

平成 22 年 4 月 22 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間： 2008 ～ 2009
 課題番号： 20860006
 研究課題名（和文） 自動車触媒の経時劣化特性シミュレータの開発
 研究課題名（英文） Development of aging simulator of automotive catalysts
 研究代表者
 鈴木 愛（SUZUKI AI）
 東北大学・未来科学技術共同研究センター・助教
 研究者番号：40463781

研究成果の概要（和文）：触媒の劣化現象を扱うシミュレーションは「温度」や「時間」を問題なく考慮できることが大前提である。しかし従来の計算手法は、時間という概念が無い静的モンテカルロ法、温度は考慮できるが耐久を解析できるほど長時間の計算ができない分子動力学法、通常0 Kでの計算の上、数原子しか計算できない第一原理計算手法など、現実からの乖離が大きい。本研究では、貴金属/担体 両方の経時劣化特性を同時に評価できる、キネティックモンテカルロ法に基づく触媒表面上貴金属の構造劣化特性シミュレータを開発する事に成功した。

研究成果の概要（英文）：

The factors, “time” and “temperature” are essential to consider to study thermal durability of catalysts. However, conventional methodologies, such as Static Monte Carlo method, which cannot perform real-time scale calculations. Moreover, Molecular dynamics method can consider temperature, but time scales are too short to trace aging phenomenon since a real-time scale is needed in actual durability tests. Moreover, first-principle quantum chemical calculation method cannot be applied to the large atomic scale models, or to thermal dynamics due to its heavy computational load, and then this method compel us to conduct calculations using models composed of too few atoms, and it is far from realistic catalyst. Based on above mentioned background, in this study, we try to develop aging simulator of automotive catalysts based on Kinetic Monte Carlo method, and successfully simulated thermal durability of automotive catalysts.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,330,000	399,000	1,729,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,530,000	759,000	3,289,000

研究分野：基礎研究

科研費の分科・細目：ナノテク・材料（共通基礎研究）

キーワード： シンタリング、粒成長、貴金属担持触媒、酸化物担体、経時劣化、自動車触媒、3次元キネティックモンテカルロ法、

1. 研究開始当初の背景

触媒には車の一生の性能を保証する高度の

耐久性が必要とされる。触媒の経時劣化におけるアプローチにおいて、第一に、従来の実験的

研究は、劣化前後の結晶粒径や形状、配置の関係を統計的に処理する内容が多い。しかし、こうした研究では触媒の構造劣化において、結晶粒の肥大化の程度と粒径分布がわかっても、どのように劣化が進行していくか、その過程は理解できない。第二に、従来の理論的研究は、数粒子のネック成長を計算した例が数例あるが、膨大な数の固体中の拡散を扱えず、時間を考慮していないという致命的欠陥がある。こうした背景から、自動車触媒の耐久性能評価は材料、条件、排気基準ごとに経験的試行錯誤でなされる典型的な例となっている。そこで、触媒の劣化特性を理論的に予測する先駆的手法を確立する為、申請者は既に単一成分から成る触媒の3次元モデリング手法の開発に成功している。但しこの手法は担体1種類に対し、貴金属1種類が担持された触媒を扱う場合に適用可能な方法であり、複数種の貴金属および担体から構成されていることが多い現実の自動車触媒にまで適用範囲を拡大させる必要がある。また、触媒構造の経時劣化が触媒の浄化能とどのように結びついているかをも評価する必要があり、世界で初めて触媒の構造劣化と浄化特性を融合解析できる触媒劣化特性シミュレータを開発する。

2. 研究の目的

排気浄化は、地球環境など、人類が直面する諸問題に密接に関連する重要な技術である。特に、自動車は、運転者の走行パターンや、使用年数、気候、常時燃焼する燃油成分の性質などの使用条件が浄化性能に大きく影響する。これらの因子と自動車触媒の浄化性能との因果関係を理解する事は実験的にも理論的にも困難であり、学術的にブレイクスルーが望まれている。本研究では、自動車触媒の構造活性の劣化を経時的に予測するシミュレータを開発し、浄化性能との関連性を明らかにすることを目的とし、適用可能性を実証後、経時特性に基づいた新規排気浄化触媒を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

