

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 25 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。(以下、課題(1),(2),(3)と表記)

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

今年度は本プログラムの最終年度として、開発中の新規解析技術の確立・応用を進めるとともに、昨年度までに見出した全く新しい界面現象の詳細の解明を目指す。特に、イオン液体／電極界面については、『界面電極反応の時間・空間分解その場解析』技術を確立し、我々が開発した電気化学 FM-AFM(EC-FM-AFM)を用いて昨年度までに実現のめどが立った『動作条件下での電気二重層界面の“液体構造”の空間分解解析』技術を元にした形ある成果を残して行きたい。

2. 研究の実施状況

今年度得られた成果の中で特に重要なものは次の3つである。

1. イオン液体との界面に生じる高密度電気二重層によって省電力動作を可能とする有機半導体電界効果トランジスタの鍵となる界面構造を、我々が開発した電気化学 FM-AFM(EC-FM-AFM)を用いて解析し、界面では分子欠損サイトを起点として半導体有機分子(ルブレソ)のイオン液体中への溶出が起こること、その異方的溶出によって理想的な界面が自動的に形成され得ることが分かった。トランジスタ作製直後よりも時間を置いた方が性能の向上が期待できるという、材料科学的にも新しい概念へと発展し得る成果である。(課題(1))
2. 電解質水溶液中にあるグラファイト電極との界面で、電気二重層の主要な構成要素である水分子の構造化が電解質の種類と電極電位に大きく依存することを EC-FM-AFM を用いたフォースカーブ測定により初めて見出した。グラファイトが正に帯電するアノード電位において、過塩素酸水溶液では界面の水和ネットワークが抑制されるが、硫酸水溶液中では逆に促進される。アニオンの特異吸着がない系においてもこのような差異が生じることは教科書的な電気化学では

様式19 別紙1

想定されていない新たな発見である。(課題(2))

3. 開発した電気化学光電子分光装置(EC-PES)を用いて、電析反応が進行中の電気化学セルにおけるイオン液体溶液中の化学種の空間分解測定を行い、通常の電解質溶液中に比べて極めて広い拡散層が生じることを見出した。さらに、電気化学測定を併用した解析とシミュレーションにより、その空間分布を再現するためにイオン液体中で特有の溶質の拡散モデルを提案している。イオン液体を利用した電気化学デバイスの本質的理解に近づく成果の一つである。(課題(1))

