

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24年 3月 31日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760069

研究課題名（和文）自動車触媒のマルチスケール経時劣化シミュレータの開発

研究課題名（英文）Development of Multi-scale Simulator for Investigation of Aging Process of Automobile 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）：

貴金属/担体触媒の界面の影響を量子化学的に解明し、粒子レベルでの経時的劣化過程を有限温度下で予測した。また、反応ガスが触媒層内部を通過する際の、実験で導出できない多孔質中の微細構造に由来する形状因子である屈曲度を算出する手法を開発した。これにより、触媒層内部の形状に依存して異なる、反応ガス成分の拡散速度を予測できるようになった。反応ガス成分の拡散係数が定量評価できるようになり、空隙率、細孔構造が異なる様々な形状の触媒構造に適用できる事を実証した。

研究成果の概要（英文）：

Effects of interface between noble metal-support catalysts were investigated by quantum chemical simulation. Time course of aging phenomena of catalysts was estimated by particle-based simulation under the finite temperature. Additionally, tortuosity factor inside of the catalyst layer, which can not be experimentally obtained was successfully estimated. By this estimation method, diffusion coefficient was quantitatively evaluated, and its availability for the different porous catalyst structure was demonstrated.

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 1,700,000 | 510,000 | 2,210,000 |
| 2011年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 2,900,000 | 870,000 | 3,770,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学、機械材料・材料力学

キーワード：シタリング，粒成長，貴金属担体触媒，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

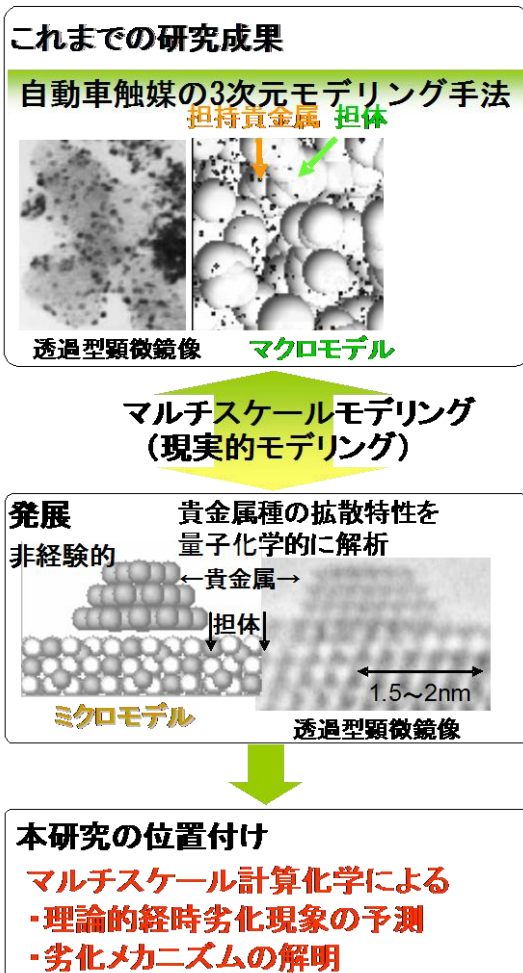
自動車触媒は車の一生の性能を保証する高度の耐久性が必要とされる。従来の実験的研究は、結晶粒径や形状を耐久試験前後で比較するに止まり、触媒劣化の進行過程やメカニズムは捉え難く、劣化の度合いも、時間と

コストをかけた経験的手法で計測されてきた。その為、自動車触媒の耐久性能評価は材料、条件、排気基準ごとに試行錯誤でなされる典型例となっている。時間と人的労力をかけ、システムにかかる燃料と電気の省エネの観点からも、試行錯誤を繰り返す耐久手法そ

のものが再考に迫られている。さらに、従来の理論的研究では、「時間」「温度」といった耐久を論ずる為には不可欠な因子を欠いており、耐久性を論ずる理論研究はできなかった。

## 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、学術的にブレークスルーが望まれている。本研究では、自動車触媒の運転モードを反映した劣化状態を経時的に予測するシミュレータを開発し、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。



参考図 1. 本研究に関連する国内外の研究動向および位置づけ

## 3. 研究の方法

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、非経験的キネティックモンテカルロ-シタリングシミュレータを開発する。ウォッシュコート内部の反応ガス流れを算出するシミュレータの原型をつくり、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適用し、その有効性を実証する。

## 4. 研究成果

自動車触媒の耐久性は、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、 $\mu\text{m}$ スケールの担体へ担持でき、担体および貴金属は各々の成分比および粒径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ている。しかし、経時劣化を扱う場合の従来のシタリングシミュレータは、時間概念を取り入れており、触媒内部の温度設定が可能であり、構造劣化挙動を実時間に沿って非経験的に経時的解析ができる手法であるが、特定成分(例: Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒)のみに適用可能であった。これに対し、本研究では拡散係数を高速化量子分子動力学計算手法により非経験的に導出し、貴金属種の性質に応じた拡散を再現し、多様な成分へと普遍的に適用できるようにする。つまり、触媒の量子ダイナミクスの結果、貴金属の拡散状態が異なる場合、その最小二乗変位を求め、その結果から貴金属の拡散速度を非経験的に求めることで、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拡散過程をより正確に表現できるようになる。これを、担体上の移動に必要な拡散障壁エネルギーを担体の種別ごとに与え担体ごとの貴金属の拡散挙動の差異を扱えるようにした、大規模表面を高速に計算するための非経験的キネティックモンテカルロ-シタリングシミュレータを開発した。Pt、Rh、Pd 担持セリアについて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、適用範囲を検証した。

