

最先端・次世代研究開発支援プログラム
外部評価報告書

| | |
|------------|--------------------------------------|
| 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 |

【研究目的】

エネルギー問題を解決して持続可能な社会を構築するグリーン・イノベーションの推進のために、電気エネルギーを可能な限り損失なく蓄積・利用する技術の重要性が高まっている。電極反応の効率を高めるには、電極と溶液の界面にできる電気二重層について従来の平均化した描像では不十分で、その起源であるイオンの局所的な分布を知る必要があるが、これまで有効な方法がなかった。

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

【総合評価】

| | |
|--------------------------|----------------|
| <input type="checkbox"/> | 特に優れた成果が得られている |
| <input type="radio"/> | 優れた成果が得られている |
| <input type="checkbox"/> | 一定の成果が得られている |
| <input type="checkbox"/> | 十分な成果が得られていない |

【所見】

① 総合所見

界面電気二重層の局所的構造の解析とその電子状態の時空間マッピングを行うための手法の開発およびこれを用いた分子論的描像の解明を主たる目的とする本研究計画は、基礎・応用の両面で、現段階では窺い知ることのできない重要性と展開性をもつ。研究代表者は、本挑戦的課題に総力を挙げて取り組み、そして一定の成果を上げた。

本プロジェクト研究の国内外の競合グループに対する優位性は、1) 電気化学環境下で電極界面の固体側と液体側の局所構造情報が同時に得られる顕微手法である電気化学 FM-AFM (EC-FM-AFM)、2) 3 極系電気化学セルで電気化学反応を行いながら位置選択的な光電子分光測定 (空間分解能 $10 \mu\text{m}$ 程度) が可能な電気化学光電子分光 (EC-PES)、3) 電気化学界面の高い位置分解能を有する電子状態解析手法である電気化学光電子顕微鏡 (EC-PEEM) の新たに開発した 3 つ手法を有する点である。

電気化学周波数変調 AFM (EC-FM-AFM) の特徴を生かして、界面構造や界面近傍の液体構造の電位依存性が明らかになり、本研究のテーマである電気二重層の分子論的解明への強力な方法論を明示できた。さらに、もう一つの解析の柱である光電子を用いた空間分解測定によりイオン液体中での拡散層の可視化が可能となり、その解析を基に、特に低濃度領域で通常の Stokes-Einstein 式に従わない速い拡散パスがあることが示唆された。光電子顕微鏡の高い空間分解能を利用した測定でも、まだ十分な成果を挙げるには至っていないが、光電子を用いた界面電子状態解析の重要性やイオン液体系における空間分解測定の有効性を示した。

電極界面の計算機シミュレーションによる解析・評価、イオン液体を配位場としたナノ空間内での触媒調製の研究も進んだ。後者については、メソポーラスシリカやカーボンナノチューブ内でのイオン液体の特殊な構造が、金属イオンを濃縮して取り込む効果があった。

従来の電気化学研究とは一線を画し、『次世代電気化学研究』の基盤となる新しい実験手法・方法論を開発した。

EC-FM-AFM については、同等な装置を用いた研究も報告されつつある。本研究者らは、電気化学制御を一段進めた (FET) トランジスタ動作中のチャージキャリア分布解析を可能とする改良を行った。現状においても、粘性の高いイオン液体中で界面の分子分解能観察しかも電位制御下での観察に成功した例は世界的にも皆無であり、十分な先進性を有している。

電気化学 FM-AFM を用いることにより、イオン液体をゲート絶縁体とする有機半導体トランジスタにおいて分子分解能での固体側界面構造の解析に成功している。光電子分光測定が可能な電気化学光電子分光 (EC-PES) を開発し、イオン液体/電極界面拡散層の解明を行った。開発された電気化学 FM-AFM (EC-FM-AFM) を用いた解析で、グラファイト電極表面上で、イオン液体との界面では固相的なイオン液体イオンペアからなる、ステップをもつ層構造ができる重要な成果を得た。イオン液体 (BMIM-TFSA) 中に溶かした Ag^+ イオンを電極で還元析出させるシステムに適用して、反応場である電気二重層とともに拡散層の重要性を解明した。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定性の高い Au ナノ粒子を形成できることを実証した。これらの研究成果には、先進性・優位性がある。

イオン液体側が界面で構造化しているのが観測され、基板分子が規則的に配列した結晶面上でも数十 nm 離れるだけでイオン液体の構造化が異なることを見出しており、ブレークスルーと呼べる研究成果である。

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効率化の鍵となる界面構造が、EC-FM-AFM を

用いて解析された。界面では分子欠損サイトを起点として半導体有機分子(ルブレン)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ることが分かり、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発展できる。

