

課題番号	GR071
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成24年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	エネルギー変換場としての界面電気二重層の分子論的描像の解明とその応用展開
研究機関・部局・職名	大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
氏名	福井 賢一

1. 当該年度の研究目的

本研究は、界面の電気二重層を電子授受(電気エネルギー)や物質変換(化学エネルギー)が起こるエネルギー変換場として捉え、その局所的な構造や電子状態を観測する手法の開発と解析によって分子論的な描像を得て応用へと展開することを目的としている。それを達成するために以下の3つの中心課題を設定し、解決するための研究を推進する。

課題(1) イオン液体/電極界面での電気二重層局所構造と電子移動反応効率との対応の解明
 課題(2) 電解質水溶液/電極界面での電気二重層の分子論的描像の解明
 課題(3) イオン液体を配位場とした新規な金属ナノ粒子活性点の構築とその触媒活性

今年度は、本研究計画の中核の一つを担う新規顕微システムを用いた実験環境を整備し、特にイオン液体/電極界面をターゲットとした『界面電気化学反応の時間・空間分解その場解析』への第一歩とする(課題(1))。また、昨年度に見出した、微小空間に閉じ込められたイオン液体の特殊性を利用して、新規な触媒活性点の構築(課題(3))へと展開して行く。

2. 研究の実施状況

1. イオン液体との界面に生じる電気二重層を利用した有機電界効果トランジスタの界面局所構造(課題(1))

イオン液体をゲート絶縁体とした界面への効率的キャリア誘起によって省エネ動作を可能とする有機電界効果トランジスタについて、我々が開発した電気化学 FM-AFM(EC-FM-AFM)に用いることで分子分解能での固体側界面構造の解析に初めて成功するとともに、効率を左右する要素となる液体側構造の不均一性が示された。

2. 電極に固定した酸化・還元活性分子の局所環境に応じた電子移動反応の計算科学による評価(課題(2))

一電子の可逆的移動反応を起こすフェロセン分子誘導体を固定した分子修飾電極について、分子動力学と第一原理計算を組み合わせた手法によって、酸化・還元挙動を解析する方法を確立した。液中の電子移動反応理論(マーカス理論)に沿う解析が可能であることが分かり、分子の局所環境(隣合う分子の大きさや親水・疎水性)によって酸化還元電位が変化する実験結果を再現し、その分子論的描像を得ることに一定の成功を収めた。

3. イオン液体中での X 線誘起還元によるメソ細孔内への金属活性点の構築(課題(3))

触媒の反応場として利点をもつメソ細孔内で、X 線照射による還元析出により均一サイズで熱安

様式19 別紙1

定性の高い Au ナノ粒子を形成させられることを実証した。細孔内のイオン液体の特殊な構造がナノ粒子の効率的形成に有利であること、形成した Au 粒子はイオン液体による配位により熱凝集を抑制し、より高い温度でも安定であるため触媒反応に有利であることが示唆された。

4. イオン液体の逐次担持法の確立と構造・電子状態評価(課題(1))

