

## 化学修飾グラフェン/Au電極における プロトン透過能の電気化学的制御

<sup>1</sup>北大理, <sup>2</sup>北大院理

○長谷部秀堯<sup>1</sup>, 福島知宏<sup>2</sup>, 村越 敬<sup>2</sup>

### Electrochemical controlled proton penetration activity by grafting of aryl groups to electrode of graphene on Au

○Hidetaka Hasebe, Tomohiro Fukushima, Kei Murakoshi

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan*

**【Abstract】** Here we show that electrochemical treatment of graphene on Au (G/Au) electrode can provide the controlled defect formation in the presence of phenylhydrazine. Cyclic voltammograms (CV) of G/Au showed increased oxidation current in the presence of phenylhydrazine. Presences of defects were indicated for electrochemically-oxidized G/Au electrode from Raman spectroscopy. Underpotential deposition of Cu proved that there was no exposure of gold surface even in the presence of defect sites. These results suggest that phenylhydrazine derivatives are oxidized and surface-deposited to form  $sp^3$  defects. On the other hands, vacancy-type defects were created even from the same electrochemical treatment without the phenylhydrazine derivatives. These established techniques can be useful for the precise control of the graphene structure with defects even for the proton transport across the graphene.

**【序】** グラフェンは  $sp^2$  炭素が結合することによって、ハニカム構造を形成した単原子の厚みを有する二次元結晶であり、その電子物性などから近年着目を集めている。Geimらにより、グラフェンがプロトンを選択的に透過することが2014年に報告された[1]。そのプロトン透過機構として、原子欠陥を介する機構[2]、また  $sp^2$  炭素で形成される六員環の間をプロトンがトンネリングする機構[3]などが提案されている。しかしながら、その透過機構に関しての詳細は実験的に明らかとなっていない。その理由としては完全結晶としてのグラフェンの巨視的なサイズスケールと比較し、分子スケールでのグラフェンの単一欠陥の制御が困難であることが挙げられる。本研究では、金属上に蒸着したグラフェンに対して化学反応に寄る修飾を行うことにより、点欠陥または格子歪みを誘起し、構造を高度に規制する手法を確立し、プロトン透過能の制御を試みたので報告する。

**【方法】** 化学気相蒸着法によりグラフェン/金電極 (G/Au) を調整した[4]。G/Au 基板を作用極として、Ag/AgCl を参照極、白金を対極として用い、0.1 M  $NaH_2PO_4$  水溶液および 2 mM phenylhydrazine / 0.1 M  $NaH_2PO_4$  水溶液中でそれぞれ酸化分極処理を行った。以下、前者の基板を  $G_{ox}/Au$ , 後者を Ph-G/Au とする。ラマン分光法(514 nm, 0.3 mW, 120 sec)と STM で分極処理前後における構造の変化を確認した。またアンダーポテンシャル電析(UPD)は 0.05 M  $H_2SO_4$  / 1 mM  $CuSO_4$  水溶液中にて  $G_{ox}/Au$ , Ph-G/Au, Au ワイヤーに対して行った。

**【結果・考察】** まず、G/Au をラマン分光によって評価した。グラフェンに特徴的

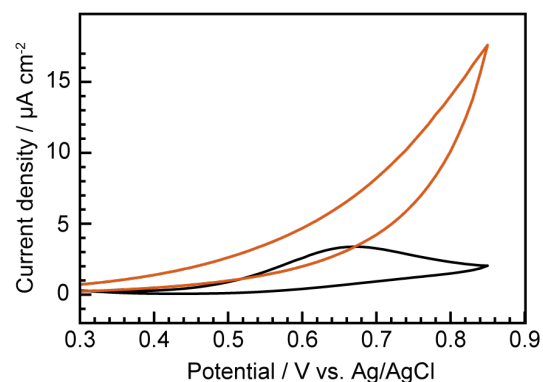
な G バンド( $1580\text{ cm}^{-1}$ )が明瞭に観測されたのに対し、D バンド( $1350\text{ cm}^{-1}$ )はほとんど観測されなかった。このことは G/Au では Au 表面において欠陥の少ないグラフェンが生成したことを示す。この G/Au の酸化分極時の電気化学挙動を Figure 1 に示す。phenylhydrazine 非存在下では、グラフェンの酸化に起因する酸化電流がわずかに観測された。一方、phenylhydrazine 存在下では、酸化方向に掃引していくことにより比較的大きな酸化電流が観測された。このことは、phenylhydrazine が G/Au 表面にて酸化されていることを示唆する。

