

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

加藤 悟

目次

第 1 章 序論	p4
1-1. 本研究の背景	p4
1-2. 本研究の目的、および概要	p9
参考文献	p11
図	p13
第 2 章 セル内部および触媒コート層表面におけるガス流れの可視化	p15
2-1. 諸言	p15
2-2. 実験方法	p16
2-3. 結果と考察	p16
2-4. 結言	p17
参考文献	p18
図	p19
第 3 章 定常状態におけるガス拡散性の温度依存性の解析	p23
3-1. 諸言	p23
3-2. 実験方法	p24
3-3. 結果と考察	p26
3-4. 結言	p31
参考文献	p33
図表	p35
第 4 章 Mean Transport Pore Model による解析の効率向上について	p42
4-1. 諸言	p42
4-2. 実験方法	p44

4-3. 実験結果	p44
4-4. 考察	p44
4-5. 結言	p49
参考文献	p51
図	p52
第5章 触媒コート層の細孔特性がガス輸送特性に及ぼす影響	p58
5-1. 諸言	p58
5-2. 実験方法	p59
5-3. 結果	p62
5-4. 考察	p65
5-5. 結言	p69
参考文献	p71
図表	p73
第6章 細孔特性からガス透過特性を記述するモデルの検証	p84
6-1. 諸言	p84
6-2. 実験方法	p84
6-3. 結果と考察	p86
6-4. 結言	p89
参考文献	p90
図表	p91
第7章 総括	p97
図	p100

本研究に用いた研究論文

p106

謝辞

p109

第1章 序論

1-1. 本研究の背景

自動車は多くの国々において移動手段・輸送手段として広く使われている。しかし、自動車の排気ガスは、一酸化炭素 (CO)、一酸化窒素 (NO)、炭化水素 (HC) などの様々な環境負荷物質を含んでいる。これらの環境負荷物質の排出挙動は、エンジン内部の燃焼状態、詳しくはエンジン燃焼室内の空気 (Air) と燃料 (Fuel) との重量比である空燃比 (A/F) に大きく影響される。A/F に対する排ガス中の CO、HC、NO、酸素 (O₂)、および二酸化炭素 (CO₂) の濃度変化の一例を図 1-1 に示す[1]。燃焼室に投入した燃料が完全に燃焼した場合に CO₂ と水 (H₂O) のみが生成する空燃比を理論空燃比 (Stoichmetric point) といい、図 1-1 では縦破線で示されている。この値は、燃料性状によって多少異なるもののおよそ 14.6 である。実際には完全燃焼は起きないため、理論空燃比付近でも HC が排出される。空燃比が理論空燃比よりも小さい場合、酸素不足により CO と HC の排出量は増大する。一方、理論空燃比よりも空燃比が大きい場合は、燃焼状態が良好となり燃焼室内が高温になるため、燃焼室に取り込まれた窒素 (N₂) と O₂ が反応して NO が生成する。このようにエンジンから排出される環境負荷物質は、大気汚染および光化学スモッグの発生源となるため、自動車の普及に伴い世界各地で問題となっている。

自動車排ガスを原因とする光化学スモッグについてのもっとも古い記録は、1943 年にアメリカのカリフォルニア州で発生したものである [2]。このような状況の下、1962 年にはアメリカ初の排ガス規制である「クランクケースエミッション規制」が始まり[3]、1970 年には CO、HC、および NO の排出量を抑制する“マスキー法”が提案された。マスキー法により、CO、HC、および NO の排出量は規制前の 1/10 に削減されることが必須となった。日本においても 1978 年に同等の規制が導入され、これに対応するために、1975 年に HC および CO の排出を低減するための酸化触媒が、1977 年には窒素酸化物 (NO_x) も併せて低減する三元触媒が実用化された[4]。酸化触媒は HC を H₂O および CO₂ に酸化

し、CO を CO₂へ酸化する機能を持つ。三元触媒は、排ガス中の HC と CO を還元剤として NO を N₂へと還元する機能を持つ。1978 年以降も排気ガスの規制は徐々に強化されており、規制をクリアするための触媒の開発は今日にいたるまで続けられている。[5,6]

自動車の排ガス浄化触媒は、モノリスと呼ばれるハニカム基材にコートされている。ハニカム基材はコーゼライトなどの多孔質セラミックス製、または SUS などの金属製である。ガスが流通するセルの形状は、四角または六角が一般的であり、その目開きは多くの場合 1 mm~5 mm 程度である。ハニカム基材への触媒のコートは、一般的にはウォッシュコート法が用いられる。ウォッシュコート法では、担体粉末および貴金属の前駆体（硝酸塩、アミン錯体など）を水に分散させた原料スラリーを用意し、これをハニカムの上面からセル内に流し込み、次に大流量の空気をセル内に供給することにより余分なスラリーを吹き飛ばし、乾燥・焼成を行うことによりセルの壁に触媒コート層を形成させる。担体、貴金属については以下に記す。

コートされる触媒は、適用されるエンジンに応じて様々な種類があるが、本章ではガソリンエンジン用の三元触媒について述べる。三元触媒は、触媒反応の活性点として機能するロジウム、パラジウム、白金などの貴金属、貴金属を担持するための担体、ならびに酸素吸放出材料から形成される。担体および酸素吸放出材料について、その概略を以下に述べる。

担体の役割は、貴金属を微粒子としてその表面に保持することである。貴金属の微粒子は、表面積が大きいいため、少ない貴金属量でも高い触媒性能を得ることが可能である。貴金属を微粒子として保持するためには、1g あたり数十 m²以上の表面積が必要とされ、主にアルミナやジルコニアなどの金属酸化物が用いられる。また担体には、高表面積だけでなく、耐熱性も要求される。高速道路走行時などの高負荷運転の際には、触媒の温度は 800°C 以上の高温にさらされることがある[7]。このような温度では、担体の焼結に伴う表面積の低下、および貴金属自身の移動または蒸散を介した再凝集が起きるため触媒性能の低下

が問題となる。過去の研究においては、担体の焼結を防ぐための La などの第三成分の添加が検討されてきた[8]。また、貴金属微粒子の移動を防ぐための貴金属と担体の相互作用の増大[9]などが検討されてきた。

酸素吸放出材料の役割を、A/F 値に対する三元触媒の浄化特性の一例(図 1-2)を用いて以下に述べる[10]。三元触媒では、還元成分である CO、HC と酸化成分である NO および O₂が反応することで、環境負荷物質を CO₂、H₂O、N₂に変換する。そのため A/F 値 14.6 の理論空燃比近傍で一番高い性能が得られる。定常走行時においては、エンジンは理論空燃比近傍で制御されるが、加速・減速時などの非定常走行時においては、燃料の噴射量の変動するため A/F は理論空燃比から外れることがある。これによる浄化性能低下を抑制するために用いられるのが、セリアジルコニアを主成分とする酸素吸放出材である。酸素吸放出材は、排ガス中の O₂濃度が低いとき、つまり A/F が理論空燃比よりも低いときには酸素を放出し、また A/F が理論空燃比よりも高い場合は酸素を吸収する。この作用により、排ガスの酸素濃度が理論空燃比付近に調整され、非定常運転においても高い触媒性能が得られる。過去の研究においては、セリアジルコニアの焼結を抑制し耐熱性を向上させるための Al₂O₃添加 [11]などが検討されている。

このように、排ガス中の環境負荷物質 CO、HC、NO を減らすべく触媒の開発は進められてきたが、1990 年代に新たに環境負荷物質として着目されたのが、地球温暖化の要因となる CO₂である。当時、全世界で排出される CO₂の約 5% は日本が占めており、そのうち 20%が自動車の走行に伴うものであった。CO₂排出規制と燃費規制は実質的には同じものであり、燃費規制自体は 1970 年代のオイルショックに端を発するものが既に制定されていた。しかし 1997 年の気候変動枠組み条約第三回締約国会議において採択された京都議定書では、2010 年の日本の目標として 1990 年比で CO₂を 6%削減することが定められた[12]。目標達成の一環として、日本では 2010 年までにガソリン乗用車の平均燃費を 1995 年比で 22.8%改善しようとし、低燃費車の普及を促進するため、2001 年 4 月か

ら国土交通省により自動車税のグリーン税制が導入された[6,13]。この税制は2017年にも継続されている[14]。

ここまで述べたように、自動車の排気ガスに関連する規制は様々あり、年々その規制値は厳しくなっている。この状況に対応するには、これまで検討されてきた担体や酸素吸放出材などの材料の開発だけでなく、触媒コート層内部におけるガス拡散挙動に着目した開発が必要である。エンジンから排出された環境負荷物質は、触媒コート層の細孔に侵入し、内部の貴金属微粒子の表面で反応し無害化される。そのため、材料による触媒活性では無く、ガスの輸送抵抗が触媒性能を制限する場合がある。例えば Ramanathana らは、触媒コート層内部の輸送抵抗が低温活性に影響を及ぼすことを報告している[15]。また Santos らは、実際の作動条件においては、境膜内輸送抵抗とコート層内輸送抵抗が同時に影響を及ぼすことが多く、たとえ高温条件下でもコート層内輸送抵抗の影響が無視できないことを報告している[16]。境膜内輸送抵抗とは、触媒コート層表面において形成される速度境膜内部の分子拡散が触媒コート層内部へのガス輸送の律速段階となることによって生じる。一方、触媒コート層内部のガス輸送抵抗は、触媒活性点である貴金属粒子へのガスの拡散が律速となり触媒性能が制限される状況である。このコート層内拡散抵抗は、言い換えれば細孔内拡散抵抗である。コート層内部の細孔の模式図を図 1-3 に示す。触媒コート層は担体および酸素吸放出材の二次粒子が積み重なって構成されている。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。先述したとおり、貴金属を微粒子として保持するために、担体は高い表面積を必要とする。この表面積は、一次粒子の隙間からなる一次細孔によって担保されている。すなわち、多くの貴金属の微粒子は一次粒子の上、言い換えれば一次細孔の表面に担持されている。一方、二次粒子は模式図のような球形ではなく、多くの場合不定形であり、その粒子径も分布を持っている。これにより、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が存在する。つまり、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、その指標も細孔径、屈曲係数、連結性など様々であり、また算出方法も多岐に渡るため、開発の目標とする指標を選ぶ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。

コート層内のガス輸送現象を測定する手法として、Stary らによる **gas chromatograph**[17]、Zhang ら[18]または Hayes ら[19]による **Wicke-Kallenbach** 型セルが報告されている。これら既往の研究において共通する問題は、高温での測定が非常に困難であるということである。自動車の走行条件に応じて、コート層の温度は大きく異なる。高速道路走行時または登坂時などの高負荷運転では、コート層の温度は **800°C** 以上に達することもある。そのため高温でのガス輸送特性を測定することが必要であるが、**Wicke-Kallenbach** 型セルでハニカム触媒のガス輸送特性を測定する場合、ガスシール部にエポキシ樹脂を使うため、高温での測定ができない。

コート層内のガス輸送現象を考えるうえで必要な細孔特性は、空隙率、細孔径、細孔連結性である。コート層の細孔特性を測定する手法として、既往の研究では水銀ポロシメトリー、電子顕微鏡が主に用いられてきた。しかしこれらの手法では、コート層の細孔連結性を評価することができない。例えば水銀ポロシメトリーでは、試料片を入れたセルを水銀で満たし、水銀の圧力と細孔内への水銀の浸入量の関係を測定するが、この方法で明らかになるのは細孔容量と細孔径のみであり、細孔同士がどのように接続されているかを示す細孔連結性を評価することできない。細孔連結性の評価には、細孔の三次元情報が必要

であり、FIB-SEM、X線CTなどがあるが、触媒コート層の細孔連結性の評価に適用した例はまだ無い。

ここまで示したように、細孔連結性などの細孔特性、およびガス拡散性を評価する手法が確立されていないため、細孔特性がガス輸送現象に及ぼす影響はまだ十分に明らかにはされていない。例えば、水銀ポロシメトリーで得られる細孔径、細孔容積の値を **Random Pore Model [20]** に適用してコート層のガス輸送特性を予測すると、実験値よりも約一桁大きい値が算出されてしまうとの報告がある[19]。この問題は、モデルの精度、および水銀ポロシメトリーを用いたことに起因すると思われる。

1-2. 本研究の目的、および概要

本研究では、以下 3 点を目的とした。

- 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拡散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) 細孔特性がガス拡散現象に及ぼす影響を解析するためのモデルの提案。

本論文は 7 章にて構成される。第 2 章以下の内容は以下の通りである。

第 2 章では、ハニカム基材のセル内部におけるガスの流れの可視化手法の確立と、その手法によって得られた解析結果を示す。

第 3 章では、触媒作動温度でのガス拡散挙動を解析するために **Wicke - Kallenbach** 型の高温耐久セルを作製し、模擬触媒コート層内部における定常状態でのガス拡散挙動の温度依存性を明らかにする。

第 4 章では、先に得た有効拡散係数のデータを用いて、**Mean TransPort Model** における構造因子を効率良く算出する方法を提案する。

第 5 章では、触媒コート層の細孔を X 線 CT、SEM、水銀圧入法で解析し、得られた細孔特性からガス輸送特性を記述するモデルを提案する。

第 6 章では、計算機内で構築した仮想構造を用いて、第 5 章で提案したモデルの妥当性を検証する。

第 7 章では、第 2 章から第 6 章の総括を行い、本論文の結論とする。

参考文献

- [1] J.K.Kummer, Prog. Energy Combust. Sci., Catalysts for automobile emission control, 6 (1980) 177-199.
- [2] 二宮洸三、気象と地球の環境科学、オーム社、2006年
- [3] トヨタ自動車 75年史, 第2部 第2章 第3節 第1項 排出ガス問題の発生
<https://www.toyota.co.jp/jpn/company/history/75years/text/entering_the_automotive_business/chapter2/section3/item1.html>
accessed 07.05.2017
- [4] 環境触媒ハンドブック、岩本正和 監修、2001年、エヌティーエス
- [5] 石田雅文 自動車技術 自動車技術会創立 60周年記念号、(2007) 28
- [6] 飯田宜由、長田憲一朗、昆木内康信、稲村信嘉、鈴木俊之、自動車と法規、自動車技術、60 (2006) 7-16
- [7] T. Yamauchi, S. Kubo, T. Mizukami, N. Sato, N. Aono, Numerical Simulation for Designing Next Generation TWC System with Detailed Chemistry, SAE Int. J. Fuels Lubr. 1 (2009) 795-802
- [8] 小澤正邦、木村希夫、曾布川英夫、横田幸治、豊田中央研究所 R&D レビュー、Highly Thermal-resistant Three-way Catalyst、27 (1992) 43-53
- [9] 新庄博文、豊田中央研究所 R&D レビュー、Noble Metal Sintering Suppression Technology in Three-way Catalyst: Automotive Three-way Catalysts with the Noble Metal Sintering Suppression Technology Based on the Support Anchoring Effect、42 (1992) 1-8
- [10] 村木秀昭、自動車触媒における貴金属担持量低減と触媒調製、触媒、34 (1992) 225.
- [11] 曾布川英夫、豊田中央研究所 R&D レビュー、Development of Ceria-Zirconia Solid Solutions and Future Trends、37 (2002) 1-5
- [12] 外務省 HP、気候変動に関する国際連合枠組条約の京都議定書
<http://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/treaty/pdfs/t_020413.pdf>

accessed 07.05.2017

- [13] 平本賀一、自動車技術、自動車と環境、61 (2007) 19-22
- [14] 国土交通省 HP、自動車関係税制について
http://www.mlit.go.jp/jidosha/jidosha_fr1_000028.html
- [15] K. Ramanathan, V. Balakotaiah, D. H. West, Light-off criterion and transient analysis of catalytic monoliths, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 1381 – 1405
- [16] H. Santos, M. Costa, The relative importance of external and internal transport phenomena in three way catalysts, Int. J. Heat Mass Transfer 51 (2008) 1409–1422
- [17] T. Stary, O. Šolcová, P. Schneider, M. Marek., Effective diffusivities and pore-transport characteristics of washcoated ceramic monolith for automotive catalytic converter, Chem. Eng. Sci. 61 (2006) 5934-5943
- [18] F. Zhang, R. E. Hayes, S.T. Kolaczkowski, A New Technique to Measure the Effective Diffusivity in a Catalytic Monolith Washcoat, Chem. Eng. Res. Des 82 (2004) 481-489
- [19] R.E. Hayes, S.T. Kolaczkowskib, P.K.C. Li, S. Awdry, Evaluating the effective diffusivity of methane in the washcoat of a honeycomb monolith, Appl. Cat. B Env. 25 (2000) 93-104
- [20] W. Wakao, J.M. Smith, Diffusion in catalyst pellets, Chem. Eng. Sci. 17 (1962), 825–834.