新規顕微システムによる解析に必要な、電極上へ逐次的にイオン液体を担持して膜厚制御する方法を確立した。さらに、光電子分光を用いた薄膜構造・電子状態の評価により、メソ細孔内構造との違いが明らかになってきた。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文</p> <p>計 0 件</p>	<p>状況説明は『4. その他特記事項』を参照いただきたい</p> <p>(掲載済み一査読有り) 計 0 件</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件</p> <p>(未掲載) 計 0 件</p>
<p>会議発表</p> <p>計 35 件</p>	<p>専門家向け 計 34 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Hisaya Hara, Tomohiro Harada, Akihoto Imanishi, Yasuyuki Yokota, Takafumi Uemura, Junichi Takeya and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Local Structures of Ionic Liquid / Solid Substrate Interfaces Revealed by Frequency Modulation AFM”, Lübeck, Germany, June 3-7, 2012, 12th Fischer Symposium on Frontiers in Nanoelectrochemistry, 同シンポジウム実行委員会 2. <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Local Structures of Ionic Liquid / Solid Substrate Interfaces Revealed by Frequency Modulation AFM and Photoemission Spectroscopy”, Louvain, Bergium, June 8, 2012, Special Seminar at Université catholique de Louvain, 同セミナー実行委員会 3. 福井賢一: “イオン液体／電極界面に生じる電気二重層の局所構造”, 大阪, 2012年6月14-16日, ナノ学会第10回大会, ナノ学会 4. Hisaya Hara, Tomohiro Harada, Akihoto Imanishi, Yasuyuki Yokota, Takafumi Uemura, Junichi Takeya and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Substrate-Dependent Interface Structures between Ionic Liquids and Solid Substrates Revealed by Electrochemical FM-AFM”, Český Krumlov, Czech republic, July 1-5, 2012, 15th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 同会議実行委員会 5. Akihito Imanishi, Makoto Kadono, Etsushi, Tsuji and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Influence of surface local structure on photo-induced oxidation reaction of water on single crystal TiO₂ surface”, Pasadena, USA, July 29-August 3, 2012, 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 同会議実行委員会 6. Mitsuhiro Samata, Kasumi Naya, Ryosuke Ishikawa and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Reactivity of Positively Charged Au Species Stabilized at Surface Oxygen Vacancy of CeO₂(111) for Water-Gas-Shift Reaction”, Tokyo, September 5-8, 2012, 6th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications (GOLD2012), 同会議実行委員会 7. 原 援又, 原田朋宏, 今西哲士, 横田泰之, 植 隆文, 竹谷純一, 福井賢一: “周波数変調 AFM によるイオン液体/ルブレン単結晶電気化学界面の高分解能局所構造観察”, 東京, 2012年9月18-21日, 第6回分子科学討論会, 分子科学会 8. 福井賢一: “イオン液体が造る不思議な界面に迫る～局所構造と機能の相関”, 愛知, 2012年9月21-22日, 12-1 バイオ・高分子研究会, 高分子学会 9. 陳 之文, 田 旺帝, 福井賢一: “STM 及び XAFS による前駆体に依存した Al₂O₃ 担持 Rh 触媒の生成過程とその局所構造の解析”, 福岡, 2012年9月24-26日, 第110回触媒討論会, 触媒学会 10. 有村 孝, 坂本大気, 津田哲哉, 桑畑 進, 福井賢一, 今西哲士: “イオン液体を利用したナノ細孔内での X 線還元による Au 微粒子の新規担持手法”, 福岡, 2012年9月24-26日, 第110回触媒討論会, 触媒学会 11. Tomohiro Harada, Yuta Kanai, Yoshitada Mino, Akihoto Imanishi, Yasuyuki Yokota and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Local Structure of Ionic Liquid / Electrode Interfaces Analyzed by Frequency-Modulation AFM and Photoelectron Spectroscopy”, Honolulu, USA, October 7-12, 2012, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and

