

グラフェン/SiC(0001)電極上に形成される界面水の構造

¹千葉大院工, ²物材機構
○中村将志¹, 林遼太¹, 坂田修身², 星永宏¹

Structure of Interfacial water on graphene/SiC(0001) electrode

○Masashi Nakamura¹, Ryota Hayashi¹, Osami Sakata², Nagahiro Hoshi¹

¹ *Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Chiba University, Japan*

² *Synchrotron X-ray Station at SPring-8, National Institute for Material Science, Japan*

【Abstract】 The interfacial structure between aqueous electrolytes and the epitaxial graphene on a SiC(0001) electrode has been determined using X-ray diffraction. The electrolyte and electrode potential dependences are investigated, and it is found that the water bilayer is stabilized on the graphene surface in a similar fashion to ice-like structure. There are no specific adsorbed ions and no layer formation of electrolyte ions at the Helmholtz plane, which differs from the double-layer structure found on metal electrodes remarkably. The layer spacing of the water bilayer depends on the electrode potential, indicating that water reorientation occurs. The applied electrode potential is strongly related to the potential drop across the interface induced by the electric dipole field of the bilayer water. A small double layer current results from non-faradaic charge by the reorientation of the bilayer water.

【序】 固体電極と電解質溶液の界面には電気二重層と呼ばれる電荷層が形成され、電気二重層内での界面電場が電極反応を促進すると考えられている。電極電位により電気二重層内のイオン分布は変化するが、溶媒としてよく用いられる水分子も大きな電気双極子モーメントを持つため、水分子の配向も変化する事が知られている。界面におけるイオン種の構造は盛んに研究されており、走査型プローブ顕微鏡や振動分光法により原子レベルで直接観測されている。また、放射光を用いたX線回折法により、電極表面から離れたイオン種の構造決定も可能となっている。これらの研究の多くは、単結晶金属電極で行われ電気二重層の理解が飛躍的に進展した。しかし、界面での水分子に関しては、水和水や表面から離れた場所での分布や配向については十分に理解されていない。

電池やキャパシタなどの電極材料としては金属だけでなく、安価で資源量豊富な炭素材料も使用される。炭素材料は高い導電性や化学的安定性、広い電位窓の特性から蓄電デバイスの電極材料に適している。炭素材料の多くは様々な表面形態を持つため複雑な電気二重層構造となる。このため、金属電極に比べ炭素材料の電気二重層構造に関する報告は少なく、その構造の解明が求められている。本研究では、グラファイトの単原子層であるグラフェンを用いてX線回折法により界面構造を決定した。SiCの熱分解法によりウェハスケールの単結晶グラフェンを得ることができる[1]。

【方法】 電気化学測定は作用極にグラフェン(C)/SiC(0001)電極、電解質溶液にはX線回折によるカチオン種の構造を明らかにするため0.1 M LiF + 0.1 M LiOH および0.1 M CsF + 0.1 M CsOH を用いた。対極にはAu および参照極にはAg/AgCl を用いた。X線回折測定は大型放射光施設 SPring-8 のBL15XUにおいて18.9 keVのエネルギーを用いた。Specular crystal truncation rod (CTR)の測定から表面垂直方向の電子密度分布を明らかにした。

【結果・考察】 LiF および CsF 水溶液中における C/SiC(0001)電極のボルタモグラムは、 $-1.3\text{ V} \sim 0.2\text{ V}$ vs Ag/AgCl の電位範囲でファラデー電流は観測されず、二重層電流のみを観測した。また電解質イオンの依存性はみられなかった。電極に高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を用いた場合のボルタモグラムに類似しており、欠陥がないベーサル面のグラフェン電極であることを示唆している。Fig. 1に LiF および CsF 水溶液中の C/SiC(0001)電極からの specular CTR を示す。 $L=4, 8$ のピークは SiC バルクからの Bragg 反射である。グラフェンの層数が増加するとグラフェン層の Bragg 反射によるピークが $L=3, 6$ 付近で現れるが、本研究で用いた試料ではピークがないため単層グラフェンであることを示している。また、 $L=2.7$ および 5 付近において電極電位の変化に伴い、回折強度の変化が観測された。電極電位により界面構造が変化していることを意味している。一方、電解質イオンによる CTR の強度変化は観測されず、界面近傍において電解質イオンの層構造は形成されていない。

