

表面分析および大規模クラスタ担持モデルを用いた 第一原理計算によるリーンバーン用炭化水素浄化触媒の メカニズム解明

Elucidation of Hydrocarbon Purification Mechanism of Catalyst for Lean Burn Engine
Using Surface Analysis and Ab-initio Calculation with Large-scale Cluster Model

松 尾 雄 一¹

Yuichi MATSUO

竹 折 浩 樹¹

Hiroki TAKEORI

廣 瀬 哲¹

Satoshi HIROSE

岡 山 竜 也¹

Tatsuya OKAYAMA

要 旨

リーンバーン用炭化水素浄化触媒として Pt 担持酸性担体触媒は高い浄化性能を示す。その要因解明のため X 線吸収端近傍構造解析等による Pt 粒子の表面状態分析と、大規模クラスタ担持モデルおよびスラブモデルを用いた密度汎関数理論による第一原理計算をおこなった。この結果、酸性担体を用いた場合、Pt 粒子が金属状態に保持されていることがわかった。さらに Pt 粒子内部には電荷の分布が存在し、担体と近接している Pt 原子が正に帯電することで酸素が吸着しにくい状態になっていることもわかった。これらの結果から Pt 担持酸性担体の高い浄化性能の要因は、酸性担体の電子的作用により担体に近接している Pt 表面の酸素吸着が抑制されることでパラフィンに対して高い活性を持つことがわかった。

ABSTRACT

When a platinum supported acidic support catalyst is used as a hydrocarbon purification catalyst for lean burn engines, it shows a high level of purification performance. In order to elucidate the causal factors, the surface state of the platinum particles was analyzed by an X-ray absorption near-edge structure analysis and ab-initio calculations, with a density functional theory using a large-scale cluster model and slab model, were carried out. The results showed that platinum particles retain a metallic state when acidic support is used. It was also found that there is a distribution of charge in the platinum particles, and when platinum atoms in proximity to the support are positively charged, they are in a state that tends to resist the adsorption of oxygen. It was found from these results that the high level of purification performance of acidic supported platinum is due to the electronic activity of the acidic support, which helps to prevent oxygen adsorption on the surface of platinum in proximity to the support so that the catalyst yields high activity with respect to paraffin.

1. ま え が き

温室効果ガスのひとつといわれている CO₂ の低減は人類にとって喫緊の課題である。自動車から排出される CO₂ を低減するためには、エンジンの熱効率向上が重要であり、リーンバーンが注目されている。Honda では、点火アシスト均質リーンバーン (Homogeneous Lean Charge Spark

Ignition: HLSI) をひとつの解決策として研究を報告している^{(1), (2)}。

しかし、リーンバーンに伴うリーン排ガス雰囲気において、ストイキ雰囲気では通常用いられる三元触媒では、窒素酸化物 (NO_x) だけでなく炭化水素 (HC) の浄化効率が低下してしまうという課題があった。Fig. 1 にストイキとリーンの排ガス中の HC 濃度と HC 種の割合を示す^{(3), (4)}。リー

¹ 四輪 R&D センター

ン排ガスはHC濃度が高く、その中でもパラフィンの割合が高いことがわかる。また、Fig. 2にHC酸化反応の温度特性を示す。オレフィンや芳香族に対してパラフィン浄化される温度が高く、浄化されにくいことがわかる。これらの要因でリーン雰囲気においては浄化効率が低下すると考えられる。

これに対して我々はPt担持酸性担体触媒がパラフィン酸化反応に有用であることを見出してきた^{(3), (4)}。Fig. 3にPt酸性担体触媒の反応イメージを示す。パラフィンの酸化反応には貴金属の中でもPtが高活性であることがわかっており、パラフィンと酸素がPt粒子表面に吸着され、Pt表面でCO₂とH₂Oに変換され、脱離するというスキームである。リーン雰囲気においてはストイキ雰囲気に対し過剰に酸素が存在するため、Fig. 3(a)のように酸素がPt表面へ吸着し表面を被覆することでパラフィンの吸着が阻害され反応性が低下する。これに対しPtを担持する担体として酸性度の高い材料を使用することにより、高いパラフィン酸化活性が得られることを見出した。酸性担体を用

いた場合、Fig. 3(b)に示すように酸性担体の電子吸引効果によりPt粒子が電子不足になり、Pt表面と酸素の結合力が低下することでPt表面の酸素被覆が抑制され、パラフィンと酸素がPt表面で反応しやすくなると推察してきた。しかし酸性担体によるPtからの電子吸引効果や、Pt表面の酸素吸着抑制効果などについて詳細な解析や理論的な裏付けは十分ではなかった。そこで、本研究では表面分析などの実験的アプローチと、第一原理計算を用いた理論的アプローチを組み合わせた研究コンセプトにより、パラフィンを効率よく浄化するPt担持酸性担体触媒の高活性メカニズムを立証することを目的とした。