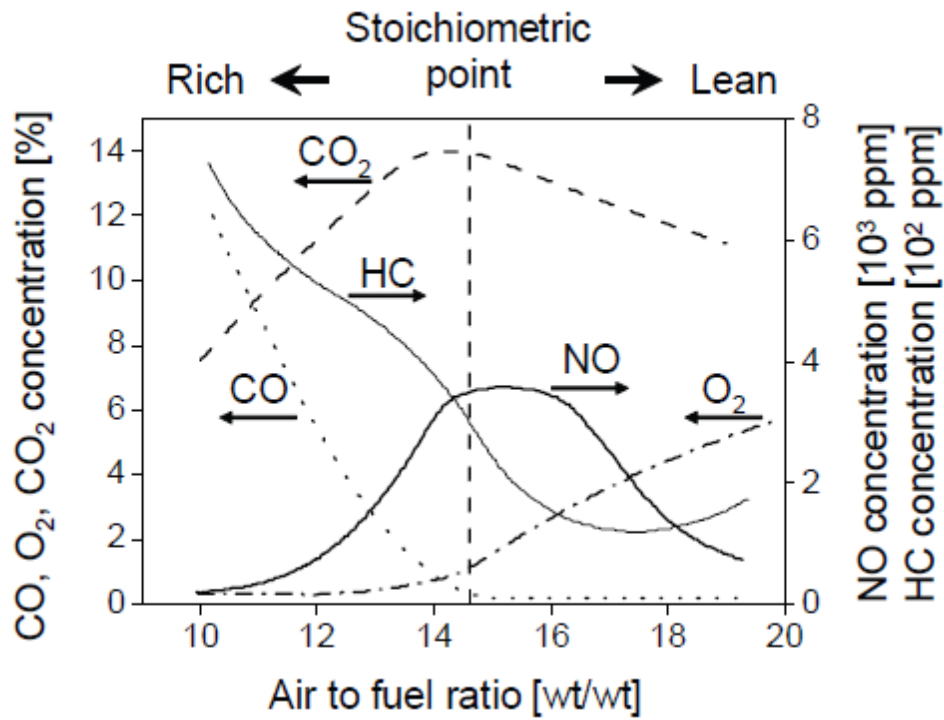


Fig. 1-1 Influence of value of A/F on gas concentration in the exhaust gas [1]

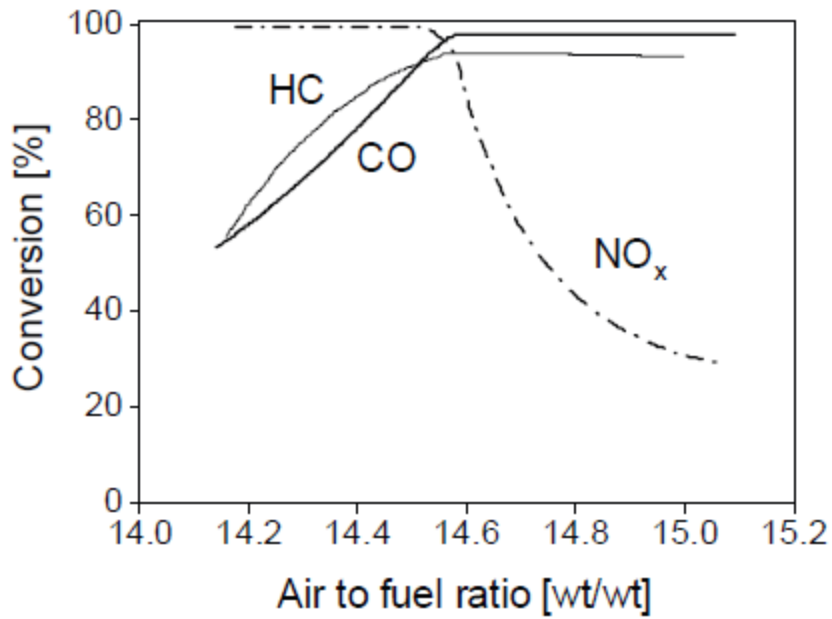


Fig. 1-2 Example for influence of A/F on catalytic performance of 3way catalyst

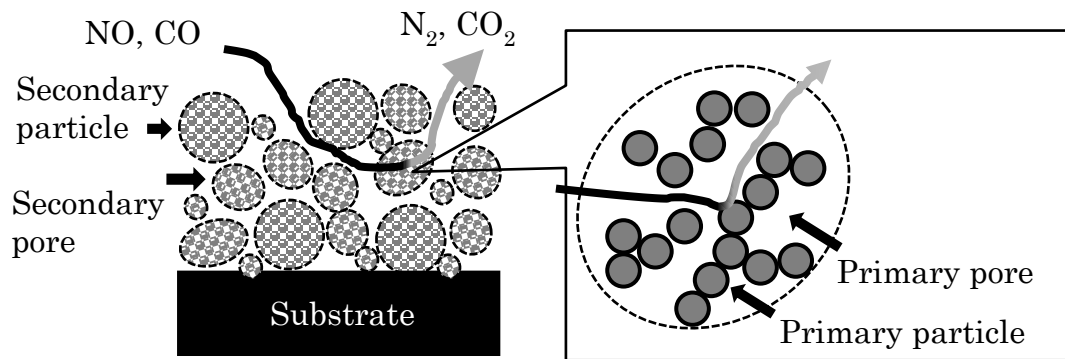


Fig. 1-3 Simple diagram of gas transport phenomena in washcoat layer

第 2 章 セル内部および触媒コート層表面におけるガス流れの可視化

2-1. 緒言

第 1 章では、自動車排ガス触媒の性能を制限するガス輸送抵抗について、触媒コート層表面と気相の界面に形成される速度境膜内部、および触媒コート層内部の二か所において問題となることを述べた。本章では、速度境膜に影響を及ぼすセル内部のガス流れの可視化を試みた結果を示す。

自動車排ガス触媒のセル内部におけるレイノルズ数は、多くの場合一桁から二桁の範囲である。そのため、セル内部のガス流れは層流となる。ガスは粘性を持つため、触媒コート層付近を流れるガスの速度はセル中心部よりも遅い。このようなセル内部でのガスの速度分布は **Hagen-Poiseuille** の式に従い、コート層表面における速度をゼロとし、セル中心部の速度が最も大きい二次関数で示すことができる。エンジンから排出された環境負荷物質は、セル内部においては対流拡散で輸送され、触媒コート表面に到達する。このとき、触媒コート層の表面近傍で形成される速度境膜内部では、ガスの流れが遅いため、環境負荷物質は分子拡散で移動する。活性点表面での反応速度が十分に速い高温条件下では、この表面近傍でのガス輸送が律速となり触媒性能が制限される。このような状況下で、表面近傍において濃度分布が存在する範囲を濃度境膜と呼ぶ。

Joshi らは、流体-固体反応のモデルである未反応核モデルを拡張し、自動車排ガス触媒コート層の輸送-反応モデルを提案した[1]。このモデルにおいては、セル内の速度分布が十分に発達した状態、つまり **Hagen-Poiseuille** の式が成立する状態を前提とし、その時の触媒性能は、図 2-1 に示すように境膜内拡散抵抗、コート層内拡散抵抗、反応抵抗、以上 3 つの直列抵抗により決定される[1]。このように、排ガス浄化触媒のセルの中で十分に発達したガス流れは、**Hagen-Poiseuille** の式を前提として解釈されることが一般的である。セル内部の速度分布の大部分が **Hagen-Poiseuille** の式に従い二次関数で説明できることに疑いの余地は無いとしても、触媒コート層の表面近傍つまり濃度境膜が形成される領域まで全て二次関数で説明できるかは検証

の余地があると考えられる。具体的には、触媒コート層表面にはコートムラ、二次粒子、微細なヒビなどに起因する凹凸が存在しており、この凹凸が表面近傍のガス流れに影響を及ぼすことが推測される。

2-2. 実験方法

粒子イメージ流速計測法 (Particle Image Velocimetry; PIV)法により、セル全体のガス流れの可視化実験を行った。

測定セルの概要を図 2-2 に示す。アルミナ板に Pd/Al₂O₃触媒層を塗布した試料をアクリル製透明光学セルの壁面に固定した。トレーサーとしてプロピレングリコール水溶液を超音波噴霧器で微粒化したものを 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。セルの大きさ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。次にセル内にレーザー光を照射し、デジタル一眼レフカメラ(カメラ:Nikon D810A、レンズ:Nikon Micro Nikkor 200mm、絞り:F=4、7360×4912 pixel)で撮影することによりガス流れの可視化および流速分布の算出を行った。デジタル一眼レフカメラを用いる利点としては通常の PIV 用ハイスピードカメラと比較して高い空間分解能を得ることができる。例えば、内径 10mm の流路を 7000pixel 程度で撮影する場合、空間解像度は 1.4μm 程度となる。実験装置の概要を図 2-3 に示す。レーザー光源には、青色(出力 100mW、波長 473nm)および赤色(出力 500mW、波長 671nm)の DPSS レーザーを用いた。実際の測定に際しては幅 10ms の青色レーザー、幅 10ms の赤色レーザーの照射タイミングを 1ms ずらし、赤色で計測される像と青色で計測される像を重ね合わせて測定することにより粒子の移動を測定することが可能となる。

2-3 結果と考察

本実験により、内径 10mm 角のアクリル製光学セル内を可視化計測した結果を図 2-4 に示す。画像に赤色粒子と青色粒子がわずかにずれて撮影されており、このずれが粒子の速度に対応する。粒子のずれはセル内の流路中央付近が大きく、壁近

傍では小さくなっていた。このことからセル内の流速分布は中央付近における流速が高く、壁近傍は流速が低いことが明らかになった。但し、壁および触媒層などからの乱反射により、壁及び触媒層付近においては明確な粒子像を得ることは出来ない領域が存在した。得られた画像に直接相互相関法を適用し、速度分布を算出した結果を図 2-5 に示す。図 2-5 では速度分布がカラーマップで、ガス流れの方向が黒矢印で表記されている。カラーマップからは、セル内中央付近における流速が壁近傍より高いことが読み取ることができた。矢印の向きはセル中心付近ではガス流れに沿っているが、壁近傍では若干乱れており壁に向かうベクトルも存在した。このような壁近傍でガス流れが乱れる現象は、触媒層のある右側と触媒層が無い左側の壁でほぼ同等であったことから、ガス流れの乱れは触媒表面の凹凸の影響では無く、ガス供給に用いた小型ポンプの脈動によるものであると判断した。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。次に、壁からの距離に対するガス流速の依存性を図 2-6 に示す。触媒層表面から 0.1mm 付近までの領域では、レーザー光の乱反射により速度ベクトルを得ることが出来なかったが、全体のガス流れとしては層流 Hagen-Poiseuille 流れと概ね一致することが確認できた。この結果からセル内のガス流れは、ほぼ層流の状態の流れ場が形成されていることが明らかとなった。

2-4. 結言

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、PIV によるガス速度分布の可視化を試みた。一眼レフカメラを用いたマクロ撮影によって、10mm 角の光学セル内部のガスの速度分布が Hagen-Poiseuille 流れに一致することを明らかにした。実際の触媒のセル内部でも同様の現象が起きていることが推察される。

参考文献

- [1] Saurabh Y. Joshi, Michael P. Harold, Vemuri Balakotaiah, On the use of internal mass transfer coefficients in modeling of diffusion and reaction in catalytic monoliths, *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 4976-4991

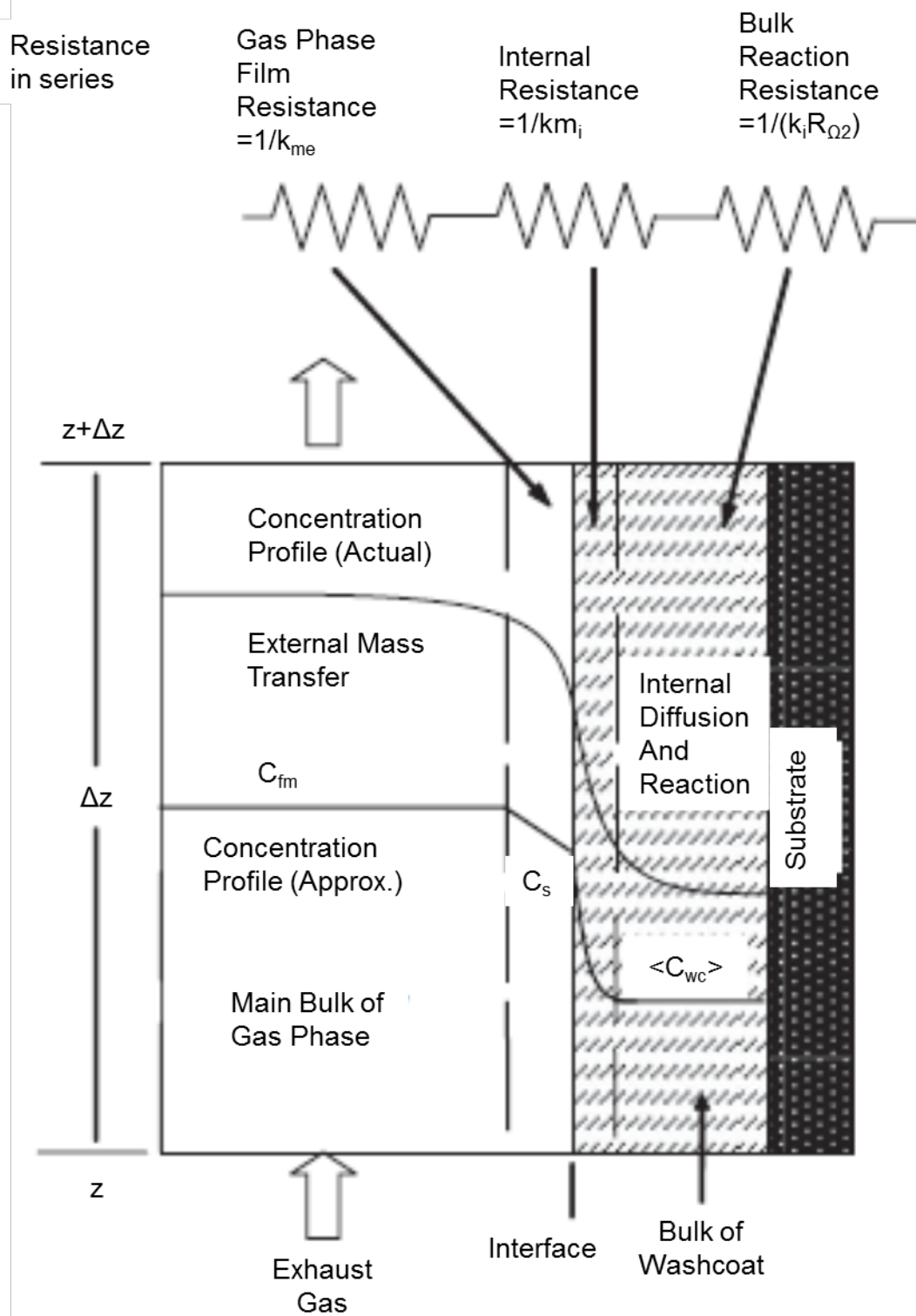


Fig. 2-1 Mathematical model for gas transport – reaction in automotive catalyst reported by Joshi et al [1].

