酸素センサ電極表面反応に排出ガス分子が及ぼす影響に関する計算化学的研究

伊藤みほ・細川徳一・長谷川 順・斉藤利孝

株式会社デンソー, 448-8661 愛知県刈谷市昭和町 1-1

A Computational Chemistry Study of the Influence that an Exhaust Molecule Gives to Oxygen Sensor Electrode Surface Reaction

Miho ITO, Norikazu HOSOKAWA, Jun HASEGAWA and Toshitaka SAITO

DENSO CORPORATION, 1-1, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi 448-8661

The surface of the electrode of the oxygen sensor for an automobile shows a complicated phenomenon due to reactions to the exhaust gas that is composed of various elements. Moreover, variations in the air/fuel ratios make it difficult to treat the reactions on the surface of the electrode on account of the coverage of oxygen. Therefore, its surface reactions of the oxygen sensor cannot be completely clarified, and this has been a bottleneck problem for the development of a sophisticated precision oxygen sensor. In this study, we applied the density functional theory and the ab-initio molecular dynamics theory to the reactions of the gas molecules on the surface of the electrode in different air/fuel ratios. As a result, we had a better understanding about the surface reactions on the molecule level and made it clear that the oxygen sensor outputs are influenced by exhaust gases such as NO, CO, CH₄, and H₂.

[Received November 7, 2006; Accepted June 14, 2007]

Key-words : Computational chemistry, Oxygen sensor, Electrode surface reaction, Exhaust gas, Density functional theory, ab-initio molecular dynamics theory

1. 緒 言

自動車用酸素センサは、酸素の電極表面への吸着に起因する起電力を測定し、Nernst の式から酸素濃度を算出することで、エンジンから排出されるガス中の酸素濃度をセンシングする。図1に空燃比 (= 空気(A)/燃料(F)) に対する酸素センサの出力特性を示す。理想空燃比 ($A/F=14.7$) 近傍で、急激な変化を示す特性を持つため、この点を目標に空燃比が制御されている。今後ますます強化される排出ガス規制に対応するためには、酸素センサの高精度化が必要であり、センサ出力特性に関する反応速度論を用いた研究¹⁾や伝熱現象に関する有限要素法を用いた研究²⁾などが報告されている。

一方、貴金属表面でのガス反応に関する量子論的研究についてはこれまでに数多く報告例がある。例えば、貴金属表面における NO 吸着については、Ward らが拡張 Hückel 法を用いて Pd, Rh 表面上への NO 吸着について検討している³⁾。また、Rocheffort と Founier は第一原理量子化学計算によって Pd₂, Cu₂, Pd₁Cu₁ クラスターにおける NO 吸着の際の電荷移動の

差異について研究している⁴⁾。さらに、Morikawa らは第一原理量子化学計算を用いて NO 被覆率による吸着サイトの変化について詳細に検討している⁵⁾。

しかしながら、酸素センサという観点での量子論的研究はこれまでに報告例がなく、酸素センサ電極表面反応については、未だ理論的に解明されていない部分が多い。この原因は、

(1) 排出ガスが多成分からなり、副反応が複雑であること、(2) 空燃比によって酸素濃度、排出ガス成分や濃度が変化すること、(3) 酸素センサが高温で使用されること、などが挙げられ、現象が複雑化していることから、モデル化や実際の現象との相関付けが困難であったためと言っても過言ではない。また、今後ますます厳しくなる低排出ガスエミッション化に対応するために、センサ電極自身の高精度化も求められており、酸素センサ電極表面反応について理論的に把握し、実践的に開発に反映可能な設計指針を得ることは重要な課題である。

