

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23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新規導入するため、その立ち上げと性能評価が大きな目的の一つである(課題(1))。また、理論計算で最前線の領域の一つである電極界面で電子移動反応が起こるときの電気二重層の記述と、そこから実験データと比較検討できるパラメータを導く取り組みを開始する(課題(2))とともに、イオン液体を利用した担体細孔内への金属活性点の構築する方法論を確立する(課題(3))。

2. 研究の実施状況

今年度は設定した以下の課題に取り組み、主に学会発表により成果を示してきた。

1. イオン液体／電極界面の層状構造の形成要因の解明(課題(1))
 イオン液体とグラファイト電極との界面にはイオン液体のイオンペアサイズを単位とする厚みの層からなる固体的多層構造が生じることを昨年度報告したが、電池応用にとっても支障となるこの構造の生成要因を検討した。水と良く混合するイオン液体の各種濃度の溶液中で界面の顕微鏡観察をした結果、極めて低いイオン液体濃度においても同様にイオン液体の層状構造ができることが分かった。また、その構造が電極電位変化の履歴に応じて変化することが確認され、電極反応への影響の理解が進んだ(投稿論文準備中)。

2. 酸化・還元活性分子の水溶液中での電子移動反応の理論計算による検討(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およびその誘導体について、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・還元挙動を解析した。マーカス理論に沿う解析が可

様式19 別紙1

能であることが分かり、分子修飾電極の理論計算への道筋が示せた。

3. イオン液体中でのメソ細孔内への金属ナノ粒子活性点の構築(課題(3))

触媒の反応場として利点をもつメソ細孔内にイオン液体を利用して金属活性点を構築する実験の中で、同程度の孔径をもつメソ細孔でも材料の種類によって細孔内のイオン液体の組成が大きく変わることを光電子分光測定により見出した。さらに、その中で還元析出により Au のナノ粒子を形成させると形状や大きさに顕著な差異が見られることも分かってきた(投稿論文準備中)。活性点の造り分けにつながると期待できる。

新規顕微システムは仕様確定の遅れに伴い導入時期も年度末となったため、来年度から実験を開始する。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 4 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 4 件 1. Etsushi Tsuji, Akihito Imanishi, <u>Ken-ichi Fukui</u> and Yoshiro Nakato: "Electrocatalytic Activity of Amorphous RuO₂ Electrode for Oxygen Evolution in an Aqueous Solution", <i>Electrochimica Acta</i>, 2011, 56, 2009-2016 2. Etsushi Tsuji, <u>Ken-ichi Fukui</u> and Akihito Imanishi: "In-situ MIR-IR Observation of Peroxo Species on Anatase TiO₂ Particle during Oxygen Photoevolution Reaction", <i>Electrochemistry</i>, 2011, 79, 787-789 3. Akihito Imanishi, Shinobu Gonsui, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata and <u>Ken-ichi Fukui</u>: "Size and shape of Au nanoparticles formed in ionic liquids by electron beam irradiation", <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i>, 2011, 13, 14823-14830 4. Zhiwen Chen, Soshi Fujita and <u>Ken-ichi Fukui</u>: "Scanning Tunneling Microscopy Study on Precursor-dependent Formation of Homogeneous Rh Clusters on Al₂O₃/NiAl(110)", <i>Journal of Physical Chemistry C</i>, 2011, 115, 14270-14277 (掲載済み一査読無し) 計 0 件 (未掲載) 計 0 件</p>
<p>会議発表 計 35 件</p>	<p>専門家向け 計 33 件 1. Akihito Imanishi, Takayuki Nose, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata and <u>Ken-ichi Fukui</u>: "Interface Segregation of Metal Ions in Ionic Liquids Studied by Photoelectron Spectroscopy", Washington D.C., June 15-18, 2011, 4th Congress on Ionic Liquids (COIL-4), 同会議実行委員会 2. 松岡史剛, 陳 之文, 田 旺帝, <u>福井賢一</u>: "XAFS を用いたアルミナ担持 Rh 触媒の前駆体に依存した局所構造の解析", つくば, 2011 年 7 月 12-13 日, 第 28 回 PF シンポジウム, 同シンポジウム実行委員会 3. 有村孝, 坂本大気, 津田哲哉, 桑畑 進, <u>福井賢一</u>, 今西哲士: "イオン液中での X 線還元を利用したメソ細孔内への Au 微粒子担持", 新潟, 2011 年 9 月 9-11 日, 2011 年電気化学秋季大会, 電気化学会 4. Yasuyuki Yokota, Tomohiro Harada, Akihito Imanishi and <u>Ken-ichi Fukui</u>: "Ionic Liquid/Graphite Interfaces Probed by FM-AFM: the Formation of Stable Layered Structures", Niigata, September, 2011, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, International Society of Electrochemistry 5. Toru Utsunomiya, Yasuyuki Yokota, Toshiaki Enoki, Yasukazu Hirao, Takashi Kubo and <u>Ken-ichi Fukui</u>: "Electron Transfer of Phenalenyl Derivatives Adsorbed at the Graphite Electrode / Aqueous Solution Interface", Niigata, September, 2011, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, International Society of Electrochemistry 6. 原田朋宏, 横田泰之, 今西哲士, <u>福井賢一</u>: "周波数変調 AFM によるイオン液体-水混合溶液/電極界面に生じる層状構造の解析", 札幌, 2011 年 9 月 20-23 日, 第 5 回分子科学討論会, 分子科学会 7. 味野純也, 横田泰之, 今西哲士, Matthäus Wolak, Rudy Schlaf, <u>福井賢一</u>: "電子アクセプターと錯形成したフェロセン単分子膜の光電子分光による電子状態評価", 札幌, 2011 年 9 月 20-23 日, 第 5 回分子科学討論会, 分子科学会 8. 兼田有希央, 横田泰之, 森川良忠, <u>福井賢一</u>: "第一原理分子動力学法によるレドックス活性種の酸化還元電位評価", 札幌, 2011 年 9 月 20-23 日, 第 5 回分子科学討論会, 分</p>