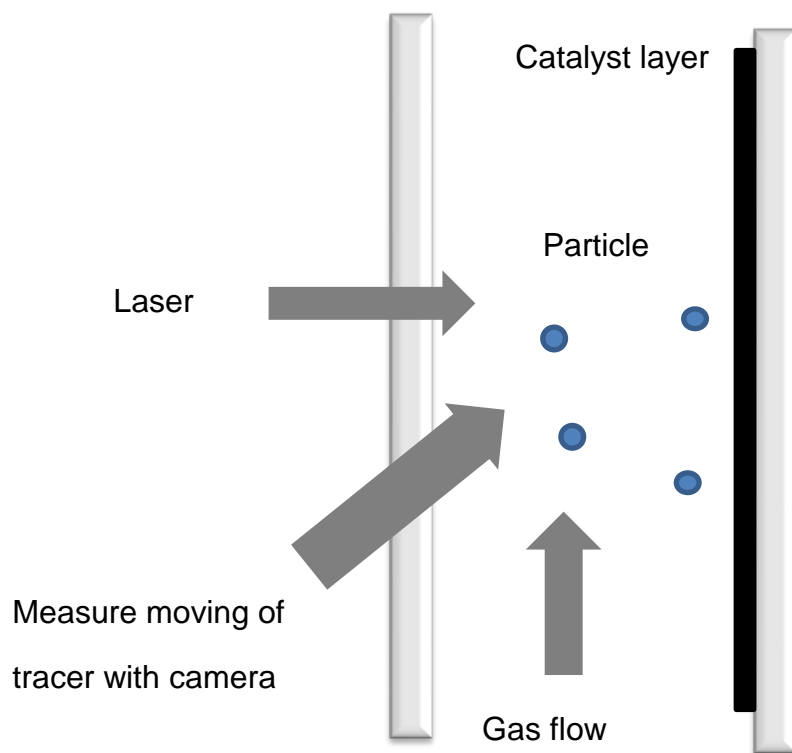


Fig. 2-2 Image of PIV method to measure gas velocity distribution in measurement cell

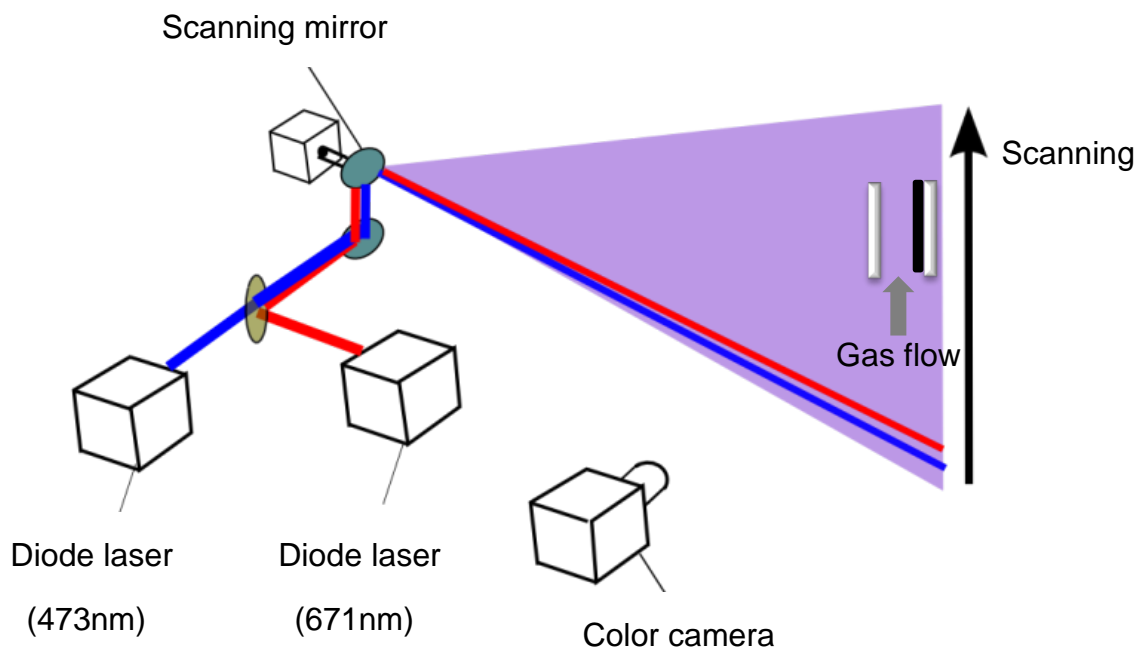


Fig. 2-3 Experimental set up for PIV method to measure gas velocity distribution in measurement cell

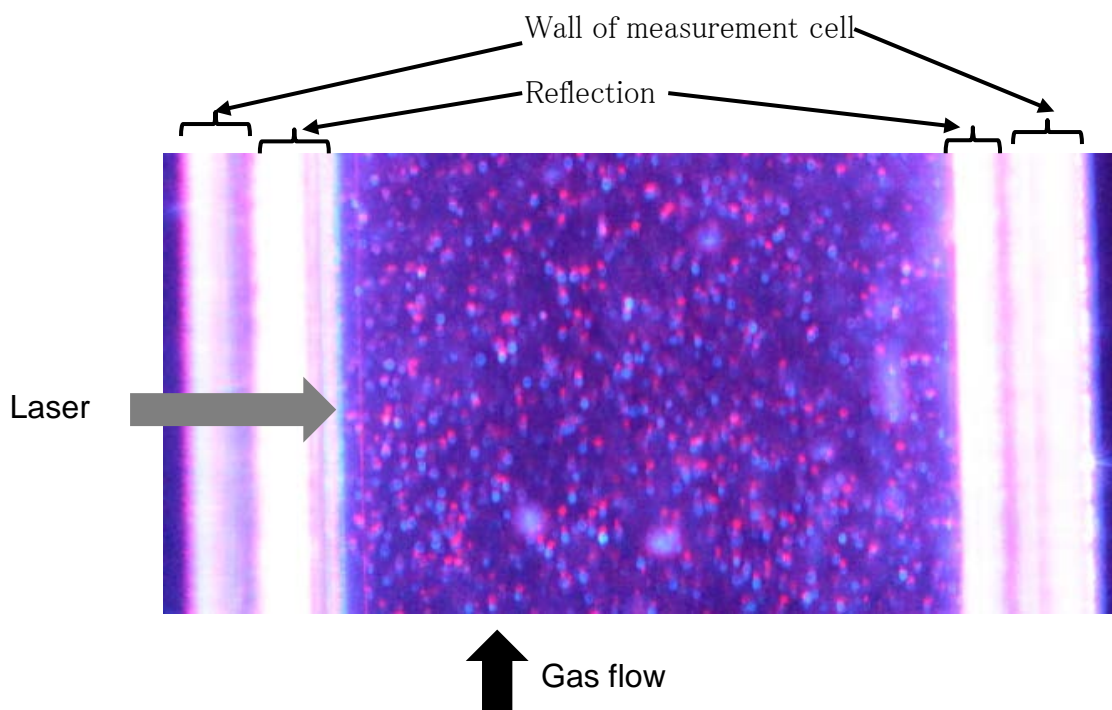


Fig. 2-4 Image of particles in measurement cell

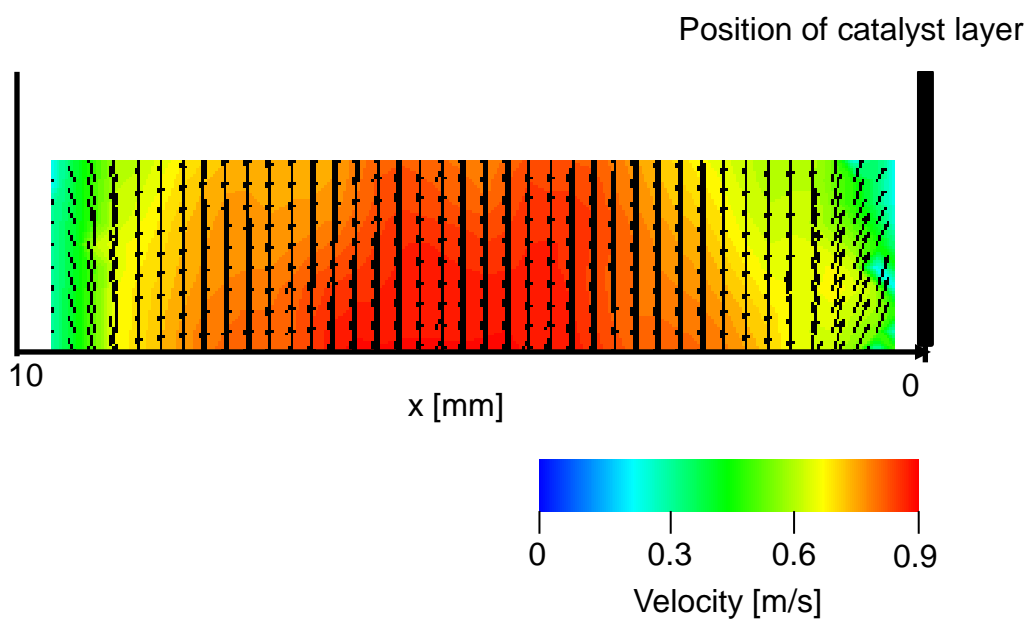


Fig. 2-5 Visualized velocity distribution in measurement cell.
X means distance from right side wall in Fig. 2-4

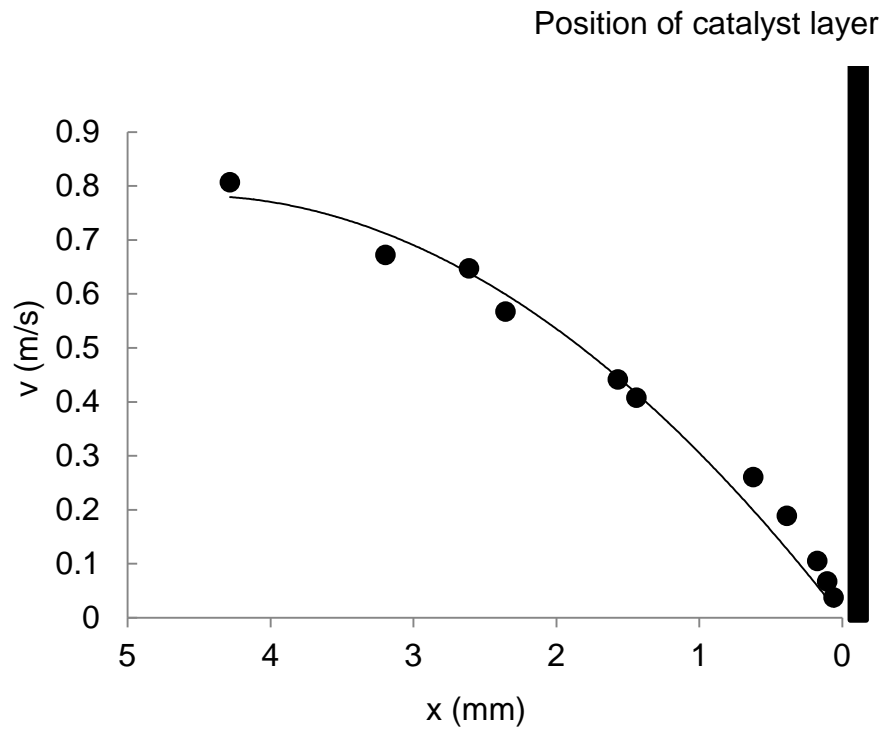


Fig. 2-6 Calculated velocity distribution in measurement cell.
X means distance from right side wall in Fig. 6-4

第3章 定常状態におけるガス拡散性の温度依存性の解析

3-1. 緒言

第1章で述べたように、触媒性能の向上には、触媒コート層内におけるガス拡散挙動に対する理解が必須である。触媒コート層内におけるガス拡散性を測定した研究は過去に報告されている[1-7]。ガス拡散性の指標として触媒有効係数またはガス有効拡散係数が用いられることが多い。触媒有効係数とは、拡散の影響を受ける見かけの反応速度と拡散の影響が無い場合の反応速度の比であり、触媒性能に対する拡散の影響を評価するための指標である。例えば、**Kolaczowski** らはメタン燃焼触媒[1]、**Liu** らは排ガス浄化触媒[2]について、その触媒有効係数を報告している。しかし、触媒有効係数は触媒活性とガス拡散性の切り分けが困難な場合があり、ガス拡散性の評価指標としては十分ではない。もうひとつの評価指標であるガスの有効拡散係数とは、ガスの拡散しやすさを表す指標である。その算出には触媒性能の測定を必要としないため、先述した触媒活性とガス拡散性の切り分けの困難さは問題とならない。例えば **Stary** らは、触媒コート層内部における He および Ar の拡散性を gas chromatograph 法にて解析した[3]。gas chromatograph の他には **Wicke-Kallenbach** 型の拡散セルを用いる場合も多い[4-6]。なお **Wicke-Kallenbach** 型拡散セルとは、試料で区切られたチャンバーに異なるガスを供給し、試料内部における対向拡散を測定するセルである。例えば **Zhang** らは CO の拡散性[4]を、**Beckman** らは NO の拡散性[5]を、**Hayes** らは CH₄の拡散性[6]を測定した。これら従来の研究には、測定されたガス種が少ないこと、そして測定が常温で行われていたという二つの問題があった。自動車排ガス浄化触媒は、H₂、CO、N₂、NO、O₂、H₂O、CO₂、SO₂、および C₃H₆のような炭化水素、ならびにトルエンのような芳香族化合物など多岐に渡るガスに晒され[7-9]、運転条件によっては N₂O、NH₃、H₂S を放出する[10,11]。しかし従来の研究で測定されたガスは多い場合でも三種類程度である。ガスの拡散性は、分子量などいくつかの因子の影響を受けるはずであ

るが、様々なガス種の拡散性を系統的に測定した研究はまだ無い。次に温度については、例えば米国の排ガス測定方法である **Federal test procedure** の場合、触媒は **473K** から **1073K** までの幅広い温度域のガスに晒される [12]。温度によって有効拡散係数が変わるだけでなく、分子拡散と **Knudsen** 拡散の比率などのガス拡散の機構なども変わるはずであるが、触媒コート層内のガス拡散性の温度依存性に関する実験的報告は無い。それはガス拡散を測定するセルに熱に弱い樹脂製 **O** リングやエポキシ樹脂などが使われていたため、高温での測定ができないことが主な原因であると思われる。

本章では、耐熱性の部品を用いることにより高温下でのガス拡散性を測定することが可能なセルを作成し、模擬触媒コート層内における **N₂** および **C₃H₆** の有効拡散係数の温度依存性を測定した結果について述べる。なおガス種の選定に関して、**N₂** は排ガス中の **80%** を占めること、**C₃H₆** は排ガス中の **HC** の代表例として着目した。さらに得られたデータを用いて、**Mean Transport Pore Model (MTPM)** [13] による平均細孔径、構造因子の算出を試みると共に、**Knudsen** 拡散の割合などガス拡散機構に対する温度の影響を検討した結果を記す。なおガス種による拡散性の違いは次章にて検討する。

3-2. 実験方法

3-2-1. 高温測定用ガス拡散セル

セルの基本的な構造は、従来の **Wicke-Kallenbach** 型セルと類似している。図 **3-1(a)** にセルの断面図を、図 **3-1(b)** に外観の写真を示す。図 **3-1(a)** に示すように、セルは(4)模擬触媒コート層によって二室に区切られており、下側のチャンバーには拡散を測定する **N₂** または **C₃H₆** を供給し、上側のチャンバーには **Ar** を供給した。実際の排ガス中に **Ar** は存在しないが、ガス濃度を測定する **TCD** のキャリアーガスとして適切だったため使用した。高温での測定を可能にするために、(1)容積制御治具、(2)**O** リング、(3)サンプルホルダーはすべて金属製とし、セル自体も **SUS304** 製とした。

なお、実用条件において重要な N_2 雰囲気下でのガスの有効拡散係数については、本章で得られた有効拡散係数を Mean Transport Pore Model [13] に適用することで算出することが可能である。

3-2-2. 試料

ハニカム基材に塗布された触媒コート層を、Wicke-Kallenbach 型セルで測定することは困難である。そこで本章では、金属メッシュに ZrO_2 粉末を含むスラリーをディップコートし、乾燥・焼成することにより模擬触媒コート層を作製した。図 3-2(1) に示すように、金属メッシュはサンプルホルダーに取り付けられており、ガスシール性を確保するための金属 O リングはサンプルホルダーと接する構造を採用した。これにより、シールしたときの模擬触媒コート層の破損を回避することができる。図 3-2(2) に、金属メッシュに ZrO_2 を塗布した模擬触媒コート層の写真を示す。

3-2-3. 装置

装置の配管図を図 3-3 に示す。実験に際しては、図 3-3 に示す(1, 2)配管から拡散を測定するガスおよび Ar をそれぞれ供給し、その流量は(3, 4)マスフローコントローラーで制御した。(5)拡散セルは(6)管状炉で加熱され、(7)デジタル微差圧計を用いて試料で区切られた二室の差圧を測定した。差圧は(8, 9)背圧制御弁を用いてほぼゼロになるように制御した。ここで差圧をゼロにしておかないと、試料内部で形成される圧力勾配に起因するガス透過が起これ、本来の目的である濃度勾配に起因するガス拡散を測定することができなくなってしまうため、測定に際しては常に圧力差を確認した。セルの出口中のガス濃度は(10, 11)TCD を用いて測定した。実験可能な温度範囲について詳細な検討はしていないが、1073K まで加熱してもサンプルおよびセルが破損しないことは確認している。ガスがセルを触媒として反応してしまうと妥当な実験ができないため、本検討では室温から 673K までの範囲で実験を行った。なお拡散を測定するガスの濃度