本研究では、酸素センサ電極表面反応について、排出ガス種、酸素濃度や温度などがセンサ出力特性に与える影響について計算化学を用いて理論的に解明することを目的とした。

2. 計算方法

センサ電極表面への排出ガスの吸着エネルギー評価や電子状態解析には密度汎関数法 (DFT 法)、センサ使用温度での排出ガスの電極表面反応解析には、温度の影響を考慮して動的特性解析が可能な第一原理分子動力学法 (ab initio MD 法) を用いた。使用したソフトは、密度汎関数理論に基づいて平面波基底を用いたコード CASTEP である。ウルトラソフト擬ポテンシャルは、Pt: 5d96s1, H: 1s1, C: 2s22p2, N: 2s22p3, O: 2s22p4 を価電子として取り扱い、カットオフエネルギーは Pt: 250 eV, Rh: 280 eV, Pd: 300 eV, Au: 320 eV, N: 250 eV, O: 340 eV とした。交換相関汎関数には、構造最適化計算の場合、収束性の速い局所密度近似 (LDA-CA-PZ⁶⁾) を使用し、エネルギー計算の場合、より精度の高い一般化密度勾配近似 (GGA-PW91⁷⁾) を

Fig. 1. A sensor output curve for A/F.

Fig. 2. A calculation model of an electrode surface reaction.

使用した．さらに，k 点のサンプリングメッシュ数は $4 \times 4 \times 1$ を使用し，各原子配置における SCF 収束条件は 2.0×10^{-6} eV/atom，構造最適化のエネルギー収束条件は 2.0×10^{-5} eV/atom とした．

また，ab initio MD 法におけるアンサンブル条件としては，体積・温度一定 (NVT) 条件とし，温度は 1073 K とした．H 原子を含まないモデルの積算間隔は 1.0 fs とし，500 ステップ計算することでシミュレーション時間は 0.5 ps とした．また，H 原子を含むモデルの積算間隔は 0.2 fs とし，2500 ステップ計算することでシミュレーション時間は 0.5 ps とした．

3. 結果および考察

3.1 センサ電極表面反応モデル化と NO 分子の DFT 解析

酸素センサ電極表面においては，空燃比によって酸素濃度が 0～数％で変化するため，電極表面に解離吸着する酸素被覆率も変化すると考えられる．図 2 に酸素被覆率の変化を模擬したセンサ電極表面反応モデルを示す．モデルは，fcc 構造である Pt 結晶の構造最適化計算を行った後，Pt 結晶から (111) 面で切り出し，(111) 面を最表面とする排出ガス/Pt 電極表面反応モデルとした．基本セルの大きさは $0.832 \text{ nm} \times 0.832 \text{ nm} \times 2.000 \text{ nm}$ で，Pt(111) 電極表面上に排出ガス分子が存在するモデルである．Rich 雰囲気では酸素被覆率を 0 モノレイヤー (0 ML) とし，Lean 雰囲気では酸素被覆率 1 ML として空燃比を模擬することとした．また，排出ガス分子は，NO, CO, CH₄, H₂ とした．

まず，はじめにモデルの妥当性について，NO ガスを例として DFT 法を用いた検討を行った．表 1 に NO 吸着サイトと吸着エネルギーの計算結果を示す．空燃比が Rich 雰囲気（酸素被覆率 0 ML）では，NO は電極表面に分子状吸着し，吸着エネルギーは 251 kJ/mol であった．一方，Lean 雰囲気（酸素被覆率 1 ML）では，NO は電極表面に NO₃ として吸着し，吸着エネルギーは 120 kJ/mol に減少した．さらに，吸着サイトも Rich 雰囲気では 3-fold サイトが最も安定であったのに対し，Lean 雰囲気では bridge サイトに変化した．また，Rich 雰囲気における NO 吸着による電荷変化を表 2 に示す．NO 吸着によって，Pt 原子から N 原子への電子移動 (Back donation) を確認し，NO が Pt 電極表面に強く化学吸着することを示唆した．

これらの計算結果は，酸素被覆率によって NO 挙動や吸着エネルギーが変化するという研究例^{(8),(9)}とも良く一致し，本研

Table 1. A Comparison of NO Adsorption Energy to an Adsorption site of Pt(111)

Adsorption site	Adsorption energy (kJ/mol)	
	OML(Rich)	1ML(Lean)
on top	183	95
bridge	228	120
3-fold	251	109

Table 2. A Change of Electron Density of N and Pt

atom	N-Pt(nm)	s	p	d	Total
N	∞	1.79	3.08	0.00	4.87
	0.20nm	1.56	3.58	0.00	5.14
Pt	∞	1.10	0.11	8.79	10.00
	0.20nm	0.98	0.10	8.75	9.83

Fig. 3. Snap shots of NO/OML O/Pt(111).