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 11 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 6 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Alexander V. Rudnev, Ulmas Zhumaev, Toru Utsunomiya, Chunjie Fan, Yasuyuki Yokota, <u>Ken-ichi Fukui</u>, Thomas Wandlowski: "Ferrocene-Terminated Alkanethiol Self-Assembled Monolayers: An Electrochemical and In-situ Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy Study", <i>Electrochimica Acta</i> 107, 33-44 (2013), DOI: 10.1016/j.electacta.2013.05.134. 2. Toru Utsunomiya, Yasuyuki Yokota, Toshiaki Enoki, Yasukazu Hirao, Takashi Kubo, <u>Ken-ichi Fukui</u>: "Electron Transfer of Phenalenyl Derivative Molecules Adsorbed at the Graphite Electrode / Aqueous Solution Interface", <i>Carbon</i> 63, 196-201 (2013), DOI: 10.1016/j.carbon.2013.06.071 3. Yasuyuki Yokota, Hisaya Hara, Tomohiro Harada, Akihito Imanishi, Takefumi Uemura, Jun Takeya, <u>Ken-ichi Fukui</u>: "Structural Investigation of Ionic Liquid/Rubrene Single Crystal Interfaces by Using Frequency-modulation Atomic Force Microscopy", <i>Chemical Communications</i> 49, 10596-10598 (2013), DOI: 10.1039/c3cc45338c 4. Yusuke Morino, Yuta Kanai, Akihito Imanishi, Yasuyuki Yokota, <u>Ken-ichi Fukui</u>: "Fabrication of Ionic Liquid Ultrathin Film by Sequential Deposition Method", <i>Japanese Journal of Applied Physics</i> 53, 05FY01 (2014), DOI: 10.7567/jjap.53.05fy01 5. Tomohiro Harada, Yasuyuki Yokota, Akihito Imanishi, <u>Ken-ichi Fukui</u>: "Preferential Formation of Layered Structure of Ionic Liquid at Ionic Liquid Aqueous Solution / Graphite Electrode Interfaces Observed by Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy", <i>e-Journal of Surface Science and Nanotechnology</i> 12, 89-96 (2014), DOI: 10.1380/ejsnt.2014.89 6. Etsushi Tsuji, <u>Ken-ichi Fukui</u>, Akihito Imanishi: "Influence of Surface Roughening of Rutile Single Crystalline TiO₂ on Photocatalytic Activity for Oxygen Photoevolution from Water in Acidic and Alkaline Solutions", <i>Journal of Physical Chemistry C</i> 118, 5406-5413 (2014), DOI: 10.1021/jp4126073 <p>(掲載済み一査読無し) 計 2 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 7. <u>福井賢一</u>: "イオン液体を使った電気化学デバイスをどう理解するか～電極との界面近傍の特殊な構造の解明～", 表面 51, 241-252 (2013). 8. 今西哲士, <u>福井賢一</u>: "低エネルギー量子線照射還元を利用したイオン液体中での金属微粒子合成", 触媒, 56, 27-33 (2014). (未掲載) 計 3 件 <ol style="list-style-type: none"> 9. Akihito Imanishi and <u>Ken-ichi Fukui</u>: "Atomic-scale Surface Local Structure of TiO₂ and its Influence on the Water Photooxidation Process", <i>Journal of Physical Chemistry Letter</i>, in press. 10. Yasuyuki Yokota, Yoshitada Mino, Yuta Kanai, Toru Utsunomiya, Akihito Imanishi, Matthäus Wolak, Rudy Schlaf, <u>Ken-ichi Fukui</u>: "Comparative Studies of Photoelectron Spectroscopy and Voltammetry of Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers Possessing Different Electron-Donating Abilities", <i>Journal of Physical Chemistry C</i>, in press. 11. Toru Utsunomiya, Yasuyuki Yokota, Toshiaki Enoki, Yasukazu Hirao, Takashi Kubo, <u>Ken-ichi Fukui</u>: "Voltammetric and in situ Frequency Modulation Atomic Force Microscopic Investigation of Phenalenyl Derivatives Adsorbed on Graphite Surface", <i>Carbon</i>, in press.
------------------------	--

