

Sn 基ナノ合金の作製と触媒応用

(九大院理¹, 九大 WPI-I2CNER², JST-CREST³) ○古賀由佳理¹, 渡邊亮太^{2,3},
貞清正彰^{2,3}, 山内美穂^{1,2,3}

Syntheses and catalytic applications of Sn-based nanoalloys

(Fac. Sci., Kyushu Univ.¹; WPI-I2CNER, Kyushu Univ.²; JST-CREST³)
○Yukari Koga¹, Ryota Watanabe^{2,3}, Masaaki Sadakiyo^{2,3}, Miho Yamauchi^{1,2,3}

【序論】現在、主要な温室効果ガスである CO₂ を還元し、有用成分として固定化する触媒の開発が行われている。Sn は CO₂ を還元する電極触媒として高い活性を示し、CO₂ の二及び一電子還元体であるギ酸や一酸化炭素にまで還元するが、触媒活性や耐久性に乏しいという問題がある。そこで、本研究では、合金化により Sn の触媒特性の向上を目指す。Sn に混合する元素として Fe および Cu に着目した。Fe はフィッシャートロプシュ反応などの触媒として利用されており、高い還元能を有している。一方、Cu は、Sn と同様に CO₂ 還元触媒として知られており、CO₂ から主に一酸化炭素を生成する。本研究では、Fe および Cu を固溶した Sn 基合金ナノ粒子を合成し、それらの構造と触媒特性を明らかにすることを目的とした。

【実験】各合金ナノ粒子は液相還元法により合成した。Fe-Sn 合金を作製するために、まず、Fe(acac)₃ (acac=アセチルアセトナート) および SnCl₂ をオレイルアミンに溶解させた溶液にカーボン担体 (活性炭) を加え、窒素雰囲気下において 200 °C で攪拌することで前駆体を得た。次に、前駆体を H₂ 気流中で加熱還元することにより、カーボン担持 FeSn 合金ナノ粒子を作製した。Cu-Sn 合金は、Cu(acac)₂ および SnCl₂ をオレイルアミンに溶解させた溶液を、窒素雰囲気下において 185 °C で攪拌することで作製した。得られた試料の粉末 X 線回折 (XRPD) 測定と透過型電子顕微鏡 (TEM) と走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 観察、STEM-エネルギー分散型 X 線分析 (STEM-EDS) を行い、試料の構造・粒径等を評価した。また、CO₂ バブリング下におけるサイクリックボルタンメトリー等の電気化学的測定により、CO₂ 還元触媒反応の評価を行った。

【結果と考察】図 1 に、FeSn 前駆体を H₂ 気流中、500 °C で還元した FeSn 前駆体の TEM 像を示す。TEM 観察によりカーボン担体上に平均粒径 89±27 nm の粒子がよく分散して存在していることが確認された。さらに、STEM-EDS 測定により、Fe および Sn 原子が同一粒子内に均一に分布して存在していることが明らかとなった (図 2)。500 °C で還元した試料では、六方晶および正方晶に

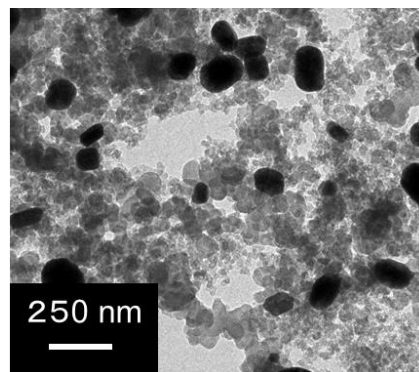


図 1. 水素還元処理した FeSn 合金ナノ粒子の TEM 像。

帰属される回折パターンが得られたことから、加熱還元処理により Sn および Fe が還元され、FeSn と FeSn₂ の合金粒子が生成したことがわかった。さらに、リートベルト法によるプロファイル解析から、六方晶の FeSn 合金ナノ粒子を主成分とするカーボン担持 FeSn 合金ナノ粒子が作製されたことが明らかとなった。また、六方晶の FeSn には Sn の占有サイトに多くの欠陥が存在していることがわかった。これは、Sn が多い FeSn₂ が同時に生成し、Sn 原子が不足したためと考えられる。

