

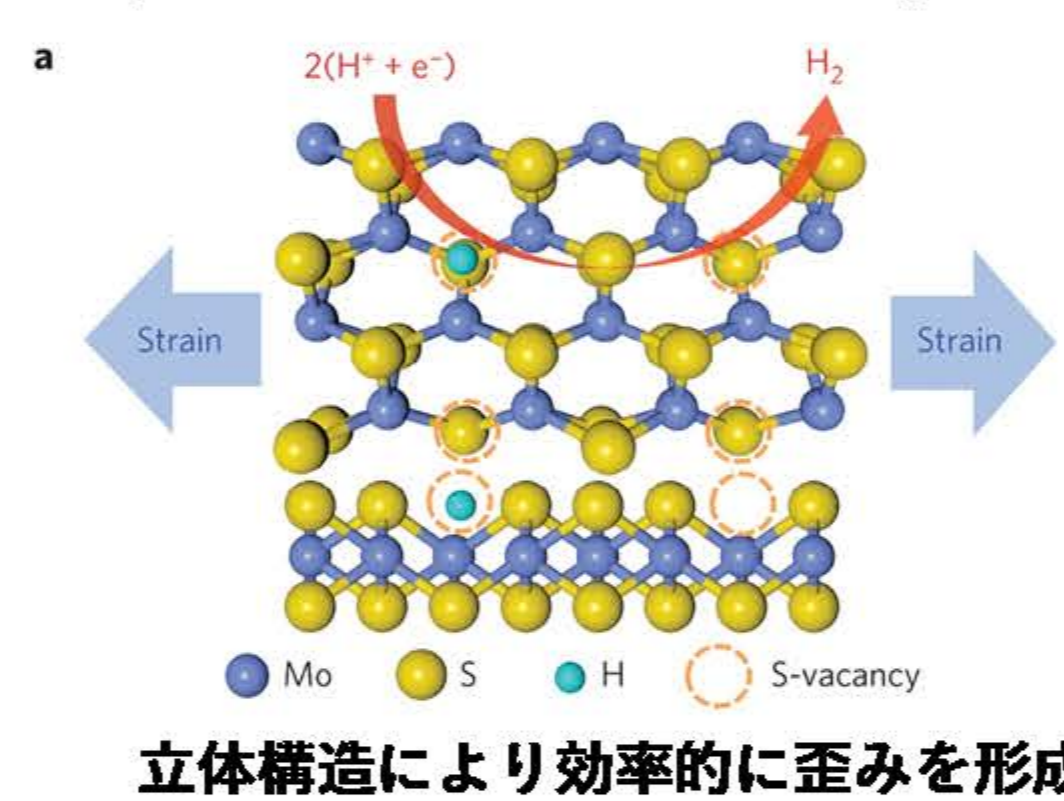
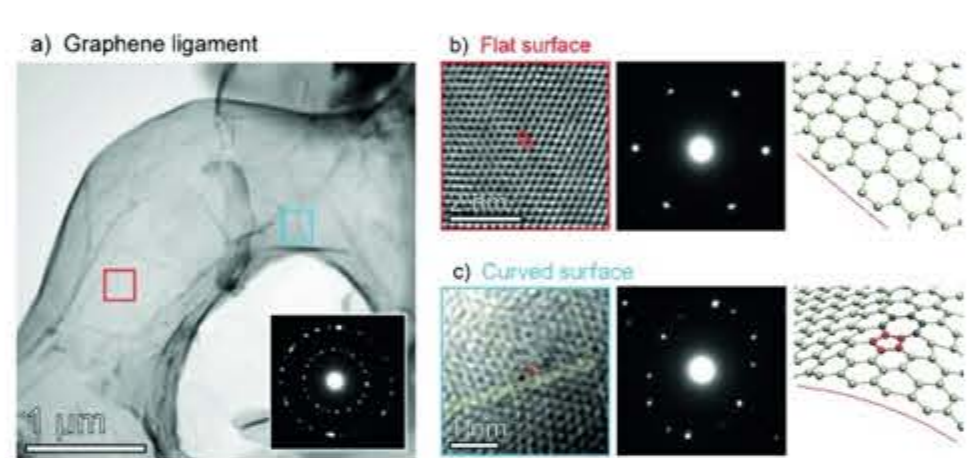
触媒活性サイトの実空間イメージングに資する 電気化学セル顕微鏡の開発