<p>会議発表</p> <p>計 28 件</p>	<p>専門家向け 計 28 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Akihito Imanishi, Takashi Arimura, Taiki Sakamoto, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Formation of Au particles in nanoconfined ionic liquids by low energy quantum beam irradiation”, Algarve, Portugal, April 21-25, 2013, 5th Congress on Ionic Liquids, 同会議実行委員会 2. Akihito Imanishi, Toshinori Sakao, Etsushi Tsuji, <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Influence of Atomic Level Surface Local Structure on Photo-induced Oxidation Reaction of Water at Single Crystal TiO₂ Surface”, Toronto, Canada, May 12-16 2013, 223rd ECS Meeting, Electrochemical Society (ECS) 3. 廣垣匡紀, 津田哲哉, 桑畑 進, <u>福井賢一</u>, 今西哲士: “In-situ 電気化学光電子分光法によるイオン液体電解液中の拡散層の解析”, 大阪, 2013年6月6-7日, 第2回 JACI/GCS シンポジウム, 新化学技術推進協会 (JACI) 4. <u>福井賢一</u>: “光電子と力をプローブとしてイオン液体が造る電気二重層界面の構造と機能に迫る”, 大阪, 2013年7月2日, 日本真空学会関西支部&日本表面科学会関西支部合同セミナー2013「イオン液体研究の最前線と応用」, 日本真空学会&日本表面科学会 5. <u>Ken-ichi Fukui</u>: “In situ Analyses of Electrochemical Interfaces by EC-FM-AFM”, Maryland, USA, August 5-9, 2013, Symposium “Atomic Force Microscopy for Energy Applications” in 16th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, 同会議実行委員会 6. Akihito Imanishi, Toshinori Sakao, Etsushi Tsuji, <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Dependence of photooxidation reaction of water on atomic level surface local structure at TiO₂ single crystal electrode”, Sapporo, August 4-9, 2013, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), 同シンポジウム実行委員会 7. Toru Utsunomiya, Yasuyuki Yokota, Toshiaki Enoki, <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Observation of Graphite Step Edges in Electrochemical Environment : An EC-FM-AFM Study”, Tokyo, September 9-13, 2013, the 5th International Conference on Recent Progress in Graphene Research, 同会議実行委員会 8. Yusuke Morino, Yuta Kanai, Akihito Imanishi, Yasuyuki Yokota, <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Fabrication of ionic liquid ultrathin film by sequential deposition method, Kyoto, September 16-20, 2013, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 同シンポジウム実行委員会 9. Hisaya Hara, Yasuyuki Yokota, Akihito Imanishi, Takafumi Uemura, Junichi Takeya, <u>Ken-ichi Fukui</u>: “High Spatial Resolution Interface Analyses of Electrochemical Organic FET with Ionic Liquid”, Santiago de Queretaro, Mexico, September 8-13, 2013, 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, International Society of Electrochemistry 10. 今西哲士、有村 孝、坂本大気、津田哲哉、桑畑 進、<u>福井賢一</u>: “ナノ細孔内でのイオン液体の特殊な構造とその反応場での X 線還元 Au 微粒子形成過程”, 秋田, 2013年9月18-20日, 第112回触媒討論会, 触媒学会 11. 有村 孝、坂本大気、津田哲哉、桑畑 進、<u>福井賢一</u>, “今西哲士ナノ細孔に閉じ込められたイオン液体の局所構造とその反応場を利用した X 線還元金属微粒子形成”, 東京, 2013年9月27-28日, 2013年電気化学会秋期大会, 電気化学会 12. 宇都宮 徹, 横田泰之, 榎 敏明, <u>福井賢一</u>: “グラファイト電極/水溶液界面構造の電気化学周波数変調 原子間力顕微鏡による観察”, 京都, 2013年9月16-20日, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 応用物理学会 13. 秋山純人, 兼田有希央, 横田泰之, 稲垣耕司, 森川良忠, <u>福井賢一</u>: “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酸化還元電位の評価”, 京都, 2013年9月24-27日, 第7回分子科学討論会, 分子科学会 14. <u>福井賢一</u>: “SPM による電気化学計測のロードマップ”, 東京, 2013年10月23日, J S P S ナノプローブテクノロジー第167委員会 第72回研究会, 学振第167委員会 15. <u>Ken-ichi Fukui</u>: “In situ Structural Analyses of Electrochemical Interfaces by EC-FM-AFM”, Tsukuba, November 4-8, 2013, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-12), 同会議実行委員会 16. Toru Utsunomiya, Shoko Tatsumi, Yasuyuki Yokota, <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Electrochemical Frequency-Modulation AFM Study of Iodine Modified Au(111)”, Tsukuba, November 4-8, 2013, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures & 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ACSIN-12 & ICSPM21), 同会議実行委員会 17. Masaki Hirogaki, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, <u>Ken-ichi Fukui</u>, Akihito Imanishi: “Analysis of Diffusion Layer at Ionic Liquid/Electrode Interface formed during Electrodeposition by In-situ Electrochemical XPS”, Tsukuba, November 4-8, 2013, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-12), 同会議実行委員会 18. <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Molecular View of Electric Double Layer Forming a Field for Electron Transfer at Electrode Interfaces”, Osaka, November 22-24, 2013, International Conference on Bio/Mimetic Solar Energy
---------------------------	---