図 3 に、Cu-Sn 合金ナノ粒子の TEM 像を示す。粒子の平均粒径は 12 ± 2.1 nm であることが明らかとなった。STEM-EDS 測定結果から、得られた試料は、Cu ナノ粒子の周りを酸化した Sn が覆っているコアシェル型構造であることが明らかとなった (図 4)。当日は、より詳細な構造および電気化学的触媒活性評価について報告を行う。

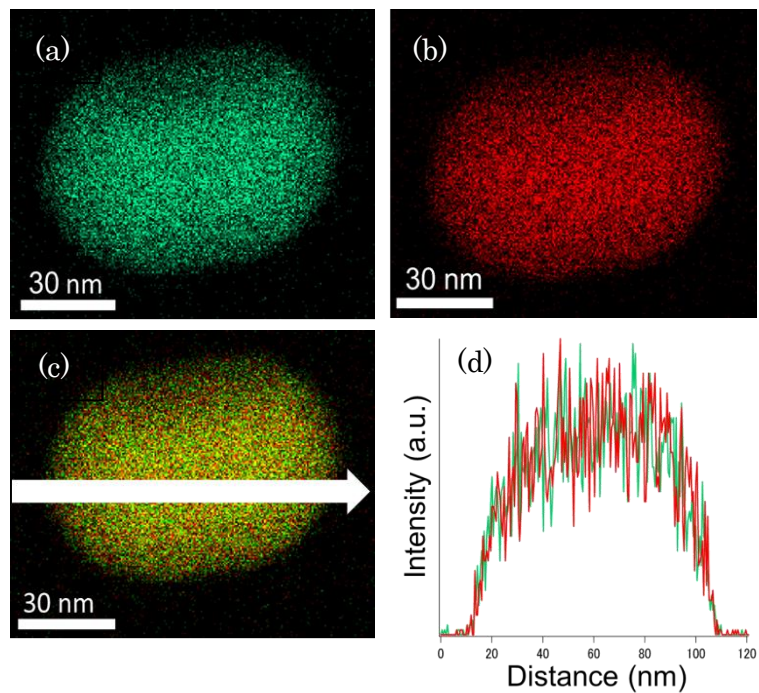


図 2. (a)Sn および(b)Fe の STEM-EDS 測定結果、(c)Sn および Fe の STEM-EDS 測定結果の overlap した図、(d) (c)の白線上で積分した線分析の結果

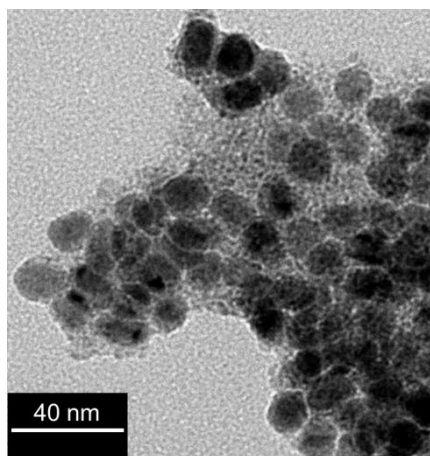


図 3. Cu-Sn 合金ナノ粒子の TEM 像.

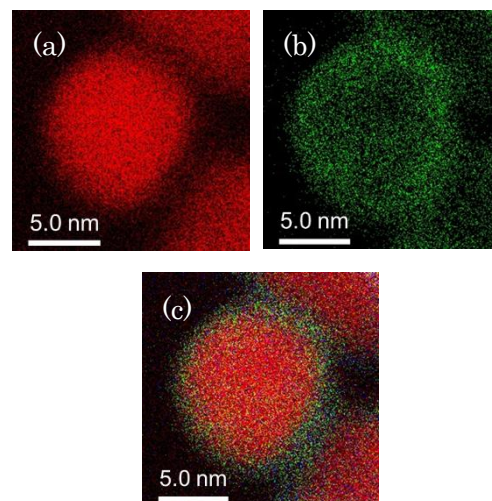


図 4. (a)Cu および(b)Sn の STEM-EDS 測定結果、(c)Cu および Sn を重ねた像.