

水素発生触媒のナノスケールの触媒活性サイトを電気化学的にイメージングすることに成功

金沢大学 ナノ生命科学研究所の高橋 康史准教授、東北大学の末永 智一特任教授、JohnS HopkinS 大学陈明伟教授らの共同研究グループは、走査型プローブ顕微鏡の一種である走査型電気化学セル顕微鏡 (SECCM) の高解像度化を行い、水素発生反応 (HER) の触媒として期待されている遷移金属カルコゲナイドナノシートの触媒活性サイトを電気化学的にイメージングすることに成功しました。

<研究の背景>

燃料電池自動車の開発が活発に進められる中、水素ガスの需要は急速に高まっています。このような中で、**MoS₂**をはじめとする遷移金属カルコゲナイドのナノシートは、非常に安価であり、**Pt**に代わる水素発生反応 (HER) の触媒として期待されています。**MoS₂** ナノシートの **HER** 活性のさらなる向上には、活性サイトの可視化や、劣化のメカニズムの解明が不可欠です。しかし、従来の **HER** 活性を測る電気化学計測法では、材料全体の平均化された応答しか得ることができませんでした。

<研究内容>

本共同研究グループは、**MoS₂** ナノシートの **HER** 活性サイトを直接可視化できる分析技術である **SECCM** を開発しました。**SECCM** では、ナノスケールの電気化学セルをナノピペットにより局所的に形成し、そのピペットを用いて、試料表面を走査することで電気化学イメージを取得します。**SECCM** の解像度は、ナノピペットの開口に依存するために、ナノピペットの微細化と装置の改良により、世界最高の空間分解能を有する **SECCM** を開発し、**MoS₂** ナノシート状の **HER** 活性サイトを電気化学イメージングにより直接可視化しました (図1)。

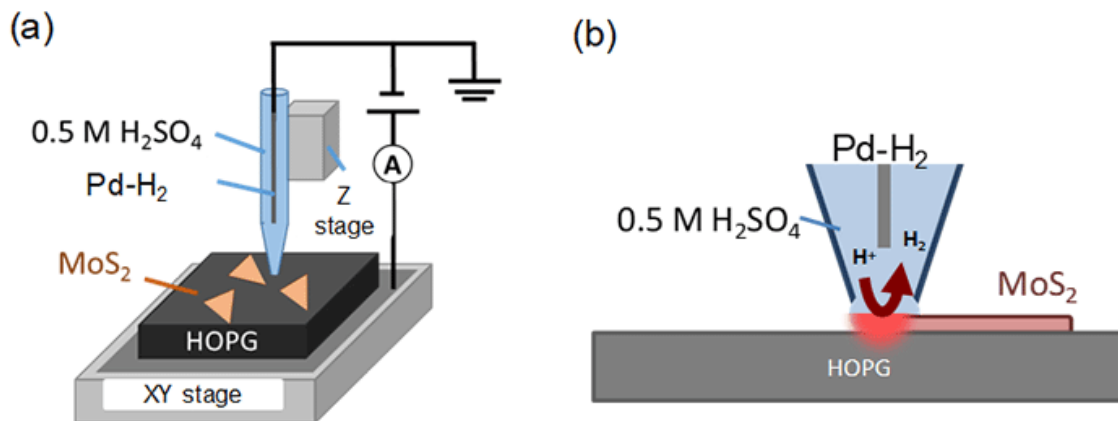


図1 SECCMによるMoS₂ナノシート計測の概要

その結果、MoS₂ ナノシートの縁部分（エッジ）で HER 活性が高いことが分かりました（図2）。また、MoS₂ ナノシートの HER 活性と密接な関係のある硫黄（S）の欠陥を、SECCM により電気化学的に形成すると、その部分の HER 活性が亢進されることが確認できました（図3）。さらに、大気中で試料を保管した際にエッジ部分から優先的に劣化が進み、HER 活性が平坦部分（テラス）よりも減少することを明らかにしました（図4）。また、これまでナノシートの層数と電気化学活性には、密接な関りがあるといわれてきましたが、実際には、層数に依存しないことを直接電気化学イメージングにより明らかにしました（図5）。