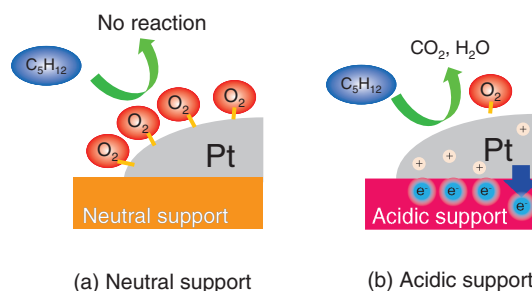


Fig. 3 HC purification mechanism of Pt supported catalyst

2. 研究コンセプト

本稿はリーンバーン排ガス中のパラフィンを効率よく浄化するPt担持酸性担体触媒の高活性メカニズムについて以下のようなコンセプトで研究をおこなった。

Pt担持酸性担体触媒の構成のイメージをFig. 4に示す。触媒材料として酸性酸化物担体の表面にPt粒子が担持されている。この触媒材料がハニカム表面にコートされ、リーンバーン排ガス浄化触媒として用いられる。

このPt担持酸性担体触媒に対し、Fig. 3で示した推定反

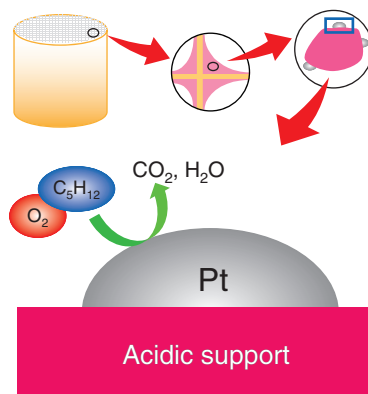


Fig. 4 Pt supported catalyst configuration

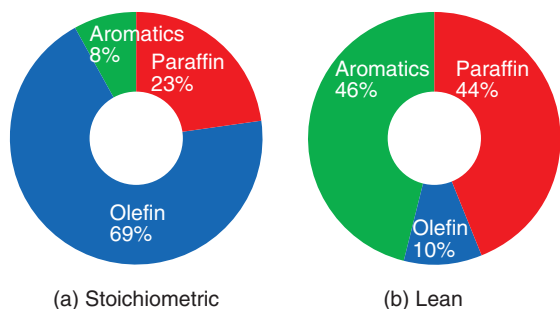


Fig. 1 HC composition in exhaust gas (HLSI, Ne: 1500 rpm, BMEP: 450 kPa)

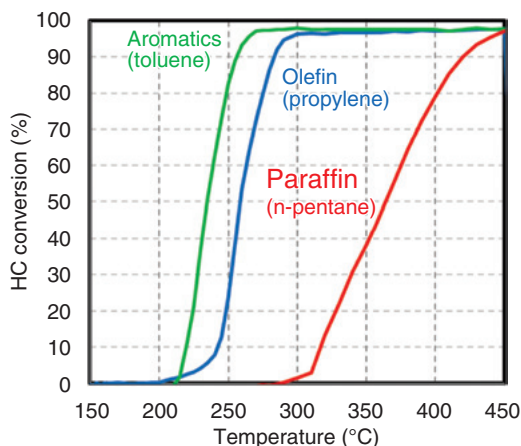


Fig. 2 Oxidation characteristic of HC (Catalyst: Three way catalyst, Aging: 750°C, Evaluation: O₂ 7%, HC 1200 ppm, CO 3000 ppm, NO_x 70 ppm, CO₂ 8%, H₂O 7%)

応スキームの裏付けをおこなうため、担体材料として酸性度の異なる SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO の三種をモデル材料とした。そして、これらを用い以下の(1)から(3)に示す方法で活性評価、物性解析、理論計算をおこない総合的に考察した。

(1) Pt 担持触媒の活性評価

各触媒についてパラフィン酸化反応試験により求められた反応速度と、CO 吸着量測定から求められた Pt 表面積を用いて Pt 一原子あたりの反応速度を算出することで活性を計測する。