	<p>子科学会</p> <p>9. <u>Ken-ichi Fukui</u>, Tomohiro Harada, Akihito Imanishi and Yasuyuki Yokota: “Inhomogeneous Layered Structure of Ionic Liquid Molecules at IL / Graphite Electrode Interfaces Observed by Electrochemical FM-AFM”, Boston, October 9-14, 2011, 220th Electrochemical Society Meeting and Electrochemical Energy Summit, The Electrochemical Society</p> <p>10. Akihito Imanishi, Takayuki Nose, Yasuyuki Yokota, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Behavior of Metal Ions at Interface of Ionic Liquids Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Boston, October 9-14, 2011, 220th Electrochemical Society Meeting and Electrochemical Energy Summit, The Electrochemical Society</p> <p>11. Takashi Arimura, Taiki Sakamoto, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, <u>Ken-ichi Fukui</u> and Akihito Imanishi: “Characterization of Au Nanoparticles Formed in Ionic Liquid at Nanopore of Mesoporous Silica by X-ray Irradiation”, Osaka, November 10-11, 2011, 7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 同シンポジウム実行委員会</p> <p>12. Yukio Kaneda, Yasuyuki Yokota, Yoshitada Morikawa and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “First-Principle Molecular Dynamics Simulation of the Aqueous Fc^0/Fc^+ Redox Reaction: Toward the redox reaction at electrode interface”, Osaka, November 10-11, 2011, 7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 同シンポジウム実行委員会</p> <p>13. Hiromitsu Kirinoki, Masahiro Takenaka, Takeshi Miwa, Rashid N. Nadaf, Yasuyuki Yokota and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Single-Electron Tunneling Force Spectroscopy of Ferrocenyl-Terminated Tripodal Molecule by Noncontact Atomic Force Microscopy”, Osaka, November 10-11, 2011, 7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 同シンポジウム実行委員会</p> <p>14. Shoko Tatsumi, Yasuyuki Yokota and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Potential-Induced Local Structural Change of Au(111) Electrode Surface by Electrochemical Frequency Modulation AFM”, Osaka, November 10-11, 2011, 7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 同シンポジウム実行委員会</p> <p>15. <u>Ken-ichi Fukui</u>, Tomohiro Harada, Shoko Tatsumi, Akihito Imanishi, Yasuyuki Yokota: “Local Structural Analysis of Electric Double Layer at Electrolyte/Electrode Interfaces by Electrochemical Frequency-Modulation AFM”, Tokyo, December 11-15, 2011, 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), the Surface Science Society of Japan</p> <p>16. Yasuyuki Yokota, Yukio Kaneda, Yoshitada Morikawa and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Electrochemical Properties of Ferrocene in Aqueous Solutions Using First-Principle Molecular Dynamics Calculations”, Tokyo, December 11-15, 2011, 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), the Surface Science Society of Japan</p> <p>17. Toru Utsunomiya, Yasuyuki Yokota, Toshiaki Enoki, Yasukazu Hirao, Takahashi Kubo and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Electron Transfer Properties of Phenalenyl Derivatives on Graphite Electrode”, Tokyo, December 11-15, 2011, 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), the Surface Science Society of Japan</p> <p>18. Tomohiro Harada, Yasuyuki Yokota, Akihito Imanishi and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Inhomogeneous Layered Structure of Ionic Liquid Molecules at IL Aqueous Solution/Graphite Electrode Interfaces Observed by Frequency Modulation AFM”, Tokyo, December 11-15, 2011, 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), the Surface Science Society of Japan</p> <p>19. Yoshitada Mino, Yasuyuki Yokota, Matthäus Wolak, Rudy Schlaf and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Electronic States Analysis of Redox-Active Ferrocene Derivatives Complexed with Electron Acceptor Molecules”, Tokyo, December 11-15, 2011, 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), the Surface Science Society of Japan</p> <p>20. Takashi Arimura, Taiki Sakamoto, Susumu Kuwabata, <u>Ken-ichi Fukui</u> and Akihito Imanishi: “Formation of Au Nanoparticles in Ionic Liquid at Confined Nanospace of Mesoporous Silica By X-ray Irradiation”, Tokyo, December 11-15, 2011, 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), the Surface Science Society of Japan</p> <p>21. Hiromitsu Kirinoki, Masahiro Takenaka, Takeshi Miwa, Rasid N. Nadaf, Yasuyuki Yokota and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Single-Electron Transfer Measurements of Ferrocenyl-terminated Tripodal Molecule by Noncontact Atomic Force Microscopy”, Tokyo, December 11-15, 2011, 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), the Surface Science Society of Japan</p> <p>22. 辰己詔子, 横田泰之, <u>福井賢一</u>: “電気化学周波数変調原子間力顕微鏡による Au(111) 電極表面構造の電極電位依存性の観察”, 東京, 2011年12月15-17日, 第31回表面科学学会講演会, 日本表面科学会</p>
--	--