高橋康史

名古屋大学・工学研究科・電子工学専攻

研究背景 2次元材料を活用した触媒

MoS₂ナノシート 安価で大量合成可能
⇒ Ptに代わる水素発生反応触媒として期待



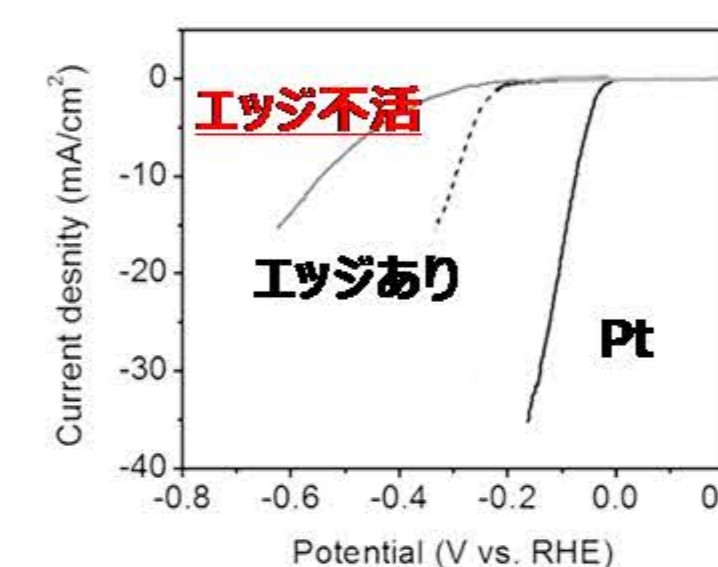
合金を利用した鑄型を活用した3D化

Ito, Y.; et al., *Angew Chem Int Edit* 2014, 53 (19), 4822-4826.