(2) 物性解析による高活性メカニズム明確化

各担体材料についてアンモニア昇温脱離法 (NH_3 -TPD) により表面酸点数を算出し各担体の酸性度を求める。さらに Pt 担持触媒について酸素昇温脱離法 (O_2 -TPD) により Pt 表面への酸素吸着量を測定する。次に X 線吸収端近傍構造解析 (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES) により Pt 粒子の電子状態を調査する。これらを総合して担体の酸性度が Pt 粒子や Pt 表面状態へ与える影響から(1)で計測した活性差の要因を推定する。

(3) 理論計算による推定の裏付け

各材料の大規模 Pt クラスタ担持モデルと、電子状態を意図的に変化させた Pt スラブモデルを用いた酸素吸着特性の電子状態計算をおこない、(1)および(2)で明らかになった担体酸性度が活性や物性に与える影響についての理論的な裏付けを得る。

本研究においては特に(3)の大規模 Pt クラスタ担持モデルを用いた電子状態計算の取り組みがポイントと考えている。第一原理計算は金属などの電子密度計算が可能であり、自動車触媒でも多く用いられてきた^{(5), (6)}。しかし計算コストがかかるため原子数の制限があり、また、複数元素の組み合わせ構造に対する計算は容易ではなかった。このため実触媒と同等サイズの金属粒子径の担持モデルの計算についての検討例は少なかった^{(7), (8)}。それに対し本稿はモデル化手法効率化と計算機能力の拡張により、大規模な Pt クラスタを担体に担持した数百原子の構造モデルの計算がおこなえるようになったため、より実際に近いクラスタサイズの計算に取り組むこととした。

一方、Pt 表面への酸素吸着状態の第一原理計算においては、計算コストの大きな大規模クラスタ担持モデルを用いずに、Pt クラスタ表面の電荷状態を模擬した Pt スラブモデルを用いて計算を実施した。ここで、スラブモデルとは特定指数面を最表面とし、周期境界を持つ板状モデルのことである。酸素分子吸着は Pt 金属表面の局所的に起こる現象であるため、吸着への影響が特に大きいと考えられる箇所の原子のみをスラブモデルで表現することにより、短時間で効率的に計算結果を得ることを試みた。

以上のような研究コンセプトにより、リーンバーン用 HC 浄化触媒としての Pt 担持酸性担体触媒の高活性メカニズムの解明をおこなった。

Table 1 Oxide materials

Type	Support material
Acidic oxide	SiO_2
Neutral oxide	Al_2O_3
Basic oxide	MgO

Table 2 Model gas composition

	Concentration
CO (ppm)	3000
HC (ppmC)	1200 ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$)
NO (ppm)	70
O_2 (%)	7
CO_2 (%)	8
H_2O (%)	7

3. 実験および計算方法

3.1. サンプル

Pt を酸性度の異なる担体材料に担持し Pt 担持触媒として用いた。酸性担体材料としては SiO_2 、中性担体材料としては Al_2O_3 、塩基性担体材料としては MgO を用いた (Table 1)。各担体材料に硝酸 Pt 水溶液を含浸し、蒸発乾固させ、 150°C で 15 時間大気中で乾燥後、 500°C で 2 時間大気中で焼成して触媒材料とした。分析には、担体材料粉末および触媒材料粉末を用い、反応試験には触媒材料をコーゼライトハニカムにコーティングして用いた。使用したハニカムは 900 セル、2.5 ミル、直径 1 インチ、長さ 30 mm である。

3.2. 反応試験方法

触媒の浄化性能評価はモデルガス反応装置を用いておこなった。モデルガスの組成は Table 2 に示し、空間速度は 100000 h^{-1} である。モデルガス流通下において触媒を室温から 400°C まで昇温させ、触媒出口ガスを分析し触媒前後の浄化率を算出した。触媒は 750°C で 20 時間水熱条件で Aging して用いた。

3.3. 分析方法

3.3.1. Pt 表面原子数計測

Pt 表面原子数は CO 吸着量により計測した。前処理は He 気流下 400°C まで昇温後、 H_2 雰囲気にて 15 分 400°C 定常とした。その後、He 気流下で常温まで降温後、 200 mm^3 の CO パルスを出口 CO 濃度が安定するまで 3 回以上注入し、吸着量を計測した。

3.3.2. 酸性度測定

酸性度の評価は NH_3 -TPD によりおこなった。これは塩基性の NH_3 の吸着量が多いほど酸性度が高いという特性から酸性度を評価する手法である。He 雰囲気にて 500°C

で 60 分, さらに 0.5 %NH₃ 流通下にて 100℃ で 60 分前処理後, He 流通下で 100℃ から 600℃ まで昇温し, 四重極質量分析計にて NH₃ 脱離量の定量をおこなった.