さらに、自動車触媒内部の反応ガスの流れはウォッシュコート内部の形状に依存して異なり、反応に寄与しない貴金属群も存在する為、数多くの分子が交絡する吸着・脱離・表面反応から構成される浄化反応に及ぼすウォッシュコートの設計の影響は甚だ大きい。この為、ウォッシュコート表面形状の影響と貴金属の利用状態を評価可能とする事を目的とし、ウォッシュコート内部構造の、反応ガス成分の拡散流れ算出シミュレータを構築した。モンテカルロ法によるランダムウォークからガス拡散の屈曲度を算出し、

触媒の入り口から出口へとガス移動距離を、完全気相のみの場合と比較、Lp/Ln 比を屈曲度として、反応ガス成分拡散係数へ反映、定量評価する手法を開発した。触媒劣化の経時予測は、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、代表的セラミクス材料の劣化耐久試験結果と比較し検証した。

#### 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 3 件)

1. Ionomer content in the catalyst layer of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC): Effects on diffusion and Performance, *Int. J. Hydrog. Energ.*, 36(2010)2221-2229, A. Suzuki, U. Sen, T. Hattori, R. Miura, R. Nagumo, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. C. Williams, A. Miyamoto 査読有

2. Porosity and Pt content in the catalyst layer of PEFC: effects on diffusion and polarization characteristics, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5(2010) 1948-61, A. Suzuki, T. Hattori, R. Miura, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, H. Takaba, M. C. Williams, A. Miyamoto 査読有

3. Multi-scale Theoretical Study of Sintering Dynamics of Pt for Automotive Catalyst, *SAE Int. J. Fuels. Lub.* 2-2 (2010) 337-345, A. Suzuki, K. Nakamura, Ryo Sato, Kotaro Okushi, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, M. C. Williams, A. Miyamoto 査読有

[学会発表] (計 12 件)

#### 1. 招待講演

Ai Suzuki, R. Miura, N. Hatakeyama, H. Takaba, M. C. Williams, A. Miyamoto, "Theoretically estimated power generation characteristics of PEFC through 3D-analysis of mass transportation in the catalyst layer", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies; PACIFICHEM2010, Honolulu, USA, Dec. 19th-22th (2010)

#### 2. ハイライト講演

Ai Suzuki, R. Miura, N. Hatakeyama, H. Takaba, M. C. Williams, A. Miyamoto, "Application of Ultra Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics to the study of the sintering mechanism", The 3<sup>rd</sup> International Conference on Ceramics, Osaka, Nov.14th-18th (2010)

以下、一般講演

3. 鈴木 愛、三浦 隆治、坪井 秀行、畠山

望、高羽 洋充、宮本 明、中温型 PEMFC における白金触媒のシンタリングシミュレーション、燃料電池シンポジウム、2011 年 5 月 18 日、タワーホール船堀

4. Ai Suzuki, R. Miura, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. C. Williams, A. Miyamoto, Multi-scale modeling to predict durability of catalysts, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies; PACIFICHEM2010, Honolulu, USA, Dec. 19th-22th (2010)

5. 鈴木 愛、三浦 隆治、坪井 秀行、畠山望、高羽 洋充、宮本 明、マルチスケール貴金属担持触媒モデルを用いたシンタリング程度予測、2010 年度秋期 粉体工学研究発表会、2010 年 11 月 30 日、東京都東京ビックサイト

6. 鈴木 愛、三浦 隆治、坪井 秀行、畠山望、高羽 洋充、宮本 明、PEFC 触媒層におけるプロトン移動性能を反映した過電圧特性、第 36 回 固体イオニクス討論会、2010 年 11 月 26 日、宮城県仙台市 AER

7. Ai Suzuki, R. Miura, N. Hatakeyama, H. Takaba, M. C. Williams, A. Miyamoto, Three-Dimensional Quantification of Mesopore Networks in Ceramics, The 3<sup>rd</sup> International Conference on Ceramics, Osaka, Nov.14th-18th (2010)

8. 鈴木 愛、三浦 隆治、坪井 秀行、畠山望、高羽 洋充、宮本 明、燃料電池触媒層のメソポア構造および過電圧特性への影響、第 51 回 電池討論会、2010 年 11 月 10 日、愛知県名古屋市 愛知県産業労働センターウイックあいち

9. 鈴木 愛、三浦 隆治、坪井 秀行、畠山望、高羽 洋充、宮本 明、多孔質メソ細孔の 3 次元屈曲度解析に基づく電流-電圧特性の導出、第 106 回 触媒討論会、2010 年 9 月 18 日、山梨県甲府市 山梨大学

10. Ai Suzuki, R. Miura, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. C. Williams, A. Miyamoto, Anchoring effect of support metal oxide to Pt, The 6<sup>th</sup> Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT6)、2010 年 7 月 20 日、北海道札幌市札幌 Convention C

enter

11. Ai Suzuki, R. Miura, H. Tsuboi, N. Hatkeyama, A. Endou, H. Takaba, M. C. Williams, A. Miyamoto, Development and application of sintering dynamics simulation for automotive catalyst, The 13<sup>th</sup> International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis, 2010年6月23日, 宮城県 松島一の坊

12. 鈴木 愛, 三浦 隆治, 坪井 秀行, 畠山 望, 高羽 洋充, 宮本 明, 電極内3次元物質移動解析に基づくPEFC発電特性の理論予測, 第17回 燃料電池シンポジウム, 2010年5月20日, 東京都タワーホール船堀

〔図書〕(計1件)

自動車触媒の最新技術および劣化対策と貴金属低減, 情報機構(株)(2010) 鈴木 愛, 宮本 明

第2章第2節 触媒の劣化シミュレーション pp. 41-47

第3節 自動車触媒における劣化対策指針としてのシミュレーション解析事例 pp. 49-52

第3章第2節第2項 自動車触媒のキャラクターゼーション・評価事例 pp. 97-103

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

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: