准教授

研究者番号:10404071