

グラフェン／金属電極における分子修飾による触媒特性の発現

¹北大院理, ²北大理

○福島知宏¹, 長谷部秀堯², 村越 敬¹

Molecular modification of graphene on metal surface for catalytic activity control

○Tomohiro Fukushima, Hidetaka Hasebe, Kei Murakoshi
Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Here, we show that graphene metal interaction can be modulated by the molecular modification at surface. Graphene on gold surface was synthesized by chemical vapor deposition. Crystallinity of graphene was characterized by Raman spectroscopy. Molecular modification of graphene/gold was accomplished by the electrochemical oxidation phenylhydrazine under electrochemical potential control. Successive introduction of defective sites were confirmed from Raman spectroscopy and Cu under potential deposition. It was found that gold surface was not exposed even after electrochemical modification, suggesting the formation of sp^3 defect site. These defects can introduce the strain of graphene at metal surface and modulating the interaction between graphene/metal interface. Importantly, we found that molecular modification at graphene/metal surface resulted in the control of electrocatalytic activity. Rate-limiting step for electrocatalytic hydrogen evolution reaction can be modulated after the molecular modification confirmed from steady-state Tafel plots. These results showed that importance of the electronic interaction of graphene/metal and catalytic activity, which can be controlled by molecular modification.

【序】 グラフェンはディラック点に代表される特異な電子物性や、機械的特性などから、近年大いに注目を浴びている。グラフェンは原子層であるため、金属表面のバンドから電子的に摂動を受けることで、電子特性が変調されることが知られている[1]。一方でグラフェンは元素ドーピング、あるいはナノ粒子化などにより触媒活性が付与されることも知られている[2]。これらの知見から、金属表面と相互作用しているグラフェンの分子レベルでの構造を精密に制御することができれば、電子特性の制御のみならず、触媒特性の発現も期待することが可能である。本発表ではグラフェン/金属電極において、その構造を分子修飾により制御することによって、電子的、立体的に構造を制御することを可能とし、電極触媒特性に関して検討を行ったので報告する。

【方法】 化学気相蒸着法により Au ワイヤ(0.3 mm ϕ)上で、メタンの熱分解を行うことにより、グラフェン/Au 電極を合成した[3]。顕微ラマン散乱分光測定(Nanofinder, 514 nm レーザー, 0.3 mW, 120 sec)により、Au 電極上のグラフェンの同定を行った。グラフェン/Au 電極を作用極として、Ag/AgCl (sat. KCl_{aq}) 参照極、Pt 対極を用い、0.1 M KH₂PO₄, 2 mM フェニルヒドラジン水溶液を電解質として、Ar 雰囲気下での電気化学測定を行った。クロノアンペロメトリーはそれぞれの電位で 20 sec 測定し、定常触媒電流を Tafel plot に示した。

【結果・考察】 顕微ラマン散乱分光から、グラフェンに特徴的な G バンド(1560 cm^{-1})、2D バンド (2700 cm^{-1})が観測された一方で、D バンド(1350 cm^{-1})はほとんど観測され

ず(Figure 1)、また G バンドと D バンドの強度の比率は理想的なグラフェンに相当する 2 倍程度であった。金属上においてもグラフェンの高い結晶性が明らかとなった[3]。グラフェン/Au 電極において、フェニルヒドラジン存在下 0.1 M KH_2PO_4 水溶液中電気化学酸化を行ったところ、G バンドの強度の減少と、D バンドが電気化学電位に依存して観測された。一方化学修飾を行った電極に対して、Au 表面の露出を確認するために、Cu アンダーポテンシャル電析(UPD)を行ったところ、化学修飾後に置いても、UPD 電流は観測されなかった。以上の結果は、化学修飾の前後にてグラフェンは Au 表面を十分に被覆しており、欠陥は sp^3 に由来し、銅イオンの透過を許容しない構造変化だと考えられる。

