

異なる形状に成長させた Cu<sub>2</sub>O の有機膜被覆および CO<sub>2</sub> 還元選択性

(広島大理<sup>1</sup>・広島大院先進理工<sup>2</sup>) ○坂本 歩夢<sup>1</sup>・黒目 武志<sup>2</sup>・久保 和幸<sup>2</sup>・久米 晶子<sup>2</sup>・水田 勉<sup>2</sup>

CO<sub>2</sub> Electrolysis of Structurally Diversified Cu<sub>2</sub>O Enveloped in Organic Layer ( <sup>1</sup>Hiroshima University, <sup>2</sup>Hiroshima University) ○Ayumu Sakamoto<sup>1</sup>, Takeshi Kurome<sup>2</sup>, Kazuyuki Kubo<sup>2</sup>, Shoko Kume<sup>2</sup>, Tsutomu Mizuta<sup>2</sup>

CO<sub>2</sub> reduction to hydrocarbon catalyzed on Cu is appealing, however, the poor product selectivity remains a critical challenge. Herein, we separately prepared block- and flake-type Cu<sub>2</sub>O grown on Cu by tuning the electrodeposition conditions, and CO<sub>2</sub> reduction selectivity was studied along with the organic modification of these electrodes. The CO<sub>2</sub>RR selectivity over HER was improved upon modification of the flake-type electrode with maintaining high-current density, which contrast with the simple decrease of the electroactive surface area caused by block-type electrode modification.

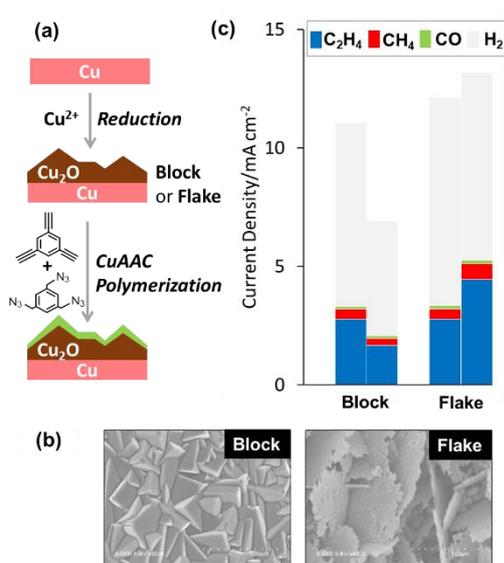
**Keywords** : CO<sub>2</sub> reduction; CuAAC; Cuprous oxide; Morphology; Electrocatalyst

Cu を用いた CO<sub>2</sub> 還元反応は炭化水素を生成できるが、電位に依存する様々な生成物を与え、選択性の制御が困難である。当研究室ではこれまで銅電極上に CuAAC 反応を介した有機ネットワークポリマーを形成し、CO<sub>2</sub> 還元選択性が向上することを報告している。<sup>1</sup> 本研究では、電析条件の調整により異なる形状の Cu<sub>2</sub>O を電極表面に形成し、有機膜との接触界面の構造の違いが CO<sub>2</sub> 還元と与える影響を検討した(**Figure 1a**)。

Cu 基板上に Cu(II)塩を電流値や温度条件を変えて電解還元することでBlock型(約200 nm) および Flake 型の Cu<sub>2</sub>O (厚み約70 nm) をそれぞれ形成した(**Figure 1b**)。これらの電極をモノマー溶液中に浸し、CuAAC 反応で重合した有機薄膜を表面に形成した。

CO<sub>2</sub> 還元では Block 型は有機膜を修飾すると電流密度が低下し、選択性は変化しなかった一方、Flake 型では修飾後も高い電流密度を維持し、またエチレンの生成比が増加した(**Figure 1c**)。

CO<sub>2</sub> 還元時に Cu<sub>2</sub>O は Cu に還元されるが、CO<sub>2</sub> 還元前後の SEM 像および活性電極表面積の比較から、Flake 型では有機膜に被覆されることで銅同士の融合が阻害され、大面積の有機膜-金属銅界面を維持できたと考えられる。また有機膜が存在することで電極表面の疎水性が向上し、CO<sub>2</sub> の電極表面での濃度低下を抑制したことで、水素発生の抑制と CO<sub>2</sub> 還元性能の向上が起こったと考えている。



**Figure 1** (a) Electrodeposition and modification procedure on Cu (b) Partial current density of products in CO<sub>2</sub> electrolysis (-1.2 V vs. RHE, 0.1 M KHCO<sub>3</sub>) before and after modification (c) SEM images of Block- and Flake-type electrode

1. a) Kume *et al.*, *ChemElectroChem*, **2020**, *12*, 2575. b) Kume *et al.*, *Front. Chem.*, **2019**, *7*, 860.