

# 研究終了報告書

## 「ナノスケールの電気化学イメージング技術の創成」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：高橋 康史

### 1. 研究のねらい

クリーンかつ効率的な化合物の生産技術が望まれる中で、**化学反応の機構解明**は喫緊の課題であり、オペランド計測が化学反応のメカニズムの理解に役立ってきた。触媒材料の反応では、電子、イオン、ホールが反応に関与しており、マイクロ・ナノスケールでこれらの動きや、化学反応を捉える技術が求められている。特に、**固液界面で生じる界面反応では、分子の吸着・解離や電子の授受など重要な役割を担っており、それらが反応位置に依存してどのように異なるかを理解することは、不均一触媒設計において非常に重要である。**

走査型プローブ顕微鏡は、単に表面形状をナノスケールで取得するだけでなく、局所的な電子伝導度の計測や、プローブを利用して電子・光を局所的に与え、その際に生じる試料の形状変化の計測に有効である。しかし、従来法は、プローブがイオンブロッキング電極のため、実際の化学反応を評価できない。電気化学計測は、化学反応そのものに由来する電子の授受を計測するため、反応速度論的な議論が可能であるが、**定常状態からでは見積もれない局所的かつ一過的な現象をとらえるための時空間分解能を有しているとは言えず、このことが材料特性の理解を妨げている。**そのため、電気化学計測とプローブ顕微鏡の融合技術を開発することで両者に不足する要素を補い、**ナノスケールで電子・イオン・化学反応を理解する。**これまで実現することが困難であった触媒材料の活性サイトを可視化し、化学反応の機構解明や、材料の開発指針の提示を目的として研究を行った。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

材料表面のマイクロ・ナノスケールの反応性を電気化学イメージとして可視化するため、ガラスナノピペットを用いた計測技術である走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM)を発展させたオペランド計測技術の開発と応用に取り組んだ。SECCMは、ナノピペットと試料との間にメニスカス状のセルを形成するように制御しながら試料表面を走査することで、局所的な電気化学計測が可能である。従来のSECCMは、一定の電位を印加して、電流を計測するものであったが、各計測点で電位を掃引するサイクリックボルタンメトリーなどの計測手法を開発した。また、凹凸の著しいサンプルの計測を実現するための計測手法、光照射しながらSECCMの計測が可能な装置の開発などにも取り組んだ。このことで、触媒材料を機能させながらの電気化学計測や、電位や光に依存した触媒活性が評価可能となり、ダイカルコゲナイト系の層状化合物ナノシート材料のテラスとエッジでの触媒活性の違い、ホウ素ドーパされた単粒子ダイヤモンドの結晶方位や終端状態と反応性の関係、グラフェンに担持された錫について、グラフェンと錫の界面でのCO<sub>2</sub>還元反応、TiO<sub>2</sub> ナノチューブにおける電荷分離の評価を行った。また、さきがけ研究者との共同研究にも積極的に取り組み、さきがけならではの成果をあげることができた。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A「局所触媒活性の電気化学イメージングと制御」(主要業績1)

二硫化モリブデン( $\text{MoS}_2$ )ナノシートは、水素発生反応(HER)の過電圧が低く、水素生成の触媒材料として期待されている。触媒能を向上させるため、ひずみやケミカルドープ、硫黄欠陥の形成などの様々な試みがなされている。このような工夫がどのようにHER活性の向上に寄与しているかを評価するには、 $\text{MoS}_2$  ナノシートのHER活性の不均一性を電気化学的に可視化する分析ツールが求められている。そこでSECCMを用いて触媒活性の可視化に取り組んだ。

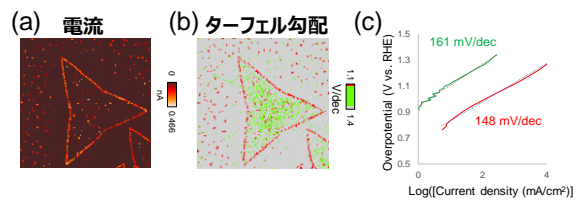
#### 結晶構造と触媒能

1H  $\text{MoS}_2$  では、触媒活性の高い領域がエッジ部分に局在することが、走査型トンネル顕微鏡と電気化学計測の計測結果から予想されて

いる。そこで、SECCMを用いて、1H  $\text{MoS}_2$  ナノシートのすべての計測点でCVを行い、電流、Tafel 勾配、過電圧をイメージとして取得した。その結果、エッジ部分と、結晶粒界においてHER由来の高い電流応答、低い過電圧、高い触媒活性を確認することができた(図1(a-c))。電気化学イメージングにより、触媒活性サイトの反応性を定量的にとらえることで、構造と触媒活性の関係を直接結び付けることが可能となった。