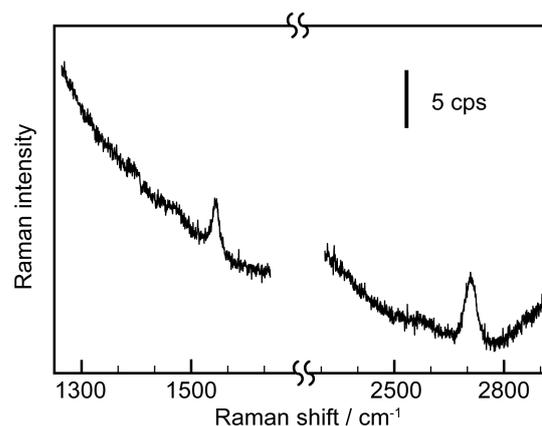


Figure 1. Raman spectra for graphene on gold wire. The spectra was recorded with 514 nm laser, 0.3 mW, 120 sec.

Figure 2 にグラフェン/Au 電極の水素発生反応における Tafel plot を示す。グラフェン/金電極は低過電圧領域において、60 mV/decade 程度の Tafel slope を示した。一方で、100 mV の電位にて 10 秒間陽極酸化を行い (電荷量 = 0.4 mC/cm^2)、グラフェン/Au 電極へとフェニル基の導入を行った。フェニル基の導入を行った後のグラフェン/Au 電極の Tafel plot を示す。興味深いことに、120 mV/decade へと Tafel slope の傾きが変化していた。一方で拡散電流は、1/2 程度に減少していた。200 mV で 10 秒間定電位電解を行い (電荷量 = 0.5 mC/cm^2)、さらにフェニル基の導入を行った電極の Tafel plot を示す。低過電圧領域において、Tafel slope は 120 mV/decade と、ほぼ同一の値を示したものの、拡散領域においては電流が 1/2 程度に更に減少していた。以上の結果から、グラフェン/Au 電極において、低過電圧領域における反応機構は分子修飾により変化することが明らかとなり、さらに析出量に従って、水素発生における拡散電流に変化が与えることが見出された。

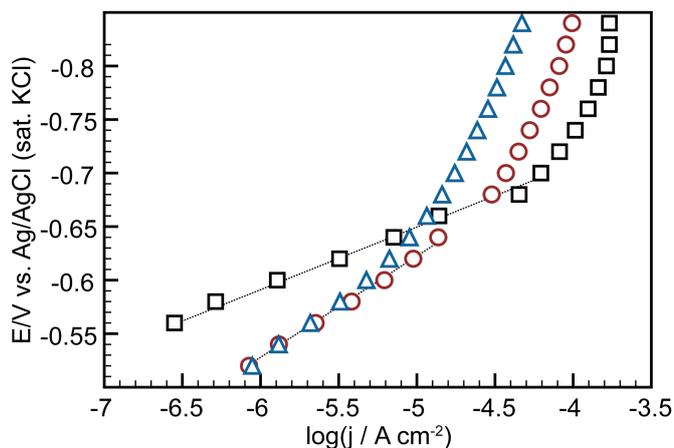


Figure 2. Tafel plots of graphene/Au (black square), $0.4 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ -deposited Ph-graphene/Au (red circle), and $0.9 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ -deposited Ph-graphene/Au (blue triangle).

すなわち、フェニルヒドラジンによるグラフェンの化学修飾により、グラフェンと金属の間の相互作用の変調に成功し、低過電圧領域でのグラフェン/Au 電極における水素発生触媒特性を発現させることに成功した。

【参考文献】

- [1] S. Das *et al.* *Chem. Soc. Rev.* **47**, 3037 (2018).
 [2] (a) T. Fukushima *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10926 (2015). (b) T. Fukushima *et al.* *Chem. Mater.* **29**, 495 (2017). (c) C.-L. Chen, Q.-W. Chen *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 2841 (2014).
 [3] S. Yasuda, K. Murakoshi *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **119**, 22092 (2015).