課題番号　:F-16-RO-0006
利用形態　:技術補助
利用課題名（日本語）　:金属上での有機フレームワーク接触形成と小分子活性化還元電極への展開
Program Title (English)　:Development of on-surface formation of organic contact on metallic cathode for small-molecule activation
利用者名（日本語）　:久米晶子
Username (English)　: S.Kume
所属名（日本語）　:1)広島大学大学院理学研究科
Affiliation (English)　:1) Hiroshima University

1. 概要（Summary）

金属銅電極上で不溶性の有機構造を On-Surface で形成し、その CO_2 還元特性を調べた。導入する有機構造に依存して、CO_2 還元サイトの高耐久化や、電荷密度変化による還元過程を変化が起こることが分かった。

2. 実験（Experimental）

【利用した主な装置】

XPS

【実験方法】

金属銅電極を二種の有機モノマーを含む溶液中で酸化側に掃引し、発生した銅イオン種を触媒としてモノマーを連結することで、不溶性のネットワーク上構造を形成した。この電極を用いて CO_2 飽和電解質水溶液で還元を行い、生成物の電位依存性および時間依存性を調べた。この還元反応の前後での接触表面の状態について、XPS による分析を行った。

3. 結果と考察（Results and Discussion）

中性芳香族分子を導入した金属銅表面の XPS では、窒素原子のピークが観測され、ネットワーク構造の形成が示唆された。しかし、N/C 比率がやや低く、連結構造に欠陥があるといえる。CO_2 を飽和させた電解質溶液中では、未修飾の電極とほぼ同一のボルタモグラムが得られた。発生する気体を分析したところ、メタンおよびエチレン発生のファラデー効率はそれぞれ 20~30%、5~20%となった。一方、未修飾の銅電極についてはそれぞれ 5~20%、0~3%にとどまった。先行研究における未修飾の銅電極ではこれらの効率はそれぞれ約 40%、20%であり、[1] 一方活性サイトは、不純物によって容易に失活することが知られている。[2] 実際、未修飾銅電極では還元開始から早い段階での失活がみられた。したがって、中性芳香族分子による修飾では、CO_2 還元過程自体にあまり影響を受けないが、活性サイトの耐久性が向上することが分かった。CO_2 還元後の修飾銅電極の XPS 分析を行うと C および N の量が維持されており、有機構造の接触構造が保持されていることを示している。一方、有機カチオン分子をモノマーとして銅表面に導入すると、還元ボルタモグラムは正側に約 0.2 V シフトした。しかし、この正側へのシフトは CO_2 還元に優先してプロトン還元が活性化されることによると分かった。また、この効果は還元反応を継続すると消失した。還元反応後の XPS 分析では、還元前に比べ Cu($2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$)のピークがシフトし、また C,N のピークが大幅に減少しているため、カチオン部位が銅表面の電子密度変化を引き起こして還元過程に影響する一方で、容易に分解することを支持している。

4. その他・特記事項（Others）

[参考文献]

1. (a) Hori et al. *JSC Faraday Trans. 1*, **1989**, *85*, 2309. (b) Noda et al. *Chem. Lett.*, **1989**, 289. (c)Jaramilo et al., *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 7050
2. Hori et al., Electrochim, Acta., 2005, 50, 5354

[競争的資金]

科学研究費補助金(基盤研究 C) 16K05723

5. 論文・学会発表（Publication/Presentation）

(1) 久米晶子、錯体化学会第 66 回討論会、平成 28 年 9 月 11 日
(2) 久米晶子, 日本化学会第 98 春季年会, 平成 29 年 3 月 18 日

6. 関連特許（Patent）

なし