

分子修飾グラフェン/Au 界面でのプロトン移動の同位体効果

(北大院総合化学¹・北大院理²・北大高等教育推進機構³) ○駒井 貴羽¹・福島 知宏²・Ruifeng Zhou³・村越 敬²

Isotope effect on proton transport for molecular modified graphene/Au interface (*Graduate School of Chemical Science and Engineering, Faculty of Science, Institute for the Advancement of Higher Education, Hokkaido University*) ○Takaha Komai, Tomohiro Fukushima, Ruifeng Zhou, Kei Murakoshi

Proton permeation through graphene is known with unique tunneling mechanism. However, it is still difficult to control the proton permeation ability. Here, we utilize the molecular modification to introduce the sp^3 defect in graphene structure to control the tunneling barrier. In-situ Raman measurements under electrochemical potential control revealed that Raman shift was induced by proton penetration of graphene. Also, we performed isotope effect on proton transport to evaluate transport mechanism.

Keywords : Graphene; Proton Permeation

【序論】グラフェンをプロトンが選択的に透過することが知られているが、その制御技術は未だ確立されていない。グラフェンの物性が接触界面からの摂動により変化することを利用して¹⁾、本研究ではグラフェン/Au 電極(G/Au)において電気化学的に分子修飾を行い、 sp^3 欠陥構造を導入した電極を作成し(Ph-G/Au)、プロトン透過における同位体効果の寄与を In-situ 電気化学 Raman 計測による評価を試みた。

【実験】Au (111)電極を作成し、化学気相蒸着法により G/Au 電極を調整した。G/Au を作用極、Ag/AgCl を参照極、Pt 線を対極として用い、0.1 M NaClO₄/ 2 mM フェニルヒドラジン水溶液中でサイクリックボルタンメトリー (CV) を行ない、Ph-G/Au を調整した。このグラフェンのプロトン透過挙動変調を軽水溶液および重水溶液中において、電気化学電位制御下における in-situ 電気化学 Raman 計測により評価した。

【結果と考察】CV 計測からフェニルヒドラジン存在下においては、分子修飾に由来した酸化電流が観測された。電気化学的分子修飾前後の Raman 分光より、分子修飾を施す前ではグラフェンに特徴的な G バンド (1590 cm^{-1}) と 2D バンド (2710 cm^{-1}) が観測され、欠陥構造由来の D バンド (1360 cm^{-1}) は観測されなかった。しかし、Ph-G/Au では、2D バンドの強度が弱まり、D バンドが観測された。実際に Cu の UPD 反応により、Au の表面が露出していないことが示唆され、導入された欠陥は sp^3 欠陥であることが明らかとなった。また、in-situ 電気化学 Raman 計測により電位に依存した 2D バンドの変化が確認され、グラフェンと Au の相互作用の変化が観測された。この相互作用の変化は、プロトンがグラフェンを透過していることに起因し、さらに分子修飾に伴う過電圧の低下も観測された。プロトン投下における同位体効果の影響に関しても検討し、透過機構の評価も行なった。

1) T. Fukushima, K. Murakoshi, *Current Opinion in Electrochemistry*. **2019**, *17*, 158.