100%はとした。実際の排気ガス中の環境負荷物質の濃度は数%~数 ppm であり実験条件との間に乖離があるが、ガスの有効拡散係数は濃度に依存しないため問題はない。

3-2-4. 模擬コート層のキャラクタリゼーション

コート層の断面をデジタルマイクロスコープおよび SEM で観察した。コート層断面を測定するために、模擬コート層をエポキシ樹脂に包埋してから切断し、その断面を研磨して観察用の試料を作製した。コート層の細孔特性は水銀ポロシメータを用いて測定した。水銀ポロシメータで測定するための試料については、サンプルホルダーを用いずに金網のみに ZrO_2 をコートしたものをを用いた。

3-3. 結果と考察

以下 3-3-1 節では模擬コート層の構造について、3-3-2 節では試作した高温測定用拡散セルの妥当性の検証について示す。模擬触媒コート層内における拡散現象の温度依存性については 3-3-3 節にて示す。

3-3-1. 模擬コート層の構造

図 3-4 に試料の断面の顕微鏡写真を示す。サンプルホルダーと模擬コート層の間には剥離は見られなかったため、模擬コート層内を拡散するガスを測定できると判断した。なおサンプルホルダーと模擬コート層の間に剥離があった場合、剥離によって生じる隙間をガスが流れるため、セル内の差圧は常にゼロになり背圧制御弁を絞っても差圧は変動しない。このような現象は今回の実験では生じなかった。

図 3-5 に模擬触媒コート層の SEM 像を示す。図 3-5 において白い箇所が ZrO_2 の二次粒子であり、黒い箇所が粒子間の細孔である。二次粒子間の細孔は一様でなく、径、屈曲性、連結性などが広い分布を持っていた。

水銀ポロシメータで測定した模擬触媒コート層の細孔径分布を図 3-6 に示す。試料は二元細孔分布を有していた。0.18 μm にピークを持つ大きい細孔は、図 3-5 で示した二次粒子間の細孔、0.003 μm にピークを持つ小さい細孔は一次粒子間の細孔であると推測した。

3-3-2. 高温測定用拡散セルの妥当性の検証

Wicke-Kallenbach 型セルでガス拡散性を測定する際に、試料表面で形成される境膜、およびチャンバー内での不均一なガス混合はガス拡散性を過少評価する原因となる。境膜の影響はガスの線速度が大きいほど小さく、チャンバー内部のガス混合はチャンバーの容積を低減することで改善することが可能である。そこで図 3-1(a)で示した容積低減用治具と試料の間の距離を制御することで、線速度とチャンバー内容積を同時に変えて、ガス拡散性測定を実施した。測定は室温で行い、測定ガスには N_2 を用い、拡散性の指標にはガス有効拡散係数を用いた。ガス有効拡散係数と線速度の関係を図 3-7 に示す。線速度が 0.18m/s 未満の範囲では、線速度の増大に伴いガスの有効拡散係数は増大したが、線速度 0.18m/s 以上では有効拡散係数は線速度に依存せず一定であった。これより、線速度 0.18m/s 以上であれば境膜およびチャンバー内のガス混合性の影響を受けずにガス拡散性を測定することが可能であると判断した。次の 3-3-3 節で示すガス拡散性はすべて線速度 0.18m/s 以上で測定した値である。

3-3-3. 模擬コート層内におけるガス拡散現象に温度が及ぼす影響

本節では有効拡散係数の温度依存性について述べ、次にガス拡散機構に対する温度の影響として、拡散行程における Knudsen 拡散の寄与率の温度依存性について述べる。

定常状態でのガスの拡散挙動は式(1)に示す Fick の第一法則に従う。

$$N_i = -D_{\text{eff},i} \frac{dC_i}{dz} \quad (1)$$

ここで N_i はガス i のモル流束、 $D_{eff,i}$ はガスの有効拡散係数、 C_i はガスのモル濃度、 z は拡散方向の距離である。式(1)において温度の影響を受けるのは有効拡散係数のみである。そこでガス拡散挙動の温度依存性の評価指標として有効拡散係数を採用した。なお有効拡散係数の算出方法は参考文献[14]に従った。実験で得られた有効拡散係数を図3-8に示す。図3-8において、有効拡散係数は温度上昇に伴い増大した。これはガス分子の熱運動が温度上昇に伴い増大することが原因であるが、その増大の仕方はガスの拡散機構についての情報を含む。詳細を次に示す。

多孔質体内部でのガス拡散においてガス分子の吸着の影響が無視できる場合、その拡散機構は分子拡散、Knudsen 拡散、またはその両方となる。分子拡散は式(2)の Chapsman-Enskog の式 [15]、Knudsen 拡散は式(3)の Knudsen の式[15]で表される。

$$D_b = 0.0018583 \frac{T^{3/2}(1/M_A + 1/M_B)}{P\sigma_{AB}^2\Omega_{AB}} \quad (2)$$

$$D_K = \frac{2r}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (3)$$

式(2)における、 D_b , T , M , P , σ_{AB} , Ω_{AB} はそれぞれ分子拡散係数、温度、分子量、圧力、衝突断面積、Lennard-Jones 因子である。式(3)における D_K は Knudsen 拡散係数、 r は細孔径、 R は気体定数である。式 (3)に示すように Knudsen 拡散は温度の 0.5 乗に比例する。分子拡散は式(2)に示すように温度の 1.5 乗に比例するが、厳密には Ω_{AB} は温度上昇に伴い低下するため、実際は 1.5 乗よりも若干大きい。ここで模擬コート層内でのガス拡散が式(4)に示すように温度の n 乗に比例すると仮定すると、次数 n は式(4)の両辺対数をとった式(5)に実験結果を代入し、その傾きとして得ることができる。

$$D_{eff} = \beta T^n \quad (4)$$

$$\ln D_{eff} = \ln \beta + n \ln T \quad (5)$$

結果を図 3-9 に示す。得られた直線から算出した温度の次数を、分子拡散、Knudsen 拡散と比較した結果を表 3-1 にまとめた。測定したすべてのガスにおいて、有効拡散係数における温度の次数は Knudsen 拡散よりも大きく、分子拡散よりも小さかった。これは測定した温度によらず、触媒コート層内部において Knudsen 拡散と分子拡散が同時に進行することを示唆する。

次に、Knudsen 拡散の寄与率に対する温度の影響について述べる。触媒反応の第一段階は活性点への反応分子の吸着である。触媒コート層において活性点は細孔壁表面に存在するため、細孔壁とガス分子の衝突によって進行する Knudsen 拡散は触媒性能に影響する可能性がある。

模擬触媒コート層におけるガスの拡散が分子拡散かつ／または Knudsen 拡散で進行し、さらにガス分子の吸着が拡散速度に影響しない場合、ガスの有効拡散係数は式(6)で表すことができる。式(6)は modified Stefan-Maxwell の式[16]に MTPM を適用して得られる。なお MTPM が様々な多孔質体に適用できることは Schneider によって示されているが、そこで用いられたデータは多くが常温で測定されたものであり、MTPM が測定温度によらず適用できることが実験的に示された例は 1 件のみである[16]。

$$\left(1/D_{eff,ij}\right) = \left(1/D_{eff,i}^k\right) + (1-\alpha_i y_i) / D_{eff,ij}^b \quad (6)$$

$$\alpha_i = 1 - (M_i/M_j)^{1/2} \quad (6a)$$

$$D_{eff,ij}^b = \psi D_{ij}^b \quad (6b)$$

$$D_{eff,i}^k = r \psi K_i \quad (6c)$$

ここで $D_{eff,i}^k$, $D_{eff,i}^b$, y_i , K_i はそれぞれ有効 Knudsen 拡散係数、有効分子拡散係数、モル分率、Knudsen 拡散定数である。 ψ と r は、MTPM における構造因子(空隙率 / 屈曲係数)とガス移動平均細孔径である。なおガス移動平均細孔径は、ガスの拡散経路における細孔径の平均値を意味する。模擬触媒コート層内部におけるガス拡散現象が式(6)に従うかどうかは、実験で得られた有効拡散

係数、および式(2)から得られる分子拡散係数、式(3)から得られる Knudsen 拡散係数を、式(6)を変形して得られる式(7)に代入することで検証することができる。

$$\left(K_i/D_{eff,ij}\right) = (1/r\psi) + (1/\psi)\{(1-\alpha_i y_i)K_i/D_{ij}^b\} \quad (7)$$

結果を図 3-10 に示す。ほぼすべての点がひとつの直線上にプロットされた。これは模擬コート層内部におけるガス拡散現象を、式(6)で表すことが可能であることを意味する。直線の傾きと切片から算出される MTPM の因子 r および ψ は、それぞれ 272 nm、0.19 であった。この値は多孔体の構造に依存するため、従来の研究においては様々な値が報告されている。例えば参考文献[16]において、水素化脱硫用の高密度ペレット触媒について r が 340 nm、 ψ が 0.017 と報告されている。この ψ の値は模擬コート層の値である 0.19 よりも一桁小さい。これは文献で用いられた試料が高密度、つまり空隙率が非常に小さいことを示唆する。なお、模擬コート層の細孔 r は図 3-6 で示した細孔径分布における大きい細孔のピーク値 180nm に比較的近いが、様々な多孔体の r について水銀ポロシメータで得られる細孔径分布とは相関が無いことが報告されているため[16]、本章において r と水銀ポロシメータの細孔ピーク値が近かったのはおそらく偶然である。

次にガスの拡散機構の温度依存性についての考察を示す。式(6)の左辺は有効拡散係数の逆数、いわば全体の拡散抵抗である。右辺第一項は Knudsen 拡散抵抗、第二項は分子拡散抵抗である。つまり全体の拡散抵抗は分子拡散抵抗と Knudsen 拡散抵抗の和であると解釈することができる。同様の解釈は Mason らの報告した直列抵抗モデル[17]にも見られる。有効拡散係数の逆数に対する有効 Knudsen 拡散係数の比を算出し、この値を Knudsen 拡散の寄与率として温度依存性を整理した結果を図 3-11 に示す。図 3-11 において Knudsen 拡散の寄与率は温度の増大に伴い増加した。これは後述するように、温度増大に伴うガスの平均自由行程の増大によるものであると解釈できる。

Knudsen 拡散の寄与率は、毛細管内の場合、管径 r_e と平均自由行程 λ_A の比である r_e/λ_A に依存する [15]。 r_e は一定であり、 λ_A は気体分子運動論から算出される値であり温度に比例するため、温度上昇に伴い r_e/λ_A が減少し、管壁と気体分子の衝突の割合が増えるため、Knudsen 拡散の寄与率は増大する。つまり図 3-11 で示した温度増大に伴う Knudsen 拡散の寄与率増大は、温度増大に伴う λ_A の増大によるものである。 r_e の代わりに MTPM の因子である平均移動細孔径 r を用いて r/λ_A を算出し、図 3-11 で示した Knudsen 拡散の寄与率との相関を整理すると図 3-12 が得られる。

毛細管内ガス拡散において、分子拡散と Knudsen 拡散の遷移領域は r_e/λ_A が 0.1~10 の範囲内において生じる[15]。図 3-12 において Knudsen 拡散の割合は 12%から 40%、つまり分子拡散と Knudsen 拡散の遷移領域にあり、対応する r/λ_A は 1~7 であり遷移領域の範囲に該当する。類似の傾向は文献値からも算出することができる。Starýa らはコーゼライト基材にコートされた触媒層のガス拡散性を Ar - N₂ 系にて室温で測定し、MTPM を適用した結果 Knudsen 拡散の寄与率が 36%であったと報告した[3]。彼らの実験条件から算出した r/λ_A は 1.6 であり 0.1~10 の範囲内であった。以上より、MTPM における平均移動細孔径 r は従来用いられてきた毛細管内拡散における管径 r_e に対応すると考えられる。本検討内容は従来の MTPM による解析結果と矛盾しないことから、今回のガス拡散性の温度依存性の実験結果および MTPM 解析は妥当であると考えられる。

3-4. 結言

耐熱性の部品を用い、さらに試料ホルダの形状を工夫することで、高温環境下での模擬触媒コート層内部におけるガス拡散性を測定することが可能な Wicke-Kallenbach 型セルを作製することができた。

模擬触媒コート層内部における N₂ および C₃H₆ のガス拡散性を室温から 673K までの温度で測定した結果、高温環境下における模擬触媒コート層においても

Mean Transport Pore Model を適用することが可能であることを見出した。モデルから得られたガス移動平均細孔径 r は **272nm**、構造因子 ψ は **0.19** であった。

ガス拡散機構の温度依存性として **Knudsen** 拡散の割合を検討した結果、温度上昇に伴う **Knudsen** 拡散の割合は **10%** から **40%** まで増大した。これは分子拡散と **Knudsen** 拡散の遷移領域であり、対応する r/λ_A の範囲は従来の毛細管モデルにおける r_e/λ_A と矛盾しなかった。これは、複雑な模擬コート層の細孔構造でも、ガス拡散に関与する細孔の径は、**Mean Transport Pore Model** の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。

参考文献

- [1] S. T. Kolaczkowski, W. J. Thomas, J. Titloye, D. J. Worth, Catalytic Combustion of Methane in a Monolith Reactor: Heat and Mass Transfer Under Laminar Flow and Pseudo-Steady-State Reaction Conditions, *Combust. Sci. and Tech* 118 (1996) 79-100
- [2] B.L. Liu, M.D. Checkel, R.E. Hayes, M. Zheng, E. Mirosh., Transient Simulation of a Catalytic Converter for a Dual Fuel Engine, *Can. J. Chem. Eng.* 78 (2000) 557-568
- [3] T. Stary, O. Šolcová, P. Schneider, M. Marek., Effective diffusivities and pore-transport characteristics of washcoated ceramic monolith for automotive catalytic converter, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 5934-5943
- [4] F. Zhang, R. E. Hayes, S.T. Kolaczkowski, A New Technique to Measure the Effective Diffusivity in a Catalytic Monolith Washcoat, *Chem. Eng. Res. Des* 82 (2004) 481-489
- [5] J.W. Beeckman, Measurement of the effective diffusion coefficient of nitrogen monoxide through porous monolith-type ceramic catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 428-430
- [6] R.E. Hayes, S.T. Kolaczkowski, P.K.C. Li, S. Awdry, Evaluating the effective diffusivity of methane in the washcoat of a honeycomb monolith, *Appl. Cat. B Env.* 25 (2000) 93-104
- [7] A. E. Catania, S. d'Ambrosio, A. Mittica, E. Spessa, Experimental Investigation of Fuel Consumption and Exhaust Emissions of a 16V Pent-Roof Engine Fueled by Gasoline and CNG, *SAE Technical Paper* 2001-01-1191 (2001)
- [8] H. Yamada, K. Misawa, M. Fuji, K. Tanaka, D. Suzuki, J. Matsumoto, K. Tanaka, Simultaneous Measurements of Aromatic Hydrocarbons in Exhaust using a Laser Ionization Method, *SAE Int. J. Engines* 2 (2010) 226-234

- [9] M. K. Vollmer, S. Walter, S. W. Bond, P. Soltic, and T. Röckmann, Molecular hydrogen (H_2) emissions and their isotopic signatures (H/D) from a motor vehicle: implications on atmospheric H_2 , *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2010) 5707-5718
- [10] I. Mejia-Centeno, S. Castillo, G.A. Fuentes, Enhanced emissions of NH_3 , N_2O and H_2 from a Pd-only TWC and supported Pd model catalysts: Light-off and sulfur level studies, *Appl. Cat. B Env* 119 (2012) 234–240
- [11] V. Dupont, J.M. Jones, S.H. Zhang, A. Westwood, M.V. Twigg, Kinetics of methane oxidation on Pt catalysts in the presence of H_2S and SO_2 , *Chem. Eng.Sci.* 59 (2004) 17–19.
- [12] T. Yamauchi, S. Kubo, T. Mizukami, N. Sato, N. Aono, Numerical Simulation for Designing Next Generation TWC System with Detailed Chemistry, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 1 (2009) 795-802
- [13] O. Pazdernik, P. Schneider. Chromatographic determination of transport parameters of porous solids, *Appl. Cat.* 4 (1982) 321-331
- [14] S. Kato, H. Ozeki, H. Yamada, T. Tagawa, N. Takahashi, H. Shinjoh, Direct measurements of gas diffusivity in a washcoat layer under steady state conditions at ambient temperature, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 835–840.
- [15] J.M.Smith, in: *Chemical Engineering Kinetics*, third ed., McGraw Hill Book Co, New York, 1981, Ch. 11.
- [16] P. Schneider, D. Gelbin, Direct transport parameters measurement versus their estimation from mercury penetration in porous solids, *Chem. Eng. Sci.* 40 (1985) 1093-1099
- [17] Mason, E. A. and Malinauskas, A. P. (1983) *Gas Transport in Porous Media: The Dusty Gas Model*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

