



# 触媒活性サイトを直接可視化する電気化学イメージング技術

平田海斗 Kaito HIRATA

本稿では、触媒活性サイトを直接可視化できる走査型電気化学セル顕微鏡 (SECCM) について、その原理と装置構成を概説する。従来の電気化学測定が平均情報であったのに対し、本技術は、ガラスナノピペットをプローブとして電気化学セルを形成することで局所的な酸化還元電流を計測できる点が特長である。また、その応用例として、 $\text{MoS}_2$  ナノリボンの水素発生反応 (HER) 活性分布を解析した例についても紹介する。

## はじめに

炭素循環に向け、水や二酸化炭素を水素やメタノールなどの高実用性な化学物質へと変換する触媒が開発されている。それらを一歩評価する手法の1つとして古典的な電気化学測定法がある<sup>1)</sup>。しかし、この計測法で得られた情報には局所性がないため、エッジや歪みなどの構造や特性を活かした触媒開発が進展する中で、構造不均一性を理解できる技術が必要である。

そこで新たな計測手法として、走査型電気化学セル顕微鏡 (SECCM) が開発されてきた<sup>2)</sup>。本技術は、先鋭化したガラスピペットに電極と電解液を入れてプローブとし、試料表面に電気化学セルを形成、その微小領域で酸化還元電流を直接測定できる (図 1a, b)。測定方式は、主にダブルバレル、シングルバレル (SB) 型があり、現在では高橋らが開発してきた SB 型が高分解能計測を行う上で微細化が容易なため、主流である (図 1c, d)<sup>3)</sup>。

JST の戦略的創造研究推進事業の ACT-X では、世界に先駆けて SB-SECCM の高分解能化や新たな計測手法の開発と、それらを用いた触媒・光触媒などの応用研

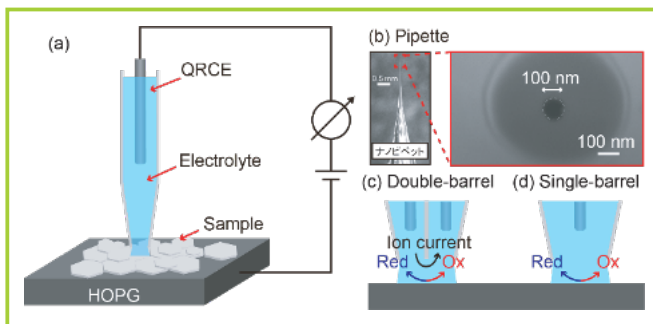


図 1 SECCM の概要とピペット, 測定モード

究に取り組んでいる。本稿では、SECCM の動作原理と装置構成を概説し、2次元材料 ( $\text{MoS}_2$  ナノリボン (NR)) の水素発生反応 (HER) 分布の解析に適用した応用研究の代表例を紹介する。

## (SB型) SECCM の動作原理と装置構成

図 2a に SB-SECCM の測定概要を示す (以降 SB 型を SECCM と呼ぶ)。まず、電解液を充填、疑似参照極 (QRCE) を入れたピペットを試料表面に近接させる (図 2a(i))。電気化学セル形成直後に流れる容量電流を制御信号としてピペットを静止させ、容量電流が落ち着くまで待つ (図 2a(ii))。その後、酸化還元電流を測定し (図 2a(iii))、ピペットを垂直上方に退避させる (図 2a(iv))。図 2a(i)~(iv) を XY 各点で繰り返し、電気化学イメージを取得できる<sup>4)</sup>。

装置は、主に電流検出機構とプローブ制御機構から構成される (図 2)<sup>4)</sup>。前者は、ピペットと試料からの電流を計測する微小電流計測器から成る。後者は、ピペットの XYZ 方向位置を精密に制御するためのピエ

ひらた・かいと  
名古屋工業大学物理工学科 助教, 名古屋大学工学研究科 招聘研究員  
【経歴】2021年金沢大学大学院自然科学研究科電子情報科学専攻博士後期課程修了, 博士 (工学)。日本学術振興会特別研究員 (DC), 金沢大学新学術創成研究機構博士研究員, 名古屋大学工学研究科電子工学専攻研究員, 同特任助教を経て, 25年より現職。【専門】走査型プローブ顕微鏡。【趣味】料理・漫画。  
E-mail: hirata.kaito@nitech.ac.jp



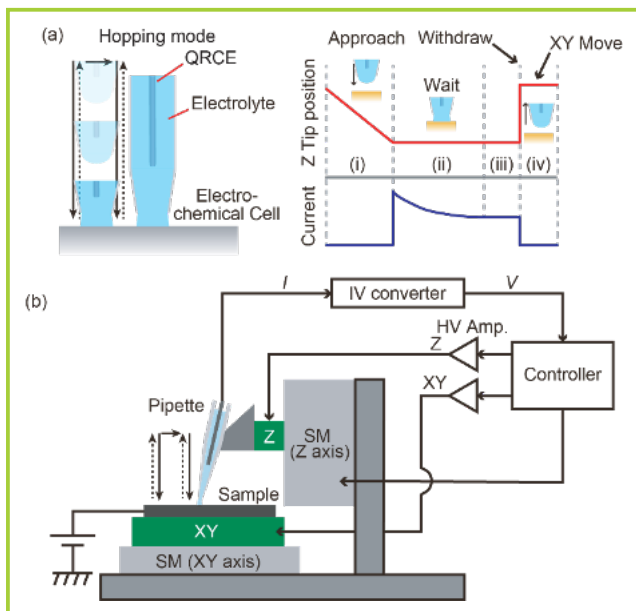


図2 SECCMの動作原理と装置構成<sup>4)</sup>

ズステージ、ピペットを表面へ近接させるための粗動用ステッピングモータ (SM) から成る。上記の電流信号や印加電圧、ピエゾ制御信号の入出力を行うコントローラーは、FPGA (Field-programmable gate array) で設計した。

