

グラファイト/グラフェンのエッジ領域における電気化学活性の可視化

Visualization of electrochemical activity at graphite/graphene edges

○熊谷 明哉¹、高橋 康史²、三浦 千穂³、珠玖 仁³、末永 智一^{1,3}

(1. 東北大 AIMR、2. 金沢大、3. 東北大)

°A. Kumatani¹, Y. Takahashi², C. Miura³, H. Shiku³, T. Matsue^{1,3}

(1.Tohoku Univ. AIMR, 2.Kanazawa Univ., 3.Tohoku Univ.)

E-mail: a.kumatani@wpi-aimr.tohoku.ac.jp

[緒言] グラフェンに代表される二次元機能性原子膜は、従来のバルク特性を凌駕する機能性を発現する。この特異な機能性を電極触媒反応に利用し、エネルギー貯蔵／変換デバイスへ応用することが期待されている。しかし、その電気化学活性に伴う反応性は、バルクの特性のみで評価されるため、エッジ・ペーサル領域、エッジ構造、層数などが電気化学活性に及ぼす影響を切り分けることは困難である。本研究では、原子膜の各領域や表面状態で起こる機能性発現の要因の特定を目指し、電解液と参照極を充填したピペットをプローブとし、電気化学活性に起因する電流応答の可視化と定量評価が可能なナノ電気化学セル顕微鏡 (nanoSECCM) [1]を用いて評価した。グラファイト／グラフェン表面上で電流応答の可視化を行ったところ、エッジ領域にて高い電気化学活性を顕著に捉えることに成功したのでこれを報告する。

[実験] nanoSECCM を用いた測定には、ガラスピペット（開口径：100 nm）に参照極（Ag/AgCl）と電解液（5 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3 + 25 \text{ mM KCl}$ ）を詰め、プローブとした。グラファイト／グラフェン試料は、グラファイトを剥離し、 SiO_2 基板上に作製した。測定の概略図を Fig. 1(a)に示す。ピペット－試料間に $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ の酸化還元電位を考慮した電圧（-450 mV）を印加しながらアプローチさせ、ピペット－試料間にメニスカスを形成させた。このメニスカスを介し、局所的な電気化学応答を評価した。プローブを試料上で走査し、電気化学活性応答の可視化を行った。

[結果・考察] 取得した電気化学応答像を Fig. 1 (b)グラファイト、(c)グラフェンに示す。グラファイト表面では、エッジ領域にて高い活性が一様に見られた。これは、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ の酸化還元電位とフェルミ準位付近の状態密度との相関性により、エッジでの高い状態密度が電気化学応答に顕著に表れるためと考えられる。一方、グラフェンでは、各エッジで異なる電流応答が得られた。グラフェンも層数とエッジ構造の状態密度が電気化学活性に影響を及ぼすためと考えられる。これらの実験から、原子膜の領域や表面状態で起こる機能性発現の要因が明らかになってきた。

[1] Y. Takahashi and A. Kumatani *et al.*, Nat. Commun. 5, 6450 (2014).

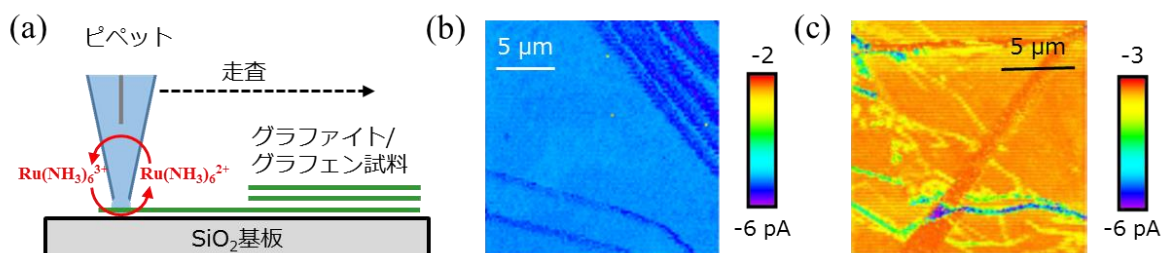


Fig. 1 (a) A schematic illustration of nanoSECCM. NanoSECCM images for Electrochemical activity on (b)graphite and (c)graphene samples.