初年度では多成分系自動車触媒の構造劣化を予測することを目的とするモデリング手法と触媒構造経時劣化シミュレータの原型をつくる。最終年度は経時的構造劣化の情報を有機的に浄化特性へと組み込める浄化反応ネットワークの数理モデルを完成させ、触媒の浄化性能劣化を予測できるシミュレータの原型をつくり、各種の実用系に適用し有効性を実証する。

貴金属および担体の成分比率に対応した3次元触媒モデリング手法の開発

自動車触媒の耐久性や浄化性能は、貴金属・助触媒・担体の組み合わせに大きく依存する。開発済みの3次元触媒モデリング手法はnmスケールの単一成分の貴金属を、 μm スケールの単一成分の担体に担持する構造作製プログ

ラムである。これに対し、本研究では複数種のセラミックスの化学組成から構成される担体上に、複数種の貴金属種を担持できるモデリング手法に適用範囲を拡充する。担体および貴金属はそれぞれ成分比率および粒度分布に対応して構成され、実際の透過電子顕微鏡によって確認できる多成分の粒子状態を再現することができるようにする。

キネティックモンテカルロ法に基づく触媒構造劣化シミュレータの開発

大規模表面を高速に計算するためキネティックモンテカルロ法に基づく構造劣化特性シミュレータを開発する。本手法は拡散過程を素過程として時間概念を取り入れ、触媒表面および触媒細孔内部を貴金属触媒が拡散する素過程、微粒子の拡散や肥大化といった構造劣化挙動を実時間に沿って経時的に解析できる。

開発した3次元触媒構造劣化シミュレータの実用触媒への適用

ケーススタディとして、劣化特性が既知の貴金属-担体の様々な組み合わせに適用し、代表的セラミックス材料の劣化耐久試験結果と比較し検証する。具体的には、Pt 担持セリア・ジルコニア、アルミナ・セリア・ジルコニア、さらに担体のみのモデルについても実験との検証を進め、開発したシミュレータの計算精度、妥当性、適用範囲を検証する。

4. 研究成果

触媒の劣化現象を扱うシミュレーションは温度や時間を問題なく考慮できることが大前提である。しかし従来の計算手法は、時間という概念が無い静的モンテカルロ法、温度は考慮できるが耐久を解析できるほど長時間の計算ができない分子動力学法、通常0Kでの計算の上、数原子しか計算できない第一原理計算手法など、現実からの乖離が大きい。その為、貴金属/担体両方の経時劣化特性を同時に評価できる、キネティックモンテカルロ法に基づく触媒表面上貴金属の構造劣化特性シミュレータを開発する事に成功した。

触媒の経時劣化は試作品や法規制ごとに耐久性能を評価する実験的手法で確認されている。耐久してみても初めて高耐久品が絞り込めても同レベルの品質の製品を製造できなかったり、実験的耐久手法そのものに要する時間と労力の効率化や省エネの観点からも、理論的代替手法が望まれてきた。自動車触媒の耐久性や浄化性能が、貴金属・助触媒・担体の組み合わせに大きく依存することから、多成分系自動車触媒のモデリング手法の原型をつくる事に成功した。複数種の μm サイズのセラミックス担体から構成される担体上に、複数種のnmサイズの貴金属種が担持されるという、現実的な触媒構造を3次元的にモデル化する手法を開発することに成功した。こ

れにより、担体および貴金属はそれぞれ成分比・粒度分布に対応して構成され、実際の透過電子顕微鏡によって確認できる多成分の粒子状態を再現できるようになった。並行して、キネティックモンテカルロ法に基づく触媒表面上貴金属の経時劣化シミュレータの原型についても開発を進めた。触媒の劣化が進行する際には、粒子の拡散、衝突、結合、肥大化といった一連の現象が起こる。こうした担体そのものの熱的耐久性が材料類ごとに異なったり、担持している担体の種類によって貴金属のシンタリングの度合いが異なったりするミクロな特徴を、キネティックモンテカルロ法の確立頻度に採用し、粒子を扱う μ mレベルの巨視的計算に反映させ、長時間に亘るシンタリングの経時特性を理論的に予測することに成功した。