3.3.3. 酸素吸着量測定

酸素吸着量の測定は O₂-TPD によりおこなった. 酸化雰囲気 500℃ 60 分の前処理後, He 流通下で常温から 900℃ まで昇温し, 四重極質量分析計にて酸素脱離量を定量した.

3.3.4. 電子状態解析

Pt 粒子の電子状態を調べるため XANES 測定をおこなった. 分析装置は九州シンクロトロン光研究センター(課題番号:1606044G)の BL-11 ラインを使用し, 分光器は Si(111)2 結晶分光器, 検出器はイオンチャンバを用いた. 測定は真空中において透過法により Pt-III Edge スペクトルを取得し, 解析をおこなった.

3.4. 第一原理計算方法

3.4.1. 大規模クラスタ担持モデルの作成

理論的に電子状態を計算するためには担体上の Pt 担持状態をモデル化する必要がある. 大規模クラスタ担持モデルを作成するにあたり, 第一原理計算により最終的に得られる安定構造の原子配置ならびに電子状態が, 初期原子配置に依存した状態になってしまう可能性が考えられる. そこで初期原子配置に関しては Fig. 5 (a), (b) に示すように, 手動で Pt 原子を配置せず, 原子間のエネルギー場をマクロに考慮できる古典的な分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) を用いて大まかな原子配置をおこない, その後, 量子力学を考慮している第一原理計算により詳細に安定構造を計算し, Fig. 5 (c) のようなモデルを完成させるという手順でモデル作成をおこなった.

以上のように分子動力学計算と第一原理計算を組み合わせる手法を用いることで, より現実に近い Pt 担持状態を, より効率的にモデル化することができると考え実施した. 具体的には直径約 1 nm の Pt 粒子が酸化物担体に担持されている状態を模擬するため, 約 100 原子からなる Pt クラスタが 5 層程度の酸化物担体上に存在するモデルを作成した.

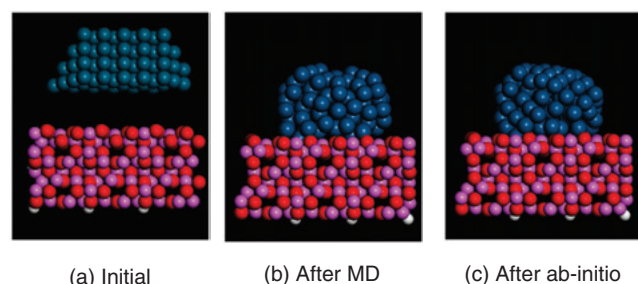


Fig. 5 Cluster model of Pt supported catalyst

Table 3 MD calculation conditions

Item	Detail
Software	LAMMPS
Potential	Lennard-Jones
Simulation time, Time step	500.0 ps, 1.0 fs
Ensemble condition	NVT

Table 4 Ab-initio calculation conditions

Item	Detail
Software	DMol ³
Functional	PBE (GGA)
Basis set	DNP basis set
Core treatment	DFT Semi-core pseudopotential

3.4.2. 分子動力学計算

酸化物担体の原子は固定した状態で, 担持する Pt 原子のみに初速を与えて計算を実施した. 詳細な計算条件を Table 3 に示す.

3.4.3. 第一原理計算

本稿では密度汎関数理論による第一原理計算を用いて Pt の電子状態解析をおこなった. この際に担持された Pt の電子状態解析をするための Pt 担持クラスタモデルと Pt への酸素吸着を解析するための Pt スラブモデルをそれぞれ使い分けた. Pt 担持クラスタモデルの計算では, 酸化物担体において Pt が担持されていない側半分を固定した状態で構造最適化計算を実施した. また Pt スラブモデルは 8 層 32 原子モデルとし, 酸素分子と最表面から 3 層の Pt 原子を構造最適化計算対象とした. いずれの計算も Table 4 の条件で実施した⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾.

4. 実験および計算結果

4.1. Pt 担持酸化物触媒の活性評価

酸性度の異なる各酸化物に Pt を担持した Pt 酸化物触媒のパラフィン浄化性能試験, および CO 吸着量測定による表面 Pt 量の算出をおこなった. 浄化活性の指標として, Turn Over Frequency (TOF) を用いた. TOF は以下の式 (1) であらわされるように, 活性金属一原子当たりの単位時間当たりの反応回数を示す数字であり, 活性指標として一般的に用いられている.

$$\text{TOF (/sec)} = \text{反応速度 (mol/sec)} / \text{表面活性金属量 (mol)} \quad (1)$$

浄化性能評価結果の 300℃ での反応速度と表面 Pt 量から, 式 (1) を用い TOF を求めた結果を Table 5 に示す. この結果から酸性担体を用いた触媒である Pt/SiO₂ の TOF