**触媒の立体構造制御がカギ
活性の詳細な理解が材料特性向上に必要**

MoS₂ナノシートのエッジのHER活性評価

エッジの不活化 エッジの酸化やキレート剤

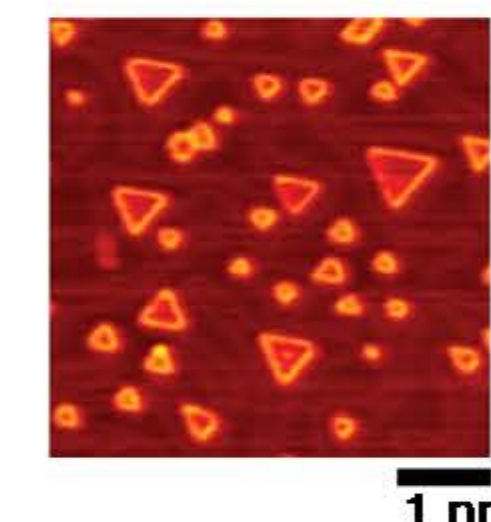


反応活性領域との関係が不明確

走査型トンネル顕微鏡

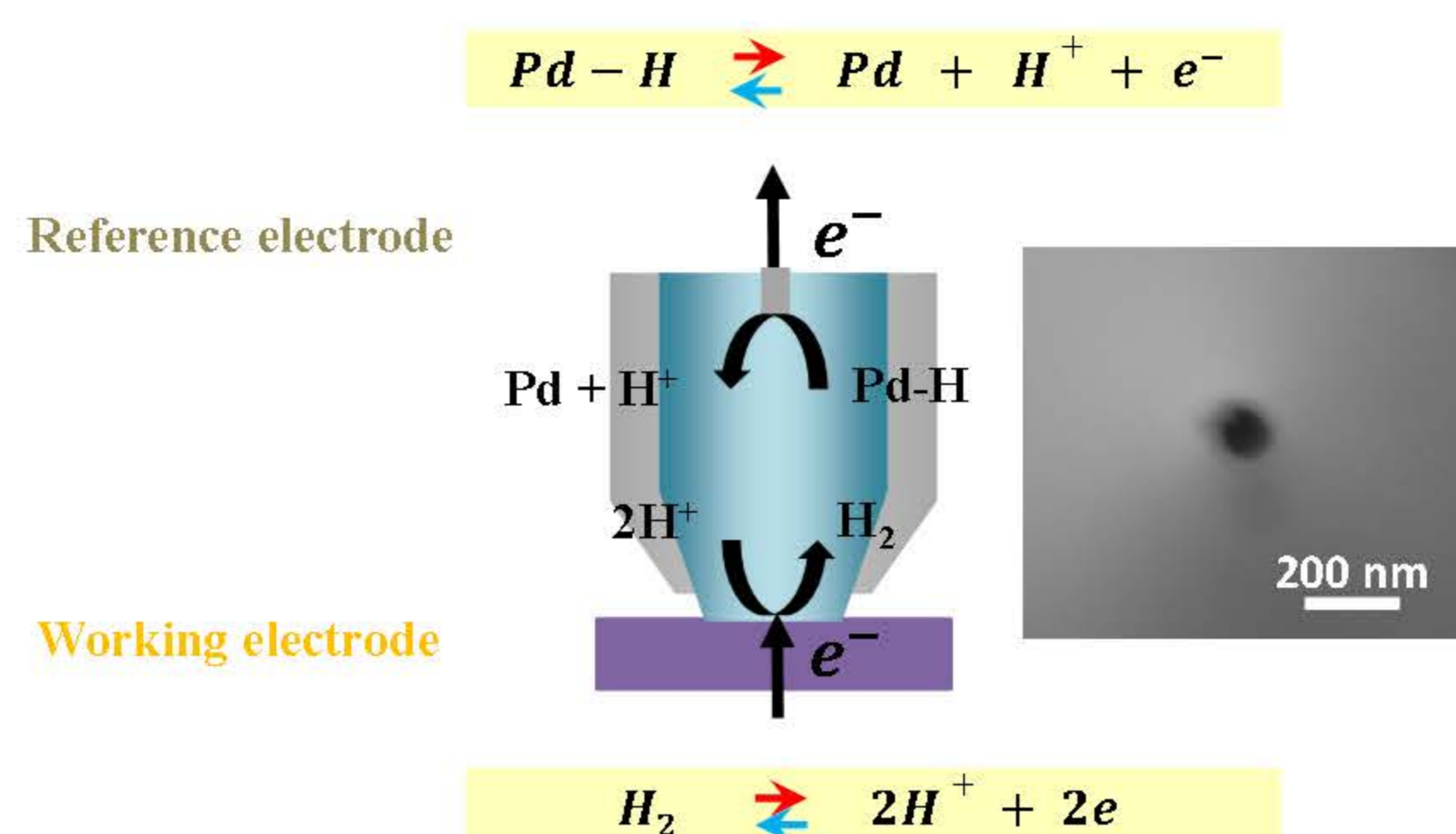
局所的な電子状態評価と
STMにより構造を確認後、電気化学的評価
Turnover Frequency (TOF) /エッジのMoサイト