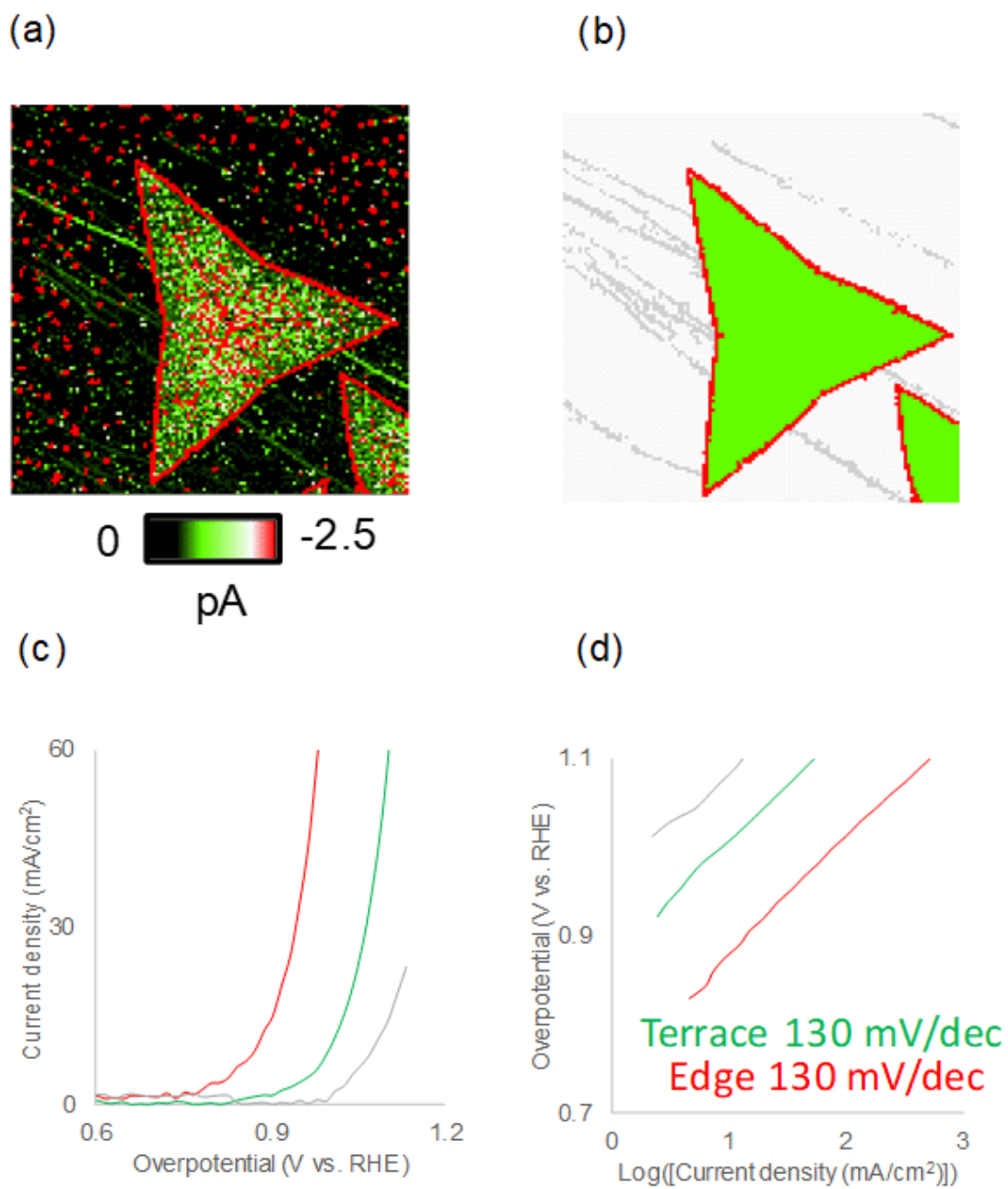


図2 SECCMを用いたMoS₂ナノシートの電気化学イメージング

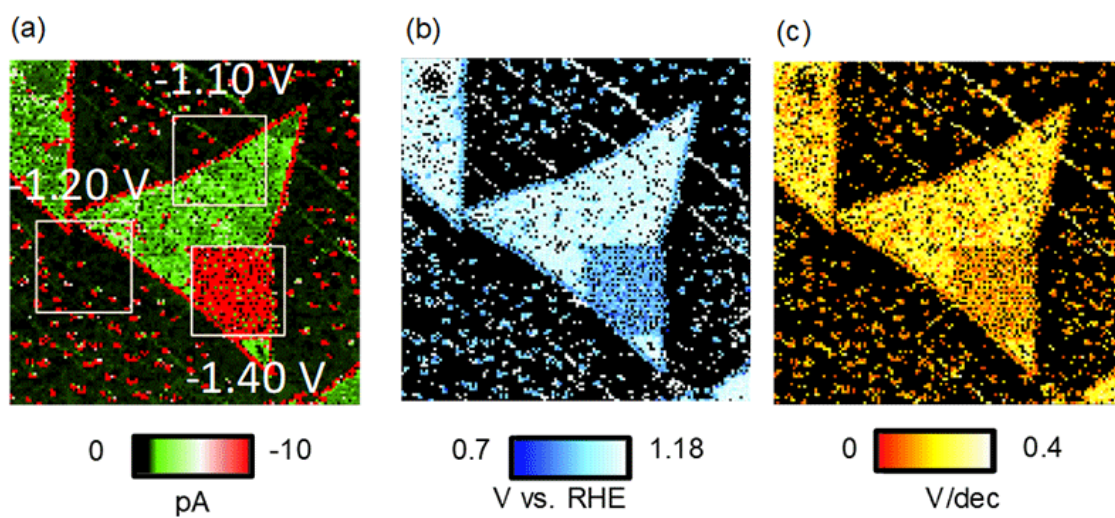
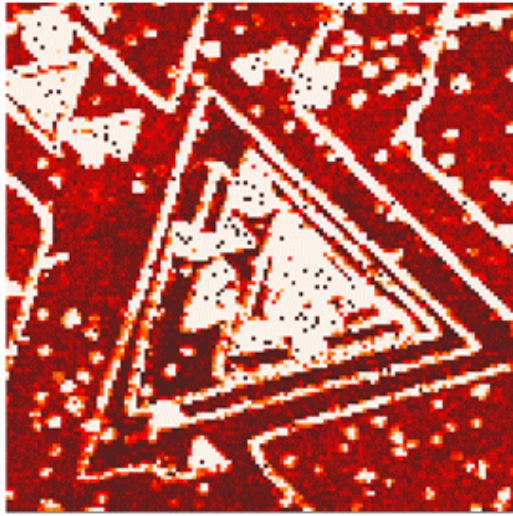