究で提案した電極表面反応モデルの妥当性が裏付けられた．

3.2 センサ電極表面における NO 分子の ab initio MD 解析

前節で述べたように，DFT 法による吸着ガスの安定状態予測やその際の電荷移動などの電子レベルの詳細解析はセンサ電極表面反応を理解するために，非常に有効な手段であるが，電極表面での NO ガスの反応経路やセンサ使用温度での NO ガスの動的な反応現象までを解析することは困難である．そのため，酸素センサの実作用温度での NO ガス反応解析については，ab initio MD 法による検討を行った．

図 3 に ab initio MD 法によって得られた Rich 雰囲気における Pt(111) 電極表面での NO 分子のスナップショットを示す．DFT 法による結果と同様に，NO 分子は Pt 電極の 3-fold サイトで吸着安定化することが示された．しかし，シミュレーション時間による結合距離の変化について詳細に解析した結果，

Fig. 4. A change of N-O distance.

Fig. 5. Snap shots of NO/1ML O/Pt(111).

図4に示すように、NO結合距離は気相中のNO結合距離よりも長く、時間とともに徐々に伸びていることが分かった。つまり、*ab initio* MD計算ではNO吸着後の現象までは解析できなかったものの、*ab initio* MD計算により、NO分子が電極に吸着後、徐々にNO結合距離が伸びていく等の現象を把握することができた。

図5に*ab initio* MD法によって得られたLean雰囲気におけるPt(111)電極表面でのNO分子のスナップショットを示す。NOが電極吸着酸素と反応し、NO₃として安定化する現象を捉えることができた。このことは、Lean雰囲気において、NO分子が電極表面の吸着酸素と反応してNO₃として吸着しやすく、NO₃ガスとして電極から脱離する傾向は少ないことを示唆しており、Bartramらが、NO_x脱離は生じ難いことを示したHREELS解析結果¹⁰⁾ともよく一致した。

以上の結果より、*ab initio* MD法によって、DFT法だけでは予測できなかったNO分子の動的な現象を把握することができた。

これらの計算結果をもとに、酸素雰囲気異なる酸素センサ電極表面でのNOガスの挙動を図6のように模式的に示す。図6(a)のRich雰囲気では、酸素吸着サイトにNOが吸着し、図6(b)のLean雰囲気では、吸着酸素と反応してNO₃吸着することを明らかにした。

Fig. 6. An electrode surface model when NO gas coexisted. (a) is in a case of rich, (b) is in a case of lean. (1)–(5) shows the following. (1) an atmosphere side electrode, (2) a solid electrolyte, (3) an exhaust gas side electrode, (4) oxygen atoms adsorbed at an adsorption site, (5) an adsorption site.

Fig. 7. A comparison of adsorption energy to Pt(111) surface of exhaust gas molecule.

3.3 センサ電極表面における排出ガス各成分の吸脱着現象

続いて、酸素雰囲気異なる電極表面における排出ガス各成分(NO, CO, CH₄, H₂)の吸脱着現象を解析した。空燃比がRich雰囲気においては、各々の排出ガス分子は、

のように反応し、電極に吸着すると考えられる。

また、空燃比がLean雰囲気になると、電極表面に吸着酸素が存在するため、各々の排出ガス分子は、

のように、電極の吸着酸素と反応すると考えられる。

図7にDFT法により評価した酸素被覆率異なる電極表面への排出ガス分子の吸着エネルギーを示す。DFT法による解析のため温度は0Kであり、かつ電極表面状態の違いのみを考慮した比較ではあるが、吸着エネルギーの大小を比較すると、Rich雰囲気(酸素被覆率0ML)ではNO>CO>O₂>H₂>CH₄であるのに対し、Lean雰囲気(酸素被覆率1ML)ではNO>CH₄>H₂となった。

ab initio MD法による実作動温度での解析においては、図8に示すように、CO分子は吸着酸素と反応してCO₂を形成し、

Fig. 8. Snap shots of CO/1 ML O/Pt(111).