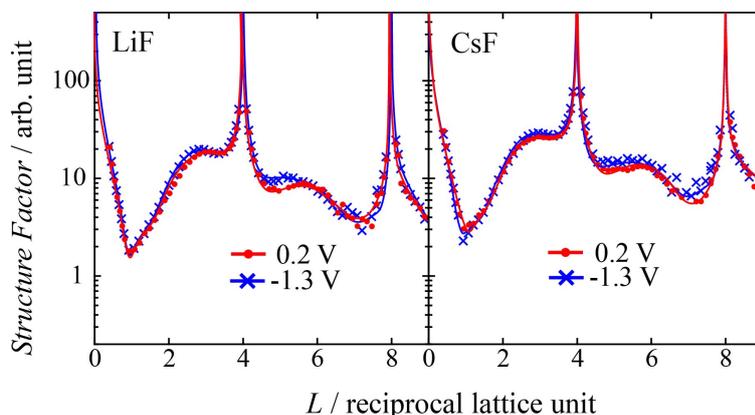


Fig. 1. Specular CTR of C/SiC(0001). Solid lines are structure factors estimated from optimized models.

各電解液中で測定された CTR から構造解析を行った。LiF 中の界面の電子密度分布および構造モデルを Fig. 2 に示す。LiF および CsF 溶液中において、同じ電極電位では類似した電子密度分布であった。グラフェン表面(C_g)から約 3 Å に 2 層構造の分布が存在し、この 2 層構造は水分子の ice-like bi-layer と帰属できる。特異吸着イオンやヘルムホルツ面内で電解質イオンの層構造は形成しておらず、金属電極上に形成される電気二重層とは異なる構造であった[2]。また、Bi-layer の層間隔は電極電位に依存しており、ボルタモグラムで観測された微弱な二重層電流は bi-layer の水分子の配向変化によるものであると考えられる。水分子の電気双極子モーメントから電気二重層内に形成される電位勾配を算出したところ、bi-layer 水分子の配向角と印加電圧に相関があることが分かった[3]。

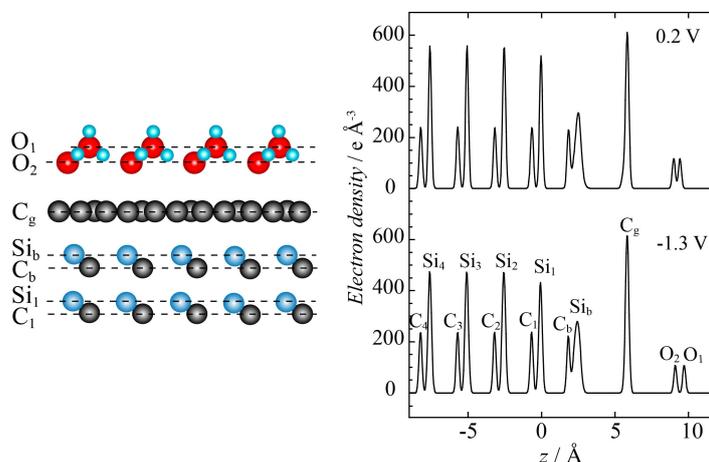


Fig. 2. Electron density profiles in LiF along the surface normal direction of optimized models.

【参考文献】

- [1] C. Berger *et al.*, *Science* **312** 1191 (2006).
- [2] M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi, O. Sakata, *ChemPhysChem* **12**, 1430 (2011).
- [3] R. Hayashi, N. Hoshi, O. Sakata, M. Nakamura, *J. Phys. Chem. C* **122**, 7795 (2018).