

報告番号	甲 第 12048 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 自動車排ガス触媒コンバータ内部における
ガス輸送現象に関する研究
(Gas transport phenomena in automotive
catalytic converter)

氏 名 加藤 悟

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、自動車排ガス触媒内部におけるガスの輸送現象を解析するとともに、触媒コート層の細孔特性を解析した。さらに、触媒コート層内部のガス輸送現象に対する触媒コート層の細孔特性の影響を定式化した。

第 1 章では、本研究の背景・意義を記した。自動車のエンジンから排出される一酸化炭素 (CO)、一酸化窒素 (NO)、炭化水素 (HC) などの環境負荷物質を浄化するために、自動車への排ガス触媒の設置が義務づけられている。自動車からの環境負荷物質の排出量は法律により規制されており、その規制値は年々厳しくなる傾向にある。従来は規制をクリアするために、触媒の材料開発が進められてきたが、さらなる触媒性能向上のためには材料開発だけでなく触媒内部でのガス輸送現象に着目した開発も必要である。触媒内部でのガス輸送現象について、次に詳細を記す。触媒は、モノリスと呼ばれるハニカム基材のセル内壁にコートされており、このコートを触媒コート層と呼ぶ。エンジンから排出された環境負荷物質は、セル内部をガス流れに乗って移動し、次に触媒コート層の細孔に侵入し、最後に細孔表面の貴金属微粒子の表面で反応し無害化される。そのため、材料に由来する触媒活性では無く、触媒コート層の細孔内部のガスの輸送抵抗が触媒性能を制限する場合がある。触媒コート層は材料の二次粒子が積み重なって構成されており、この二次粒子は数 nm 程度の一次粒子によって構成されている。このため、触媒コート層には、二次粒子の隙間から構成される二次細孔と、一次粒子の隙間から構成される一次細孔が存在する。エンジンから排出された環境負荷物質は、触媒コート層の表面近傍の速度境膜を通過しコー

ト層に侵入し、コート層の二次細孔、一次細孔の順に拡散し、一次細孔表面に担持された貴金属で反応する。このようなコート層の表面および内部の細孔を制御することによりガス輸送抵抗を低減し、触媒性能を向上させることが期待される。しかし細孔を制御する対象は表面、二次細孔、一次細孔と幅広いだけでなく、その特性を表す指標も細孔径、屈曲係数、連結性など様々であり、指標の算出方法も多岐に渡る。そのため、開発の目標指標を設定し、その達成状況を評価するための指標を選定することは容易ではない。このような状況の下、効率良く触媒を改良していくには、細孔特性がガス輸送現象に及ぼす影響を理解する必要がある。このためには、まずコート層の細孔特性およびガス輸送現象を明らかにしなければならない。そこで本研究の目的として、次に示す3点を設定した。1) 触媒作動条件下でのコート層近傍および内部におけるガスの輸送現象を評価する技術の確立、2) 触媒コート層の細孔特性、特に細孔連結性を評価する技術の確立、3) 細孔特性がガス輸送現象に及ぼす影響を解析するためのモデルの提案。

第2章では、ハニカムセルの内部および触媒コート層表面近傍のガス流れを明らかにするために、粒子イメージ流速計測法 (Particle Image Velocimetry; PIV)法によるガス速度分布の可視化を試みた。ハニカムセルを模擬するために、断面10mm角、長さ50mmの光学セルの内部1面に触媒コート層を塗布したものを試料とした。トレーサーとしてプロピレングリコール微粒子を0.5m/sの気流中に分散させ、これを透明光学セルに供給した。なおセルのサイズと気流速度から算出したレイノルズ数は331であり、実際の排ガス条件の3~33よりも大きい層流の範囲内であり、考察に支障は無いと判断した。可視化画像から算出したセル内全体のガス流れとして、セル中心から触媒コート層表面付近までハーゲンポアズイユ流れに一致することを明らかにした。また触媒コート層近傍においてガスの乱れを確認したが、これは実験に用いたポンプに由来するガス流れの脈動によるものと判断した。ただし、実際の排気ガスの流量はエンジンの作動条件に応じて常に変動しており、この流量変動を原因とする触媒層表面近傍のガス流れの乱れは生じている可能性がある。この場合、ガス流れの乱れは触媒層内部へのガスの侵入を促進することが考えられる。以上のように、ハニカムセルを模擬した光学セルを用いて、PIVによるセル内ガス流れの可視化技術を確立することができた。

第3章では、触媒コート層内部における定常状態でのガス拡散性を測定し、その温度依存性を明らかにすることを目的とした。実験では、Wicke-Kallenbach型の高温耐久セルを作製し、金属メッシュに原料スラリーをコートして得られるコート層模擬試料を用いた。その結果、測定温度の増大に応じて有効拡散係数が増大することを明らかにした。得られた有効拡散係数をMean Transport Pore Model (MTPM)に適用し、拡散全体に対するKnudsen拡散の寄与を算出した。温度上昇に伴うKnudsen拡散の割合は10%から40%まで増大した。これはコート層内におけるガスの拡散が平均としては、分子拡散とKnudsen拡散の遷移領域であることを意味する。MTPMにおける細孔特性指標である r (Mean transport pore radius)と λ_A (Mean free path)の比は、従来の毛細管モデルにおける r_e (Capillary tube radius) / λ_A の繊維状態の値と矛盾しなかった。これは、模擬コート層のような複雑な細孔でも、ガ

ス拡散に関与する細孔の径としては、MTPM におけるガス移動平均細孔径 r として単純化することが可能であることを意味する。以上のように、模擬触媒コート層内部における定常状態でのガス拡散性の温度依存性を測定し、ガス拡散の機構について明らかにすることができた。

第 4 章では、MTPM による模擬触媒コート層の細孔特性指標の算出方法の効率向上について、実験で得られた有効拡散係数を用いて検討した。H₂、He、CH₄、Ne、N₂、O₂、C₃H₆、CO₂、C₃H₈ の 9 種類について、室温、200°C、400°C の三通りの温度において、ガスの有効拡散係数を測定した。MTPM に有効拡散係数を適用する際に、適用する有効拡散係数の種類が少ないと、原理的にありえないはずのマイナスの値が算出される場合があることを明らかにした。この問題を解決するために、有効拡散係数の実測値と予測値を併用し実験の精度を上げることを試みた。有効拡散係数が平均分子速度の一次式で示されることを見出した。これは、有効拡散係数の実測値が最低 2 点あれば、未測定のコート層についても有効拡散係数の予測値を得られることを意味する。つまり、有効拡散係数の実測値が少なくても、実測値と平均分子速度の一次式を算出し、これから得られる予測値を併用することにより、MTPM から妥当な細孔特性指標を得ることが可能となった。

第 5 章では、触媒コート層の二次細孔が、コート層内のガス輸送特性に及ぼす影響を説明する新しいモデル式の提案を目的とした。実験では、細孔特性が異なる 4 種類のコート層を調製し、その細孔形態を Scanning Electron Microscope (SEM)、水銀圧入法、X 線 Computed Tomography (CT) で解析した。ガス輸送特性の指標として、二次細孔の寄与が大きいガス透過係数に着目し、実験によりこれを測定した。X 線 CT から得られる三次元構造から、繋がった細孔から構成される Percolation Path を抽出し、その Path 径 d_i および屈曲係数 τ から有効透過係数を予測するモデル式を提案した。

$$K_e = \frac{\varepsilon \sum_{i=0}^n (d_i^2/32)(1 + 8\lambda/d_i)}{\tau n}$$

この式における空隙率 ε には、二次細孔の空隙率、または Percolation Path から算出される有効空隙率を適用することが可能であることを提案した。

第 6 章では、第 5 章にて提案したモデル式の適用範囲と妥当性を検討した。様々な特性の細孔において検討するために、細孔特性が異なる 8 種類の実触媒を用意した。また、さらに幅広い細孔特性を得るために計算機内で模擬構造を構築した。これにより、細孔特性の範囲として、空隙率:20~32%、平均細孔径:0.8~4 μ m、Path 径:0.4~4 μ m、平均屈曲率:1.3~1.6 を得ることができた。模擬構造の有効透過係数を実験的に算出することはできないため、実構造および模擬構造について CFD で有効透過係数を算出した。CFD から得られる有効透過係数と、モデル式から得られる値を比較したところ、両者が近い値であることを確認した。これより、上述の範囲であればモデル式は妥当であることを明らかにした。

以上のように、本研究により、触媒コート層の表面および内部におけるガス輸送現象においてきわめて重要な知見を導くことができた。さらに触媒コート層内部のガス輸送特性

を、三次元構造から説明することのできる新たなモデルを提案することができた。得られた成果は、新型車の設計に活用されている。本研究で提案したモデル式はあくまで二次細孔内部のガス透過現象を説明するものだが、今後は二次細孔および一次細孔内部のガス拡散現象を記述する式、さらにはガス拡散律速条件下における触媒性能を説明するモデルへの発展が期待される。なお細孔内のガス透過現象は、フィルター内部、土壌内部など様々な場所で進行する。本研究で提案したモデルは、排ガス浄化触媒の他にも様々な分野で適用可能であると期待される。