

令和元年6月17日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05723

研究課題名(和文) 金属表面と有機構造の協奏的設計による新触媒開発

研究課題名(英文) Development of Novel Catalyst with Synergetic Function of Surface Metal and Organic Structure

研究代表者

久米 晶子 (Kume, Shoko)

広島大学・理学研究科・准教授

研究者番号：30431894

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属銅表面に不溶性かつネットワーク状の有機構造と金属表面原子を共存した触媒空間を、電気化学的手法を用いて構築する方法を開発した。本方法を用いて調製した銅電極を用いて、二酸化炭素の電解還元を行うと、従来のキャスト法による有機物修飾では修飾によって還元効率が下がるのに対し、水素に対する二酸化炭素の還元効率が上昇することが分かった。また、この方法は様々な有機構造を銅表面に導入することができ、異なる構造を導入するとメタンとエチレンの発生比率が逆転する電極触媒を作成することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属はこれまで広く触媒として用いられ、ナノ粒子などの発展が著しい。また錯体触媒のように、単一の金属原子あるいはイオンを有機物構造に精密に取り込むことで、高活性、あるいは選択性の高い反応空間を構築するという方法も非常に成功を収めている。しかし、構造に柔軟性の高い金属表面と有機物の組み合わせによって反応空間を構築する方法はまだ未発展の分野である。本研究の成果は、有機物と金属表面を近接するが吸着しないストレスのある反応場を構築すれば高活性を発現しうること、また多様性ととも精密設計の可能な有機物を選択して金属表面に配置することでその触媒活性をチューニングできることを示している。

研究成果の概要(英文)：We have developed a novel catalytic space composed of copper metal surface and organic network structure. The cooperation of two materials are achieved by on-surface preparation of insoluble organic network by electrochemically activated metallic copper. The reduction of carbon dioxide on the modified electrode shows improvement of CO<sub>2</sub> selectivity, contrary to the modification with traditional cast method. The selectivity in methane/ethylene formation can be biased with the kind of introduced organic structure. These results demonstrates the placement, and the selection of organic structure can be applied for the design of surface catalytic process, just as seen in molecular coordination catalyst.

研究分野：錯体化学、電気化学

キーワード：銅電極 二酸化炭素還元 CuAAC反応 ポリマー

1. 研究開始当初の背景

金属銅を還元電極として触媒的に二酸化炭素を還元するとメタン、エチレンのような炭化水素類を発生するという現象は 1980 年代に堀らによって報告された。このような二酸化炭素の高度還元は金属の中でも銅に特異なものであり、その還元過程については様々な研究がなされてきた。しかし、この還元反応では炭化水素、アルコール、カルボニル、カルボン酸などの複雑な混合物を電位や反応環境によって異なる比率で与えること、金属表面の反応サイトは面や欠陥による複雑さを持っていることなどで未だにその過程について議論されている。一方、この反応が極めて大きい過電圧を要すること、また生成物が多岐にわたることは触媒特性としての改善すべき点である。これには近年手法化が進んできた銅のナノ構造化や合金化などがかなりの成功をおさめている。一方、有機物を金属表面に修飾してその触媒特性を引き出すという方法はそれほど発展していない。元来有機物は Lindlar 触媒に見られるように触媒毒として、高すぎる活性を低減する目的で用いられることが多い。無機 無機接触界面と異なり、有機物の吸着にはより柔軟性と多様性があるため、より高活性なサイトを被覆してしまうためと考えられる。しかし、ごく最近になって金属上の自己集合膜を表面金属原子の電子状態や基質のアクセスを制御できる因子として利用できることが実証されてきた。二酸化炭素の電極還元においては、電極上での二酸化炭素分子の振る舞いのみならず、多段にわたる電子移動とプロトン移動、プロトン拡散、金属表面での吸着種の移動と二量化など、有機物の関与しうる過程を多く含み、金属表面上で有機物による反応空間を構築することで、反応制御を期待できる。

2. 研究の目的

金属表面と有機物が二酸化炭素還元において協働効果を示すためには、有機物の吸着によって金属原子の活性サイトが占有されることを阻害することが必要である。そこで我々は、剛直な有機骨格を金属表面でストレスのある状態で接触させることを考えた。こうした有機骨格は一旦構築してしまうと、不溶性となり金属上に接触展開することが極めて困難である。そこで、銅電極自身の触媒特性を酸化によって活性化することで、CuAAC 反応によって有機骨格を連結し、剛直なネットワーク構造を構築することを考えた。この方法では低分子前駆体に様々な置換基を容易に導入できるため、導入した有機骨格が二酸化炭素還元をどのようにバイアスできるか、という点が重要である。

3. 研究の方法

電極の調製は、アジド前駆体およびエチニル前駆体を添加した 0.1M BuNPF<sub>6</sub>-acetonitrile 電解質溶液中、ディスク状の金属銅電極を繰り返し酸化掃引することで、有機膜を成長させた。膜の成長は表面銅の酸化波が減少することで追跡した。これらの電極の表面構造は、SEM, XPS を用いて解析し、また有効電極表面積は二重層容量測定によって、表面銅原子の露出量については Underpotential Deposition (UPD) を用いて測定した。