様式19 別紙1

	<p>23. 今西哲士, 有村 孝, 言水志信, 坂本大気, 津田哲哉, 桑畑 進, <u>福井賢一</u>: “イオン液体中での量子線照射還元による金属微粒子形成”, 東京, 2011年12月15-17日, 第31回表面科学学術講演会, 日本表面科学会</p> <p>24. Yasuyuki Yokota, Tomohiro Harada, Akihito Imanishi and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Ionic Liquid Aqueous Solution / Graphite Electrode Interfaces Observed by Frequency Modulation AFM”, Hokkaido, December 19-21, 2011, 19th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM19), 同会議実行委員会</p> <p>25. Toru Utsunomiya, Yasuyuki Yokota, Toshiaki Enoki, Yasukazu Hirao, Takashi Kubo and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Electrochemical Activity of Graphite Electrode Functionalized by Phenalenyl Derivative in Aqueous Solution”, Osaka, December 19-21, 2011, The 11th Global COE International Symposium: Bio-Environmental Chemistry, 同シンポジウム実行委員会</p> <p>26. 金井佑太, 味野純也, 今西哲士, 横田泰之, <u>福井賢一</u>: “電極上へのイオン液体担持による界面作製法の確立と光電子分光による界面電子状態解析”, 京都, 2012年3月7日, 日本表面科学会関西支部20周年若手ポスター発表会, 日本表面科学会</p> <p>27. 原 援又, 原田朋宏, 今西哲士, 横田泰之, 植村隆文, 竹谷純一, <u>福井賢一</u>: “周波数変調 AFM によるイオン液体/ルブレン単結晶半導体界面の高分解能局所構造観察”, 京都, 2012年3月7日, 日本表面科学会関西支部20周年若手ポスター発表会, 日本表面科学会</p> <p>28. 廣垣匡紀, 津田哲哉, 桑畑進, <u>福井賢一</u>, 今西哲士: “In situ X 線光電子分測定によるイオン液体/電極界面近傍の化学種分布解析”, 京都, 2012年3月7日, 日本表面科学会関西支部20周年若手ポスター発表会, 日本表面科学会</p> <p>29. 有村 孝, 坂本大気, 津田哲哉, 桑畑進, <u>福井賢一</u>, 今西哲士: “イオン液体中での X 線還元を利用したメソポーラスシリカ細孔内への Au 微粒子担持の研究”, 横浜, 2012年3月25-28日, 日本化学会第92春季年会, 日本化学会</p> <p>30. 兼田有希央, 横田泰之, 森川良忠, <u>福井賢一</u>: “第一原理分子動力学計算による水溶液中でのフェロセンの酸化還元特性の評価”, 横浜, 2012年3月25-28日, 日本化学会第92春季年会, 日本化学会</p> <p>31. <u>福井賢一</u>: “電気化学 AFM で探る電極界面近傍の局所構造”, 浜松, 2012年3月29-31日, 電気化学会第79回大会, 電気化学会</p> <p>32. 宇都宮 徹, 横田泰之, 榎 敏明, 平尾泰一, 久保孝史, <u>福井賢一</u>: “電極表面に吸着したフェナレニル誘導体の電子移動特性と吸着構造の検討”, 浜松, 2012年3月29-31日, 電気化学会第79回大会, 電気化学会</p> <p>33. 有村 孝, 坂本大気, 津田哲哉, 桑畑 進, <u>福井賢一</u>, 今西哲士: “ナノ細孔中の Au³⁺/イオン液体溶液の分子挙動と X 線照射による微粒子還元形成”, 浜松, 2012年3月29-31日, 電気化学会第79回大会, 電気化学会</p> <p>一般向け 計2件</p> <p>1. <u>福井賢一</u>: “電極反応の現場に迫る～電気化学 AFM で見えてくる新たな世界～”, 大阪, 2011年11月8日, 東陽ソリューションフェア2011, 東陽テクニカ</p> <p>2. <u>福井賢一</u>: “異なる視点からの電極界面化学の新展開”, 大阪, 2011年11月19日, 第1回待兼セミナー, 同セミナー実行委員会</p>
<p>図書</p> <p>計0件</p>	<p>該当なし</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</p> <p>http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/jisedai2010/kenichi_fukui/index.html</p> <p>大阪大学・最先端・次世代研究開発支援プログラム</p> <p>http://www.osaka-u.ac.jp/ja/research/program_next</p>