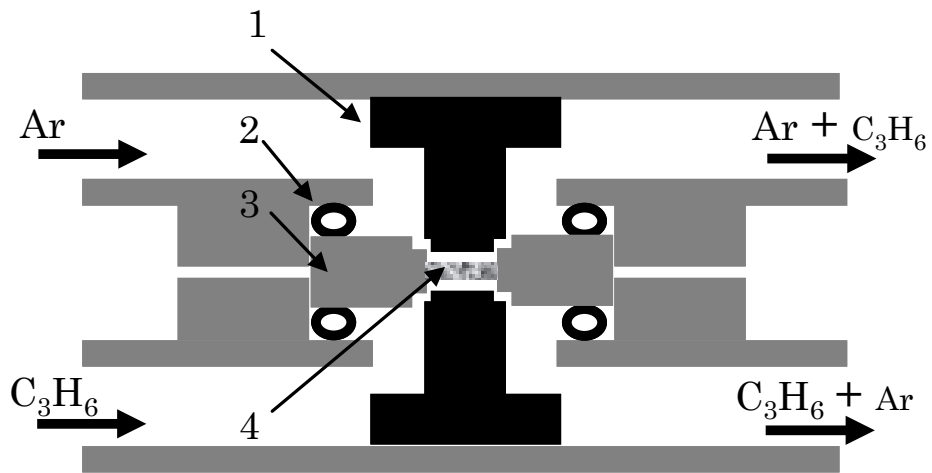


Fig. 3-1(a) The Wicke-Kallenbach-type counter-current diffusion cell:
 (1) volume reducer, (2) metal O-ring, (3) SUS section to fix to metal mesh, and (4) simulated washcoat layer.

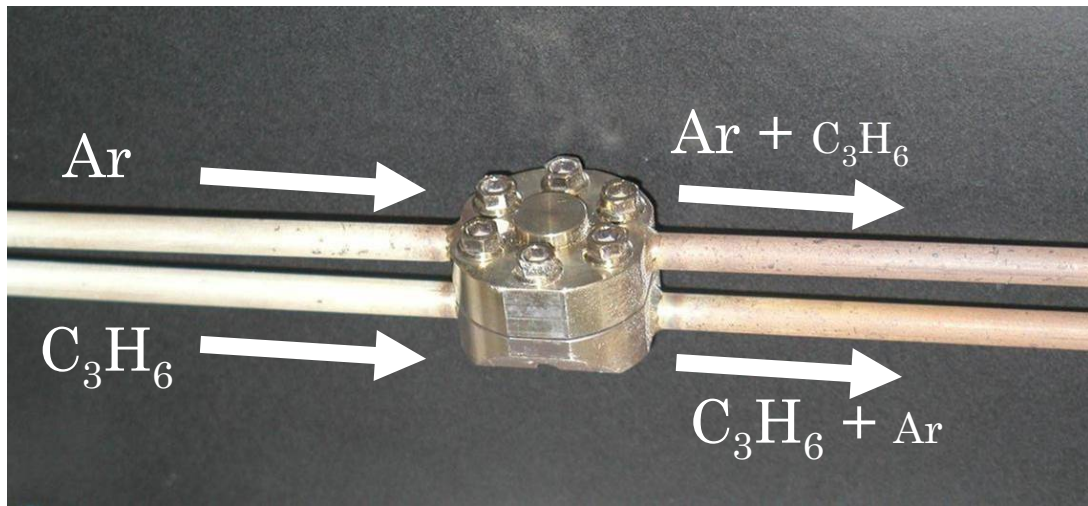


Fig. 3-1(b) Photograph of the diffusion cell

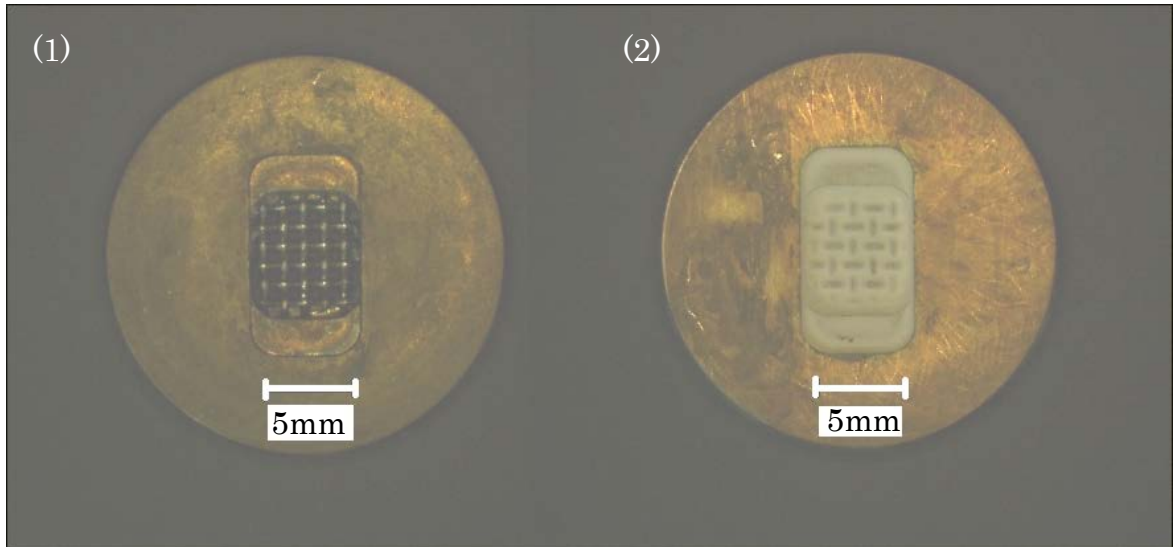


Fig. 3-2 (1) Metal mesh with SUS section, and (2) simulated washcoat layer.

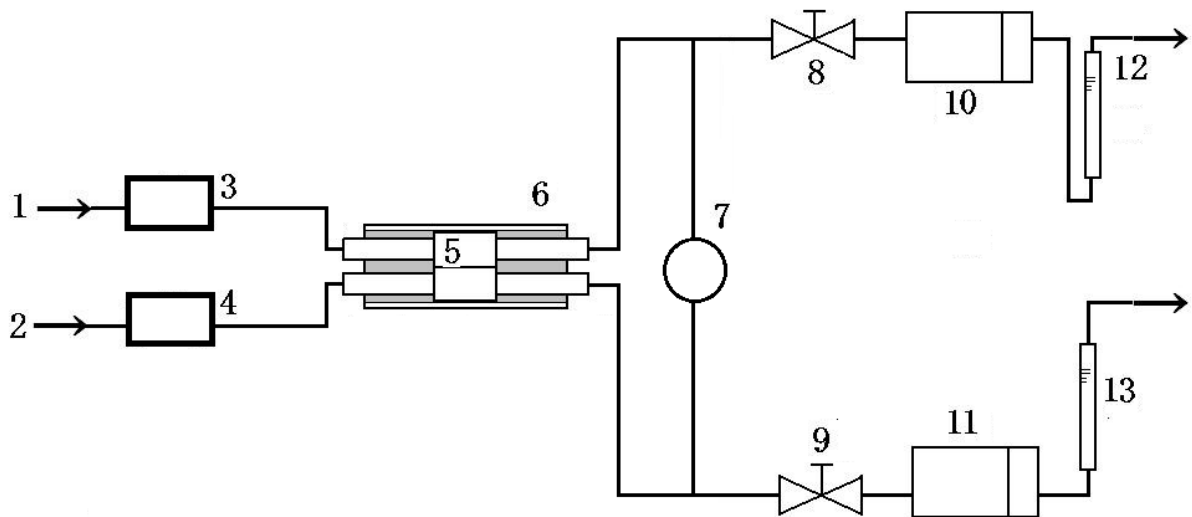


Fig. 3-3 Experimental setup:
 (1, 2) feed gases; (3, 4) mass flow controller; (5) diffusion cell; (6) tubular furnace; (7) digital difference manometer; (8, 9) pressure control valves; (10, 11) TCD; (12, 13) soap film meter.

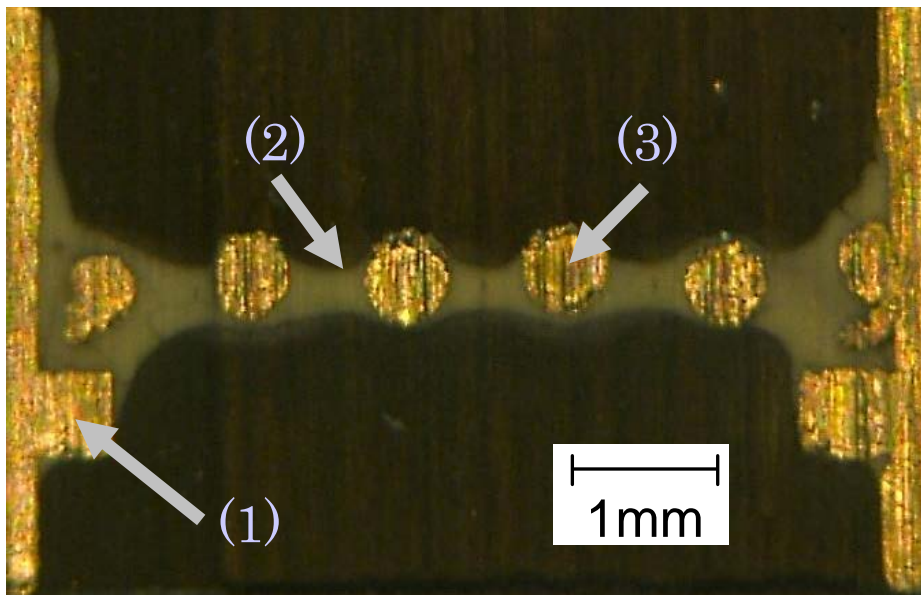


Fig. 3-4 Cross-sectional micrograph of the simulated washcoat layer:
(1) sample holder; (2) layer of ZrO₂; (3) wire of the metal mesh.

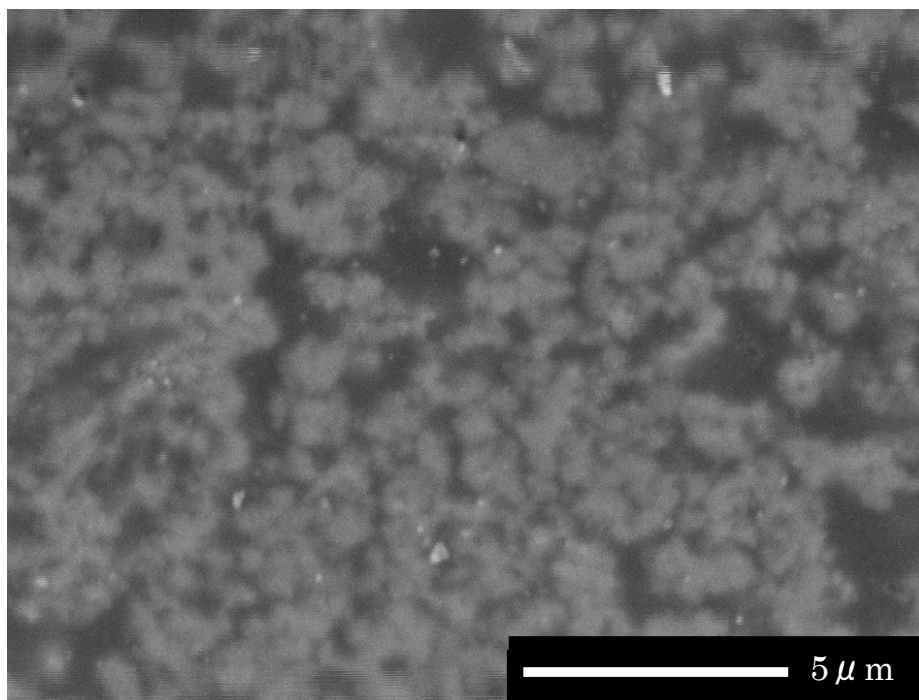


Fig. 3-5 SEM image of simulated washcoat layer.

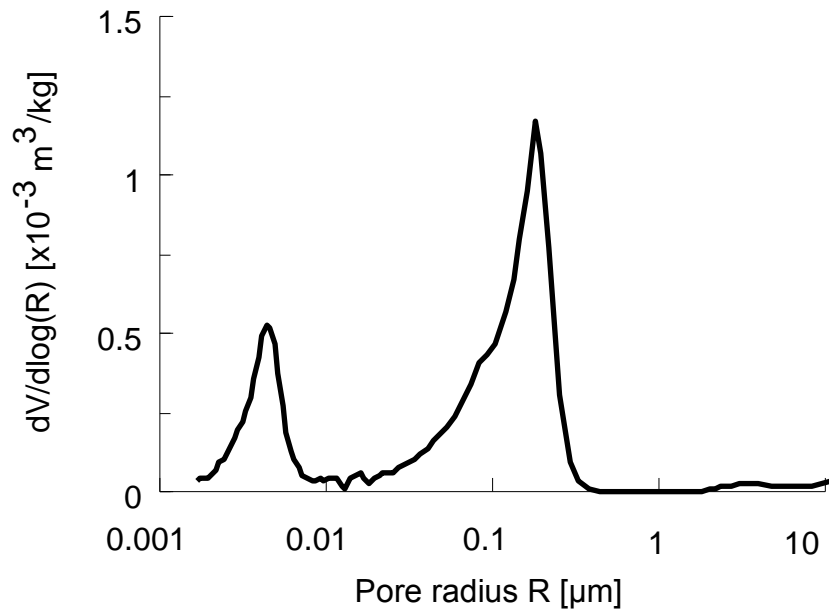


Fig. 3-6 Pore size distribution for the simulated washcoat layer.

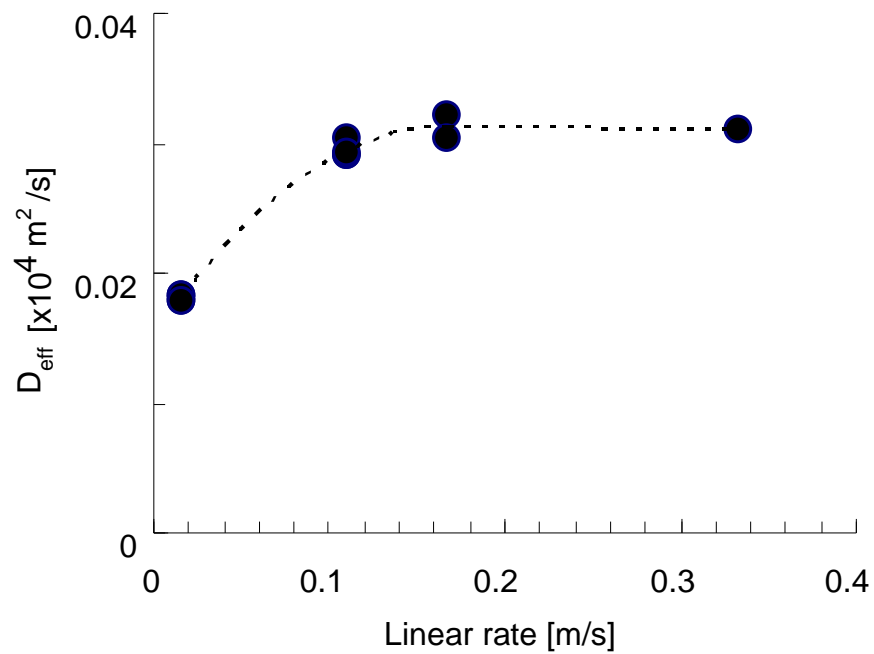


Fig. 3-7 Linear rate dependence of the effective diffusion coefficient of N_2 .

