



Tokyo Tech



平成 27 年 7 月 22 日

報道機関各位

東京工業大学
科学技術振興機構(JST)

原子 19 個の白金粒子が最高の触媒活性を示す

—燃料電池触媒の質量活性 20 倍、低コスト化に道—

【要点】

- 金属ナノ粒子を原子レベルで精密制御する新規合成法を開発
- 特定原子数からなる白金ナノ粒子が燃料電池反応に対する高い活性を発現
- 原子数わずか 1 個で触媒活性が大きく変化するメカニズムを解明

【概要】

東京工業大学資源化学研究所の山元公寿教授と今岡享稔准教授らは、原子 19 個で構成される白金粒子(Pt_{19})が、現在の燃料電池に用いられている白金担持カーボン触媒の 20 倍もの触媒（用語 1）活性を発揮することを発見した。山元教授らが開発した白金ナノ粒子の構成原子数を 1 原子単位で精密にコントロールして合成する技術を用い、少数の原子から構成される白金微粒子の酸素還元反応（用語 2、燃料電池の正極反応）に対する触媒活性を調査し、これまで見つかっていなかった最も高い活性を示す構造を突き止めた。

将来、燃料電池に使用する白金を大幅に削減することで、燃料電池の低コスト化に寄与する基盤技術として期待される。

この研究は科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業（CREST）「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製（曾根純一総括）」により実施した。成果はドイツ化学誌「*Angewandte Chemie, International Edition*（アンゲヴァンテ・ケミー国際版）」に近く掲載される。

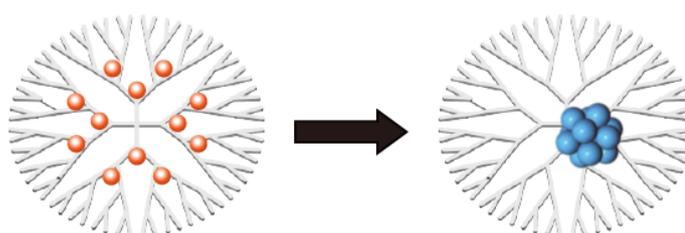
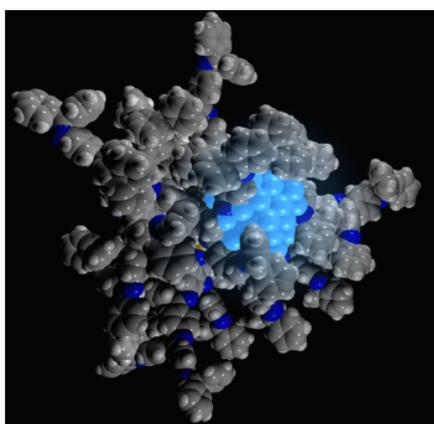
●研究成果

東工大の山元教授らは CREST プロジェクト「新金属ナノ粒子の創成を目指したメタロシステムの確立」において、 dendrimer（用語 3）とよばれる精密樹状高分子を用いた原子数が規定できる超精密ナノ粒子合成法を開発した。今回は同合成法を活用し、白金ナノ粒子の原子数を厳密に 12 から 20 原子の範囲でコン

トロールし、それぞれの酸素還元反応に対する触媒活性を評価した。

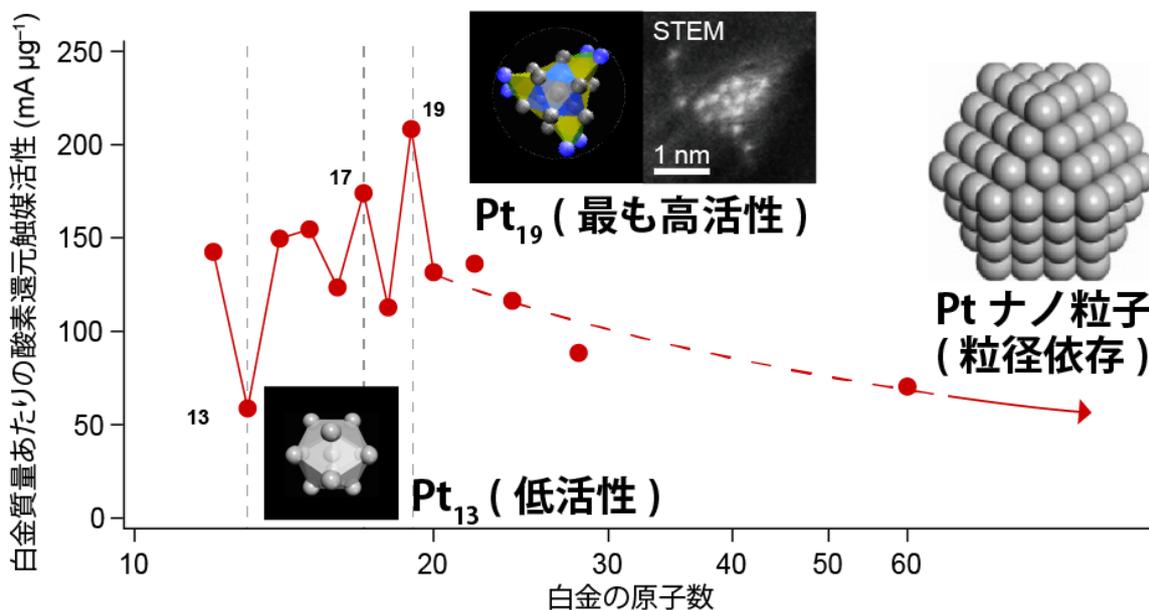
白金原子一つ加わるごとに触媒活性が不規則に変化するという興味深い結果が得られた。対称性の高い幾何構造を持つことから、これまで最も安定で有用と考えられてきた 13 原子の白金粒子(Pt_{13})は、実は最も活性が低く、それより 1 原子少ない 12 原子の粒子(Pt_{12})は Pt_{13} の 2.5 倍の活性を有する。

さらに、19 原子の白金粒子(Pt_{19})が最も高い活性を示し、 Pt_{13} に対する比活性は 4 倍にもなった。 Pt_{19} の質量あたりの活性は、現在、広く用いられている粒径 3~5 ナノメートル (nm) の白金ナノ粒子担持カーボン触媒の 20 倍にもなることが分かった。



金属錯体集積
@ 精密高分子

原子数規定
金属ナノ粒子



● 研究の背景

近年燃料電池自動車の低コスト化が進んでおり、普及し始めたが、いまだに車両価格の大部分を占める燃料電池製造コストは大きな課題となっている。特に燃料電池触媒として使われる白金は高価であるため、性能を保ったまま白金使用量

を削減する技術が強く望まれている。

白金の利用効率を高めるには白金粒子をより細かくして質量あたりの表面積を向上させることが必要である。しかし、これまでの研究で、白金粒子の微細化が進み、粒径が 1nm に近づくと急激に白金の電子状態が変化して活性が失われることが広く知られており、大きなジレンマであった。現在では、中間をとった 3 nm 程度の粒径を持った白金ナノ粒子が燃料電池触媒として広く使われている。

白金は 2 nm 以上の粒径では安定な結晶構造をとる。しかし、1 nm 程度では原子数が少なすぎるため周期的な結晶構造を持つことができず、全く異なる分子状クラスター構造をとる。この構造が構成原子数によって特異的であるため、1 nm のサイズ領域には活性の高い粒子と低い粒子が混在し、最大の活性を得るためには原子レベルの自在構造制御が必要である。今回の研究はこの課題解決を目的として行い、最も高い活性を示す構造を見いだすことに成功した。

●今後の展開

これまで燃料電池触媒としては適さないと考えられてきた 1 nm を切る微小白金粒子の中で、極めて高活性のものが見つかったことで、微小白金粒子を用いた燃料電池触媒の可能性が見えてきた。実際の燃料電池システムに組み込むためには導電性カーボン担体への触媒高密度担持、MEA (Membrane Electrode Assembly) と呼ばれる燃料電池用膜電極接合体への組み込みとその最適化、耐久性の向上などの課題が残されているが、その多くには既存の技術が転用可能であると考えられ、近い将来の大幅に白金使用量を減少した燃料電池触媒の開発が期待される。

【用語説明】

- (注 1) **燃料電池触媒**：自動車用など低温 (80-100℃) で動作する固体高分子型燃料電池では正極で酸素還元反応、負極で水素酸化反応がそれぞれ進行することで発電が行われる。どちらの電極でも白金が反応を促進するための触媒として用いられており、より少ない白金で多くの表面積を稼ぐためにナノ粒子を用いるのが一般的である。
- (注 2) **酸素還元反応**：酸素 1 分子に 4 つの電子と 4 つのプロトン (水素イオン) とが反応することで水が生成する反応である。反応速度が遅いため、固体高分子型燃料電池の性能を決定する重要な反応過程となっており、高い性能を得るためには大量の白金を用いる必要がある。
- (注 3) **dendリマー**：コア (core) と呼ばれる中心分子と、 dendロン (dendron) と呼ばれる側鎖部分から構成される特殊な幾何構造を有する高分子である。一般に高分子はある程度の分子量分布を持つが、

高世代のデンドリマーは、分子量数万に達するもののほとんど単一分子量であるという際立った特徴を持つ。金属粒子を得るために金属イオンと複合体を形成できる、ポリアミドアミン構造を持つ PAMAM デンドリマーなどは、試薬会社から市販もされているが、本研究は、さらに精密に金属数を規定して複合体形成が可能な、独自設計されたフェニルアゾメチンデンドリマーを用いている。この原子数が明確なデンドリマー-白金イオン複合体を化学的に還元処理すると、原子数が明確な白金粒子が得られる。

【論文情報】

掲載誌：Angewandte Chemie International Edition (アンゲヴァンテ・ケミー国際版)

論文タイトル：Finding the most catalytically active platinum clusters with low-atomicity

(和訳：最も触媒活性の高い白金クラスターの発見)

著者：T. Imaoka, H. Kitazawa, W.-J. Chun, K. Yamamoto

DOI：10.1002/anie.201504473

【問い合わせ先】

東京工業大学 資源化学研究所 教授 山元公寿

Email: yamamoto@res.titech.ac.jp

TEL: 045-924-5260

FAX: 045-924-5260

【JST事業に関すること】

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ 古川 雅士

Email: crest@jst.go.jp

TEL: 03-3512-3531 FAX: 03-3222-2066

【取材に関すること】

東京工業大学 広報センター

Email: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661

科学技術振興機構 広報課

Email: jstkoho@jst.go.jp

TEL: 03-5214-8404 FAX: 03-5214-8432