

鉄硫化物-単層カーボンナノチューブの XAFS 分析

和泉 虎之介, 島本 龍馬, 石井 陽祐, 川崎 晋司 名古屋工業大学大学院 工学研究科

キーワード:鉄硫化物、カーボンナノチューブ、二酸化炭素還元反応(CO2RR)

1. 背景と研究目的

二酸化炭素(CO₂)の増加による地球温暖化などの環境問題から、CO₂ の還元をテーマとした研究が世界的に活発化している。CO₂ 還元は環境問題だけでなく、生命の起源という観点でも重要な化学反応である。CO₂ は初期地球の大気の成分の一つであり、これが還元されることによって生命の基礎となる有機分子ができたとする説がある。このような CO₂ 還元の反応場として有力だと考えられている場所の一つが深海の熱水噴出孔である。熱水噴出孔では、鉄や硫黄などの無機分子を豊富に含んだ水が地下から放出され、硫化鉄など鉱物が生成する。この鉱物が電気化学触媒となり、アミノ酸などの生命の基礎となる化学物質が合成されたとされる説である。我々はこのような鉄硫化物の CO₂ 還元活性に注目し、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)と複合化させた鉄硫化物電極の CO₂ 還元特性を調べている。本研究では、この複合電極中の鉄硫化物の化学状態の分析を目的として Fe K 吸収端を対象とした XAFS 測定を行った。

2. 実験内容

平均直径 2.5 nm の SWCNT と鉄 (III) アセチルアセトナート (Fe(acac)₃) を真空ガラス管中に封入し、これを 130° Cで 72 時間加熱することで Fe(acac)₃ 内包 SWCNT を得た。これを 500° Cで 2 時間加熱することで Fe(acac)₃ を鉄に分解した。さらに得られた Fe-SWCNT 複合体と硫黄粉末を真空ガラス管に封入し、 450° Cで 24 時間の加熱することで鉄と硫黄を反応させ、目的とする FeS_x/SWCNT 複合体を得た。BL5S1 にて Fe K 吸収端の XAFS 測定を透過法で行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に合成した $FeS_x/SWCNT$ と FeS_2 のバルク試料を比較した XANES スペクトルを示す。鉄は、FeS、 Fe_2S_3 、 FeS_2 など様々な組成の硫化物を取りうるが、本研究で合成した $FeS_x/SWCNT$ のスペクトルは FeS_2 のスペクトルとよく似た形状となっており、 $FeS_x/SWCNT$ 中の硫化鉄は x=2 に近い状態となっていることが明らかとなった。

本試料を電極とした CO_2 還元は生成物の選択性が高く、主に一酸化炭素が生成することを実験によって確認している。鉄化合物を使用した電極触媒は水素生成触媒としての検討は進んでいるものの、 CO_2 還元を目的とした実験はほとんど行われていない。最近の理論研究では FeS_2 が高い CO_2 還元活性を持つ可能性が示唆されており 11 、本実験はその理論予想と整合性のある結果である。

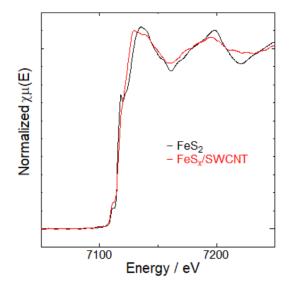


Fig.1 FeS_x/SWCNT と FeS₂ 標準試料の XANES スペクトル

4. 参考文献

1) T. G. Senthamaraikann et al., J. Phys. Chem. C., 2022, 126, 7012