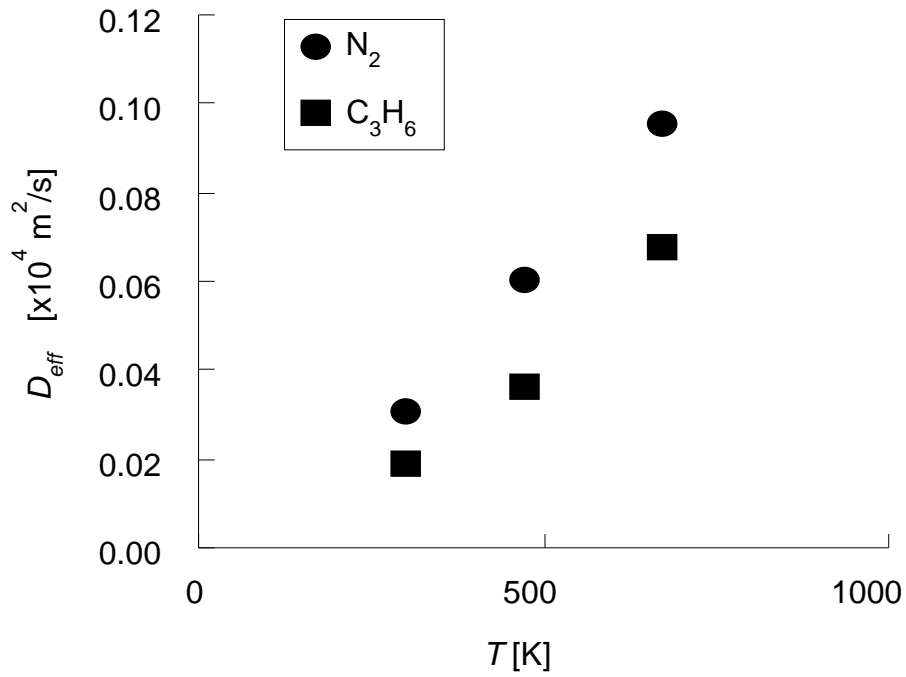


Fig.3-8 Temperature dependence of the effective diffusion coefficient of N_2 and C_3H_6 .

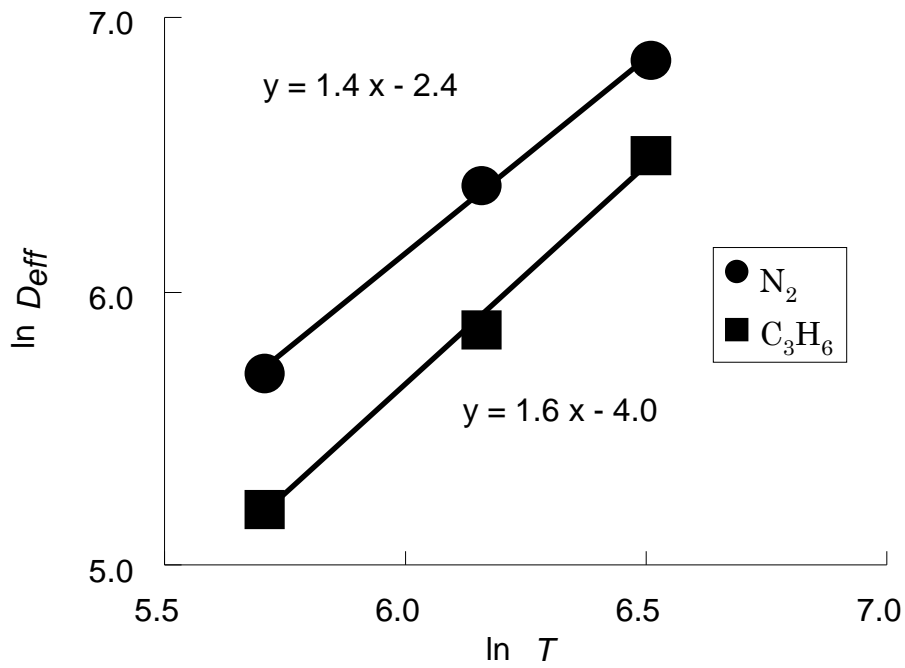


Fig. 3-9 Relationship between logarithm of temperature and logarithm of the effective diffusion coefficient of N_2 and C_3H_6 .

Table 3-1 Comparison of the order of temperature

	theoretical value of Knudsen Diffusion	Experimental value	Theoretical value of Bulk diffusion
N ₂	0.5	1.4	1.7
C ₃ H ₆	0.5	1.6	1.8

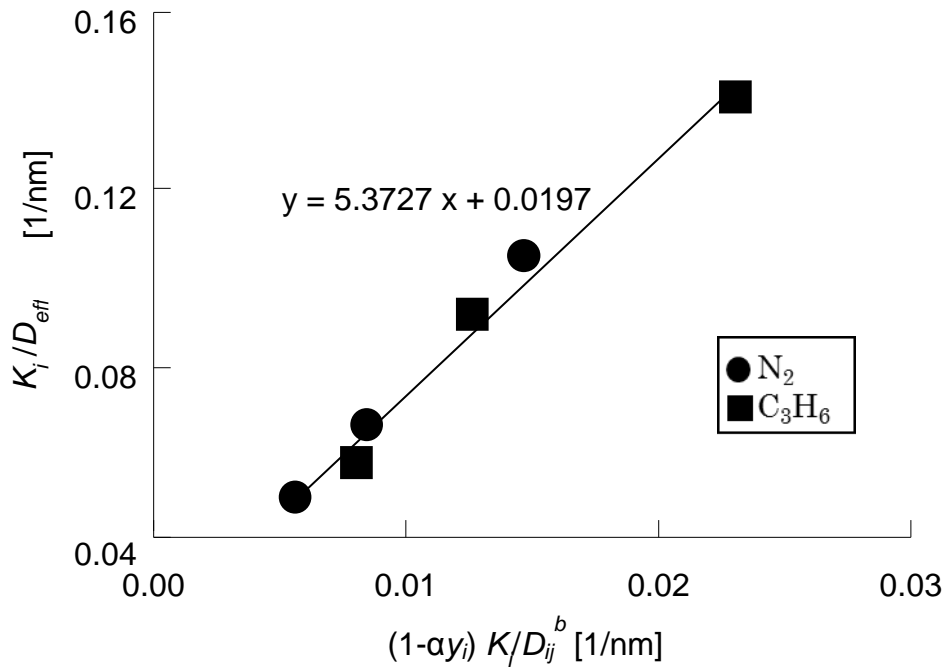


Fig. 3-10 Plot of $(1-\alpha_i)K_i/D_{ij}^b$ vs. $K_i/D_{eff,i}$.

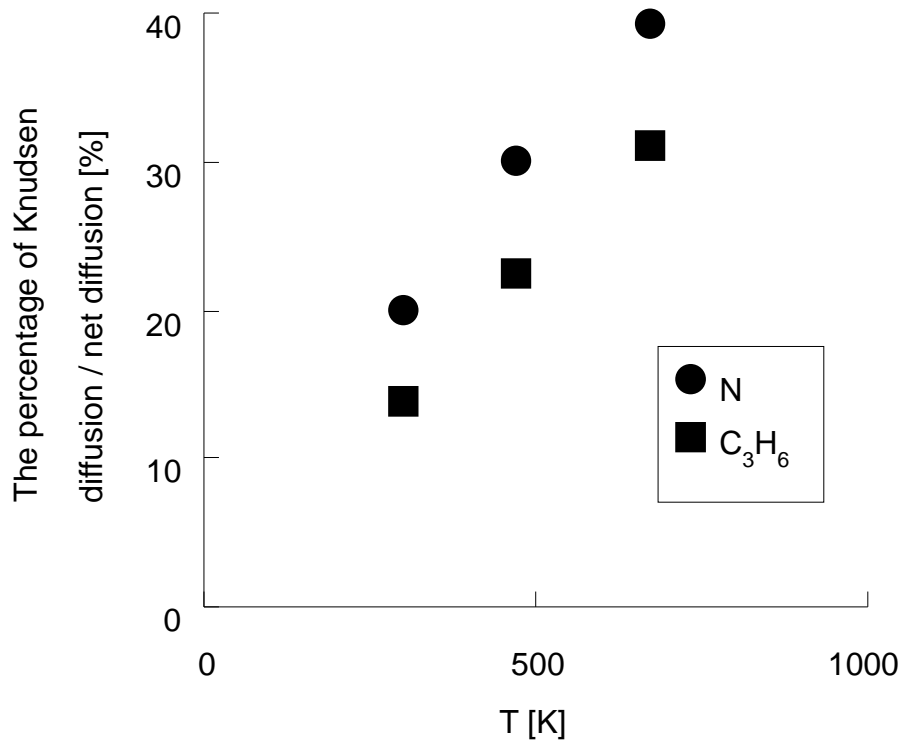


Fig.3-11 Relationship between the proportion of Knudsen transport and r/λ_A .

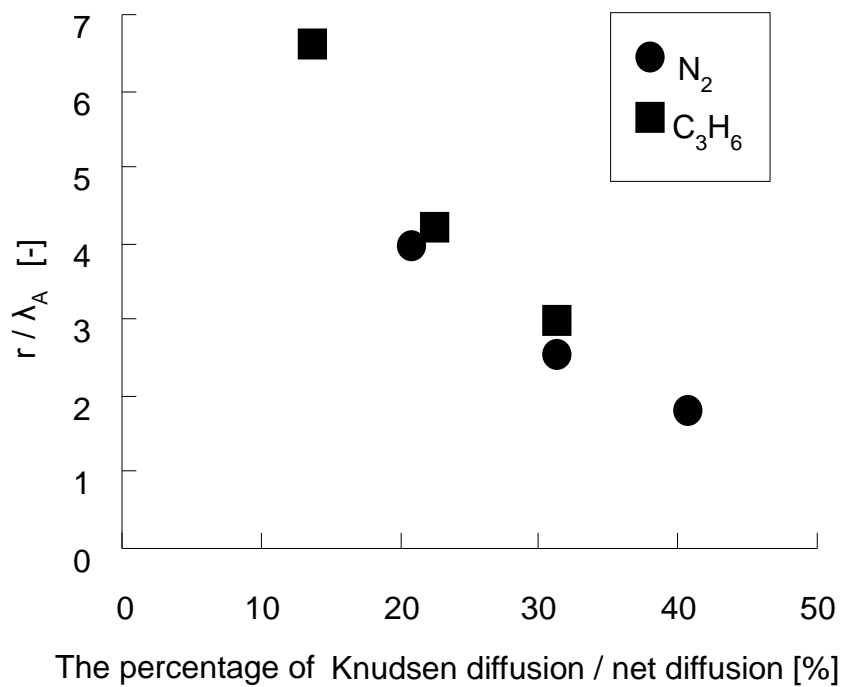


Fig. 3-12 Relationship between the contribution of Knudsen diffusion coefficients and ratio of mean transport pore radius and mean free path.

第4章 Mean Transport Pore Model による解析の効率向上について

4-1. 緒言

触媒コート層の細孔特性はガス拡散性に影響するため、モノリス触媒の評価および設計には、細孔特性の評価指標が必要である。触媒コート層の細孔特性の解析には水銀ポロシメータによる細孔径分布が広く使われているが、正確な細孔径分布を得ることは困難である。例えば、触媒コート層をそのまま水銀ポロシメータで測定すると、コート層の表面付近に存在する細孔のボトルネックの情報が強調されてしまうため、コート層全体の細孔径分布は得られない。同様に水銀ポロシメータで得られる細孔容積についても、ハニカム基材と触媒コート層の分離が困難であるという問題がある。水銀ポロシメータで得られる細孔径分布からガス拡散性を予測するモデルとして、Wakao らが提案した Random Pore Model [1]が広く使われている。しかし、Hayes らは Random Pore Model から予測される触媒コート層の有効拡散係数は、実測値の7倍と大きな値であることを報告している[2]。これも細孔特性を水銀ポロシメータで測定したことが一因と思われる。

Mean Transport Pore Model (MTPM) [3] はガス拡散性の指標である有効拡散係数から多孔体の細孔特性指標を導出するモデル式であり、細孔特性指標としてガス移動平均細孔径、構造因子（空隙率÷屈曲率）を算出することができる。ガス移動平均細孔径とは MTPM 独自の指標であり、ガス分子が通過した細孔の径の平均値を意味する。MTPM は細孔内への水銀の浸入ではなく、細孔内におけるガス拡散性の実測値を用いるため、ガス拡散性に関与する細孔特性を妥当に評価することが可能であるとされている。

MTPM において、有効分子拡散係数 D_{eff}^b は式(1)で、有効 Knudsen 拡散係数 D_{eff}^k は式(2)で表現される。式(1)における D_b は、Chapman-Enskog の式[4]などの理論式で示される分子拡散係数、式(2)における K は Knudsen の式[4]で表される Knudsen 拡散定数である。MTPM における細孔特性指標は、式(1)、(2)の

構造因子 Ψ 、式(2)のガス移動平均細孔径 r である。なお式(1)、(2)自体は MTPM に特有なものではないが、分子拡散と Knudsen 拡散の両方で同一の Ψ を適用することにその特徴がある。この特徴について詳細を次に示す。分子拡散と Knudsen 拡散は生じる細孔サイズが大きく異なり、細孔サイズがガス分子の平均自由行程より 10 倍より大きいと分子拡散が、1/10 倍より小さいでは Knudsen 拡散が、1/10 倍以上 10 倍未満では両方の性質を持つ遷移拡散が進行する。つまり厳密に定義すると本来は、式(1)と(2)では Ψ の値が異なるはずであり、さらには遷移拡散の項も導入されるべきである。この複雑さに対して、MTPM では、ガス移動における平均値として同一の Ψ を用いていることで現象をより単純に捉えている。MTPM において分子拡散と Knudsen 拡散の双方の影響を考慮するために、式(3)で示される Maxwell-Stefan の式(3)に式(1)、(2)を代入して式(4)が得られる。なお式(3)における y_i は拡散性を測定するセル内部におけるガスの分率である。

$$D_{eff}^b = \Psi D_b \quad (1)$$

$$D_{eff}^k = r \Psi K \quad (2)$$

$$\left(1/D_{eff,ij}\right) = \left(1/D_{eff,i}^k\right) + (1 - \alpha_i y_i) / D_{eff,ij}^b \quad (3)$$

$$\alpha_i = 1 - (M_i/M_j)^{1/2} \quad (3a)$$

細孔特性指標の導出方法を示す。始めに、式(3)に式(1)、(2)を代入し、式変形して式(4)を得る。式(4)に実験で得られた $D_{eff,i}$ および y_i 、理論式から得られる D_b および K を代入して、 K/D_{eff} と $(1 - \alpha y) K/D_b$ の近似直線を求め、その傾きから構造因子 Ψ を、切片からガス移動平均細孔径 r を算出する。

$$\left(K_i/D_{eff,ij}\right) = (1/r\Psi) + (1/\Psi)\{(1 - \alpha_i y_i)K_i/D_{b,ij}\} \quad (4)$$

次に MTPM の問題点について述べる。MTPM を用いた過去の研究[3, 5-7]において、複数のガス種を用いて K/D_{eff} と $(1 - \alpha y) K/D_b$ の近似直線が算出されているが、その相関係数が 1 であった例は無い。これは MTPM に適用するガス種が少ない場合、MTPM から得られる細孔特性指標が実験誤差の影響をうけることを意味する。この問題点について詳細に検討した研究はまだ無い。

そこで本章では、実験値を元にMTPMの細孔特性指標のガス種依存性を調べ、細孔特性指標を効率良く算出する方法について検討した。

4-2. 実験方法

ガス拡散性を測定する試料およびセルには、第3章と同じ模擬コート層およびWicke-Kallenbach型セルを用いた。拡散性を評価したガス種はH₂、He、CH₄、Ne、N₂、O₂、C₃H₆、CO₂、C₃H₈の9種類とし、ガス濃度は100%、測定温度は28°C(室温)、200°C、400°Cとした。

