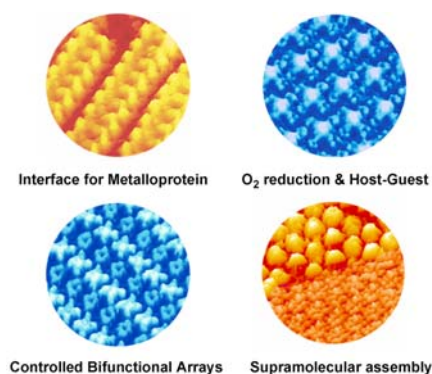


ディビジョン番号	11
ディビジョン名	電気化学

大項目	4. 電気化学計測／電気化学反応
中項目	4-1. 電気化学計測
小項目	4-1-4. 表面電気化学（単結晶電気化学・走査型プローブ顕微鏡）

概要（200字以内）

1980年代から進められてきた単結晶電気化学は、水溶液中におけるメッキなど電析や半導体のエッチングメカニズム、触媒界面、自己組織化単分子膜、有機分子薄膜等の原子分子レベルでの検討がなされている。今後は諸現象の解明のみならず、超分子化学を利用したボトムアップ的な手法による特徴あるナノ構造形成手法の確立により、光電子移動を利用した光スイッチングデバイスやフォトニクス、太陽電池研究への展開が期待される。



現状と最前線

1980年代初頭から世界的に進められてきた金属単結晶電気化学は、のちの走査型トンネル顕微鏡（STM）の登場によって飛躍的に研究が進められ、水溶液中におけるメッキなど電析や半導体のエッチングメカニズム、触媒界面、自己組織化単分子膜、有機分子薄膜等の原子分子レベル構造評価と合わせて、電極表面科学の一端を担ってきた¹⁾。

単結晶電気化学としての基礎が確立された現在は、燃料電池研究の基盤研究として、例えば白金やパラジウムといった高指数面を用い、テラスとステップの原子レベルでの精密制御により一酸化炭素等の被毒メカニズムの詳細が赤外分光、STM等を用いて分子レベルで検討が進められている。また、非水溶媒系での電気化学STM研究も展開されつつあり、リチウムの電析・インターカレーションに関する詳細やイオン性液体中での特異的な金属の電析等にも研究対象が拡張されている。

一方で、有機分子や金属錯体を用いた表面での組織化の研究も真空中をはじめ、溶液中でも進められている。これらの研究は、分子間の水素結合や双極子モーメント、静電相互作用、金属配位結合などの弱い相互作用を利用した、いわゆる超分子化学の2次元表面への展開である²⁾。例えば、ポルフィリンとフラレーンの超分子形成が挙げられる（図1）。超分子化学をモチーフとした表面における組織化、つまり原子レベルで平滑な金属基板を利用した特異的なナノ構造体を形成しそれを基板とした結晶成長は、光電子移動を利用した光スイッチングデバイスやフォトニック結晶、太陽電池への基盤研究として重要である。また錯体等の配位結合を利用したボトムアップ的な手法によるナノ構造の作製は、特定分子（例えば酸素やCO₂）の貯蔵

や光エミッション等の新しい機能発現・新材料創製の観点から研究が進められている。さらに生体分子の機能解明、生体適合表面の創製、DNAの組織化を利用したセンサデバイスへの応用も展開されつつあり、ナノバイオ材料分野への進展も期待される。しかし一方で、これらの構造の評価および諸現象の解明に関してはSTMのみならず、非接触型原子間力顕微鏡（NC-AFM）等の絶縁基板への適用も可能な装置類の解像度向上、マルチプローブによる多角的な解析手法開拓など測定装置の改善も必要である。

このように表面計測手法の開拓・改良が進み、これまで対象としなかった系に拡張されることによって、種々の分野の融合による新しい領域の開拓が進みつつある。

文献：1) K. Itaya, *Prog. Surf. Sci.* **1998**, *58*, 121-247. 2) S. Yoshimoto, K. Itaya, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, *11*, 313-333.

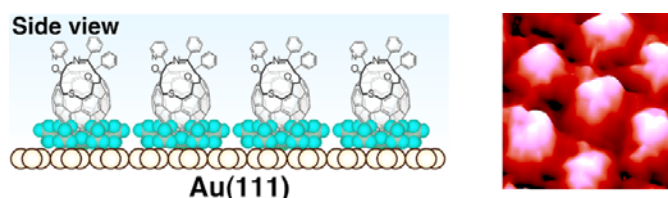


図1. Au(111)面上に配列した亜鉛ポルフィリン単分子膜上に形成された開口フラレンのモデル図と高解像STM像。

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 燃料電池触媒に関するメカニズムの分子レベル解明
- 2) 表面での分子アセンブリプロセス（ダイナミクス）の解明（video-STMの装置開発など）
- 3) ナノ構造表面を局所的に同定する手法の開拓（マルチプローブによる多角的な評価）（tip-enhanced Raman Spectroscopy など）

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) ボトムアップ的なアプローチによるナノ構造体の形成手法の確立（surface supramolecular chemistry あるいは surface coordination chemistry の確立）
- 2) 上記の超分子的な（弱い）相互作用を利用した新しい原理に基づく測定手法の提案

キーワード

単結晶電気化学・走査型プローブ顕微鏡・ボトムアップ・ナノ構造・超分子化学

（執筆者： 吉本 惣一郎 ）