



黒リン光触媒合成メカニズムに関する化学状態解析

吉田 朋子

大阪市立大学 人工光合成研究センター

キーワード：P K-edge XANES 測定, 黒リン光触媒

1. 背景と研究目的

最近、可視光照射下で機能する光触媒の候補として黒リン (BP) が注目されている¹⁾。BP はこれまで毒性の高い白リン (WP) を出発物質として合成されてきた。これに対して本研究では、アミンを溶媒とし、無害な赤リン (RP) を出発原料とするワンポットソルボサーマル反応にて BP を合成した。BP 合成のメカニズム、すなわち RP の溶解と BP の沈殿を理解するために、ろ過によって生成物を除去した後の溶媒 (ろ液) のリンの K 殻吸収端 X 線吸収スペクトル (P K-edge XANES) を測定し、P の化学状態を調べることを目的とした。

2. 実験内容

試料はワンポットソルボサーマル反応によって合成した。エチレンジアミン(富士フィルム和光純薬) 20 mL 溶媒に RP を分散した溶液をテフロン製のオートクレーブに入れ、160°C で 12 時間加熱した。自然冷却後、濾過し、エタノール、続いて水で沈殿物を洗浄後、60 °C の真空中で 12 時間乾燥させた。ソルボサーマル反応後のろ液を樹脂状のセルに入れ、あいちシンクロトロン BL6N1 において大気圧 He チャンバー中で P K-edge XANES スペクトルを測定した。ろ液については蛍光収量法で、リン参照試料は試料電流法によりスペクトルを測定した。

3. 結果および考察

BP の生成プロセスを理解するために、ソルボサーマル反応後のろ液の P K-edge XANES スペクトルを測定した。参照試料として、市販の BP, RP, および P₂O₅ を合わせて測定した (Fig.1)。ろ液に見られる 2145 eV のピークは、BP および赤 RP と同様の位置にピークがあり、このピークは P⁰ 種に帰属される。2147-2155 eV のピークは P₂O₅ のピーク位置より低エネルギー位置にピークが存在していることから、おそらく P³⁺ 種によるものと判断した。これらの結果は、RP が少なくとも 2 種類のリン種として溶媒に溶解したことを示唆した。

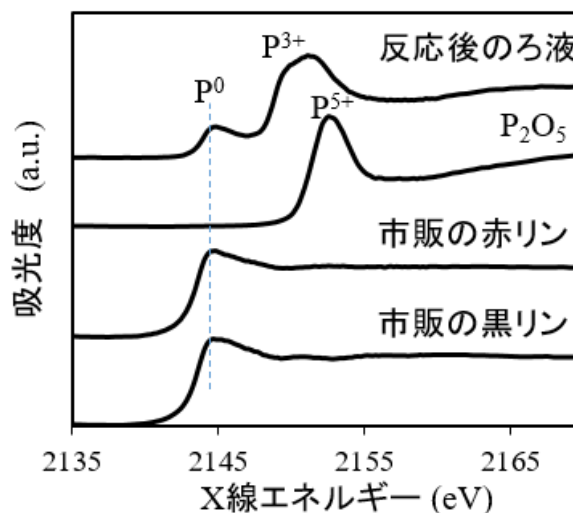


Fig.1 ソルボサーマル反応後のろ液および市販の黒リン、赤リン、P₂O₅ の P K-edge XANES スペクトル

4. 参考文献

1) T. Sakthivel, X. Huang, Y. Wu, and S. Rtimi, Chem. Eng. J., 379122297 (2020).