4-3. 実験結果

実験で得られた有効拡散係数を温度と分子量で整理した結果を図4-1に示す。ガス拡散の本質はガス分子のランダムな熱運動であり、その平均分子速度 v は式(5)で表される。図4-1における分子量 M の減少および温度 T の増大に伴う有効拡散係数の増大は、定性的には平均分子速度の増大によって説明することができる。

$$v = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (5)$$

4-4. 考察

4-4-1. 細孔特性指標のガス種依存性

室温での実験値および理論値を式(4)に代入した結果を図4-2に示す。近似直線の傾きと切片から得られる構造因子およびガス移動平均細孔径は、それぞれ0.16、267nmであった。なお室温より高い温度で測定された結果を元に得られる構造因子およびガス移動平均細孔径は、それぞれ200°Cでは0.16、329nm、400°Cでは0.18、268nmであり、温度の影響は小さかった。200°Cでのガス移動平均細孔径が若干大きかったのは、後述するように、構造因子よりもガス移動平均細孔径の方が実験誤差の影響を受けやすいことに由来する。

このようなプロットのばらつきは、MTPM から得られる細孔特性指標が、測定に用いるガス種によって大きく影響されることを意味する。例えば、室温での測定が C_3H_6 と CO_2 だけで実施された場合、得られる近似直線から算出される構造因子は 4.4、ガス移動平均細孔径は 1.7nm となる。9 種類のガスから算出された細孔特性指標と比べると、構造因子は原理的にありえない値であった。なぜなら構造因子は、1 未満の値である空隙率を、1 以上の屈曲係数で割った値なので必ず 1 未満の値になるからである。またガス移動平均細孔径は、9 種類のガスから算出された値よりも二桁小さかった。このように少数のガス種の有効拡散係数から細孔特性指標を算出する危険性を明らかにするために、室温で測定した 9 種類のガスから 2 種類を選ぶ組み合わせ 36 通りについて、MTPM に基づく細孔特性指標を算出した。結果を図 4-3、4-4 に示す。

図 4-3 において、構造因子は選定するガス種の影響を受けるが、分子量比 15 以上ではその変動幅は比較的小さく 0.1~0.2 の範囲であった。これは分子量比が大きいほど、実験値や理論値の誤差の影響が相対的に小さくなることに由来すると推測した。一方、図 4-4 に示したように、ガス移動平均細孔径は-1200nm ~600nm の範囲で大きく変動し、分子量比 15 以上でもマイナスの値が算出される組み合わせが多く存在した。これはガス移動平均細孔径が近似直線の切片から算出されるため、傾きから算出される構造因子よりも変動幅が大きいこと、さらに切片に含まれる構造因子の影響を受けることが原因である。

以上の結果から、細孔特性指標を妥当に算出するためには、測定するガス種の分子量比を大きく振ること、さらにできるだけ多くのガス種について有効拡散係数を測定することが必須であると思われる。後者については、スピードが求められる触媒の開発過程においては現実的な方法ではない。次節にて、最小限の実験値から妥当な細孔特性指標を算出する方法についての考察を示す。

4-4-2. 効率良く細孔特性指標を算出する方法について

多くの有効拡散係数を測定する代わりに予測値を併用することができれば、

最小限の実験から妥当な細孔特性指標を得ることが可能になる。

3-1 節で述べたように、多孔質体内部におけるガスの有効拡散係数を予測する方法として、水銀圧入法から得られた構造データを用いる **Random Pore Model** [1]が広く使われている。しかし **Hayes** らが報告したように、**Random Pore Model** で得られる予測値は、実測値の 7 倍程度である。この変動幅は、図 4-2 からも容易に推測できるように、**MTPM** による細孔特性指標の算出に対して致命的な大きさである。このように水銀圧入法で得られる指標を用いる従来のモデル式では、**MTPM** への適用に耐えられるような予測値を得ることは不可能である。これは 3-1 節で述べたように、触媒コート層の細孔特性を妥当に評価することが困難であることに由来する。そこで、本章では、平均分子速度に着目した。ガスの平均分子速度は、式(5)に示したように温度と分子量にのみ依存し、細孔特性の影響を受けないからである。

ガスの有効拡散係数と平均分子速度の相関関係を式で表すことができれば、実測値を元に未測定の有効拡散係数を予測し、この予測値を実測値と併用することで妥当な細孔特性指標を算出することが可能になる。図 4-1 に示した有効拡散係数の実測値を平均分子速度で整理した結果、図 4-5 に示すように、測定温度が同一であれば有効拡散係数は平均分子速度の一次式で示されることを見出した。この一次式を用いて、最小限の実験数から細孔特性指標を算出する方法を下記に記す。

- Step 1 測定温度を揃えて、二種類のガスで有効拡散係数を測定する。
- Step 2 有効拡散係数と平均分子速度の一次式を算出する。
- Step 3 未測定の有効拡散係数を複数のガス種について予測し、実測値と共に式(4)に代入し、細孔特性指標を算出する。

この方法の効果を検証するため次に示す検討を実施した。室温で測定した 9 種類の有効拡散係数から 2 種類のガスを選び、平均分子速度の一次式を導出し、選ばなかった 7 種のガスについて有効拡散係数の予測値を算出し、実測値 2 点

と予測値 7 点から細孔特性指標を算出した。検討はすべての組み合わせ 36 通りについて実施した。この方法で計算したガス移動平均細孔径について、図 4-6 の o に示す。なお今回の測定条件では、式(4)における y_i を 0 に近似できないので、予測値の算出に際しては y_i の実測値を用いた。本章で提案する手法は、本来は $y_i=0$ と近似できる条件、すなわち拡散を測定するガスの濃度が希薄な条件でのみ使えることに注意が必要である。ガス濃度が希薄な場合でも図 4-5 のような一次相関が成り立つことについては次節にて実例を示す。ここで図 4-6 にて x で示したプロットは、2 種類の有効拡散係数のみを用いて算出した結果であり、図 4-4 で示したものと同一である。予測値を併用して算出したガス移動平均細孔径は分子量比 15 以上であればマイナスになることは無く、値の変動範囲も二種類のガスの実測値のみから算出した場合と比べて小さかった。なお構造因子については変動幅が小さいため、予測値を用いるメリットは無かった。

以上より、実験で測定する有効拡散係数の種類が少なくても、有効拡散係数と平均分子速度の一次相関を利用することで、MTPM におけるガス移動平均細孔径について本来ありえないはずの負の値を算出してしまいうことを回避することが可能であることを明らかにした。

4-4-3. 有効拡散係数と平均分子速度の一次相関の妥当性および成立範囲

図 4-5 で示した有効拡散係数と平均分子速度の一次相関が理論的に妥当か否かは検討が必要である。また一次相関の傾きや切片は細孔特性の影響を受けることが予想されるため、今回測定した試料とは異なる細孔特性を持つ触媒についても一次相関が成立するか否かの検証が必要である。

始めに、有効拡散係数と平均分子速度の一次相関について、理論の観点から考察を行った。多孔質体内部の拡散機構として、細孔径が平均自由行程よりも十分小さい場合は Knudsen 拡散、十分大きい場合は分子拡散が進行する。Knudsen 拡散係数 D^k_i は Knudsen の式より式(6)で示される。分子拡散係数 D^b_{ij} については、Chapman-Enskog の式を平均分子運動速度で整理して式(7)として

示される。式(7)において $M, P, \sigma_{AB}, \Omega_{AB}$ はそれぞれ分子量、圧力、衝突断面積、レナードジョーンズ因子である。

$$D_i^k = \frac{2}{3}rv_i \quad (6)$$

$$D_{ij}^b = 0.0018583 \frac{Tv_i(1 + M_i/M_j)^{1/2}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_{AB}\sqrt{8R/\pi}} \quad (7)$$

式(6)、(7)より、Knudsen 拡散または分子拡散のみが進行する場合は、有効拡散係数と平均分子速度は一次の相関を持つことが示される。なお式(7)の分子拡散については、厳密には分子量、衝突断面積、レナードジョーンズ因子の影響があるため、分子拡散係数は平均分子速度と完全な一次の関係を持つわけではない。ただし、分子量、衝突断面積、レナードジョーンズ因子の影響よりも平均分子速度の影響が大きいため、図 4-7 に示すように分子拡散係数と平均分子速度は一次の相関を持つ。また式(7)の分子の温度項は、一次相関の傾きが温度の影響を受けることを意味する。実際に図 4-5 において温度増大に伴い傾きが増大した。細孔径と平均自由行程が近い場合については、拡散係数の逆数が D_i^k の逆数と D_{ij}^b の逆数の和で表されるため、拡散係数は平均分子速度と一次の相関を持つ。このように、有効拡散係数と平均分子速度の一次相関は理論式から考察しても合理的であると考えられる。ただし理論式から推定される一次式の切片はゼロであるが、図4-5に示すように実験値では切片はゼロではなかった。これは Knudsen の式、Chapman-Enskog の式に系統的な誤差が含まれることが原因と思われる。考えられる誤差のひとつとして、Knudsen の式が理想気体の完全弾性衝突を前提としていることがある。

次に細孔内のガス拡散を実験的に研究した文献値を用いて、細孔内のガスの有効拡散係数と平均分子速度との一次相関を検証した。Pazdernik らは、Gas Chromatograph 法にて三種類の市販 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 Rh 触媒 SCS-9, SCS-79、SCS-250 のガス拡散係数を測定し、MTPM で解析した結果について報告している[3]。彼らの実験において、キャリアーガスとして H_2 、 N_2 の二種類が、拡散

を測定するガスとして H_2 、 He 、 Ar の三種類が検討されている。また、ペレットの細孔特性指標は図 4-7 に示すように本報告書で検討した模擬コート層とは大きく異なっていた。文献で報告されている有効拡散係数と実験条件から算出した平均分子速度の相関を、SCS-9 について図 4-8-1 に、SCS-79 について図 4-8-2 に、SCS-250 について図 4-8-3 に示す。これら 3 つのグラフから、有効拡散係数はキャリアーガスが同一であれば平均分子速度の一次式で近似することができた。なおキャリアーガス毎に一次式が異なっていたことは、式(7)で示した二成分系の分子拡散において、各成分の分子量が含まれていたことと対応する。

以上より、二成分系のガス拡散において、温度と対ガス（またはキャリアーガス）が同じ条件であれば、様々な構造の多孔質体において有効拡散係数が平均分子速度の一次式で表されることを見出した。一次式における切片がゼロにならないことは、先に示したように Knudsen 拡散において細孔壁とガス分子の衝突を理想気体の完全弾性衝突と仮定していることが原因であると推定される。この推定が正しい場合は、完全弾性衝突とは大きく異なる条件、例えばガス分子の吸着の影響が無視できない条件においては、有効拡散係数と平均分子速度の一次相関は成立しないと思われる。なお Pazdernik らの実験では、拡散を測定するガス種の濃度は十分低く、 y_i を 0 に近似できる条件である。

4-5. 結言

MTPM による模擬触媒コート層の細孔特性指標の算出方法について、実験で得られた有効拡散係数を用いて検討した。実験で用いたガス種は H_2 、 He 、 CH_4 、 Ne 、 N_2 、 O_2 、 C_3H_6 、 CO_2 、 C_3H_8 の 9 種類、測定温度は室温、 $200^\circ C$ 、 $400^\circ C$ とした。計算に用いるガス種の組み合わせによって細孔特性指標は大きく異なり、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もあった。有効拡散係数の実測値と予測値を併用することで、二種類のガスを用いた実験から妥当な細孔特性指標を算出することを目指し、有効拡散係数の予測方法を検討

した。従来の予測モデルである RPM では細孔特性指標を用いるため MTPM に用いるには精度が不足していた。そこで、細孔特性に依存しない平均分子速度に着目することにより、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。この関係を利用しガス種の異なる二種類の有効拡散係数から未測定の有効拡散係数を予測し、細孔特性指標の算出に際して実測値と予測値を併用することで、効率良く細孔特性指標を求めることができた。ただしこの手法は原理的に、拡散を測定するガスの濃度が十分低い場合にしか用いることができない。

参考文献

- [1] W. Wakao, J.M. Smith, Diffusion in catalyst pellets, Chem. Eng. Sci. 17 (1962), 825–834.
- [2] R.E. Hayes, S.T. Kolaczowski, P.K.C. Li, S. Awdry, Evaluating the effective diffusivity of methane in the washcoat of a honeycomb monolith, Appl. Cat. B Env. 25 (2000) 93-104
- [3] O. Pazdernik, P. Schneider. Applied Catalysis, 4 (1982) 321-331
- [4] J.M.Smith, in: Chemical Engineering Kinetics, third ed., McGraw Hill Book Co, New York, 1981, Ch. 11.
- [5] P. Schneider, D. Gelbin, Direct transport parameters measurement versus their estimation from mercury penetration in porous solids, Chem. Eng. Sci. 40 (1985) 1093–1099.
- [6] J. Valus, P. Schneider, Transport parameters of porous catalysts via chromatography with a single-pellet-string column, Chem. Eng. Sci. 40 (1985) 1457-1462
- [7] O. Šolcová, P. Schneider, Multicomponent counter-current gas diffusion: Determination of transport parameters, Appl. Cat. A: Gen. 244 (2003) 1-9

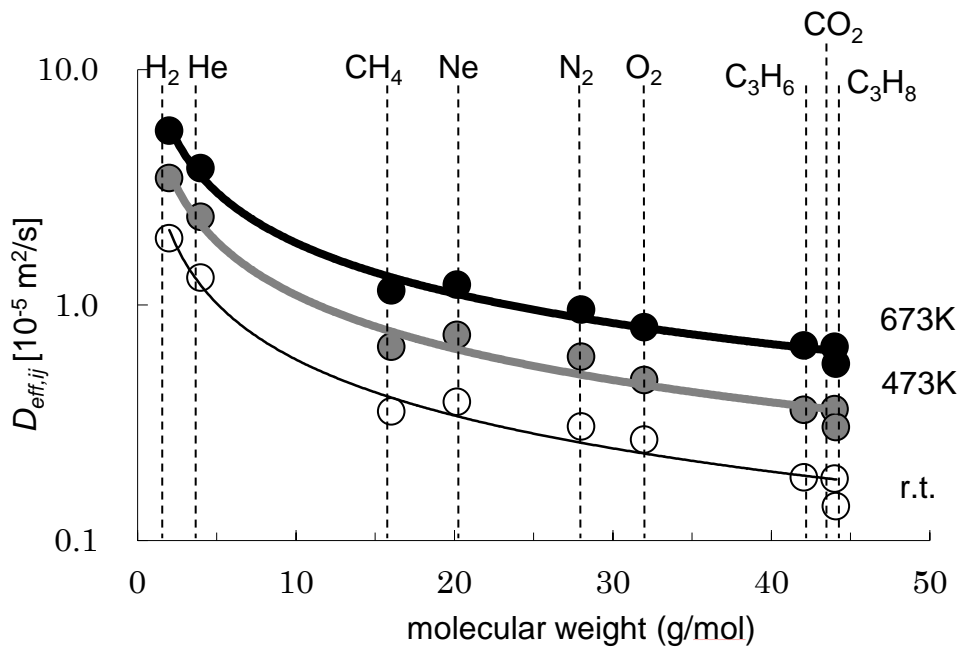


Fig. 4-1 Influence of temperature and molecular weight on effective gas diffusion coefficients

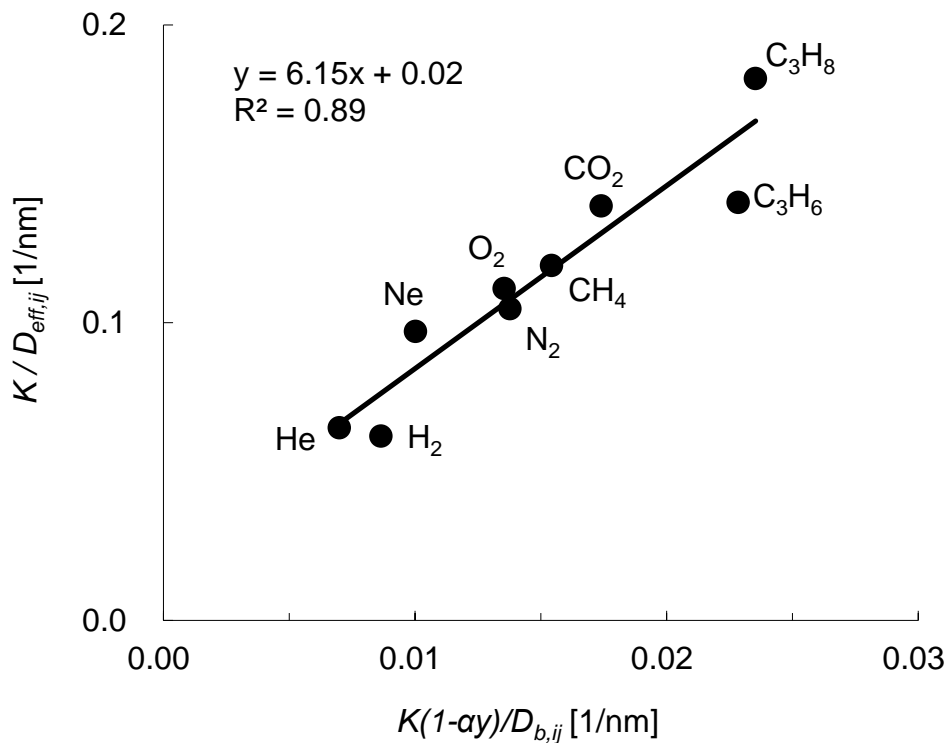


Fig. 4-2 Plot of $K_i (1-\alpha_i) / D_{ij}^b$ vs $K_i / D_{eff,ij}$ measured at r.t.

