



# Peroxymonosulfate を活性化し 1 重項酸素を高収率で生成する 窒化炭素上高担持鉄単原子触媒における鉄の局所構造解析

陰地 宏<sup>1</sup>, 崔 藝涛<sup>2</sup>, 田淵 雅夫<sup>1</sup>  
1 名古屋大学, 2 深圳総合粒子施設研究院

キーワード：一重項酸素, 単原子触媒, XAFS

## 1. 背景と研究目的

一重項酸素 ( $^1\text{O}_2$ ) は有機汚染の選択的分解に対する優れた活物質である。しかしながら,  $^1\text{O}_2$  を高効率かつ選択的に生成するのは難しい。例えば, Peroxymonosulfate (PMS) は  $^1\text{O}_2$  生成に用いられているが,  $^1\text{O}_2$  生成後に  $\cdot\text{OH}$  や  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  といったフリーラジカル生成を伴い,  $^1\text{O}_2$  の収率は低くなることが知られている。本研究で注目するグラファイト状窒化炭素担持鉄単原子触媒 ( $\text{Fe}_1/\text{CN}$ ) は, PMS の末端酸素を吸着したあと PMS を酸化し  $\text{SO}_5^{\cdot-}$  の生成することを通して,  $^1\text{O}_2$  を 100 パーセントの収率で生成することにより, 非常に高い p-chlorophenol 分解効率を示すことが, 密度汎関数理論計算により示唆されている[1]。加えて,  $\text{Fe}_1/\text{CN}$  は PMS の存在下で有機汚染物質を分解する際, 無機イオンや自然有機物質や pH に対して高い耐性を示す。我々は非常に均一な Fe-N4 活性サイトをもつ  $\text{Fe}_1/\text{CN}$  を開発し, この触媒が汚染物質除去に有効な  $^1\text{O}_2$  を効率的に生成することを見出した。また, この触媒に硫黄を加えると, 硫黄原子が価電子状態と鉄原子の電子移送能力を制御し, 触媒の活性と選択性の向上に寄与する可能性も見出している。本実験では  $\text{Fe}_1/\text{CN}$  における  $^1\text{O}_2$  高効率発生メカニズムを明らかにするために, Fe と S の担持量が異なる 2 つの  $\text{Fe}_1/\text{CN}$  あるいは  $\text{Fe}_1\text{S}/\text{CN}$  の試料について, Fe K 吸収端 XAFS 測定を行い, これらの触媒中の Fe 原子の周囲の配位状態を調べた。

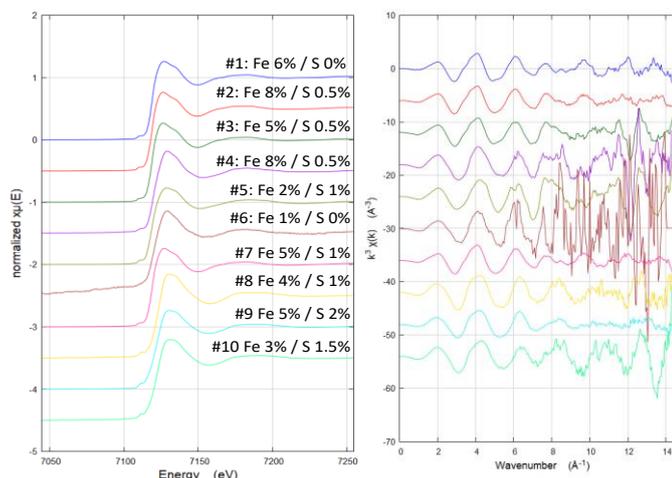


Fig.1 Fe K-edge XANES spectra of  $\text{Fe}_1\text{S}/\text{CN}$  catalysts measured by PFY (left). Curves of EXAFS oscillation are also shown (right).

## 2. 実験内容

Fe と S の担持量が異なる 10 種の  $\text{Fe}_1\text{S}/\text{CN}$ , と比較用の 9 つの Fe-Ni-S, 以上計 19 試料について, Fe K 吸収端 XAFS 測定を行った。粉末試料をそのままあるいは BN で希釈して 10 mm 径のペレット状に成型して実験に供した。測定は AichiSR の BL5S1 において Quick スキャン透過法で EXAFS 領域まで行った。ビームサイズは 0.5 mm × 0.5 mm であった。データ解析は XAFS 解析ソフトウェア Athena (Demeter 0.9.26)<sup>2</sup> で行った。

## 3. 結果および考察

実験結果を Fig.1 を示す。作製手順の違いや S 担持の有無に関わらず, XANES については, スペクトル形状が類似しており, いずれの試料でも Fe は近い価数状態を取っていると考えられる。一方, EXAFS 振動では試料間に有意な違いが見られた。今後さらにデータを詳細に解析し, 触媒の活性と選択性の向上に寄与原因について議論する予定である。

## 4. 参考文献

1. L.-S. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 21751–21755 (2021).
2. B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **12**, 537-541 (2005).