様式19 別紙1

	<p>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</p> <p>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>標題：『エネルギーを創り出す界面の機能に迫る』</p> <p>実施日： 2011年11月5日(土)</p> <p>場所： 大阪大学大学院基礎工学研究科 福井研究室(C301-306)</p> <p>対象者： 小中高生を含む一般市民</p> <p>参加人数： 34名(高校生4名、中学生2名を含む)</p> <p>実施内容： 大阪大学第52回まちかね祭にて「エネルギーを創り出す界面の機能に迫る」と題した研究室公開を実施した。来場者に最先端・次世代研究開発支援プログラムによる研究内容「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」について研究代表者が説明を行い、最先端測定装置の見学や原子・分子を観察する顕微鏡のデモ実験を行った。</p> <p>実施の報告 Web ページ： http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/outreach/1105report.html</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

実施状況報告書(平成23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	0	50,798,000	0
間接経費	34,200,000	18,960,600	0	15,239,400	0
合計	148,200,000	82,162,600	0	66,037,400	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 (未収利息を除 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	62,782,105	0	0	62,782,105	57,485,410	5,296,695	0
間接経費	18,960,600	0	0	18,960,600	700,088	18,260,512	0
合計	81,742,705	0	0	81,742,705	58,185,498	23,557,207	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	54,801,849	光電子顕微鏡装置, 同装置用チャンバー・マニピュレータ等
旅費	1,003,850	研究成果発表旅費(第220回Electrochemical Society)等
謝金・人件費等	0	
その他	1,679,711	大型計算機利用料, オープンラボ利用料等
直接経費計	57,485,410	
間接経費計	700,088	
合計	58,185,498	

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
デュアルシャフトサ ンプルトランスポー タ	スイス国フェロハック社 製・RMD40-750- 95- PGRMS(OHM)- QEK0617	1	1,163,752	1,163,752	2011/11/1	大阪大学
デュアルシャフトサ ンプルトランスポー タ	スイス国フェロハック社 製・RMD40- 0300-0090- PGRMS(OHM)- QEK1115	1	934,920	934,920	2011/12/26	大阪大学
PEEMチャンバ	株式会社VICインターナショナル 製・VI-PEEM01	1	2,520,000	2,520,000	2012/1/27	大阪大学
光電子顕微鏡パッ ケージ(縦置型)	独国オミクロン・ナノテ クノロジー社製	1	44,098,950	44,098,950	2012/3/5	大阪大学