Fig. 9. Snap shots of CH₄/1 ML O/Pt(111). (a) is in a case of rich, (b) is in a case of lean.

脱離する現象が観察された。また、CH₄はRich雰囲気においては、図9(a)に示すようにCH₃とHに解離し、Hが電極表面を移動するのに対し、Lean雰囲気においては、図9(b)に示すように吸着酸素と反応し、CH₃OHとなる現象を捉えることができた。このように、酸素雰囲気によってセンサ電極表面で

の排出ガス各成分の吸着性や反応性が異なることを明らかにした。

これらの結果をもとに、排出ガスの副反応が酸素センサ出力に及ぼす影響について検討した。Rich雰囲気においては、特にNOとCOの電極への吸着エネルギーが酸素よりも大きく、優先的に吸着しやすいことから、影響を及ぼす可能性が高い排出ガス成分であると考察できる。一方、Lean雰囲気においては、COとCH₄は、電極表面に存在する吸着酸素と反応し、CO₂やCH₃OHとして脱離することで、吸着酸素を消費してしまうことが予測される。さらに、NOは吸着酸素と反応し、NO₂のような反応生成物が電極表面に吸着安定化することで、電極表面の吸着酸素の状態を変化させてしまう可能性がある。

以上のことから、酸素センサ出力に排出ガスが及ぼす影響としては、Rich雰囲気では、NOとCOが吸着サイトを被毒すること、Lean雰囲気では、COとCH₄が吸着酸素と反応し、反応生成物として脱離することで電極表面の吸着酸素が消費されることが主要因であることを明らかにした。

4. まとめ

DFT法およびab initio MD法を用いて、排出ガス各成分の電極表面反応について解析し、以下の知見を得た。

- (1) Rich雰囲気では、センサ電極表面への排出ガスの吸着性はガス成分によって異なる。
- (2) Rich雰囲気では、酸素よりも、NOとCOが優先的に電極表面に吸着しやすい。
- (3) Lean雰囲気では、Rich雰囲気と異なり、電極表面の吸着酸素と反応した後に、反応生成物が吸着あるいは脱離する。
- さらに酸素センサ出力特性に及ぼす影響について、分子レベルから考察し、これまで現象論的にしかわかっていなかったセンサ出力に排出ガスが及ぼす影響について、分子レベルからの理論的に解明することができた。
- (4) Rich雰囲気では、NOとCOが吸着サイトを被毒する。
- (5) Lean雰囲気では、電極表面において、COとCH₄が吸着酸素と反応し、反応生成物として脱離することで、電極表面の吸着酸素が消費される。
- (6) Lean雰囲気では、電極表面において、NOが吸着酸素と反応し、反応生成物が電極表面に吸着する。

References

- 1) T. S. Auckenthaler, C. H. Onder and H. P. Geering, *SAE Paper*, 2002-01-1293 (2002).
- 2) D. T. Huang, *Finite Elements in Analysis and Design*, **37**, 657-672 (2001).
- 3) T. R. Ward, R. Hoffmann and M. Shelef, *Surf. Sci.*, **289**, 85-99 (1993).
- 4) A. Rochefort and R. Fournier, *J. Phys. Chem.*, **100**, 13506-13513 (1996).
- 5) H. Aizawa, Y. Morikawa, S. Tsuneyuki, K. Fukutani and T. Ohno, *Surf. Sci.*, **514**, 394-403 (2002).
- 6) J. P. Perdew and Y. Yang, *Phys. Rev. B*, **23**, 13244-13249 (1992).
- 7) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868 (1996).
- 8) M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Okano, K. Miyake, H. Shigekawa, H. Kato, H. Okuyama and M. Kawai, *Surf. Sci.*, **454**, 101-105 (2000).
- 9) J. F. Zhu, M. Kinne, T. Fuhrmann, B. Trankenschuh, R. Denecke and H. P. Steinruck, *Surf. Sci.*, **547**, 410-420 (2003).
- 10) M. E. Bartram, B. E. Koel and E. A. Carter, *Surf. Sci.*, **219**, 467-489 (1989).