Table 5 Calculation of TOF in Pt supported catalyst

Catalyst	Conversion (%)	Pt amount (μmol)	TOF (/sec)
Pt/SiO ₂	48.0	2.4	0.44
Pt/Al ₂ O ₃	70.0	29.0	0.04
Pt/MgO	30.0	28.0	0.02

が最も高いことがわかった。また Pt/SiO₂ 触媒は表面 Pt 量がほかの二つより一桁小さいことから、Pt 粒子の凝集が進行していると推察されるが、それにもかかわらず、表面の Pt 原子の活性は高く保たれていることがわかった。

4.2. 物性解析による高活性要因推定

4.2.1. 酸化物担体の酸性度調査

各酸化物について NH₃ 吸着量の測定から酸性度の評価をおこなった結果を Table 6 に示す。この結果、想定通り SiO₂, Al₂O₃, MgO の順で NH₃ の吸着量が多く、この順に酸性度が高いことが確認できた。

4.2.2. Pt 表面への酸素吸着特性

Fig. 3 に示したように酸性担体のパラフィン浄化性能が高い要因は Pt 表面上への酸素吸着が抑制するためと推定していた。そこで Pt 酸化物触媒への酸素吸着特性を把握するため、O₂-TPD による酸素吸着量を測定した。この結果を Table 7 に示す。酸素吸着量は Pt/MgO, Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂ の順で高かった。つまり、酸性度の高い SiO₂ を担体に用いた触媒は、Pt への酸素吸着を低減させる効果があることが示唆された。この効果により酸性度の高い担体材料ほど Pt 表面の吸着酸素が少なく状態となりパラフィンが Pt 表面に吸着しやすくなることで酸化反応が進み、TOF が高くなったと推察した。

4.2.3. Pt 電子状態分析

Pt への酸素吸着が抑制される要因は各酸化物上の Pt 粒子の電子状態が異なるためと推定し、XANES 測定をおこなった。このとき金属状態の比較用として Pt 箔、酸化物状態の比較用として PtO₂ 片についても測定をおこなった。この結果を Fig. 6 に示す。この結果から、SiO₂ 上の Pt を示すピークが最も Pt 箔のピークに近く、Al₂O₃, MgO の順にピーク位置が PtO₂ 片の方向にシフトすることがわかった。つまり SiO₂ 上の Pt が最も金属状態に近いことが示唆され、このことから Pt/SiO₂ 触媒は Pt 表面への酸素吸着が抑制されていることが確認できた。

4.3. 理論計算による推定の裏付け

4.3.1. クラスタ担持モデルによる第一原理計算

物性解析により Pt 粒子の電子状態が酸化物触媒の性能向上へ影響していることが示唆された。そこで担体が Pt 粒子に対しどのような電子的な影響を及ぼしているかを明らかにするため、Pt クラスタを酸化物担体上へ配置したク

Table 6 Amount of NH₃ adsorption in NH₃-TPD

Material	NH ₃ ads. ($\mu\text{mol/g}$)
SiO ₂	63
Al ₂ O ₃	23
MgO	2

Table 7 O₂ adsorption amount on Pt in O₂-TPD

Catalyst	O ₂ ads. ($\mu\text{mol/g}$)
Pt/SiO ₂	4
Pt/Al ₂ O ₃	12
Pt/MgO	50

ラスタ担持モデルの電子状態計算をおこなった。Fig. 7 に各酸化物のクラスタ担持モデルを示す。いずれも酸化物担体上に Pt クラスタが球状に担持された状態で安定化した。担体材料が異なることにより Pt クラスタ形状は異なる結果となった。これは、担体材料と Pt クラスタの相互作用の仕方が異なるためと推察される。

これらの Pt クラスタモデルに対し、Pt クラスタの電子状態を把握するためクラスタ全体に対し、Hirshfeld 電荷解析をおこなった。この結果を Table 8 に示す。この結果、SiO₂, Al₂O₃, MgO の順で正の電荷量が高いことがわかった。つまり担体の酸性度が高いほど Pt クラスタの電子が欠乏していると解釈でき、これは酸性酸化物担体の