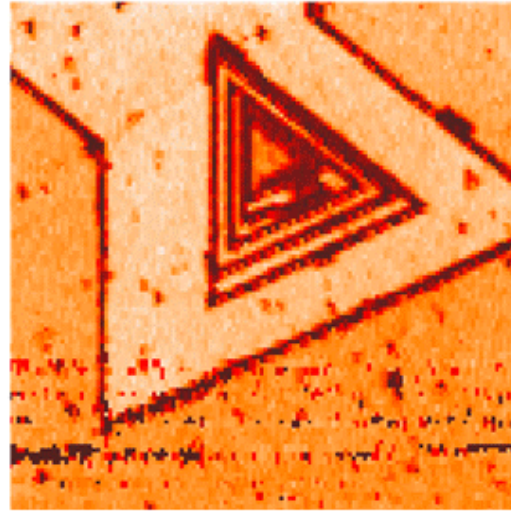
図3 SECCMを用いた局所的な電気化学的な活性化

(a)



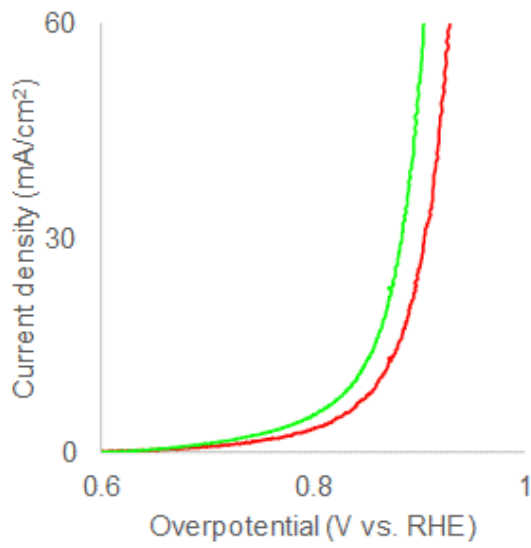
0 -200
pA

(b)