図2bに記載はないが、本装置は、ほかにも位置確認用のデジタルマイクロscopeやアクティブ除振台、電磁波ノイズ遮断用のファラデーケージなどから構成されている。また、装置全体は、防音ボックスに入れられており、音や振動などによる影響を遮断している。

### TMDs NS への応用: MoS<sub>2</sub> NR の HER 活性

HERの触媒には、高活性な貴金属 Pt を利用することが多いが、高価で資源制約があることから、代替触媒が求められている。近年では、それら要件を満たす、遷移金属ダイカルゴゲナイド (TMDs) ナノシート (NS) の1つである MoS<sub>2</sub> NS が注目を集めている。

ただし、Ptと比較して MoS<sub>2</sub> NS の HER 活性は及ばず、その要因として、エッジは高活性だが、ほとんどを占める基底面が低活性であることが原因とされる。そこで、結晶成長段階で幾何学的にエッジ密度を最大化するアプローチが進められており、NSの2次元的広がりを低減し、NRのような1次元構造へ近付ける試みがある。

吾郷らは、a面サファイア基板を用い、格子誘導型の化学気相堆積 (CVD) で一方向配列した高密度 NR アレイを作製する手法を提案した<sup>5)</sup>。本研究では、この合成法で得た MoS<sub>2</sub> NR を高配向熱分解グラファイト

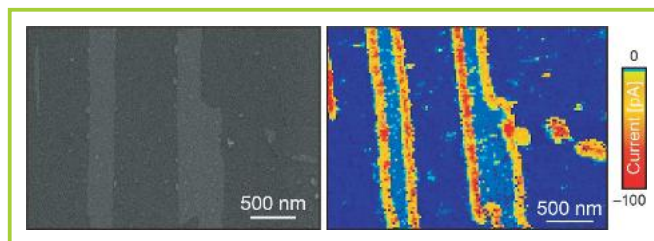


図3 MoS<sub>2</sub> NR の SEM 像と SECCM 電流像<sup>5)</sup>

(HOPG) 上に転写し、SECCM で HER 活性分布を解析した<sup>5)</sup>。

その結果を図3に示す。図3aに示すように走査型電子顕微鏡像では、幅が約 300 nm の NR が確認された。図3bにそのSEM像と同じ領域で取得したSECCMの電流像を示す。エッジ領域で高い電流 (高い HER) 活性が観測され、基底面と比較しておおむね 100 倍程度高い活性を示した。従来の代表的な構造である三角形型の MoS<sub>2</sub> NS と比較した場合に局所活性の傾向 (基底面は低活性、エッジは高活性) とその電流値が大きく変化することはなかったが、NSの活性を維持しながらエッジ密度を劇的に向上できたと言え、マクロレベルの活性向上が期待できる。SECCMを用いることでナノスケールの極めて高い分解能でエッジなどの触媒活性サイトを電気化学イメージングとして得ることができる。

### おわりに

本稿では、筆者らのグループが独自開発してきた SECCM の典型的な動作原理や装置構成を紹介した。また、これまで取り組んできた MoS<sub>2</sub> NR の HER 触媒への応用研究について触れた。SECCM は、試料表面の電気化学的な反応の不均一性を局所的に可視化することができる強力な分析ツールである。特に、エッジや結晶方位、結晶粒界などの反応性の違いを直接評価するために有用である。今後、SECCM で得た知見で新たな材料の設計指針が示され、より高効率な触媒材料の開発が期待される。

- 1) J. D. Benck, T. R. Hellstern, J. Kibsgaard, P. Chakhranont, T. F. Jaramillo, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3957.
- 2) A. G. Güell, N. Ebejer, M. E. Snowden, K. McKelvey, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 11487.
- 3) Y. Takahashi, A. Kumatani, H. Munakata, H. Inomata, K. Ito, K. Ino, H. Shiku, P. R. Unwin, Y. E. Korchev, K. Kanamura, T. Matsue, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5450.
- 4) 平田海斗, 高橋康史, *表面と真空* **2024**, *67*, 206.
- 5) Z. Ma, P. Solís-Fernández, K. Hirata, Y.-C. Lin, K. Shinokita, M. Maruyama, K. Honda, T. Kato, A. Uchida, H. Ogura, T. Otsuka, M. Hara, K. Matsuda, K. Suenaga, S. Okada, T. Kato, Y. Takahashi, H. Ago, *Sci. Adv.* **2025**, *11*, eadr8046.