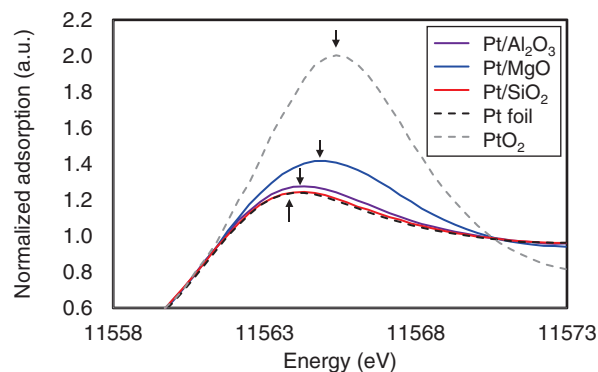


Fig. 6 XANES spectrum of Pt supported catalyst

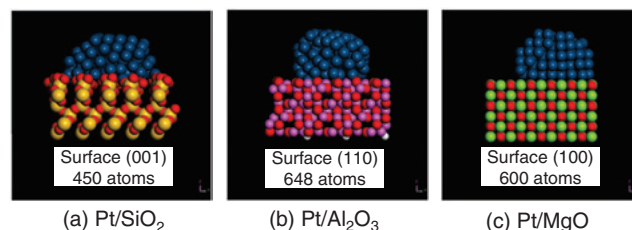


Fig. 7 Cluster models of Pt supported catalyst

Table 8 Charge of Pt cluster

	Pt/SiO ₂	Pt/Al ₂ O ₃	Pt/MgO
Total charge of Pt cluster	5.93	3.1	0.19
Maximum + charge	0.32	0.31	0.06
Maximum - charge	-0.02	-0.04	-0.05

電子吸引力が他の酸化物と比較して大きいことが要因と考えられる。

さらにPtクラスタを構成する一原子ごとの電子状態計算により、Ptクラスタ内の電荷分布を調べた。Fig. 8 (a)-(c)にPtクラスタの電荷分布を示す。図中のXY平面付近が担体酸化物との接点であり、モデル中のPtクラスタ内の全原子をそれぞれの座標に示し、電荷値を色分けしてプロットした。(a)から(c)のいずれの図においても、Ptクラスタ内に電荷分布に偏りが生じており、担体との接点付近に正の電荷が集中し、クラスタ上部へ負の電荷が集中して

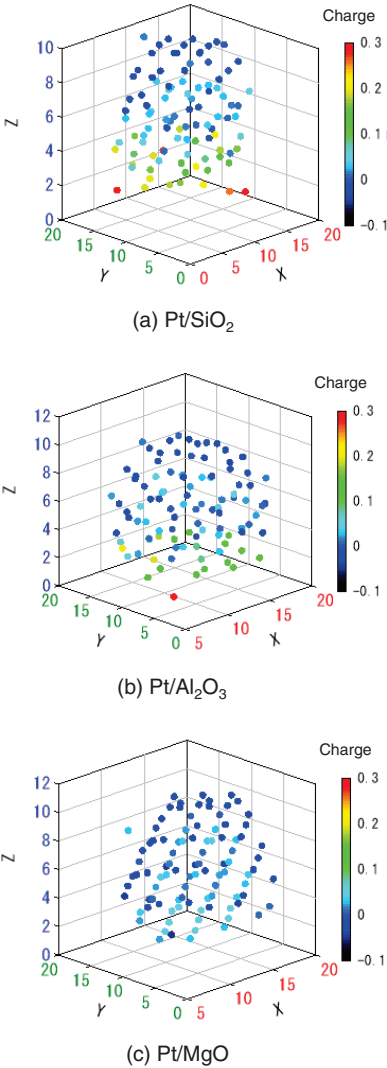


Fig. 8 Charge distribution of Pt cluster

Table 9 Charge level of Pt surface

Total charge amount	-3	-1	0	1	3
Charge level of surface Pt atom	-0.240	-0.093	-0.017	+0.060	+0.212

いた。特に Fig. 8 (a) の Pt/SiO₂ における Pt クラスタの電荷分布では担体接点付近に顕著に正電荷が局在した。これは酸性担体である SiO₂ の電子吸引効果により担体との接点付近の Pt から担体へ電子が移動したことにより Pt クラスタ下部が逆に正に帯電したためと推察される。

以上から、クラスタ担持モデルによる第一原理計算により、担体の酸性度が高いほど電子吸引効果が大きいため、Pt 粒子全体がより大きく正に帯電し、かつ界面近傍に正電荷が集中するような状態になっていることがわかった。