T. F. Jaramillo et al., *Science*, 2007, 317, 100



**HER活性のマッピングはできない
活性部位の実空間での可視化技術が求められる**

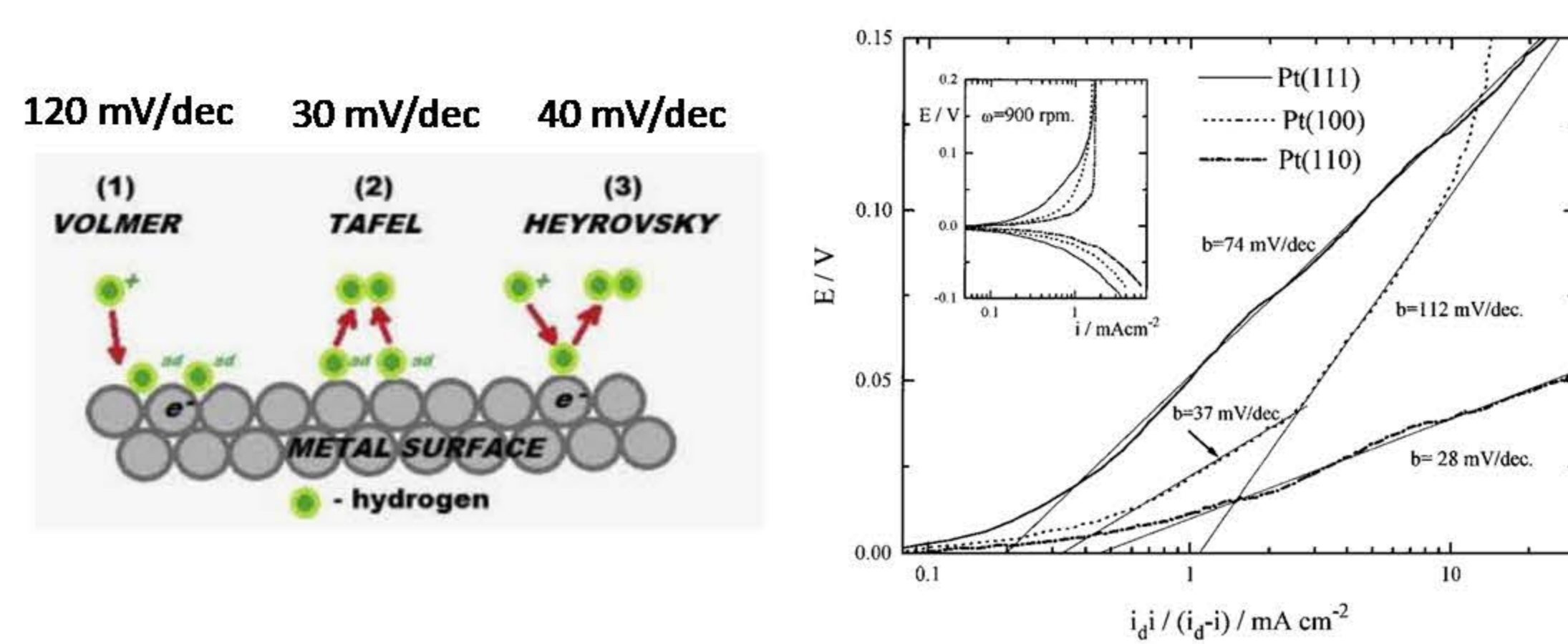
走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM)



解像度: x,y 20 nm z 5 nm

反応領域と時間を計測者が制御できる
ナノスケールでの表面形状と反応性をイメージング

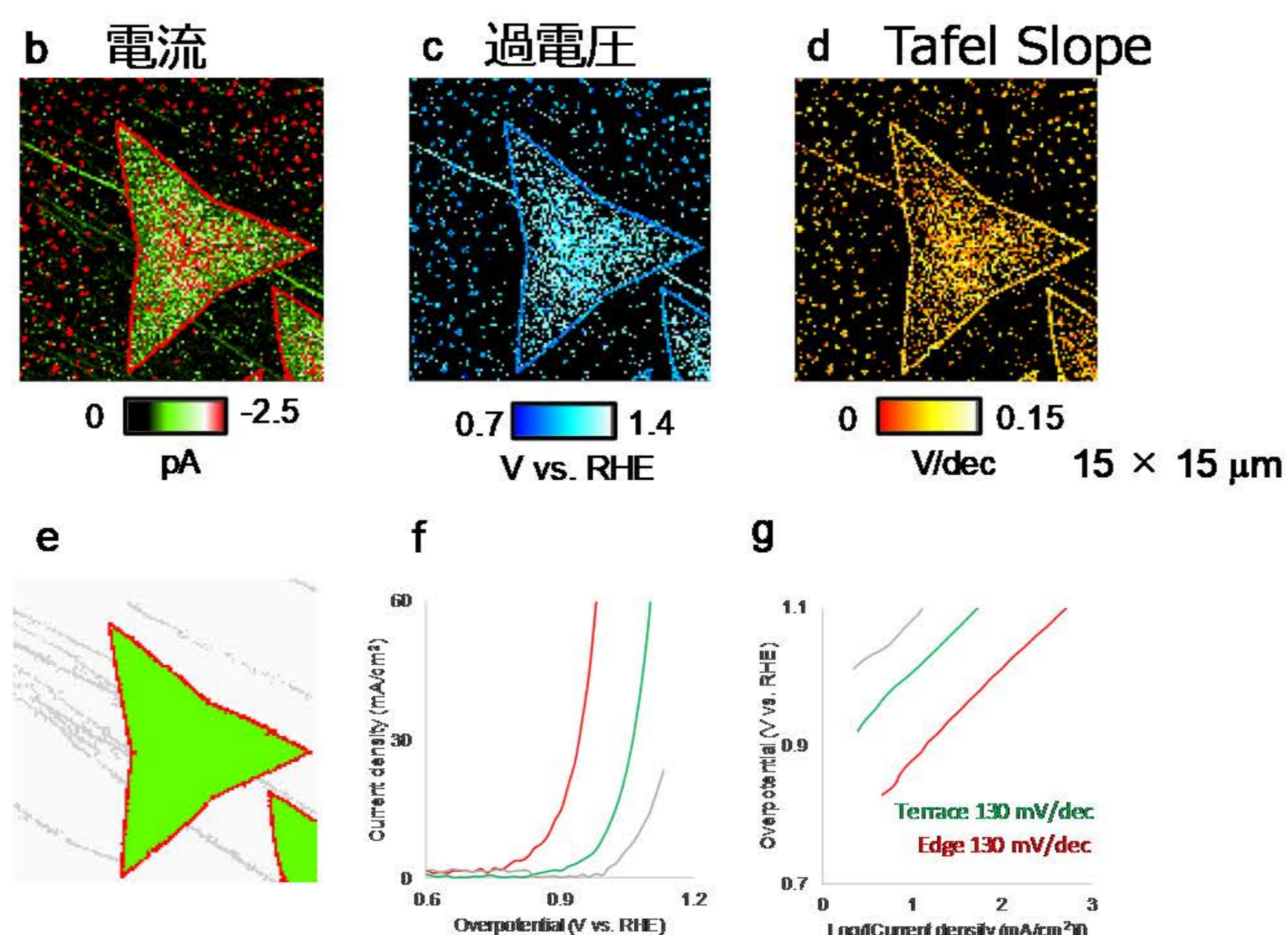
ターフェル勾配による律速段階の特定



NM Marković, et al., *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 5405-5413