固液界面での液体側の局所構造情報が得られる FM-AFM 顕微手法は、関連研究者の認める手法になった。電気化学界面や電気二重層の局所構造解析の応用は世界に広がっている。電気化学 FM-AFM や電気化学光電子分光(EC-PES)でこれまで得られているイオン液体/電極界面に関する研究成果は、この分野の進展に寄与する。EC-PEEM も活用できるようになりつつあり、この装置を用いた電極界面に生じる電気二重層の局所構造に関する研究が、今後のこの分野に大きな進展をもたらすと見込まれる。EC-FM-AFM 測定で、界面のキャリア情報を直接観測でき、この分野の扉が開かれようとしている。

グリーン・イノベーションの推進に極めて重要なキーテクノロジーは、可能な限り損失なく電力を蓄積・利用する技術である。現状で最も実現に近い不燃性のイオン液体を利用したリチウムイオン二次電池を含め、本研究で明らかにしつつある電極界面に生じる電気二重層の局所構造とその電位依存性、充電電流密度との相関は技術展開を図る上で必須な事項である。本研究の成果が貢献できる可能性は大きい。

研究計画は適切であった。研究実施体制も適切であった。適切なマネジメントであった。助成金は有効に使用された。指摘事項に適切に対応した。

論文の発表は、質・量ともに適切である。知的財産権に関しては、見るべきものは現在のところないが、その獲得に努力している。研究室 HP、大阪大学の NEXT プログラムに関わる HP 等からのリンクも行って、成果の発信をしている。

サイエンスカフェの実施などのアウトリーチ活動も、本学の大型教育研究プロジェクト支援室の協力を得て行った。大阪大学基礎工学研究科の一般市民に対する公開講座において、研究内容に関わる講演および研究室公開を行った。さらに、一般市民向けのサイエンスカフェ「物質が隠し持った機能の引き出しを開けるには」を実施し、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するとともに、参加者との意見交換を行った。

② 目的の達成状況

・ 所期の目的が

(全て達成された ・ 一部達成された ・ 達成されなかった)

本研究代表者らが開発した電気化学周波数変調 AFM (EC-FM-AFM) の特徴を生かして界面構造や界面近傍の液体構造の電位依存性が明らかになり、本研究のテーマである電気二重層の分子論的解明への強力な方法論を示した。さらに、もう一つの解析の柱である光電子を用いた空間分解測定によりイオン液体中での拡散層の可視化が可能となり、その解析を基に、特に低濃度領域で通常の Stokes-Einstein 式に従わない速い拡散パスがあることが示唆された。光電子顕微鏡の高い空間分解能を利用した測定で十分な成果を挙げるには至っていないが、光電子を用いた界面電子状態解析の重

要性やイオン液体系における空間分解測定の有効性を示した。

電極界面の計算機シミュレーションによる解析・評価、イオン液体を配位場としたナノ空間内での触媒調製の研究も進んだ。後者については、メソポーラスシリカやカーボンナノチューブ内でのイオン液体の特殊な構造が、金属イオンを濃縮して取り込む効果があった。

本プロジェクトで提案・遂行した研究は、従来の電気化学研究とは一線を画し、『次世代電気化学研究』の基盤となる新しい実験手法・方法論の開発と、それがどこまで有効な手段となり得るのかを明らかにすることであった。本プロジェクト期間内に、特に手法開発については十分な成果を挙げた。しかし、それを活用した解析について、学術面、応用面の課題は山積している。

③ 研究の成果

・これまでの研究成果により判明した事実や開発した技術等に先進性・優位性が
(ある ・ ない)

・ブレークスルーと呼べるような特筆すべき研究成果が
(創出された ・ 創出されなかった)

・当初の目的の他に得られた成果が (ある ・ ない)

・本研究で得られた研究成果の先進性・革新性・優位性はある。
本プロジェクト研究の国内外の競合グループに対する優位性は、電気化学環境下で電極界面の固体側と液体側の局所構造情報が同時に得られる顕微手法である電気化学 FM-AFM (EC-FM-AFM)、3極系電気化学セルで電気化学反応を行いながら位置選択的な光電子分光測定(空間分解能 $10\ \mu\text{m}$ 程度)が可能な電気化学光電子分光 (EC-PES)、電気化学界面の高い位置分解能を有する電子状態解析手法である電気化学光電子顕微鏡 (EC-PEEM) の新たに開発した3手法を持っている点である。

EC-FM-AFM に同等な装置を用いた研究も本研究者ら以外から報告されつつある。本研究者らは、電気化学制御を一段進めた (FET) トランジスタ動作中のチャージキャリア分布解析を可能とする改良を行っている。現状においても、上述のような粘性の高いイオン液体中で界面の分子分解能観察しかも電位制御下での観察に成功した例は世界的にも皆無であり、十分な先進性を有している。

