

CO₂ 電解還元反応によるギ酸生成における Cu-Bi 触媒の構造評価

(東京都立大学都市環境¹⁾ ○平山 史門¹・別府 孝介¹・岡崎 琢也¹・天野 史章¹
 Structural analysis of Cu-Bi electrocatalysts for formic acid synthesis in CO₂ reduction reaction
 (¹*Faculty of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*) ○Shimon
 Hirayama,¹ Kosuke Beppu,¹ Takuya Okazaki,¹ Fumiaki Amano¹

Formic acid produced from electrochemical CO₂ reduction reaction (CO₂RR) has been paid much attention as a useful hydrogen carrier and fuel for fuel cells. A bimetal catalyst comprising Cu and Bi (Cu-Bi catalyst) has high formic acid selectivity in CO₂RR. However, the structural change of the Cu-Bi catalyst during CO₂RR has not been reported in detail. In this study, we investigate the structure change of Cu-Bi catalysts with various Cu-Bi ratios during CO₂RR. Cu₁Bi₁ catalyst, which has 1:1 of Cu-Bi ratio and is comprised of CuBi₂O₄ and CuO, showed high CO₂RR activity and formic acid selectivity. Figure 1 shows the result of in-situ Bi L₃-edge XANES spectra of Cu₁Bi₁. During CO₂RR, Bi³⁺ species in Cu₁Bi₁ were changed into distorted coordination environments like Bi₂O₃ and reduced to metallic Bi. No such reduction behavior was observed in Cu₁Bi₂ comprised of CuBi₂O₄. These results indicate that Cu-Bi catalysts have different reduction pathways depending on the Cu-Bi ratio during CO₂RR.
 Keywords: Electrochemical CO₂ reduction, Copper, Bismuth, X-ray absorption spectroscopy

電気化学的 CO₂ 還元反応 (CO₂RR) により生成する水素キャリアの一つとしてギ酸が着目されている。Cu と Bi からなる二元金属触媒 (Cu-Bi 触媒) は高いギ酸選択性を示すことが近年報告されているが¹⁾、CO₂RR 中における詳細な触媒構造については明らかとなっていない。そこで本研究では種々の Cu-Bi 比を有する Cu-Bi 触媒の CO₂RR 中における構造変化を調べた。

CO₂RR の結果、Cu-Bi 比が 1:1 の組成を持ち、CuBi₂O₄ と CuO から構成される Cu₁Bi₁ 触媒が優れた活性とギ酸選択性を示した。CO₂RR 中における局所構造変化を in-situ XANES 測定により評価したところ、Cu₁Bi₁ 中の Bi 種は電位の印加により、一度 Bi₂O₃ のような歪んだ配位状態へと変化してから金属 Bi へと還元される様子が認められた (Fig. 1)。CuBi₂O₄ から構成される Cu₁Bi₂ ではこのような還元挙動は見られず、Bi 種は直接金属 Bi へと還元されていた。以上より、Cu-Bi 触媒はその Cu-Bi 比に応じて CO₂RR 中の還元経路が異なることが明らかとなった。

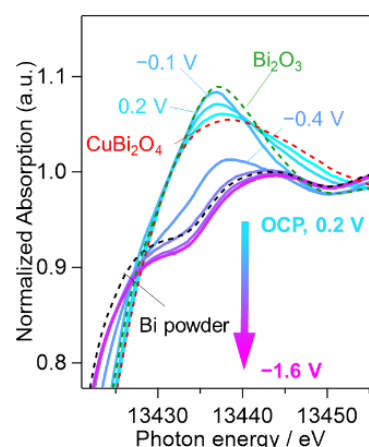


Figure 1. In-situ Bi L₃-edge XANES spectra of Cu₁Bi₁. Potentials are presented in the RHE standard.

1) H. Ren et al. *J. Energy Chem.* **2023**, 79, 263.