#### 硫黄欠陥や層数と触媒能

$\text{MoS}_2$ において、硫黄の欠陥サイトがHERと密接に関わっていることが報告されており、硫黄の欠陥サイトを効率的に形成することで触媒活性を向上させようとする試みがある。その一方で、これらの影響を定量的に評価することが困難であり、経験的な感覚で触媒構造の最適化が行われている。そこで、SECCMを用いて、異なる電位を印加して、電気化学的に局所的な硫黄欠陥させることで、印加電位と欠陥形成の関係を調べた。この硫黄の欠陥を形成した領域をSECCMにより評価したところ、硫黄の欠陥形成と、印加電圧には密接な関わりがあることを確認することができた(図1(d-f))。さらに、 $\text{MoS}_2$  ナノシートの層数とHER反応性についても、相関性があるかをSECCMにより評価した。その結果、 $\text{MoS}_2$  ナノシートについては層数とHER活性には明確な違いを見ることはできなかった。本結果は、層数に依存した反応性の違いの有無を電気化学的に可視化できることを示しており、目的の触媒活性を得るための層数の最適化などへの貢献が期待できる。



#### 電気化学的な活性化

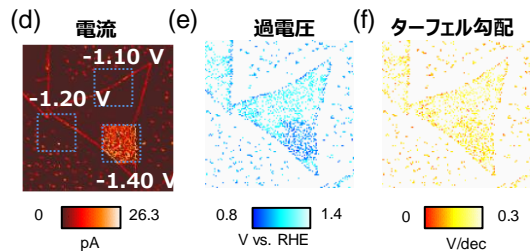


図1 SECCMによる $\text{MoS}_2$  ナノシートの電気化学イメージ (a)電流イメージ (b)Tafel 勾配イメージ (c)エッジとテラスでの Tafel 勾配の比較。SECCMによる局所的な硫黄欠陥の形成 (d)電流イメージ (e)過電圧イメージ (f)ターフェル勾配イメージ。

### **劣化と構造の関係**

触媒を使用するうえで耐久性は非常に重要なパラメータである。しかし、これまでの電気化学計測では、どの部分が劣化やすく、触媒活性を低下させるかをとらえることができない。そこで、電気化学イメージングにより、劣化前後で MoS<sub>2</sub> ナノシートの HER 活性を評価した。その結果、劣化前には、触媒能が非常に高かったエッジサイトが、大気環境に11か月さらした後は、テラスサイトよりもエッジサイトにおいて、HER 活性がより低くなることが分かった。このような空間分解能を有する電気化学計測は、触媒材料の劣化の評価にも有効であり、今後硫黄の欠陥形成と劣化の関係を調査していきたいと考えている。

### **テーマ B「結晶方位と反応性の評価」(主要業績 2)**

ボロンドープされたダイヤモンド(BDD)は、電位窓が広く、汚れにくいと、電気化学センサーなどへの応用が期待されている。BDD の反応性は、結晶方位や表面終端に依存するため、これまでエピタキシャル成長させた BDD を用いることで、結晶方位に依存した反応性の評価が行われてきた。しかし、ホウ素のドーピング量は結晶方位に依存して異なる。工業的に利用される多結晶や BDD 粒子の反応性を理解するには、材料内でのホウ素のドーピング量の不均一性に起因した反応性の違いを理解する必要がある。そこで慶応大学の栄長泰明先生らと協力して、SECCM を用いて触媒活性のサブマイクロスケールでの可視化に取り組んだ。

### **結晶方位と反応性の関係**

単一粒子 BDD の SECCM による計測では、BDD の構造に依存して、傾いている部分と平らな部分で電気化学セルの大きさが異なることが問題であった。そこで、各計測点で CV を計測し、その半波電位を見積もることで、反応性の違いを評価した。水素終端された BDD の単一粒子について、SECCM 計測を行うと、(111)が(100)に比べ半波電位が低く、反応性が高いことが分かった(図2)。さらに、BDD は、水素終端と酸素終端により、その特性が著しく変化することが知られており、試料に吸着後に電子の授受を行うフェロシアン化カリウムと、試料に吸着せずに電子の授受が可能なルテニウムヘキサアミンを電気化学メディエータを用いて、表面終端と反応性の関係を結晶方位レベルで評価した。その結果、水素終端された BDD では、どちらの電気化学メディエータも(111)でより高い反応性が見られた。酸素終端された BDD に関しても、同様に(111)で高い反応性が見られたが、(100)において、吸着せずに電子の授受が可能な電気化学メディエータであるルテニウムヘキサアミンにおいて、より低い反応性が見られた。この原因として、方位ごとのホウ素ドーピング濃度の違いが考えられたため、ラマン顕微鏡により、各方位でのホウ素ドーピング濃度を評価したところ、(100)において、ホウ素ドーピング量が少ないことが分かった。また、吸着せずに電子の授受が可能なメディエータで反応性が低かった理由は、ホウ素のドーピング濃度が不十分であり、BDD が半導体としてふるまったために、バンドの重なりがないことが原因と考えられる。このように、電気化学センシングにより得られた知見と他の分析技術を組み合わせることで、結晶方位に依存した化学反応のメカニズムの解明が可能である。

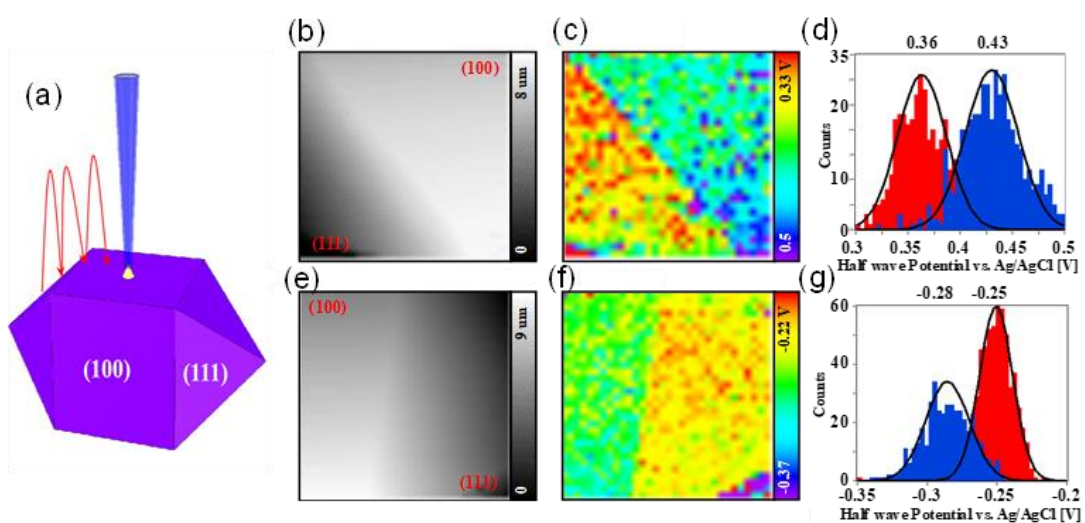


図 2 (a)SECCM による単粒子 BDD の電気化学イメージの概要図。フェロシアン化カリウムとルテニウムヘキサアミンを電気化学メディエータとして用いた際の (b,e)形状イメージ (c,f)半波電位イメージ (d,g)半波電位のヒストグラム。

### 研究テーマ C「固固界面での触媒能評価」

ギ酸は常温で液体かつ無毒なため、既存のインフラ設備をそのまま活用することができ、低い脱水素エネルギーによる水素を運ぶ液体エネルギーキャリアや直接型ギ酸燃料電池の燃料などとして注目を浴びている。ギ酸の電解合成技術を実用化するためには、更なるファラデー効率の向上と過電圧の低減が求められており、触媒の設計指針を理解する必要がある。そこで、筑波大学の伊藤良一先生らと協力して、SECCM を用いて、触媒活性サイトを直接可視化することで、反応メカニズムを理解する。

### 錫/酸化還元グラフェン複合触媒

電気化学的  $\text{CO}_2$  還元能力の高い錫触媒と  $\text{CO}_2$  吸着能力高い酸化還元グラフェン担体を組み合わせた複合触媒について評価を行った。酸化還元グラフェン (rGO) に Sn を担持することで、高効率な  $\text{CO}_2$  還元触媒の開発が行われているが、どのサイトで効率的な  $\text{CO}_2$  還元が生じているかが明確でない。そこで、SECCM により、Sn/rGO の触媒活性の電気化学イメージングを行った。SECCM は、参照極と電解液を充填した先端半径 50 nm のシングルバレルのナノピペットを使用し、二酸化炭素で飽和させた 0.1 M の炭酸水素カリウム水溶液をナノピペットに充填し計測を行った。測定の結果、Sn 表面や rGO 表面に比べて、Sn と rGO の界

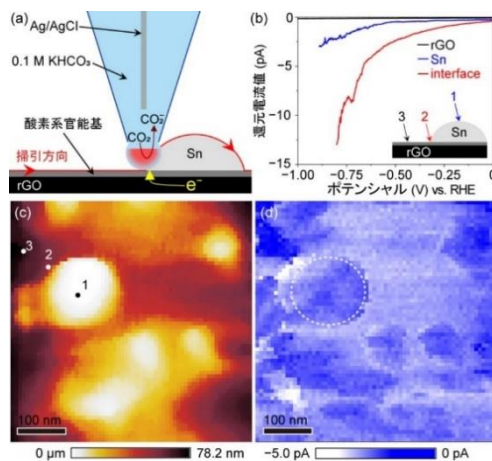


図 3 (a) Sn/rGO の電気化学イメージングの概念図, (b) rGO, Sn, rGO と Sn の界面における電気化学的  $\text{CO}_2$  還元特性と電気化学セル顕微鏡による(c)形状像と(d)二酸化炭素の還元電流イメージ。

面で非常に高い還元電流密度が観測され、二酸化炭素還元反応性が非常に高いことが明らかとなった(図3)。これは、計算化学的手法による結果とも一致している。

SECCM による空間分解能を有する電気化学計測により、二酸化炭素の吸着能が高い担体と、二酸化炭素の還元触媒を組み合わせると、高効率な二酸化炭素の還元が可能となることが実験的に直接証明され、今後異種材料の界面での特異な反応を定量的に評価する際に SECCM による評価が利用されていくことが期待できる。

### 研究テーマ D「電荷分離過程の評価」(主要業績 3)

光電気化学的な水分解反応は、太陽光エネルギーを利用した CO<sub>2</sub>フリーの水素製造法として注目されている。円筒形状のナノ構造 TiO<sub>2</sub> が配列したナノチューブアレイは、高比表面積や高い電子伝導性を示し、水分解に有効な半導体光電極である。高い光電変換効率を示すことから、電荷キャリア(電子 e<sup>-</sup>と正孔 h<sup>+</sup>)の効率的な分離が進行していることが予想されるが、その電荷分離機構や触媒反応部位については十分に理解されていない。そこで、さきがけ内の共同研究として、北九州市立大学の天野史章先生と協力して SECCM を使用して、Ti 繊維上に成長した TiO<sub>2</sub> ナノチューブアレイの局所的な光電気化学特性を評価した。

#### 電荷分離メカニズムの評価

通常の光電気化学測定は電極全体の電流を計測しているのに対し、SECCM はナノピペットを利用して、微小な液滴状の電気化学セルを試料表面に形成することで、微細領域のみ光電流のみを局所的に分析できるため、水分解反応が生じている触媒反応サイトを可視化できる。さらに、プローブをホッピングさせながら走査することで、数マイクロメートルの凹凸構造をもつ半導体電極試料でも計測できるように改良した。

SECCM 観察の結果、局所的な光電流が高い領域と低い領域が存在する一方で、ナノチューブの上部と側面での光電流値には大きな差がないことが明らかとなった(図4)。この結果は、TiO<sub>2</sub> ナノチューブアレイにおける電荷分離機構が直交型であることを実験的に初めて示したものである。この電荷分離モデルは、TiO<sub>2</sub> ナノチューブの長軸方向に沿って光励起電子が長距離輸送されるものであり、それに直交する形で光生成正孔は表面に拡散するため、再結合による損失が低減されて高い光電流応答が発現する。この電荷分離モデルは、PbO<sub>2</sub> 粒子の光電気化学的な析出反応によっても裏付けられた。

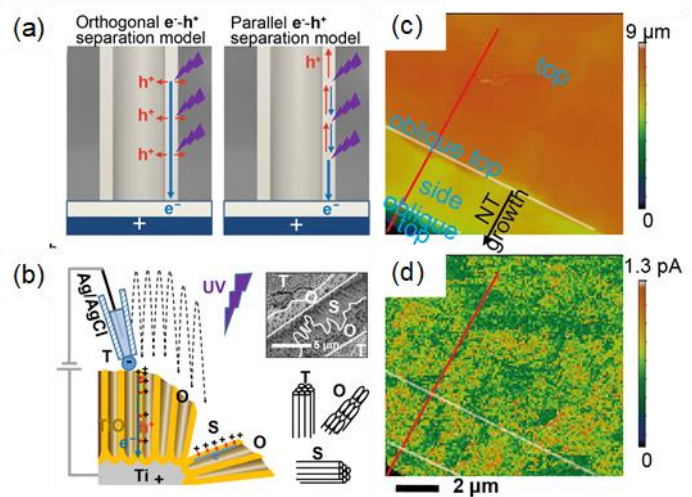


図4. (a) 直行と並行電荷分離モデル (b) TiO<sub>2</sub> ナノチューブアレイの電気化学イメージングの概念図, SECCM による(c)形状と(d)光を照査した際の電流イメージ

### 3. 今後の展開

全体のシグナルに埋もれてしまうエッジや欠陥での構造特異的な触媒能や、粒界で見られる非常に高いイオン伝導の理解し、それを制御することで、従来実現しえなかった化学反応の効率化や制御が実現する。また、酸化物薄膜を利用した化学物質の選択的透過や平衡状態の制御は、反応の効率化だけでなく、化学的な平衡論を加味した新しい観点からの材料設計を実現する。さらに、計測のスループット向上により、従来の研究では実現できなかった網羅的な触媒のスクリーニングを実現する。このことで、従来では実現できなかった多種類の元素種の組み合わせや、ドーピング濃度に勾配を付けたサンプルについて、水素発生、CO<sub>2</sub>還元などの高効率な触媒材料の開発に資する計測技術を確立していく。

#### 4. 自己評価

走査型プローブ顕微鏡を基軸として、触媒材料の結晶方位や終端状態、また触媒材料と担体との界面やエッジでの反応性の違いを電気化学イメージングにより評価した。特に、これまでは定電位計測であった SECCM の電気化学イメージングに関して、計測中に電位を掃引して計測を行う手法の開発や、傾いたサンプルや凹凸の大きなサンプルの計測を実現する計測手法の確立、光半導体電極の触媒活性の評価を可能とする光照射が可能な SECCM システムの開発を行い、従来の SECCM では計測できない材料表面の触媒活性の評価を実現した。さらに、SECCM のナノ電気化学セルを活用して、 $\text{MoS}_2$  ナノシートの局所に硫黄欠陥を形成し、HER 活性の局所的かつ能動的な亢進を実現した。

さがけ内での共同研究にも積極的に取り組み、ナノスケールの位置決めや電気化学計測の装置の開発をさがけ研究者とともに行った。具体的には、北海道大学の平井先生とラビ分裂を利用して効率的に化学反応を生じさせる光共振器について、反応の進行とともに変化する最適な2枚のミラーの距離を能動的に制御するため、ピエゾアクチュエータを導入した光共振器の作製と制御のためのプログラムの開発を行った。このことで、最適なミラー間距離を自動で制御しながらラビ分裂を活用した効率的に化学反応を誘起することが可能となった。東京都立大学の山添先生と振動を利用した化学反応の評価の際に、振動シグナルの生成と化学反応による電流計測を計測可能なシステムについて、3電極を利用したポテンシオスタットを含むハードウェアとソフトウェアの開発を行った。このことで、電位を厳密に制御しながら振動シグナルを活用した化学反応を制御可能となった。東北大学の轟先生と結晶方位に依存した触媒活性の評価に向けて、ミリメートルスケールの広範囲の計測が可能な SECCM を開発し、結晶方位を後方散乱電子回折でとらえ、同視野を SECCM で計測するシステムを構築した。このことで、従来法では評価できない高指数面の結晶方位と触媒能の関係の評価可能とした。北九州市立大学の天野先生とは、光半導体電極の評価を実現するため、LEDを利用した光照射システムを SECCM に組み込み、さらに、凹凸の著しいサンプルのための計測手法の改良を行うことで、 $\text{TiO}_2$  ナノチューブにおける光触媒などのホールと電子の動きを明らかにするなど、さがけならではの研究を進めることができた。また、同領域の CREST で研究を進めている東北大学の西原先生とは電気化学キャパシタの位置特異的な劣化機構の解明として、HOPG をモデルとして、エッジとテラスでの劣化具合の違いについても SECCM による評価を行った。