- Solid-State Science (Prime 2012), The Electrochemical Society & The Electrochemical Society of Japan
12. Akihito Imanishi, Takashi Arimura, Taiki Sakamoto, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata and Ken-ichi Fukui: “Control of Formation Process of Au Nanoparticles Prepared by Low Energy Quantum Beam Irradiation in Ionic Liquid”, Honolulu, USA, October 7-12, 2012, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (Prime 2012), The Electrochemical Society & The Electrochemical Society of Japan
13. Takashi Arimura, Taiki Sakamoto, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, Ken-ichi Fukui and Akihito Imanishi: “Characterization of Au Nanoparticles Prepared by X-ray-Induced Reduction in Ionic Liquid at Nanopore”, Honolulu, USA, October 7-12, 2012, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (Prime 2012), The Electrochemical Society & The Electrochemical Society of Japan
14. Yuta Kanai, Yoshitada Mino, Akihito Imanishi, Yasuyuki Yokota and Ken-ichi Fukui: “Electronic State Analyses of Redox-Active Molecule Tethered at Ionic Liquid / Electrode Interface by Photoelectron Spectroscopy”, Honolulu, USA, October 7-12, 2012, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (Prime 2012), The Electrochemical Society & The Electrochemical Society of Japan
15. Masaki Hirogaki, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, Ken-ichi Fukui and Akihito Imanishi: “Spatial Distribution of Chemical Species at Ionic Liquid / Electrode Interface Studied by In-situ X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Honolulu, USA, October 7-12, 2012, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (Prime 2012), The Electrochemical Society & The Electrochemical Society of Japan
16. 福井賢一: “電気化学 FM-AFM と光電子分光によるイオン液体/電極界面の局所構造解析”, 福島, 2012年10月18-19日, 日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第167委員会 第68回研究会「固液界面の局所構造に迫る」, 日本学術振興会
17. 廣垣匡紀, 津田哲哉, 桑畑 進, 福井賢一, 今西哲士: “電気化学 X線光電子分光による電析中のイオン液体/電極界面近傍の拡散層の解析”, 宮城, 2012年11月20-22日, 第32回表面科学学術講演会, 日本表面科学会
18. 兼田有希央, 横田泰之, 森川良忠, 福井賢一: “第一原理 MD 法による自己組織化膜中のフェロセンの局所構造に応じた酸化還元挙動”, 宮城, 2012年11月20-22日, 第32回表面科学学術講演会, 日本表面科学会
19. 有村 孝, 坂本大気, 津田哲哉, 桑畑 進, 福井賢一, 今西哲士: “イオン液体中での X線還元による担体メソ細孔内への Au 微粒子担持とキャラクタリゼーション”, 宮城, 2012年11月20-22日, 第32回表面科学学術講演会, 日本表面科学会
20. 原 援又, 原田朋宏, 今西哲士, 横田泰之, 植村隆文, 竹谷純一, 福井賢一: “イオン液体 /ルブレ単結晶電気化学界面近傍の高分解能局所構造観察”, 宮城, 2012年11月20-22日, 第32回表面科学学術講演会, 日本表面科学会
21. 今西哲士, 有村 孝, 坂本大気, 津田哲哉, 桑畑 進, 福井賢一: “量子線照射によるイオン液体中での Au 微粒子生成とナノ空間場の影響”, 沖縄, 2012年12月7-8日, 第3回イオン液体討論会, イオン液体研究会
22. Masaki Hirogaki, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, Ken-ichi Fukui and Akihito Imanishi: “Electrochemical XPS and Theoretical Analysis of Diffusion Layer at Ionic Liquid/Electrode Interface during Electrodeposition Reaction”, Osaka, December 10-11, 2012, 8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 同シンポジウム実行委員会
23. Toru Utsunomiya, Yasuyuki Yokota, Ken-ichi Fukui, Alexander V. Rudnev, Chunjie Fan, Ulmas Zhumaev and Thomas Wandlowski: “Unraveling the Difference of Lateral Interaction within the Ferrocene-Terminated Self-assembled Monolayer in Different Electrolytes”, Osaka, December 10-11, 2012, 8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 同シンポジウム実行委員会
24. Hisaya Hara, Akihito Imanishi, Yasuyuki Yokota, Takafumi Uemura, Jun-ichi Takeya and Ken-ichi Fukui: “Ionic Liquid / Rubrene(001) Interface Structure Revealed by Frequency Modulation AFM”, Osaka, December 10-11, 2012, 8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 同シンポジウム実行委員会
25. Yuta Kanai, Yusuke Morino, Akihito Imanishi, Yasuyuki Yokota and Ken-ichi Fukui: “Electronic State Analysis of Ionic Liquid / Solid Substrate Interfaces by Photoelectron Spectroscopy”, Osaka, December 10-11, 2012, 8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 同シンポジウム実行委員会
26. Hisaya Hara, Tomohiro Harada, Akihito Imanishi, Yasuyuki Yokota, Takafumi Uemura, Jun-ichi Takeya and Ken-ichi Fukui: “Local structure analyses of ionic liquid/rubrene(001) interface using FM-AFM”, Okinawa, December 17-19, 2012, 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM20), Thin Film and Surface Physics Division of the Japan Society of Applied Physics
27. 福井賢一: “原子間力と光電子で観るイオン液体/電極界面の局所構造”, 横浜, 2012年12月5日, 第43回溶融塩化学講習会, 電気化学会
28. Ken-ichi Fukui: “Local Structures of Ionic Liquid / Solid Substrate Interfaces Revealed by Frequency Modulation AFM and Photoemission Spectroscopy”, Berlin, January 9-11, 2013, German-Japanese International Workshop on “Structure and Control of Interfaces”, 同ワークショップ実行委員会

