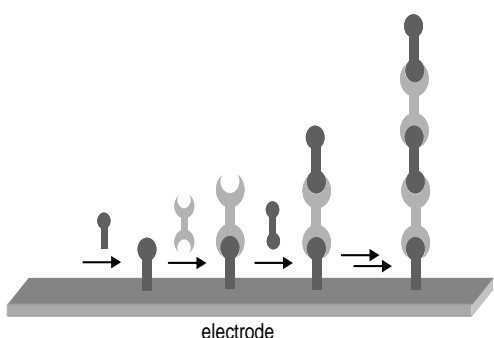


ディビジョン番号	11
ディビジョン名	電気化学

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	4-1-6. ナノ電気化学、分子修飾電極

<p>概要（200字以内）</p> <p>分子を電極表面に固定して、分子機能と電子移動を融合した現象を生み出すことのできる（広義の）分子修飾電極は、30年以上にわたって単分子膜から積層膜、高分子膜など様々な形状のものが開発されてきた。そして、様々な分子、修飾法や化学反応を組み合わせ、電極上に三次元的にヘテロ構造を自在構築する段階に至っている。三次元分子修飾電極は、「分子素子」「分子回路」に直結するナノテクノロジーとして注目されている。</p>	
---	---

<p>現状と最前線</p> <p>分子修飾電極の歴史は、1970年代にスタートするが、化学吸着法、化学修飾法（化学結合法）、ラングミュアープロジェクト法(LB法)、高分子被覆法（スピコーティング、ディップコーティングなど）、電解重合法、自己組織化法（SAM法）など、様々な方法が開発されてきた。現在はそれらの方法の組み合わせや、修飾した表面上で化学反応をさらに追加することにより、三次元分子構造を電極上につくることが検討されている。また、人工分子（有機化合物や金属錯体）に加えて、生体分子、ナノ粒子なども電極修飾材料となっている。以下に具体例を示す。</p> <p>金属ナノ粒子は粒径が2 nm以下になるとクーロンブロック現象（粒子上の電子数が外部電圧に対して量子化する現象）を発現することが知られている。Chen, Murrayらはジチオール類を用いて金電極基板上にナノ粒子を固定化し、電気化学測定によりクーロンブロック現象に基づく単一電子の電気伝導現象を観測した。また、Schiffrinらは中心部に酸化還元活性部位（ビピリジニウム基）を導入したジチオール分子をリンカーとして金ナノ粒子を金電極表面に固定化し、ビピリジニウム基に電荷を注入することにより、ナノ粒子-金電極間の電子移動が制御できることが走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)測定により示した。これらのシステムはナノスケールのメモリデバイスや電子スイッチとしての利用が期待されている。</p> <p>魚崎らはヘキサチオール・フェロセニルヘキサチオール・11-メルカプトウンデカン酸の混合物を表面保護剤とした金ナノ粒子を調製し、銅(II)イオンとカルボン酸間の静電相互作用</p>

<p>を利用することでナノ粒子積層膜を作製した。また、西原らはオリゴフェロセニレンチオール誘導体で構造修飾した金属ナノ粒子が、金電極基板上に規則正しく電析できることを報告した。これらの金属ナノ粒子薄膜は電気化学的活性部位（フェロセニル基）を有し、異種金属粒子の交互積層薄膜の作製も可能であることから様々な応用が期待される。</p> <p>界面での分子のボトムアップ合成による三次元構造構築の研究も活発になってきた。阿部らは Ru 三核錯体の CO 脱離とビピリジン配位を交互に行う界面積層化を実現した。西原らは、ビス（テルピリジン）配位子を用いた鉄、コバルト錯体のヘテロ多層化を報告した。これらの方法は電極上に光、電子、磁気多重機能を積み上げられることから、分子素子への様々な応用が期待される。</p> <p>生体分子と人工分子の電極表面での接合も、谷口らの先駆的な研究から発展してきた。Willner らは金ナノ粒子結合酵素の金電極への固定化に関して報告した。グルコースオキシダーゼの活性中心である FAD を欠損させたアポ酵素に、FAD で構造修飾した金ナノ粒子を再構成させ、ジチオール自己集合単分子膜で修飾した金電極表面へと固定すると、グルコースがグルコン酸へと酸化され、FAD 部から電極への速やかな電子移動が金ナノ粒子の介在により観測された。また、井上、西原、皆方、平賀、藤井らの共同研究で、耐熱性ラン色細菌から単離した光化学系 I(Photosystem I: PS I)の電子伝達経路の終端近くに位置するビタミン K₁(A₀)をキノン誘導体修飾金ナノ粒子に置換し、これを電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor: FET)のゲート上に化学固定して、光照射により PS I から発生した電子がゲート電圧を大きく変化させ、FET を制御できることを実証した。</p> <p>以上のように金属ナノ粒子や生体分子をはじめとする様々な物質を電極と組み合わせ、その優れた機能をデバイスへ反映させることが可能になりつつある。</p> <p>1) 機能性金属ナノ粒子の設計と電極表面上への固定化, 山野井慶徳, 西原寛, <i>化学</i> 62, 66-67 (2007).</p> <p>2) Assembly of nanosize metallic particles and molecular wires on electrode surfaces, Y. Yamanoi and H. Nishihara, <i>Chem. Commun.</i> (Future article) in press, 2007.</p>
<p>将来予測と方向性</p>
<p>・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題</p> <p>電極のナノ構造化（電子線リソグラフィなど）、漏れ電流の少ない（<1fA）電気化学装置の開発による少数電子の観測、ナノゲートをもつトランジスタを電極にした系の電気化学</p> <p>・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題</p> <p>分子素子の実現と高性能化（特に耐久性の向上）、シリコンテクノロジーとの完全な融合による新しい市場の開拓</p>
<p>キーワード</p>
<p>分子修飾電極、ヘテロ構造、ナノ粒子、生体分子、分子素子</p>

（執筆者： 西原 寛 ）