このように、従来の SECCM では実現できなかった新しい計測を実現するためのソフトウェアやハードウェアの開発を行い、位置特異的な触媒活性の可視化やその制御を可能とした。これらのオペランド電気化学イメージングにより得られた知見は、マイクロ・ナノスケールの構造を巧みに利用した触媒開発や設計に活かすだけでなく、動作環境での材料の特性を知ることによって、触媒の使用方法の最適化や、劣化を抑えた使用法の提案につながるものである。さらに、電気化学計測と光学技術を融合させた計測技術を確立し、さがけ研究者との有機的な連携により、光半導体電極において電荷分離により生じたホールがどこで反応に利用されているかを明らかとした。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 12件

1. Takahashi, Y.; Kobayashi, Y.; Wang, Z.; Ito, Y.; Ota, M.; Ida, H.; Kumatani, A.; Miyazawa, K.; Fujita, T.; Shiku, H.; Korchev, Y. E.; Miyata, Y.; Fukuma, T.; Chen, M.; Matsue, T., High-Resolution Electrochemical Mapping of the Hydrogen Evolution Reaction on Transition-Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59 (9), 3601-3608.

世界最高レベルの空間分解能を有する走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM)を開発し、白金(Pt)に代わる水素発生反応の触媒として期待されてい MoS<sub>2</sub> ナノシート上に存在する水素発生反応の活性サイトを、電流イメージとして直接可視化することに成功した。これにより、MoS<sub>2</sub> ナノシートの縁部分(エッジ)で HER 活性が高いことを明らかにした。

2. Ando, T.; Asai, K.; Macpherson, J.; Einaga, Y.; Fukuma, T.; Takahashi, Y., Nanoscale Reactivity Mapping of a Single-Crystal Boron-Doped Diamond Particle. *Analytical Chemistry* **2021**, 93 (14), 5831-5838.

ホウ素ドーパされたダイヤモンド(BDD)は、幅広い電位窓や方位特異的な反応性から様々な応用がなされている。しかし、単一粒子レベルで、面方位や表面の終端状態に依存した反応性の違いを評価することが困難であり、これまで、経験的な手法で、目的に適したBDDの作製が行われてきた。そこで、電気化学セル顕微鏡(SECCM)を用いて、BDD単粒子の反応性を電気化学イメージとして取得し、面方位や表面の終端状態に依存した反応性の違いを明らかにした。

3. Makarova, M. V.; Amano, F.; Nomura, S.; Tateishi, C.; Fukuma, T.; Takahashi, Y.; Korchev, E.Y., Direct Electrochemical Visualization of the Orthogonal Charge Separation in Anatase Nanotube Photoanodes for Water Splitting. *ACS Catalysis* **2022**, 12, 1201-1208.

TiO<sub>2</sub> ナノチューブ電極の局所的な光電気化学特性を SECCM 用いて調べた。TiO<sub>2</sub> ナノチューブの上部と側面における局所的な光電流値に大きな差がないことが明らかとなり、TiO<sub>2</sub> ナノチューブ光電極における電荷分離機構が直交型であることを実験的に示した。

### (2) 特許出願

研究期間全出願件数: 1 件(特許公開前のもも含む)

1	発明者	平井 健二、高橋 康史
	発明の名称	リアクター
	出願人	北海道大学
	出願日	2020/5/7
	出願番号	特願 2020-082121
	概要	光共振器の中で振動強結合させると反応活性が低下する。本発明では、光共振器の共振波数を自動で調整し、特定の部位を振動強結合によって低活性化し、部位選択的な化学反応を進行させることが可能である。



(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

プレスリリース

ーグラフェン触媒設計に従来法よりも 10 億倍速い計算時間で成功ー

<https://nanolsi.kanazawa-u.ac.jp/achievements/achievements-17304/>

スズとグラフェンの界面を利用した二酸化炭素を高効率に還元する新しい触媒を開発

<https://nanolsi.kanazawa-u.ac.jp/achievements/electrochemical-synthesis-of-formate-from-co2-using-a-sn-reduced-graphene-oxide-catalyst/>

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！ ～効率的な触媒開発に貢献～

<https://nanolsi.kanazawa-u.ac.jp/achievements/achievements-9110/>

ナノ構造光電極の電荷分離機構を実空間で可視化

～太陽光水分解の材料開発を促進～

<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20220107-2/index.html>