0 -78
pA

(c)



(d)

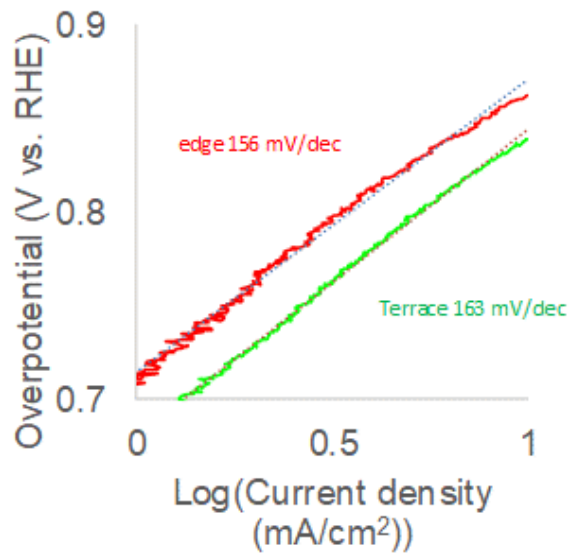


図4 SECCMによる劣化した MoS_2/WS_2 ヘテロナノシートの電気化学イメージング

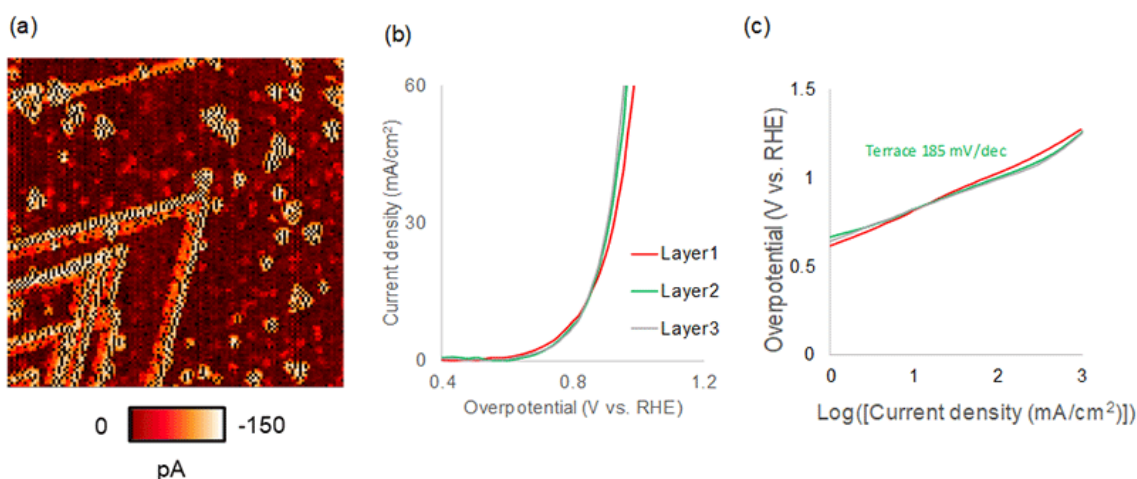


図5 MoS₂/WS₂ヘテロナノシートのHER活性と層数の関係

<今後の展開>

本研究により、触媒の活性サイトを電気化学的に直接可視化することが可能となり、HERにとどまらず、酸素発生サイトやプロトン伝導サイトなど、さまざまな電気化学プロセスの可視化に応用できるようになります。これにより、触媒開発の設計指針の提示や、劣化しづらい触媒開発につながると期待されます。

本研究成果は、2019年11月28日にドイツ化学会誌「Angewandte Chemie International Edition」のオンライン版に掲載されました。

<論文情報>

タイトル “High Resolution Electrochemical Mapping of Hydrogen Evolution Reaction on Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets”

DOI : 10.1002/anie.201912863

日文新闻发布全文 <http://www.jSt.go.jp/pr/announce/20191202/index.html>

文：JST 客观日本编辑部翻译整理