

## 研究論文

CO<sub>2</sub>還元反応における Bi の粒子サイズと HCOOH 選択性の関係

稲川友貴\*, 辻本 瑠\*, 松本 太\*, †郡司貴雄\*\*

Relationship Between the Bi Nano-Particles Size and HCOOH Selectivity for the CO<sub>2</sub> Reduction Reaction

by

Tomoki INAGAWA\*, Ryu TSUJIMOTO\*, Futoshi MATSUMOTO\* and †Takao GUNJI \*\*

(Received Dec. 16, 2022; Accepted Jan. 10, 2023)

## Abstract

We have investigated in the preparation of Bi nano-particles with different particle size and their HCOOH selectivity for the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. Bi nano-particles size could be controlled successfully by reaction time in oil bath-warming; Bi nano-particles size was increased with increasing the reaction time. HCOOH selectivity toward CO<sub>2</sub> reduction reaction were evaluated by faradaic efficiency. The small Bi particles size prepared by reaction time of 0.5 h shows the highest faradaic efficiency for HCOOH formation.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> reduction reaction, Bi nano-particles, Particle size effect

## 1. 緒言

電解還元による CO<sub>2</sub>の資源化は CO<sub>2</sub>を削減することができるだけでなく、CO<sub>2</sub>を有用な物質に変換することができることから現在、非常に期待されている研究分野である。CO<sub>2</sub>は非常に高い化学的安定性を有しているため、競合するプロトン(H<sup>+</sup>)還元による水素発生よりも選択的に CO<sub>2</sub>を還元する電極触媒を使用する必要がある。

CO<sub>2</sub>を還元させることで一酸化炭素(CO)、ギ酸(HCOOH)、メタノール(CH<sub>3</sub>OH)、メタン(CH<sub>4</sub>)などの有用資源に変換することができる<sup>1)</sup>。これらの生成物は使用する電極触媒に

よって異なり、今までの研究で様々な元素による CO<sub>2</sub>還元反応が検討されてきた<sup>2)</sup>。例えば KHCO<sub>3</sub>電解質水溶液中での CO<sub>2</sub>の電解還元において Au, Ag, Zn 電極などを使用した場合、CO を選択的に生成することが報告されている<sup>3-5)</sup>。また CO<sub>2</sub>還元における生成物をまったく生じない Pt, Fe, Ni があることも報告されている<sup>6)</sup>。

一方、HCOOH 生成に選択性を示す元素(例えば Pb, Tl など)は毒性が強いことや高コストな金属であることが多い。HCOOH に選択性を示す金属の中でも Bi は、低毒性かつ豊富な資源量である。しかし Bulk 状態の Bi 金属では HCOOH のファラデー効率(FE)は非常に低く、その上高い過電圧を要することが報告されている<sup>7)</sup>。触媒の高活性化および高選択性化のアプローチとして、触媒の微粒子化などが挙げられる。例えば Zhang らは Sn の粒子サイズ効果によって CO<sub>2</sub> から HCOO<sup>-</sup>への還元で低い過電圧で電流密度と FE を大きく向上させることに成功した<sup>8)</sup>。他にも Pd 触媒において、Gao らは Pd の粒子サイズと触媒選択性について細かく調査しており、Pd ナノ粒子を 3.7 nm 以下で調製することによって、CO 選択性を示すことを報告している<sup>9)</sup>。これらの先行例のように、本触媒反応分野において、材料の微粒子

令和 4 年 12 月 16 日受付

\* 神奈川大学工学部物質生命化学科：神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1

TEL 045-481-5661 FAX 045-413-9770

Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University, Yokohama, Kanagawa 221-8686, Japan

\*\* 北九州市立大学国際環境工学部エネルギー循環化学科：福岡県北九州市若松区ひびきの 1-1

gunji@kitakyu-u.ac.jp

Department of Chemical and Environmental Engineering, The University of Kitakyushu: Kitakyushu, Fukuoka 808-0135, Japan

†:連絡先/Corresponding author