

PEFC酸化物触媒の評価を指向したニトロソ化合物の合成と吸着特性

Synthesis and Adsorption Properties of Nitroso Compounds Aiming for Evaluation of PEFC Oxide Catalysts

東京工科大学大学院 工学研究科 サステイナブル工学専攻 触媒化学（原）研究室
木村将也

指導教員 原賢二

東京工科大学 工学研究科 サステイナブル工学専攻

キーワード：吸着，固体高分子形燃料電池，非白金電極触媒，ニトロソ化合物，酸化チタン

1. 緒言

酸化チタンなどの4,5族元素酸化物は、これまで触媒担体として多用されてきたが、カーボンに担持させた非白金触媒としても開発が進められている。これらの金属酸化物は、固体高分子形燃料電池において高い耐久性と触媒活性を示すことが報告された[1, 2]。しかし、これらの燃料電池触媒に対する酸素分子の吸着状態を評価する方法は十分に確立されておらず、触媒のさらなる開発を阻んでいる。そこで、酸化物系電極触媒への酸素分子の吸着を理解するために、金属酸化物に吸着するプローブ分子として価電子構造が類似しているニトロソ化合物を利用し、その吸着挙動を精査することとした（図1）。

2. 実験方法

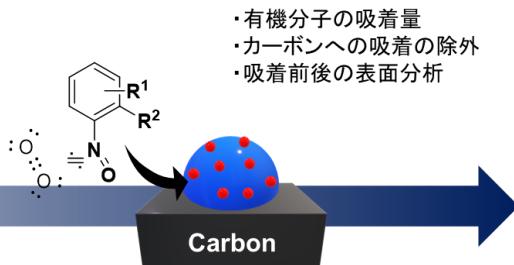
吸着実験は、ニトロソ化合物溶液1.0mL(0.017–0.0043 mol/L)に金属酸化物あるいはカーボン8.0

mgを入れ、25°C条件下で48時間振盪して実施した。振盪後、遠心分離(13,000 rpm, 10分)したのち、上澄み液と沈殿物を分離し、沈殿物を真空乾燥した。吸着実験の溶媒には、o-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、酢酸エチル、アセトン、およびアセトニトリルを用いた。

吸着量は、ガスクロマトグラフィー(GC)による溶液中の有機分子の濃度測定により求めた。また、実験後の試料の表面分析を、赤外分光(FT-IR)などの分光法を用いて行った。さらに、測定した有機分子濃度から、吸着率、表面被覆率、吸着点密度を算出し、系統的な評価を実施した。

加えて、吸着を示す有機分子、酸素分子と同様の吸着挙動を示す有機分子を理論的に理解するため、量子化学計算を利用し、有機分子の表面静電ポテンシャルを算出し、有機分子の電子状態の比較を試みた。

プローブ有機分子の 酸化物あるいはカーボンへの吸着



プローブ有機分子の設計と合成

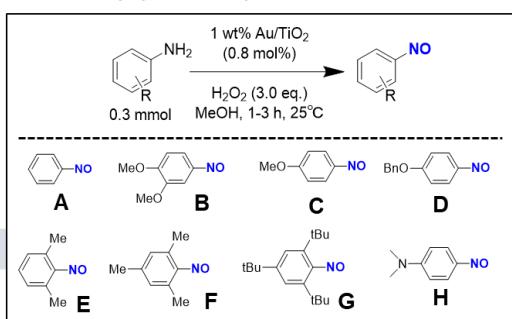


図1. 本研究の概略図

3. 結果と考察

3-1. 金属酸化物・カーボンへの有機分子吸着

合成した有機分子の吸着を検討した結果, 3,4-(OMe)₂ ニトロソベンゼンが様々な金属酸化物への吸着を示すことが明らかとなった(図2). さらに, *o*-ジクロロベンゼン, クロロベンゼンなど, 芳香族ハライド系溶媒条件でのみ吸着が進行することも明らかになった. 次いで, 触媒担体とされるカーボン材料への吸着を検討したところ, 金属酸化物へは広く吸着するが, カーボン材料への吸着はほとんど進行しない, あるいは進行しても吸着が顕著ではないことが明らかとなった. 一連の吸着実験の結果から, 吸着を確認した各条件における表面被覆率と吸着点密度を算出し, 過剰な吸着の有無などを判断する情報とした. なお, 表面被覆率は, 吸着した有機分子が金属酸化物表面を覆っている割合(有機分子の占有面積と金属酸化物の表面積から算出)であり, 吸着点密度は, 金属酸化物の表面積当たりに吸着している有機分子の数として求められる値である.

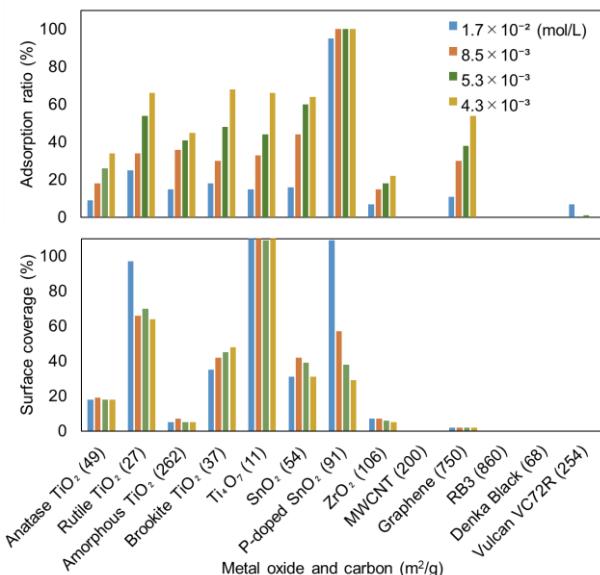


図2. 種々の濃度の溶液を用いた酸化物あるいはカーボンへの 3,4-(OMe)₂ ニトロソベンゼンの吸着率と被覆率

3-2. 吸着実験後の表面分析

吸着実験後のFT-IR測定では, 吸着した有機分子由来する吸収ピークを確認した(図3). さらに, ニトロソ基(N=O)の特性吸収が消失し, 理論計算により吸着構造として推測される(C-N-O-Ti)に由来すると考えられる吸収ピークを新たに観測した.

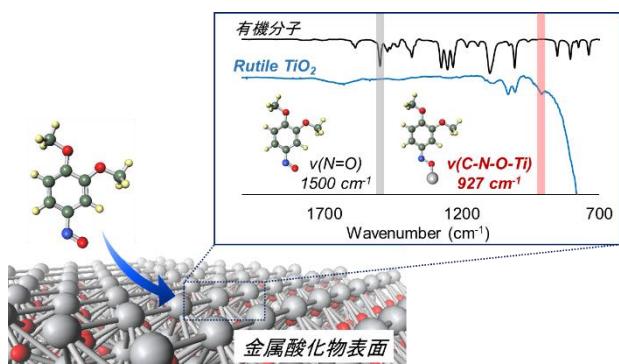


図3. 3,4-(OMe)₂ ニトロソベンゼン吸着後の

Rutile TiO₂ の FT-IR スペクトル

3-3. 量子化学計算の利用

3,4-(OMe)₂ ニトロソベンゼンのみが吸着特性を示した要因を理解するため, 実験に用いたすべての有機分子の量子化学計算を実施し, 表面静電ポテンシャルを算出した. 計算結果を比較すると, 表面静電ポテンシャルの偏りが 3,4-(OMe)₂ ニトロソベンゼンで最も少ないことが明らかとなった.

4. 結論

様々な金属酸化物へのニトロソ化合物の吸着実験を行い, 吸着挙動を精査した. その結果, 3,4-(OMe)₂ ニトロソベンゼンが特異的に酸化物への吸着を示したのに対し, カーボン材料への吸着はほとんど進行しなかった. また, ニトロソ基を介した吸着構造に由来する赤外吸収ピークを観測した. さらに, 量子化学計算により, 吸着性能を有する分子の特徴を見出した. 本研究で適用した有機分子の吸着をプローブとする分析手法により, 従来の酸素分子吸着法では入手不可能な情報を得ることができた. 今後は, さらに分析手法を拡充し, 吸着種のより詳細な情報を得る手段として確立することによって, 高い活性と耐久性を持つ酸化物触媒の設計・開発への貢献が期待される.

謝辞

本研究は, 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援を受けて行われた. 関係各位に感謝申し上げる.

参考文献

- [1] A. Ishihara, *et al.*, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2020, 21, 234.
- [2] L. Zhou, *et al.*, *ACS Energy Lett.* 2022, 7, 993.