

CO₂還元反応中の Cu 電極触媒表面のその場赤外分光観察

(九大先導研¹・広島大大学院先進理工系科学研究科²・東北大 AIMR³・九大 I²CNER⁴)

○野口 朋寛¹・David S. Rivera Rocabado²・石元 孝佳²・山内 美穂^{1,3,4}

In-situ observation of the surface of Cu nanowire electrochemical catalysts under CO₂ reduction reaction by infrared spectroscopy

(¹*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*, ²*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, ³*Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University*, ⁴*International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University*)

○Tomohiro Noguchi,¹ David S. Rivera Rocabado,² Takayoshi Ishimoto,² Miho Yamauchi^{1,3,4}

Tracking of reaction intermediates is significant to improve and control the product selectivity of electrocatalysts in electrochemical CO₂ reduction reactions. In this study, we developed the IR cell for *in-situ* observations of the adsorption species on Cu electrocatalysts surfaces during reactions. The *in-situ* IR cell was three-electrode system and equipped on an FT-IR spectrometer using an attachment. We used Cu nanowire electrodes treated with 1-octadecanethiol as the working electrode, which were prepared according to the previous report.¹⁾ We performed IR measurements at open circuit potential (OCP) and constant current conditions (-5~-200 mA cm⁻²) in 3 M KHCO₃ aqueous solution. We could observe an obvious peak around 2100 cm⁻¹, which is assignable to the stretch vibration of CO on Cu surface (Fig. 1). Interestingly, the peak showed a blue shift with increase of current density. The peak shift probably arises due to the change of CO adsorption sites on the surfaces.

Keywords : electrochemical CO₂ reduction; Cu electrocatalysts; *in-situ* IR spectroscopy

電気化学的 CO₂還元反応 (eCO₂R) における生成物選択性の制御および改善のためには、触媒上の反応中間体を観測し、反応機構を理解することが重要である。本研究では、反応中の電極触媒表面への吸着種のその場観察のため IR セル(*in-situ* IR セル)を開発し、反応中の Cu 電極界面の観測を行うことを目的とする。

三電極式の一室 *in-situ* IR セルを作製し、アタッチメントを使用して FT-IR 分光器に据え付けた。既報¹⁾にしたがい Cu ナノワイヤの表面を 1-オクタデカンチオールで修飾することで Cu 触媒電極 (Cu NW) を作製した。3 M KHCO₃ 水溶液中で、開回路電位 (OCP) および定電流条件 (-5~-200 mA cm⁻²) で IR 測定を行った。

反応中の Cu NW の IR スペクトルには、2100 cm⁻¹ 付近に明瞭な吸収ピークが出現した (図 1)。このピークは Cu NW 表面に吸着した反応中間体である CO の伸縮振動に帰属される。また興味深いことに、このピークは電流密度の増加にともなって高波数側にシフトすることがわかった。Cu 表面の CO 吸着サイトの変化により、吸収ピークのシフトが起こったと推測される。

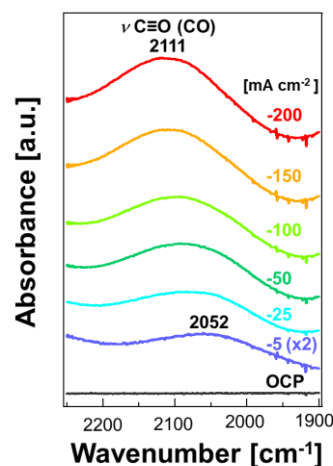


図 1. CO₂還元反応中の Cu ナノワイヤ電極表面の *in-situ* IR 測定結果。溶液は、3 M KHCO₃ 水溶液。

1) M. Sun, J. Cheng, M. Yamauchi, *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 491.