Ph-G/Au および  $G_{ox}/Au$  のラマン分光測定を行ったところ、グラフェンの G バンドはほぼ消失し、D バンドの増大が確認された。このことは電気化学処理により、グラフェンに欠陥が導入されたためと考えられる。欠陥の導入された電極の金表面露出を評価するために Cu の UPD を行った。 $G_{ox}/Au$  では、UPD に由来する還元電流が観測された。一方で、G/Au および Ph-G/Au においては、UPD に由来する電析は確認されなかった。すなわち  $G_{ox}/Au$  においては、グラフェンの酸化が誘起され、原子欠陥を有するような構造が生じたと考えられる。phenylhydrazine 存在下に置いては、電気化学酸化により生じたラジカル種とグラフェンが反応することで Ph-G/Au では  $sp^3$  欠陥が生じているものと考えられるが、 $Cu^{2+}$  の透過は抑制されることが示された。Figure 3 に示すように、STM からも Ph-G/Au には分子に由来すると考えられる突起状構造が観測された。

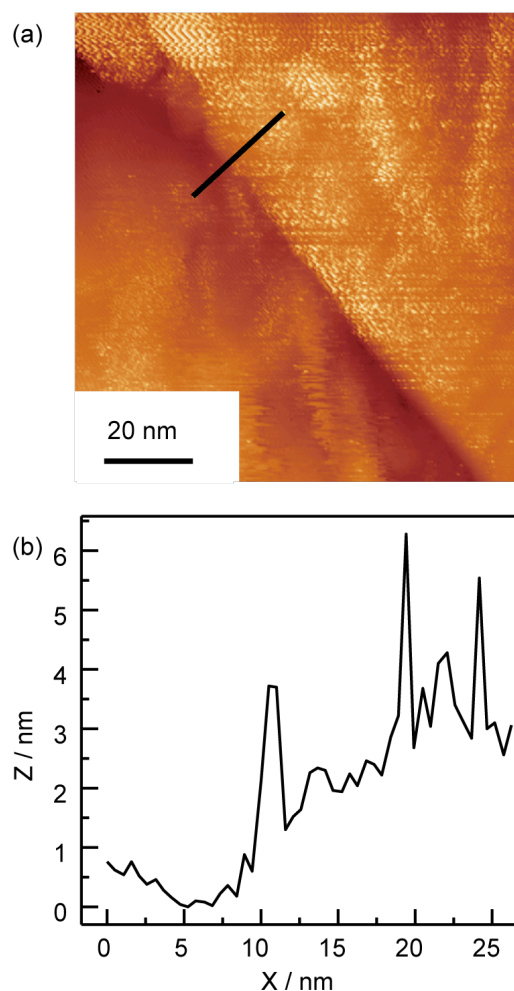
以上、G/Au における欠陥構造を電気化学的に精密に規定し、イオン透過能を制御する手法を確立した。これらの手法をもとに現在プロトン透過能制御に関して検討中である。

### 【参考文献】

- [1] M. Lozada-Hidalgo, H. A. Wu, A. K. Geim *et al.* *Nature* **516**, 227 (2014).
- [2] F. M. Geiger *et al.* *Nature Comm.* **6**, 6539 (2015).
- [3] I. Poltavsky *et al.*, *J. Chem. Phys.* **148**, 204707 (2018).
- [4] S. Yasuda, K. Murakoshi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 22092 (2015).



**Figure 1.** Cyclic voltammograms for G/Au in 0.1 M  $NaH_2PO_4$  (black line) or 2 mM phenylhydrazine/0.1 M  $NaH_2PO_4$  (red line) under Ar atmosphere. Sweep rate 50 mV/sec.



**Figure 2.** (a) STM image of Ph-G/Au electrode  $E_{bias} = 0.1\text{ V}$ . (b) Line height profile of black line in (a).