様式19 別紙1

	<p>29. 福井賢一: “CeO₂ 表面の酸素欠陥に応じた担持 Au クラスターの電荷状態とその触媒活性”, 大阪, 2013年1月23日, 顕微鏡学会 SPM 分科会 オープン研究会「超高真空走査型プローブ顕微鏡法の最近の展開」, 日本顕微鏡学会</p> <p>30. 横田泰之, 兼田有希央, 森川良忠, 福井賢一: “第一原理分子動力学計算によるフェロセン自己組織化単分子膜の電気化学特性評価”, 滋賀, 2013年3月22-25日, 日本化学会第93春季年会, 日本化学会</p> <p>31. 今西哲士, 有村 孝, 坂本大気, 津田哲哉, 桑畑 進, 福井賢一: “ナノ細孔内に特異なイオン液体の局所構造とその反応場での X 線還元 Au 微粒子形成”, 滋賀, 2013年3月22-25日, 日本化学会第93春季年会, 日本化学会</p> <p>32. 宇都宮 徹, 横田泰之, 榎 敏明, 福井賢一: “電気化学周波数変調原子間力顕微鏡によるグラファイト電極表面構造のその場観察”, 神奈川, 2013年3月27-30日, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 応用物理学会</p> <p>33. 原 援又, 今西哲士, 横田泰之, 上村隆文, 竹谷純一, 福井賢一: “イオン液体/ルブレン単結晶電気化学界面の教区書構造解析”, 神奈川, 2013年3月27-30日, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 電気化学会</p> <p>34. 廣垣匡紀, 津田哲哉, 桑畑 進, 福井賢一, 今西哲士: “電気化学 X 線光電子分光によるイオン液体中での Ag 電析反応の拡散層の解析”, 仙台, 2013年3月29-31日, 電気化学会創立第80周年記念大会, 電気化学会</p> <p>一般向け 計1件</p> <p>1. 福井賢一: “エネルギーを創り出す界面の機能に迫る”, 大阪, 2012年8月1日, 第34回大阪大学基礎工学部公開講座「未来を拓く先端科学技術」, 大阪大学</p>
<p>図書</p> <p>計0件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得状 況</p> <p>計0件</p>	<p>(取得済み) 計0件</p> <p>(出願中) 計0件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>福井 賢一(大阪大学 基礎工学研究科) 最先端・次世代研究開発支援プログラム http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/jisedai2010/kenichi_fukui/index.html 大阪大学・最先端・次世代研究開発支援プログラム http://www.osaka-u.ac.jp/ja/research/program_next 大阪大学大型教育研究プロジェクト支援室・最先端・次世代研究開発支援プログラム http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/index_jisedai.html</p>
<p>国民との科 学・技術対話 の実施状況</p>	<p>1. サイエンスカフェ「物質が隠し持った機能の引き出しを開けるには」 標題: エネルギーを創り出す界面の機能に迫る 実施日: 2013年3月10日(日) 場所: 大阪大学中之島センター 対象者: 一般市民(中高生, 大学生, 会社員, 主婦, シルバー) 参加者: 39名(20代から80代まで) 内容: 本研究者と本学の関 修平教授の2名の NEXT プログラム採択者が物質の機能と大学・大学院での教育というキーワードでサイエンスカフェを実施した。本研究者は, 市民になじみのある『電池』や有機物を使った電子デバイスに焦点をあてて, 注目されるイオン液体材料について本プロジェクトで分かった内容についても平易に解説した。参加者とも計30分以上の意見交換を行い, 双方にとって有意義なものとなった。</p> <p>【参考 Web サイト】 大阪大学大型教育研究プロジェクト支援室による告知 (チラシ配布 学内外 5000 枚) http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/info/20130130.html Facebook でのイベント告知 http://www.facebook.com/#!/events/265947423536592/</p>