電気化学 FM-AFM を用いることにより、イオン液体をゲート絶縁体とする有機半導体トランジスタにおいて分子分解能での固体側界面構造の解析に成功した。光電子分光測定が可能な電気化学光電子分光 (EC-PES) を開発し、イオン液体/電極界面拡散層を解明した。電気化学 FM-AFM (EC-FM-AFM) を用いた解析で、グラファイト電極表面上で、イオン液体との界面では固相的なイオン液体イオンペアからなる、ステップをもつ層構造ができる重要な成果を得た。イオン液体 (BMIM-TFSA) 中に溶かした Ag^+ イオンを電極で還元析出させるシステムに適用して、反応場である電気二重層とともに拡散層の重要性を解明した。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定性の高い Au ナノ粒子を形成できることを実証した。これらの研究成果には、先進性・優位性がある。

- ・ 本研究で得られた研究成果でブレイクスルーと呼べるような特筆すべきものはある。

イオン液体側が界面で構造化しているのが観測され、基板分子が規則的に配列した結晶面上でも数十 nm 離れるだけでイオン液体の構造化が異なることを見出しており、ブレイクスルーと呼べる研究成果である。

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効率化の鍵となる界面構造が、EC-FM-AFM を用いて解析された。界面では分子欠損サイトを起点として半導体有機分子（ルブレン）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ることが分かり、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。

- ・ 当初の目的の他に得られた成果はない。

④ 研究成果の効果

- ・ 研究成果は、関連する研究分野への波及効果が
(見込まれる ・ 見込まれない)

- ・ 社会的・経済的な課題の解決への波及効果が
(見込まれる ・ 見込まれない)

- ・ 本研究の成果は、関連する研究分野の進展に寄与が見込まれる。

固液界面での液体側の局所構造情報が得られる FM-AFM 顕微手法は、関連研究者の認める手法になった。電気化学界面や電気二重層の局所構造解析応用は世界に広がっている。電気化学 FM-AFM や電気化学光電子分光 (EC-PES) でこれまで得られているイオン液体/電極界面に関する研究成果は、研究分野の進展に寄与する。EC-PEEM も活用できるようになりつつあり、この装置を用いた電極界面に生じる電気二重層の局所構造に関する研究が、今後の研究分野に大きな進展をもたらすと見込まれる。

不燃性のイオン液体を利用したリチウムイオン二次電池や、有機物半導体と不揮発性のイオン液体を組み合わせた省エネルギー動作可能なトランジスタは、今後の技術として重要である。

- ・ 本研究の成果は、グリーン・イノベーションへの貢献が見込まれる。

グリーン・イノベーションの推進に極めて重要なキーテクノロジーは、可能な限り損失なく電力を蓄積・利用する技術である。現状で最も実現に近い不燃性のイオン液体を利用したリチウムイオン二次電池を含め、本研究で明らかにしつつある電極界面に生じる電気二重層の局所構造とその電位依存性、充電電流密度との相関は技術展開を図る上で必須な事項である。本研究の成果が貢献できる可能性は大きい。

⑤ 研究実施マネジメントの状況

・適切なマネジメントが（行われた ・ 行われなかった）

・研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性は高い。助成金の有効な利活用、指摘事項への対応状況は適切であった。研究計画、研究実施体制は適切であった。適切なマネジメントであった。助成金は有効に使用された。指摘事項に適切に対応した。

・論文発表、会議発表、知的財産権の出願・取得状況、その他への研究成果の積極的な公表や発信が適切に行われた。

論文の発表は、質・量ともに適切である。知的財産権に関しては、見るべきものは現在のところないが、獲得のための努力は見られる。研究室HP、大阪大学のNEXTプログラムに関わるHP等からのリンクも行って、成果の発信に努めた。

・国民との科学技術対話が適切に実施された。

サイエンスカフェの実施などのアウトリーチ活動も、本学の大型教育研究プロジェクト支援室の協力を得て行った。大阪大学基礎工学研究科の一般市民に対する公開講座において、研究内容に関わる講演および研究室公開を行った。さらに、一般市民向けのサイエンスカフェ「物質が隠し持った機能の引き出しを開けるには」を実施し、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するとともに、参加者との意見交換を行った。

詳細を以下に示す。

1) 研究施設公開：『エネルギーを創り出す界面の機能に迫る』、2011年11月5日（土）、大阪大学大学院基礎工学研究科 福井研究室(C301-306)、小中高生を含む一般市民。

2) 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」、2013年3月10日（日）、大阪大学中之島センター、一般市民（中高生、大学生、会社員、主婦、シルバー）。

3) 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」、一般市民（中高生、大学生、会社員、主婦、シルバー）。

4) 大阪府立茨木高等学校「学問発見講座」、1012年8月1日（水）、高校生。

5) 『エネルギーを創り出す界面の機能に迫る』、2013年11月2日（土）、大阪大学大学院基礎工学研究科 福井研究室、小中高生を含む一般市民。