4.3.2. スラブモデルによる Pt への酸素分子吸着

Fig. 8 において、Pt クラスタの表面電荷状態が酸性担体と塩基性担体で異なることがわかり、特に酸性担体においては Pt クラスタの上部は負に帯電し、逆に担体近傍部は正に帯電していた。そこでこの帯電状態の違いが酸素の吸着特性に影響を与えているのではないかと推定した。まず Pt クラスタの上部や担体近傍部を再現した Pt スラブモデルを作成し、酸素吸着エネルギー比較をおこなうことで Pt クラスタの表面電荷状態が酸素吸着特性にどのような影響を与えるかを検討した。そこで Fig. 9 (a) のような Pt₃₂ 原子のスラブモデルを作成した。

次にスラブモデルの Pt 表面の帯電状態を制御するため、Fig. 9 (a) に示すようにスラブモデルに対し -3 から +3 までの電荷を投入したモデルを用い、第一原理計算を実施した。この結果、Table 9 に示すように電荷投入により、Pt スラブモデルの表面電荷を -0.240 から +0.212 の範囲で変化させることができた。また Table 8 の三つの Pt クラスタモデルにおける Pt 原子の電荷状態の範囲である -0.05 から +0.32 を、およそ再現できていることが確認でき、Pt クラスタの上部と担体近傍部の表面状態を模擬できていると考えた。

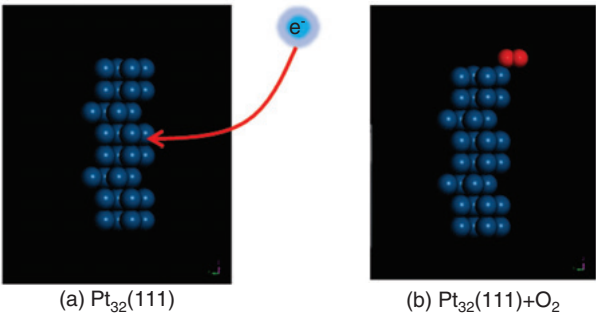


Fig. 9 Pt slab model and Pt+O₂ slab model

4.3.3. スラブモデルによる Pt への酸素吸着特性計算

次に Pt 表面電子状態が酸素吸着特性に与える影響を把握するため Fig. 9 (a) で示したスラブモデル表面に O_2 分子を吸着させたモデルを作成した。模式図を Fig. 9 (b) に示す。このモデルに対し第一原理計算をおこない、式 (2) を用いて吸着前後のエネルギー計算から、 O_2 吸着エネルギーを算出した。



この結果を Fig. 10 に示す。電荷投入量が大きいくほど ΔE_{ads} は大きくなり、電荷量 +3 においては、安定化計算後は Pt 表面から酸素が離脱してしまった。つまり、Pt 表面が正電荷になるほど酸素の吸着状態は不安定となり、吸着しにくい状態となることを示している。このことから、Fig. 8 (a) の Pt クラスターの担体近傍部の Pt 表面には正電荷が集中していたが、担体近傍部の Pt 表面は酸素吸着しにくい状態となっていると考えられ、Pt 担持酸性担体は担体近傍部の Pt 表面が高活性点となり反応を促進させると考えられる。

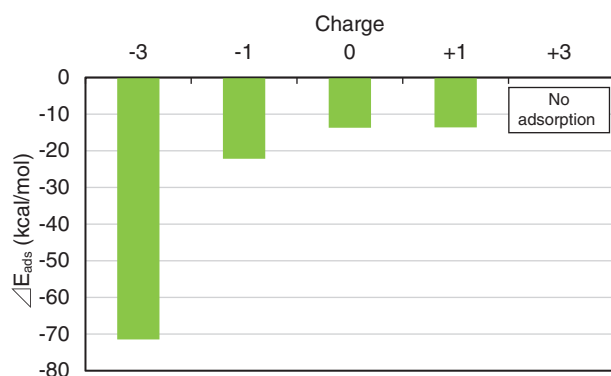


Fig. 10 Oxygen adsorption energy on Pt surface

5. 考察

これまでの結果を整理すると以下ようになる。まずモデル材料として選定した SiO_2 , Al_2O_3 , MgO を用いた Pt 担持触媒のパラフィン酸化反応は、 SiO_2 が最も TOF が高く高活性であり、酸性担体を用いることで高いパラフィン酸化性能が得られることが確認できた。また物性解析により担体の酸性度が高いほど Pt 粒子の電子状態は金属状態であり、酸素吸着が抑制できていることから、酸性担体を用いることで Pt が酸化されにくい状態に保たれることがわかった。さらに第一原理計算より酸性担体は担体近傍の Pt 表面が正電荷を帯びた状態となり、酸素吸着状態が不安定