本研究における論点は、(1) On-surface 法による有機物の修飾方法が従来の有機物修飾と比べて有効であるか (2) 導入する有機物の種類を変えれば、CO<sub>2</sub> 還元特性を制御できるかということにある。これらの点については主に修飾電極を比較することで検討し、(1) では比較対象として低分子トリアゾールをキャスト修飾した場合、On-Surface 法で高分子構造ではなく単分子構造を修飾した場合とそれぞれ比較した。また、(2) については導入するエチニル前駆体にフェニル基、3 級アミノ基、ピリジル基を含むものについて比較検討を行った。

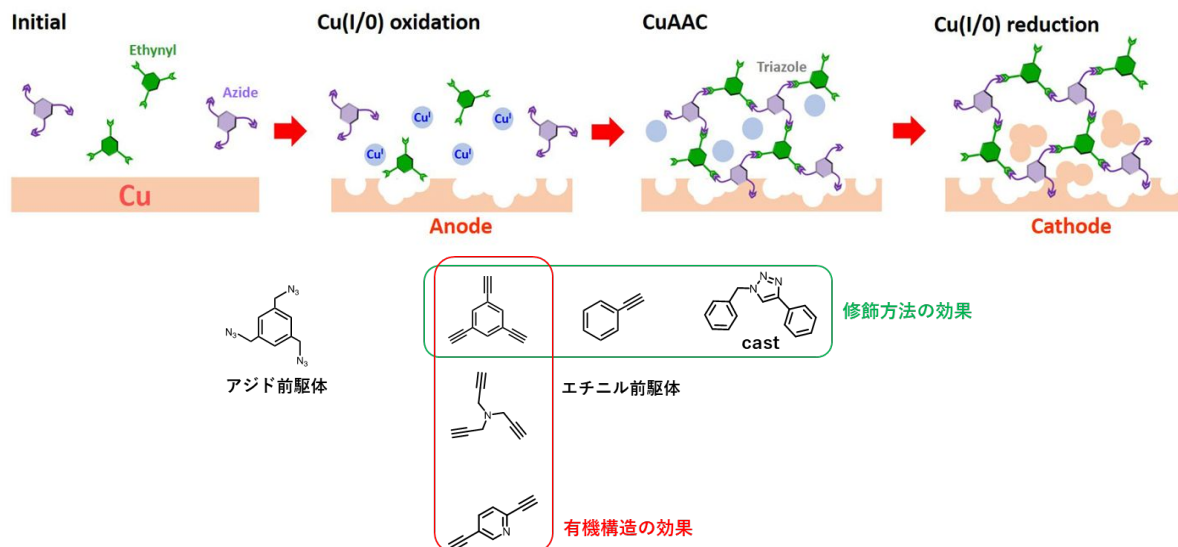


図 1 On-Surface 修飾法の手順(上)および用いた前駆体(下)

#### 4. 研究成果

まず、修飾の方法について検討したところ、On-surfaceで多点で結合し、高分子構造を作る修飾方法(OS\_Poly)では、未修飾電極(Bare)に比べて水素の発生量が著しく低下するとともに炭化水素及び水溶性生成物の量が増大した。興味深いことに低分子トリアゾールをキャスト法で修飾すると(Cast\_Mono)二酸化炭素発生効率も逆に低下し、キャスト量を増大するに従いほぼ水素のみを発生した。このことは、同種のトリアゾール環 ベンゼン環からなる構造でも、吸着構造によってCO<sub>2</sub>還元中間体の安定性が異なり、ストレスのない低分子キャストでは炭素が吸着するサイトが占有されてしまうといえる。また、On-Surface法で結合部位が1か所の場合(OS\_Mono)では、二酸化炭素還元効率はあまり変わらないが生成物比が影響を受ける。On-surface法では、表面銅の酸化による溶出と還元による析出を繰り返すが、Cu(I)と錯形成し不溶性錯体ポリマーを形成するエチニル前駆体が存在すれば、銅表面原子の大きな再構成が起こり、還元生成物の選択性はそれに影響をうけるものと考えられる。しかしOS\_Monoでは生成したトリアゾールが表面上に安定に存在せず溶出し有機物の修飾量は少ないことが分かった。したがって、CO<sub>2</sub>の高い還元効率はCu表面に存在するトリアゾール高分子膜の寄与によるものと考えられる。このようなトリアゾール高分子は、CO<sub>2</sub>の高い吸着特性でも知られており、水溶液中のCO<sub>2</sub>濃縮の効果が推測される。

また導入する有機物として、フェニル基に加え、3級アミノ基、ピリジル基について修飾を行ったところ、いずれの電極も二酸化炭素還元効率が未修飾に比べ上昇したが、フェニル基修飾(Ph)の場合に比べアミノ基修飾では(Amine)ではメタンの、ピリジル基修飾(Py)ではエチレンの発生比率がそれぞれ増大し、導入する構造によってメタン・エチレン比が逆転した。3級アミンについて生成物の電位依存性を詳細に調べたところ、過電圧が低い場合には、水素を効率よく発生するが、ある閾値を超えると水素の発生量が低下し、メタン発生が急激に立ち上がった。このことはアミノ基を修飾した電極で、低過電圧で水素、高過電圧でメタンを効率よく発生する特異な反応サイトが生成していることを示している。導入したアミノ基が露出した銅原子に近接したサイトが発生し、効率よくプロトン供給が行われるためにCO<sub>2</sub>還元の閾値より低い電位では水素を、高い電位ではエチレンよりも消費プロトンの多いメタンを選択的に発生したものと考えている。

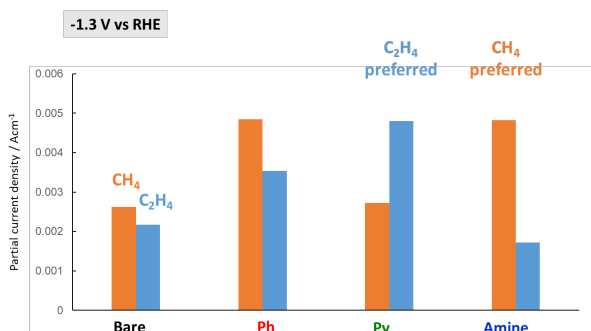


図3 異なる修飾電極によるエチレン/メタン発生量

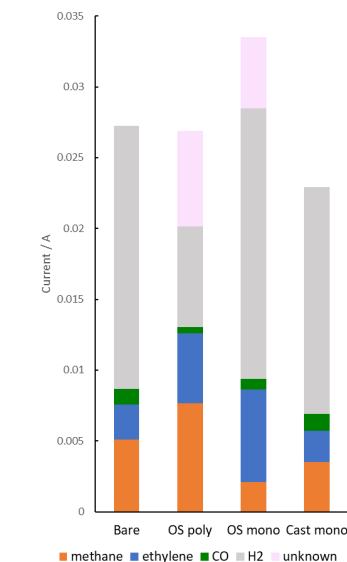


図2 修飾方法による二酸化炭素還元生成物の部分電流密度

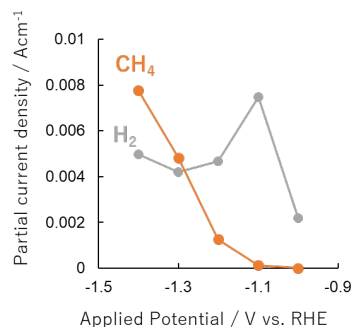


図4 アミン部位修飾電極のメタン・水素発生電位依存性

以上の結果より、本研究で特異な金属 有機物接触界面を導入することで(1)有機物の適切な配置、とりわけ金属上のオープンサイトと、接触しないが近接する有機置換基が、新たな高活性を発現しうること、(2)錯体触媒と同様に、導入する有機物がプロトン輸送、基質の吸着などを介して金属表面の反応を改善しうることを実証した。これらの結果は現在2報の論文として投稿中である。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 9 件)

1. Shoko KUME, Ryuji TAKEUCHI, Ryota IGARASHI “Selectivity of CO<sub>2</sub> Reduction Product

Tuned by On-surface CuAAC Modification on Metallic Cu” The 99th CSJ Annual Meeting (2019年)

2. Shoko KUME、 “Selectivity of CO<sub>2</sub> Reduction Product Tuned by On-surface CuAAC Modification on Metallic Cu” International Conference on Coordination Chemistry 2018 (2018年)

3. 武内 隆司、久米 晶子、水田 勉 「CO<sub>2</sub> 還元を選択性を持つ金属銅—有機物接触界面」錯体化学会 第68回討論会 (2018年)

4. Shoko Kume, Ryuji Takeuchi, “CO<sub>2</sub> Reduction Selectivity on Cu Cathode Tuned by On-surface CuAAC Modification” The 98th CSJ Annual Meeting, (2018年)

5. Ryuji Takeuchi, Shoko Kume “Cathode Activity Modified with Organic Structure and Application on CO<sub>2</sub> Reduction” 錯体化学会 第67回討論会 (2017年)

6. Shoko Kume “CO<sub>2</sub> Reduction on Metallic Copper Cathode Modified by On-Surface Organic Networking” The 97<sup>th</sup> CSJ Annual Meeting (2017年)

7. Shoko Kume “Cathodic Reduction of Carbon Dioxide on Cu Metal/Organic Hybrid Prepared with On-Surface Organic Framing Method” 第66回討論会 (2016年)

8. Shoko Kume “On-metal Framing of Organic-contact Cathode with High Proton Reduction Activity” 2016 Collaborative Conference on 3D and Materials Research (2016年)

9. 久米晶子 「電位刺激による触媒反応の展開—選択と接触—」第9回 中四国地区錯体化学研究会 (2016年)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号(8桁):

### (2)研究協力者

研究協力者氏名: 前田 誠

ローマ字氏名: Makoto MAEDA

研究協力者氏名：土手 遥  
ローマ字氏名：Haruka Dote

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。