



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硫黄の局所構造解析

AichiSR

陰地 宏¹, 崔 藝濤², 田淵 雅夫¹
 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、Peroxymonooxysulfate (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 (Fe_1/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、 Fe_1/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-N_4 活性サイトをもつ Fe_1/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 Fe_1/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 7 つの $\text{Fe}_1\text{S}/\text{CN}$ 試料と、比較用の 6 つの Fe-Ni-S 試料について、S K 吸収端 XAFS 測定を行い、これらの触媒中の S 原子の周囲の配位状態を調べた。

2. 実験内容

Fe と S の担持量が異なる 7 つの $\text{Fe}_1\text{S}/\text{CN}$ 触媒と比較用の 6 つの Fe-Ni-S 試料の計 13 試料の S K 吸収端 XAFS 測定を AichiSR BL6N1 で行った。測定試料は、試料粉末を導電性カーボンテープに塗布後、サンプルプレートに貼付して作製した。 Fe-Ni-S 試料の作製はグローブボックス内で行い、トランスファーベッセルを用い大気非暴露で測定チェンバーに導入した。二結晶分光器の分光結晶には $\text{InSb}(111)$ を用い、He 大気圧下、部分蛍光収量法と転換電子収量法の同時測定で行った。X 線のビームサイズは $2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 、X 線の入射角は 20° 、蛍光 X 線の検出角は 70° であった。データ解析には XAFS データ解析ソフトウェア Athena (Demeter 0.9.26)² を用いた。

3. 結果および考察

$\text{Fe}_1\text{S}/\text{CN}$ 触媒の S K-edge PFY-XANES の測定結果を Fig.1 を示す。製造方法や Fe や S 担持量の違いにより S K-edge XANES のスペクトル形状が大きく異なり、S 原子の価数や S 原子周りの構造が異なることが分かった。今後データをさらに詳細に解析して、触媒の活性と選択性の向上への S の寄与の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).

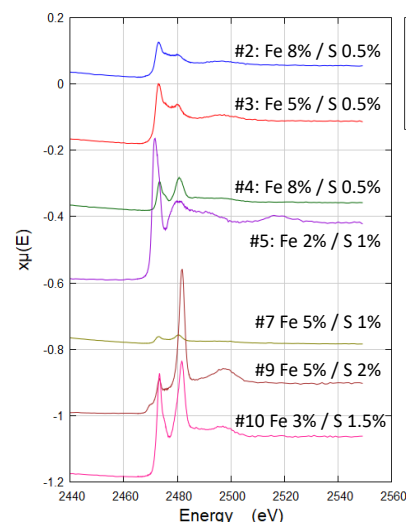


Fig.1 S K-edge XANES spectra of $\text{Fe}_1\text{S}/\text{CN}$ catalysts measured by PFY mode.