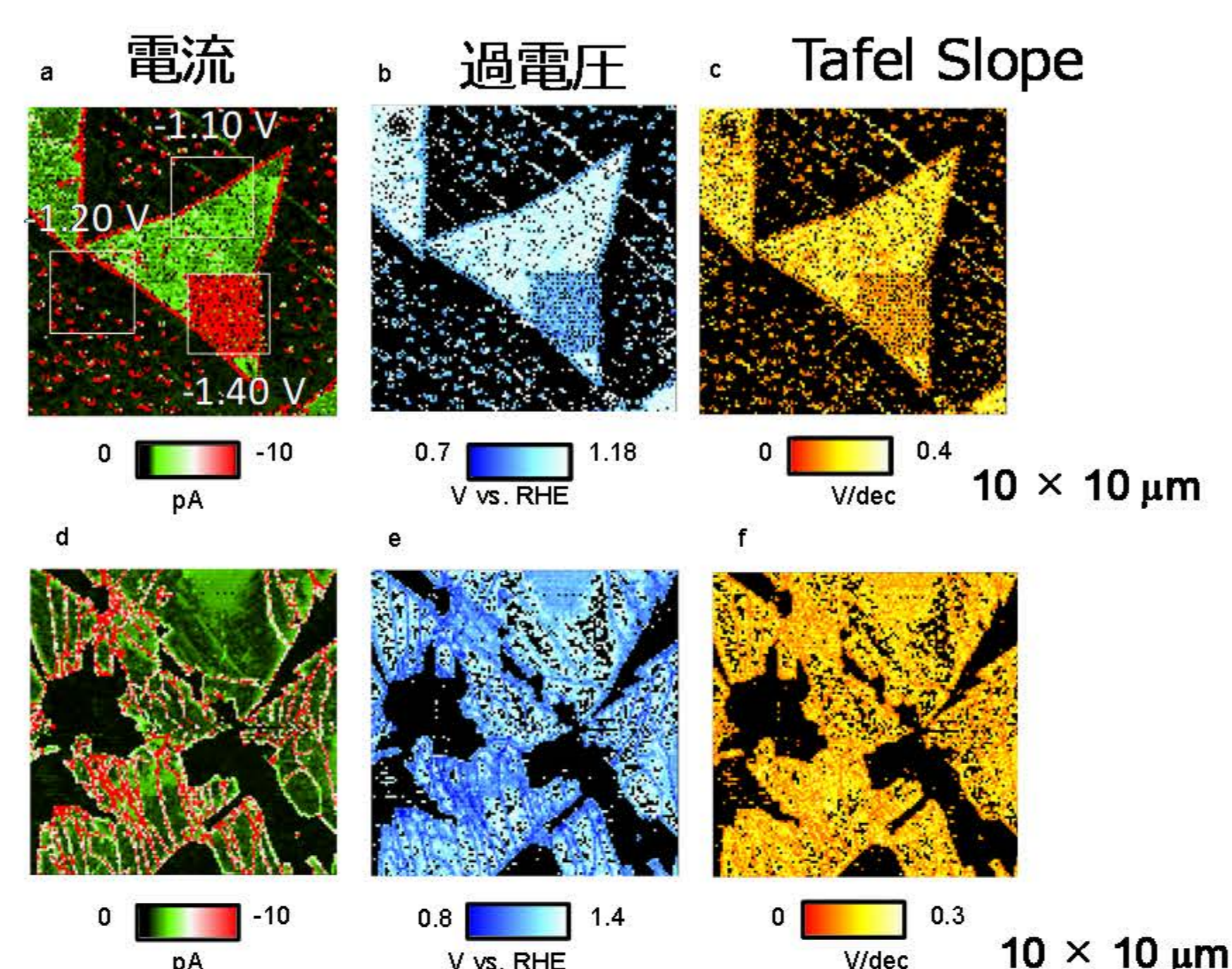
単結晶ではHER触媒活性の評価に限界がある

SECCMによるHER活性イメージング



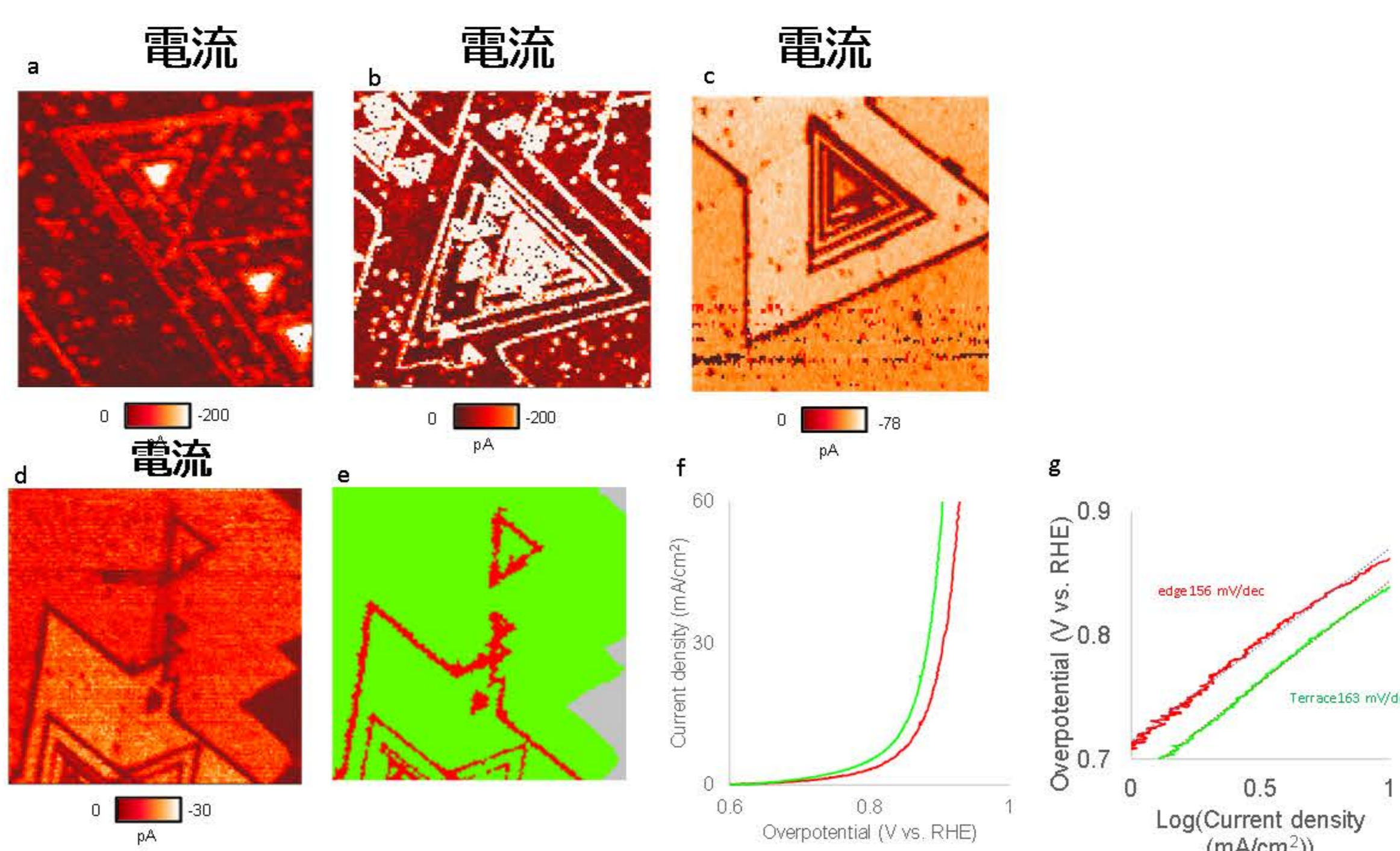
触媒活性サイトを実空間で可視化

電気化学的な活性化と過加熱によるクラック形成



触媒活性サイトを人為的に制御

位置特異的な劣化の影響



HER活性の高い部分が優先して劣化することを可視化

まとめ

1. 目的
ナノ構造を巧みに活用したHER触媒の
触媒活性サイトのマイクロ・ナノスケールでの可視化
2. 成果
 - HER活性部位の特定
 - 過電圧・Tafel slopeの違いの評価
 - 面内のHER活性の不均一性を可視化
 - 劣化の影響をイメージとして評価
→ **触媒活性の局所計測を実現**
3. 今後
 - ドーピングや歪みの触媒活性への影響を空間的に理解する
 - HER活性の高い材料開発の指針を提示
 - 計測領域を正確に見積る→より定量的な計測へ