

課題番号 : 2017A-E03
利用課題名 (日本語) : 表面 X 線回折によるグラフェン-金属界面の特異的電気化学現象の解明
Program Title (English) : Investigation of specific electrochemical phenomena at graphene-metal interfaces by surface X-ray Diffraction
利用者名 (日本語) : 佐藤祐輔¹⁾, 鶴飼里奈²⁾, 保田 諭³⁾, 田村和久³⁾, 八木一三^{1,2)}
Username (English) : Y. Sato¹⁾, R. Tsurugai²⁾, S. Yasuda³⁾ and I. Yagi^{1,2)}
所属名 (日本語) : 1) 北海道大学大学院地球環境科学研究院, 2) 北海道大学大学院環境科学院, 3) 日本原子力研究機構
Affiliation (English) : 1) Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido Univ., 2) Graduate School of Environmental Science, Hokkaido Univ., 3) JAEA.

キーワード :

1. 概要 (Summary)

近年我々は、グラフェンを Au(111)金属表面に接触させると、グラフェンに幾何構造的な歪みや電子状態の変調が誘起し、様々なカチオン種に対して、グラフェンが特異的な電気化学酸化還元挙動を示すようになることを見出してきた。たとえば、0.1 M KOH 水溶液中においては、分厚い水和殻の影響で起こらないカリウムイオンの吸着が関与していると考えられる特異的な電流ピーク対が観察される。このような特異的電気化学挙動を理解することは、グラフェン-金属界面からなる、アルカリ金属イオンを利用する新規な電気化学デバイスの電極材料を創製する重要な足掛かりとなる。しかしながら、カリウムなどカチオンイオンがどのようにグラフェンと相互作用して吸脱着し、電気化学的活性になるのかについて、その機構は明らかになっていない。本研究では、電気化学制御下における表面 X 線回折を用い、Crystal Truncation Rod (CTR) 測定による表面垂直方向のグラフェン-Au(111)表面間距離の電位依存性を精査する。また、グラフェン表面への分子修飾により金属-グラフェン間の相互作用が変化する可能性についても精査した。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

今回は、単層グラフェン被覆した Au(111)表面を H₂SO₄ 並びに KOH 水溶液に浸漬した状態での電位依存性とその表面に分子修飾を施した際の変化について面内方向の表面 X 線回折 (SXR) および面外方向の CTR 計測を実施した。自作の分光電気化学セルを用いて、グラフェン被覆 Au(111)電極を作用極、白金線を対極とし、参照極には Ag|AgCl 電極を用いた。電位を固定した状態での SXR および CTR プロファイルの計測と、特定の角度に

固定した状態で電位をステップさせて得た電位依存性プロファイルの両方を必要に応じて得た。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

グラフェン被覆 Au(111)電極における CTR 測定では、硫酸水溶液中において広い電位範囲に亘って、グラフェンの下に存在する Au(111)再配列構造が変化しないことが確認できた。一方、KOH 水溶液中では電位を負方向に印加すると、-1.2 V 付近に酸化還元電流ピーク対が観測され、CTR の(00)ロッドプロファイルも大きく変形することがわかった。変化が大きな角度に検出器を固定し、電位依存性を計測すると、電流ピークに同期して変化していることがわかった。現在カーブフィッティングにより解析中である。また、グラフェン表面にジアゾニウム塩を用いてアルキルベンゼンを修飾した場合にも、CTR プロファイルが大きく変化するのを観測した。次回は、今回の実験の再現性を確認する他、別の分子修飾法による影響についても評価する。

4. その他・特記事項 (Others)

本研究は NEDO の支援により実施された。