化することから、酸素吸着が抑制されることが理論的に裏付けられた。

これらの結果から、酸性担体によるパラフィン酸化性能を促進するメカニズムを Fig. 11 のように表した。酸性担体が Pt 粒子から電子を吸引することにより、Pt 粒子は電子欠乏状態になる。この電子吸引効果は特に酸性担体と近接している Pt 原子に作用し正に帯電させるため酸素が吸着しにくくなる。この結果、パラフィンの吸着が阻害されず、パラフィン酸化反応が進行しやすくなる。このように当初推定していた反応メカニズムを活性評価、物性解析、理論計算を組み合わせることにより裏付けを得ることができた。

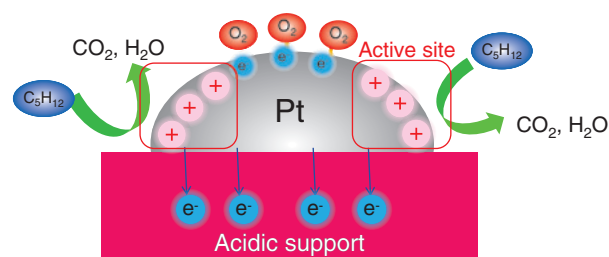


Fig. 11 Schematic image of HC oxidation on Pt supported catalyst

6. まとめ

リーンプール用 HC 浄化触媒として Pt 担持酸性担体触媒の高性能要因について、 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO を酸性、中性、塩基性のモデル材料として選定し、活性評価、物性解析および第一原理計算によりメカニズム解明に取り組み、以下のことがわかった。

- (1) 活性評価により、担体の酸性度が高いほどパラフィン浄化性能が高いことがわかった。
- (2) 物性解析により、酸性担体上の Pt 粒子は金属状態に保持されやすく、Pt 表面への酸素吸着が抑制されることがわかった。
- (3) 第一原理計算により、酸性担体上の Pt 粒子は正に帯電しており、担体近傍の Pt 粒子表面において特に正電荷が集中することがわかった。また、正電荷を帯びた Pt 粒子表面には酸素が吸着しにくいことがわかった。

これらのことから、Pt 担持酸性担体触媒の高い浄化性能の要因は、酸性担体の電子的作用により担体に近接している Pt 表面の酸素吸着が抑制されることで、高い活性を持つことであると立証できた。

参考文献

- (1) Hanabusa, H., Kondo, T., Hashimoto, K., Sono, H., Furutani, M.: Study on Homogeneous Lean Charge Spark Ignition Combustion, SAE Technical Paper, 2013-01-2562, (2013)
- (2) Hanabusa, H., Kondo, T., Hashimoto, K., Furutani, M.: Study on Cyclic Variations of Laminar Flame Speed in Homogeneous Lean charge Spark Ignition Combustion, SAE Technical Paper, 2016-01-2173, (2016)
- (3) Takeori, H., Hosoe, H., Morita, T., Endo, T.: A Study of Aftertreatment System for Spark-Assisted HCCI Engine, SAE Technical Paper, 2015-01-2013, (2015)
- (4) Takeori, H., Wada, K., Matsuo, Y., et al.: Study of an Aftertreatment System for HLSI Lean-burn Engine, SAE Technical Paper, 2018-01-0945, (2018)
- (5) 松尾雄一, 石丸真也, 橋本雅識, 遠藤哲雄, 松蘭義明, 永田誠: リーン NO_x 触媒の劣化メカニズム解明と耐久性向上, Honda R&D Technical Review, Vol.25, No.1, p. 100-108
- (6) Hashimoto, M., Nakanishi, Y., Koyama, H., et al.: Development of Low Temperature Active Material for Three Way Catalyst, SAE Technical Paper, 2016-01-0932, (2016)
- (7) Li, L., Larsen, A. H., Romero, N. A., Morozov, V. A., Glinsvad, C., Abild-Pedersen, F., Greeley, J., Jacobsen, K. W., Nørskov, J. K.: Investigation of Catalytic Finite-Size-Effects of Platinum Metal Clusters, J. Phys. Chem. Lett. 4, p. 222-226, (2013)
- (8) Ishimoto, T., Koyama, M.: Electronic Structure and Phase Stability of PdPt Nanoparticles, J. Phys. Chem. Lett. 7, p. 736-740, (2016)
- (9) Delley, B.: An All-Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules, J. Chem. Phys., 92, 508, (1990)
- (10) Delley, B.: From molecules to solids with the DMol³ approach, J. Chem. Phys., 113, 7756, (2000)
- (11) Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M.: Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Can. J. Phys., 58(8), 1200-1211, (1980)

■著 者■



松尾雄一



廣瀬 哲



竹折浩樹



岡山竜也