担体の粒成長: γ - Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 担体を初期BET比表面積が各々 $185 \text{ m}^2/\text{g}$, $107 \text{ m}^2/\text{g}$, $88 \text{ m}^2/\text{g}$ を有するよう $0.1 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$ に構築し、各担体上に 2wt%の白金を担持するモデリングに成功した。構築構造の3次元シンタリングシミュレーションを行った。シミュレーションと同一条件である 1073 K , 5時間の γ - Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 担体の比表面積の経時変化を耐久試験結果と比較したところ、担体の比表面積は γ - Al_2O_3 は15%減少、 CeO_2 は25%減少、 ZrO_2 は65%減少する序列で観測され、シミュレーション結果は、定量的に実験結果と一致することがわかった。

Pt貴金属微粒子のシンタリング特性: 3種類の異なる担体上に担持されたPtの粒径分布の経時変化を算出することに成功した。 γ - Al_2O_3 上では初期の 1.0 nm から 24 nm まで肥大化し、 ZrO_2 上では 15 nm 近傍まで肥大化した。 CeO_2 担体上では粒径分布は初期と比較してほぼ不変であった。同温度、同操作時間の耐久実験では白金粒径が、 γ - Al_2O_3 上 $>$ ZrO_2 上 $>$ CeO_2 上の順にシンタリングが抑制されており、本手法が担持貴金属のシンタリングの程度も定量的に再現できる事がわかった。

これら一連の開発した要素技術を、異種担体上に同重量%の貴金属が担持された触媒に適用し、貴金属のシンタリングの度合いが異種担体上では定量的に異なることを実証できるようになった。「触媒のシンタリングおよび粒成長に関する理論的研究」は、第103回触媒討論会での注目研究発表に取上げられた。
http://www.shokubai.org/meeting/topics/103_2/P30.pdf

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

1. Ai Suzuki, Katsuyoshi Nakamura, Ryo Sato, Kotaro Okushi, Hideyuki Tsuboi, Nozomu Hatakeyama, Akira Endou, Hiromitsu Takaba, Momoji Kubo, Mark C. Williams, Akira Miyamoto, Multi-scale theoretical study of support effect on sintering dynamics of Pt, *Surface Science*, 査読有, 603, 2009, 3049-3056

2. 高羽 洋充, 鈴木 愛, 坪井 秀行, 畠山 望, 遠藤 明, 久保 百司, 宮本 明, PEFCの特性予測・観測・評価 —燃料電池の理論評価のための実験融合マルチスケール計算化学手法の開発, *燃料電池*, 査読有, 2009, 18-23,

3. Ai Suzuki, Katsuyoshi Nakamura, Ryo Sato, Kotaro Okushi, Hideyuki Tsuboi, Nozomu Hatakeyama, Akira Endou, Hiromitsu Takaba, Momoji Kubo, Akira Miyamoto, Development and Application of Sintering Dynamics Simulation for Automotive Catalyst, *Topics In Catalysis*, 査読有, 52, 2009, 1852-1855

4. Ai Suzuki, Katsuyoshi Nakamura, Ryo Sato, Kotaro Okushi, Hideyuki Tsuboi, Nozomu Hatakeyama, Akira Endou, Hiromitsu Takaba, Momoji Kubo, Mark C. Williams, Akira Miyamoto, Multi-scale Theoretical Study of Sintering Dynamics of Pt for Automotive Catalyst, *SAE paper*, 査読有, 2009-01-2821, 2009, 1-9

5. 鈴木 愛, 畠山 望, 高羽 洋充, 宮本 明, 複数成分を扱える自動車触媒の経時劣化特性シミュレータの開発と応用, *Catalysts and Catalysis*, 査読有, 50-6, 2008, 499-501

[学会発表](計 10 件)

1. 第105回触媒討論会, 2010年3月25日, 京都テルサ, 京都市, Pdのシンタリングに関する理論的研究, 鈴木 愛, 坪井 秀行, 畠山 望, 遠藤 明, 高羽 洋充, 久保 百司, 宮本 明

2. 第50回電池討論会, 2009年12月2日, 京都市 国立京都国際会館, PEFC触媒層の構造および性能に関する理論的研究, 鈴木 愛, 坪井 秀行, 畠山 望, 遠藤 明, 高羽 洋充, 久保 百司, 宮本 明

3. SAE (Society of Automotive Engineers), 2009年11月3日, San Antonio, Texas, U.S.A., Multi-scale theoretical study of sintering dynamics of Pt for automotive catalyst, Ai Suzuki, Katsuyoshi Nakamura, Ryo Sato, Kotaro Okushi, Hideyuki Tsuboi, Nozomu Hatakeyama, Akira

Endou, Hiromitsu Takaba, Momoji Kubo, Akira Miyamoto

4. International Symposium on Catalyst Deactivation, 2009年10月25日, Delft, the Netherlands, Applications of Multi Scale Simulation based on Ultra Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics and Sintering Dynamics of Catalysts, Ai Suzuki, Katsuyoshi Nakamura, Ryo Sato, Kotaro Okushi, Hideyuki Tsuboi, Nozomu Hatakeyama, Akira Endou, Hiromitsu Takaba, Momoji Kubo, Akira Miyamoto

5. 第104回触媒討論会, 2009年9月23日, 宮崎市 宮崎シーガイアワールドコンベンションセンターサミット, 貴金属触媒による担体粒成長への影響に関する理論的研究, 鈴木 愛, 坪井 秀行, 畠山 望, 遠藤 明, 高羽 洋充, 久保 百司, 宮本 明

6. 電気化学会第76回大会, 2009年9月10日, 東京都小金井市東京農工大学工学部, PEFC触媒層の構造および性能に関する理論的研究, 鈴木 愛, 坪井 秀行, 畠山 望, 遠藤 明, 高羽 洋充, 久保 百司, 宮本 明

7. 8th International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control (CAPoC8), Development and application of sintering dynamics simulation for automotive catalyst, 2009年4月16日, Universite Libre de Bruxelles, Development and application of sintering dynamics simulation for automotive catalyst, Ai Suzuki, Katsuyoshi Nakamura, Ryo Sato, Kotaro Okushi, Hideyuki Tsuboi, Nozomu Hatakeyama, Akira Endou, Hiromitsu Takaba, Momoji Kubo, Akira Miyamoto

8. 第103回触媒討論会, 2009年3月31日, 埼玉大学, 触媒のシントリングおよび粒成長に関する理論的研究, 鈴木 愛, 坪井 秀行, 畠山 望, 遠藤 明, 高羽 洋充, 久保 百司, 宮本 明

9. 237th ACS(The American Chemical Society) National Meeting & Exposition, 2009年3月25日, Salt Palace Convention Center, Sault Lake City, Utah, U.S.A., Development and application of three-dimensional simulator for sintering and grain growth, Ai Suzuki, Katsuyoshi Nakamura, Ryo Sato, Kotaro Okushi, Hideyuki Tsuboi, Nozomu Hatakeyama, Akira Endou, Hiromitsu Takaba, Momoji Kubo, Akira Miyamoto

10. 第102回触媒討論会, 2008年9月23日, 名古屋大学 東山キャンパス 豊田記念講

堂,
複数成分を扱える自動車触媒の経時劣化特性シミュレータの開発と応用, 鈴木 愛, 坪井 秀行, 畠山 望, 遠藤 明, 高羽 洋充, 久保 百司, 宮本 明

[その他]

触媒討論会 HP

討論会委員会, 広報委員会が選定する注目研究

2009 春 第103回触媒討論会(埼玉)トピックス
触媒討論会 A 講演(平成21年3月18日公開)
<http://www.shokubai.org/meeting/topics.html>
http://www.shokubai.org/meeting/topics/103_2P30.pdf

6. 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 愛 (SUZUKI AI)

東北大学・未来科学技術共同研究センター

・助教

研究者番号: 40463781

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

()

研究者番号: