

## 共有結合性有機構造体の電極表面への間接電解合成とその応用

(東工大物質理工<sup>1</sup>) ○佐藤宏亮<sup>1</sup>・白倉智基<sup>1</sup>・稲木信介<sup>1</sup>

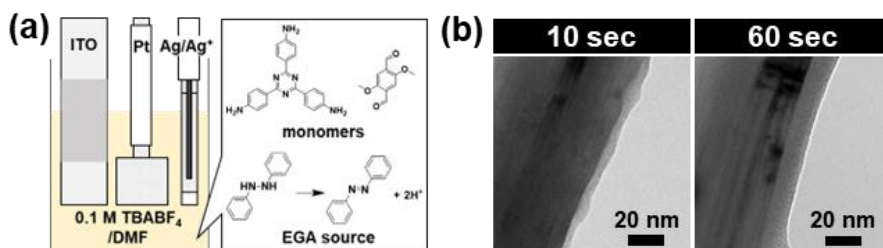
Indirect Electrochemical Synthesis of Covalent Organic Frameworks on Electrode Surface and Its Application (<sup>1</sup>*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*)

○Kosuke Sato<sup>1</sup>, Tomoki Shirokura<sup>1</sup>, Shinsuke Inagi<sup>1</sup>

Covalent organic framework (COF) is known as a functional polymer material with stability and porosity. In our previous work, we have reported an indirect electrolytic method to form imine-base COFs by using electrochemically generated acid (EGA). However, the practical application of the resultant COF film was unexplored. In this study, we attempted to control the morphology of the COF thin films by controlling the amount of EGA. Under the coexistence of monomers, the COF film was synthesized by electrochemical oxidation of diphenylhydrazine, a precursor of EGA, in the DMF electrolyte (Fig. 1a). The thickness of the film was controllable within a range of 1 to 10  $\mu\text{m}$ , depending on the conditions. Furthermore, under low EGA source concentration conditions, we effectively controlled the coating thickness of the COFs on carbon nanotubes, achieving a range between 6 and 32 nm. (Fig. 1b). We applied the EGA-assisted synthesis method to various carbon materials and evaluated them as electrocatalysts related to water spitting reaction. *Keywords* : Covalent Organic Frameworks; Electrochemical Synthesis; Composite Materials; Thin Film; Electrocatalyst

共有結合性有機構造体(COF)は、分子構造に基づく機能と安定性・多孔性とを両立した材料であり、合成法に依存して形態や特性が左右される。COFの合成法として、当研究室では電解発生酸(EGA)でイミン結合を形成させる間接電解法を報告している<sup>1</sup>。しかし、本手法はCOF粒子凝集体を得るに留まっており、COFの機能を活かした応用は達成されていない。本研究では、EGA発生量すなわちCOF生成の駆動力を電解条件によりコントロールすることで、COFの形態制御とその応用を検討した。

モノマーの共存下、EGA源であるジフェニルヒドラジンをDMF中で電解酸化することでCOFの合成を行った(Fig. 1a)。EGA源濃度20 mMのとき、膜厚は電解条件に依存し1–10  $\mu\text{m}$ の範囲で変化した。EGA源濃度2 mMの条件下、電解時間を10–90 secの間で変化させると、多層カーボンナノチューブ上に形成されるCOF層の厚さを6–32 nmの範囲で制御可能であった(Fig. 1b)。種々のカーボンに本手法を適用し得られた複合体を、電極触媒として評価しその形状と電極触媒活性について考察した。



**Fig. 1** (a) Electrochemical cell setup in this work (b)TEM images of the COF/carbon nanotube  
1) S. Inagi, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202307343.