様式19 別紙1

	<p>実施内容の報告 http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/jisedai2010/kenichi_fukui/info/310.html</p> <p>2. 第34回大阪大学基礎工学部公開講座「未来を拓く先端科学技術」 標題: エネルギーを創り出す界面の機能に迫る 実施日: 2012 年8月1日(水) 場所: 大阪大学基礎工学国際棟(シグマホール) 対象者: 一般市民(中高生, 大学生, 会社員, 主婦, シルバー) 参加者: 121名(うち研究室見学者15名) 20代から80代まで 内容: エネルギーの出入り口として電極界面がどのように働いているかを平易に説明するとともに, 本プロジェクトで得られた成果について例を挙げて紹介した. 講演後に10分程度参加者との質疑を行うとともに, 30分程度で研究室にて実験装置の見学を行いながら, 参加者との交流を行った. 【参考 Web サイト】 http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/jisedai2010/kenichi_fukui/on_list/post_2.html</p> <p>3. 大阪府立茨木高等学校「学問発見講座」 標題: エネルギーを創り出す界面の機能に迫る 実施日: 2012 年8月1日(水) 対象者: 高校生 参加者: 30名 (1年生: 2年生~2:1) 内容: 前半は(1年生ではまだ学習していない)電池の仕組みやエネルギーを取り出すとはどういうことなのかを説明した. 後半では安全な Li イオン電池を始め様々な応用が期待されるイオン液体を, アンプルに入れた実物を見せながら, どうしてほんの少しの分子の形の違いで大きく物性が異なるのかをクイズを交えながら解説し, 最新の研究の一端も説明した.</p>
<p>新聞・一般雑誌等掲載 計0件</p>	<p>該当なし</p>
<p>その他</p>	<p>該当なし</p>

4. その他特記事項

「雑誌論文」への研究発表について, H24 年度中の投稿論文3件のうち2件不採択, 1件が審査継続中(8ヶ月間). H25 年度は H25 年5月現在までに2報投稿済み.

実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	114,000,000	63,202,000	40,743,000	10,055,000	0
間接経費	34,200,000	18,960,600	12,222,900	3,016,500	0
合計	148,200,000	82,162,600	52,965,900	13,071,500	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未取利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	5,296,695	40,743,000	0	46,039,695	8,853,429	37,186,266	0
間接経費	18,260,512	12,222,900	0	30,483,412	11,242,759	19,240,653	0
合計	23,557,207	52,965,900	0	76,523,107	20,096,188	56,426,919	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	5,684,214	顕微鏡用温度制御機構等
旅費	1,737,464	研究成果発表旅費(12th Fisher Symposium)等
謝金・人件費等	0	
その他	1,431,751	オープンラボ利用料, 大型計算機利用料, 学会参加費等
直接経費計	8,853,429	
間接経費計	11,242,759	
合計	20,096,188	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
温度制御サンプル プレート	米国アジレント・テクノ ロジーズ製・	1	796,320	796,320	2012/12/10	大阪大学
温度コントローラ	米国アジレント・テクノ ロジーズ製・335	1	574,560	574,560	2012/12/10	大阪大学
冷却サンプルプレート用 電流ブースタ	米国アジレント・テクノ ロジーズ製・	1	588,672	588,672	2012/12/10	大阪大学
カンチレバーホル ダ	日本電子製・ 804643814	1	576,450	576,450	2013/1/31	大阪大学
				0		