様式19 別紙1

	<p>Conversion (iSEC2013) & Asia Biohydrogen and Bioenergy (ABHL2013), 同会議実行委員会</p> <p>19. <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Precursor-Dependent Local Structures of Rh / Alumina Catalysts Analysed by Scanning Tunneling Microscopy and X-ray Absorption Fine Structure”, Himeji, November 28-29, 2013, C&FC2013 (Catalysis and Fine Chemicals) Pre-symposium, 同シンポジウム実行委員会</p> <p>20. 原 援又, 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/ルブレ単結晶界面近傍の局所構造解析”, 筑波, 2013 年 11 月 26-28 日, 第 33 回表面科学学術講演会, 日本表面科学会</p> <p>21. Yusuke Morino, Yuta Kanai, Hisaya Hara, Akihito Imanishi, Yasuyuki Yokota, Yugo Okada, Takafumi Uemura, Jun Takeya and <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Fabrication of Ionic Liquid Ultrathin Film by Sequential Deposition Method for Interfacial Analyses”, Osaka, February 3-4, 2014, 1st KANSAI Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 同シンポジウム実行委員会</p> <p>22. Noriki Osaka, Yasuyuki Yokota, Akihito Imanishi, <u>Ken-ichi Fukui</u>: “Observation of Ionic Liquid / Self-Assembled Monolayer Interface at Various Temperature by Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy”, Osaka, February 3-4, 2014, 1st KANSAI Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 同シンポジウム実行委員会</p> <p>23. Sumito Akiyama, Yukio Kaneda, Yasuyuki Yokota, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, <u>Ken-ichi Fukui</u>: “First-Principles Molecular Dynamics Study of Redox Potential Evaluation for Redox-Active Self-Assembled Monolayers”, Osaka, February 3-4, 2014, 1st KANSAI Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 同シンポジウム実行委員会</p> <p>24. Chisato Kimoto, Takashi Arimura, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, <u>Ken-ichi Fukui</u>, Akihito Imanishi: “X-ray-induced formation of metal particles in porous materials filled with ionic liquid ~Characterization of unique local structure of confined IL ~”, Osaka, February 3-4, 2014, 1st KANSAI Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 同シンポジウム実行委員会</p> <p>25. <u>福井賢一</u>: “前駆体に依存した Rh/Al₂O₃ 触媒の局所構造～吸着, 分散, 固定化, 凝集の決定要因～”, 大阪, 2014 年 2 月 4 日、研究会「金属新機能場の開発を 目指して」, 同研究会実行委員会</p> <p>26. <u>福井賢一</u>: “イオン液体界面近傍での 特異な物質・電荷移動”, 北海道, 2014 年 2 月 28 日-3 月 1 日, ワークショップ「表面化学の新展開」, 日本表面科学会 触媒表面科学研究部会</p> <p>27. 横田泰之, 原 援又, 森野裕介, 今西哲士, 岡田悠悟, 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/ルブレ単結晶界面の微視的構造評価”, 名古屋, 2014 年 3 月 27-30 日, 日本化学会第 94 春季年会, 日本化学会</p> <p>28. 廣垣匡紀, 津田哲哉, 桑畑進, <u>福井賢一</u>, 今西哲士: “電位印加下におけるイオン液体/電極界面拡散層内での金属イオン拡散メカニズム”, 大阪, 2014 年 3 月 29-31 日, 電気化学会第 8 1 回大会, 電気化学会</p> <p>一般向け 計 0 件</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>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 11 月 2 日 (土) 場所: 大阪大学大学院基礎工学研究科 福井研究室 (C301-306) 対象者: 小中高生を含む一般市民 参加人数: 32 名 (中学・高校生 6 名、小学生 2 名を含む)</p>

様式19 別紙1

	実施内容： 大阪大学第54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い、非常に好評であった。
新聞・一般雑誌等掲載 計0件	該当なし
その他	該当なし

4. その他特記事項

特になし

実施状況報告書(平成25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	103,945,000	10,055,000	0	0
間接経費	34,200,000	31,183,500	3,016,500	0	0
合計	148,200,000	135,128,500	13,071,500	0	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	37,186,266	10,055,000	0	47,241,266	47,241,266	0	0
間接経費	19,240,653	3,016,500	0	22,257,153	22,257,153	0	0
合計	56,426,919	13,071,500	0	69,498,419	69,498,419	0	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	44,890,229	高エネルギーX線光電子分光装置、ホットステージ、ワークステーション等
旅費	1,332,390	研究成果発表旅費(つくば国際会議場、筑波大学)等
謝金・人件費等	0	
その他	1,018,647	オープンラボ利用料、学会参加費等
直接経費計	47,241,266	
間接経費計	22,257,153	
合計	69,498,419	

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
ワークステーション	TS3D-E5(27)L- 93/DP/M1280	1	1,066,149	1,066,149	2013/4/25	大阪大学
高エネルギーX線 光電子分光装置	独国スペックサー フェスナ/アナリス社	1	31,628,788	31,628,788	2013/7/10	大阪大学
加熱用サンプルプレート	アジレント・テクノロジー 社製 N9647A	1	873,600	873,600	2013/12/17	大阪大学
ホットステージ	米国INTEC社製 HCS622V-OS	1	3,368,400	3,368,400	2013/12/26	大阪大学
モノクロメータX線銃ア ノードアップグレードキット	榊島津製作所 BE5904AA, BE585 6AA	1	2,415,000	2,415,000	2014/1/9	大阪大学