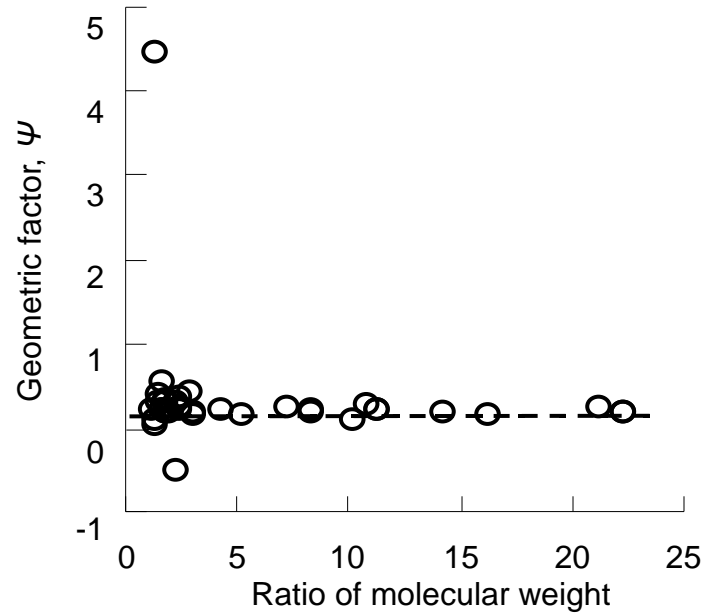


Fig. 4-3 Influence of ratio of molecular weight on geometric factor when two types of effective diffusion coefficients which measured at r.t. were used for calculation. Dotted line means value calculated based on 9 types of effective diffusion coefficients measured at *r.t.*

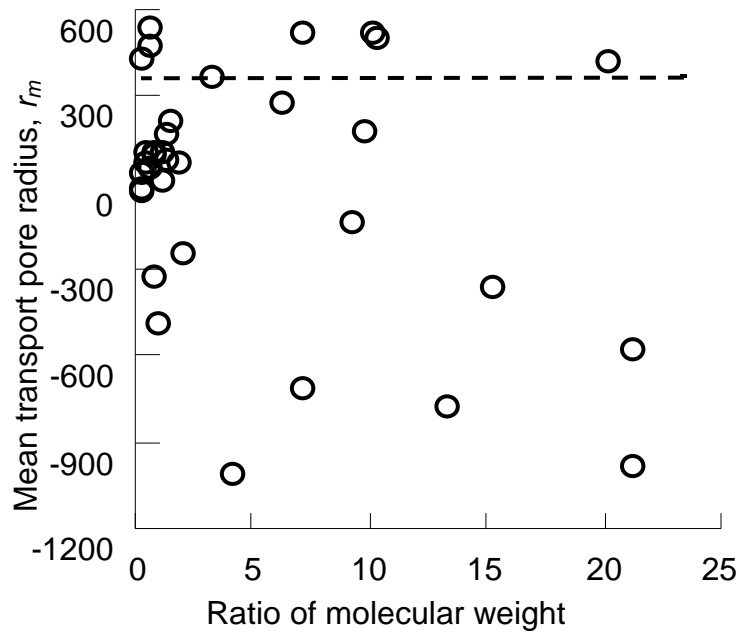


Fig. 4-4 Influence of ratio of molecular weight on mean transport pore radius of effective diffusion coefficients which measured at r.t. were used for calculation. Dotted line means value calculated based on 9 types of effective diffusion coefficients measured at r.t..

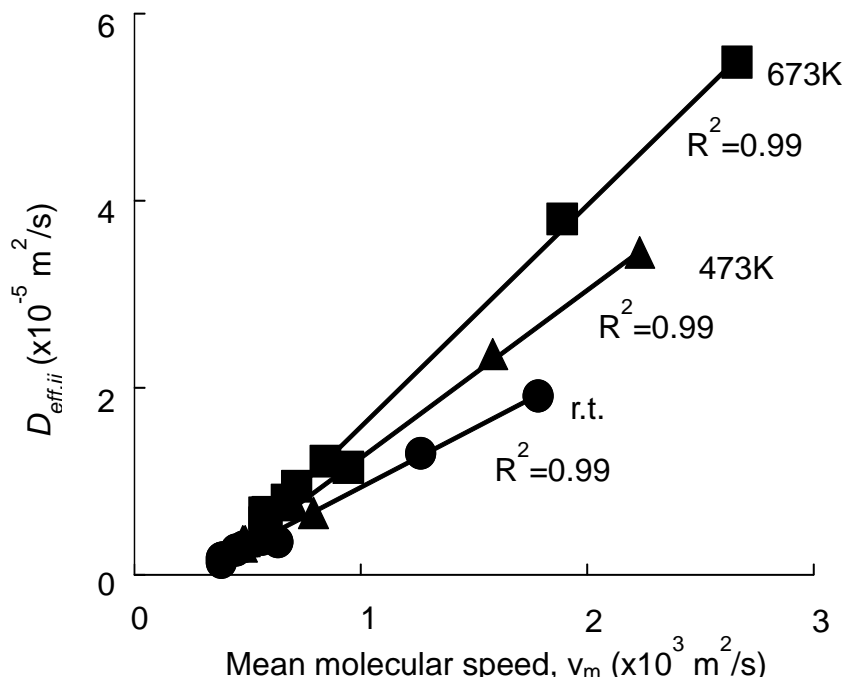


Fig. 4-5 Relationship between D_e and v_m in each temperature

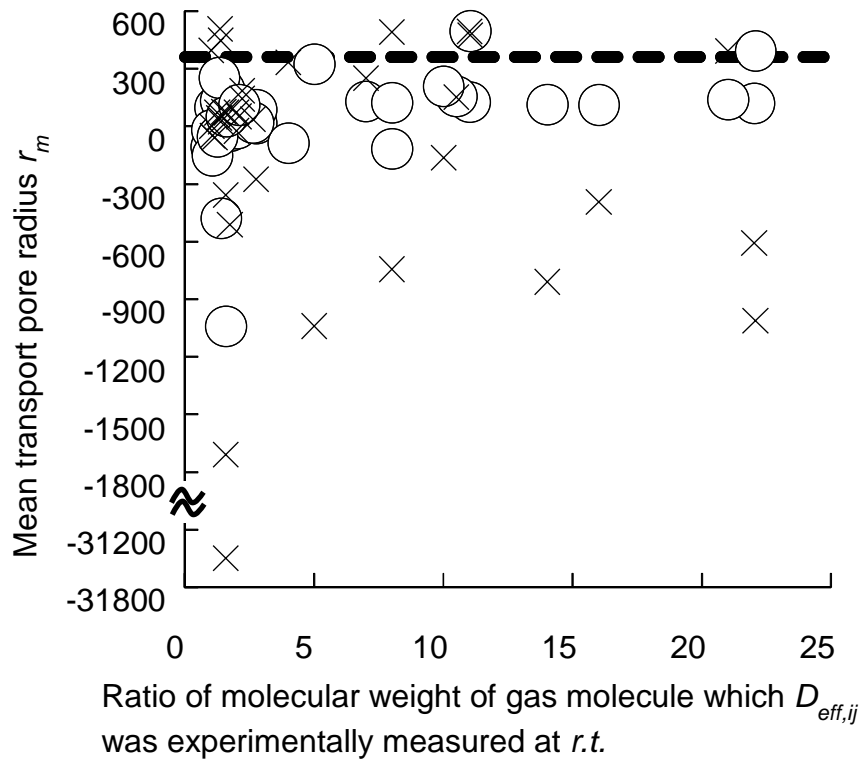


Fig. 4-6 Comparison of methods for estimating r_m values

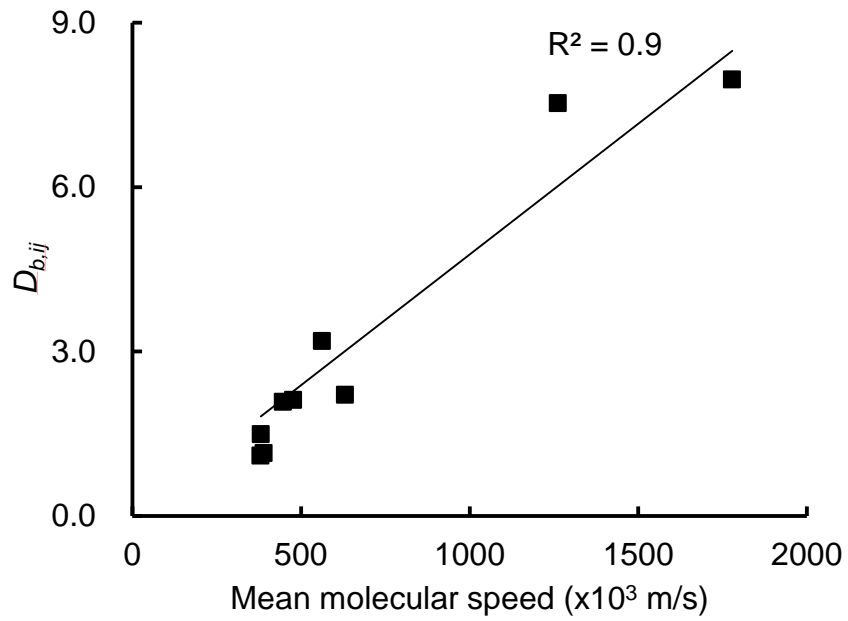


Fig. 4-7 Relationship between $D_{b,ij}$ and mean molecular speed for the case of 300K.

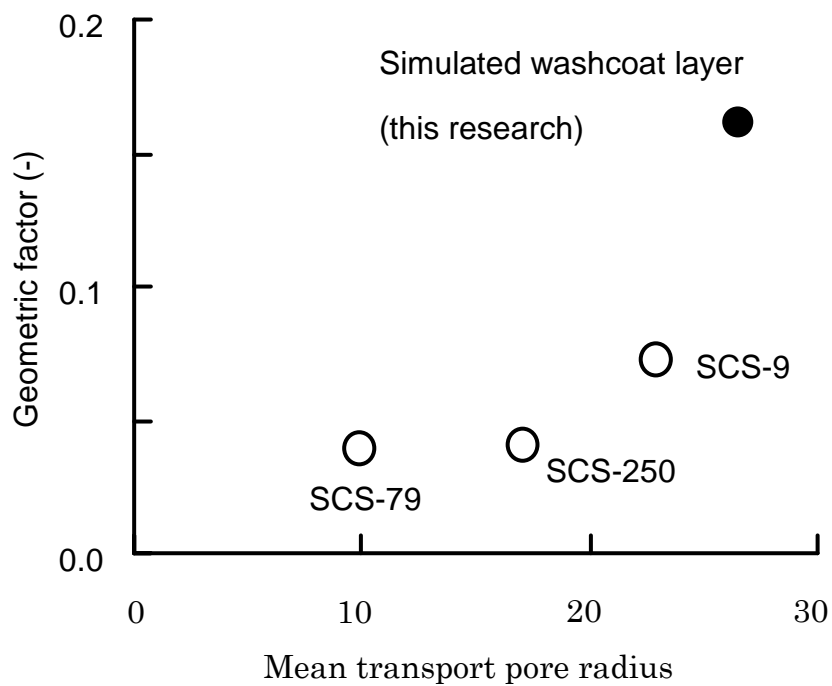


Fig. 4-8 Comparison between pore parameter reported by Pazdernik et al., [3] and the value in this research

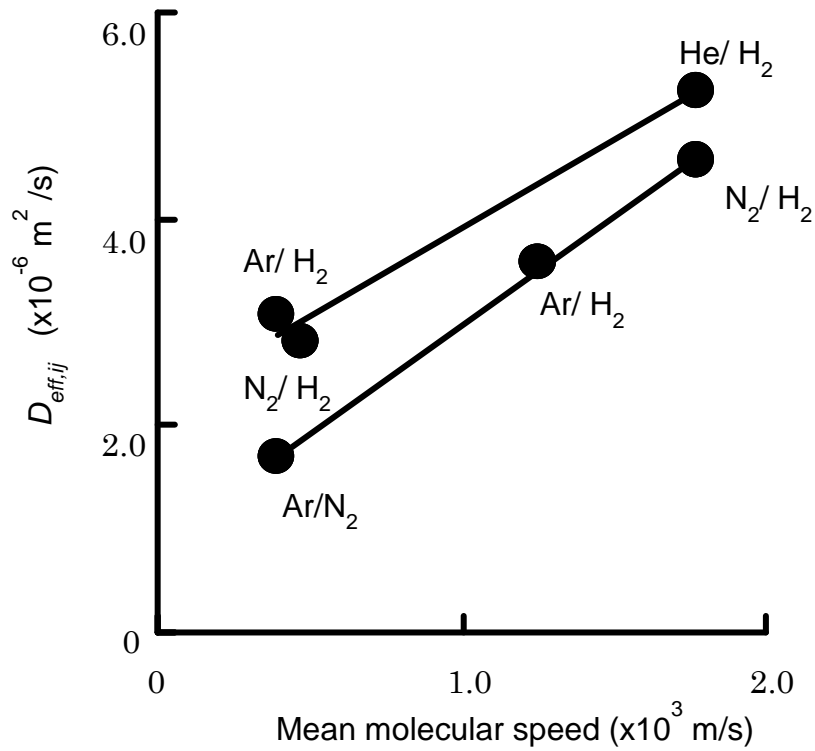


Fig. 4-9-1 Relationship between $D_{eff,ij}$ and mean molecular speed which was calculated based on values of SCS-9 reported by Pazdernik et al., [3]

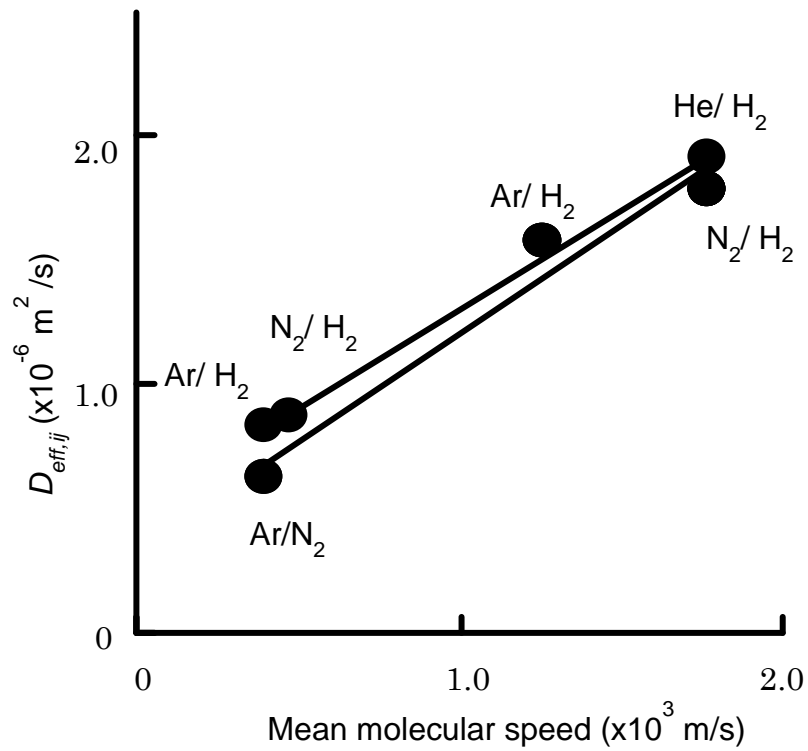


Fig. 4-9-2 Relationship between $D_{eff,ij}$ and mean molecular speed which was calculated based on values of SCS-79 reported by Pazdernik et al., [3]

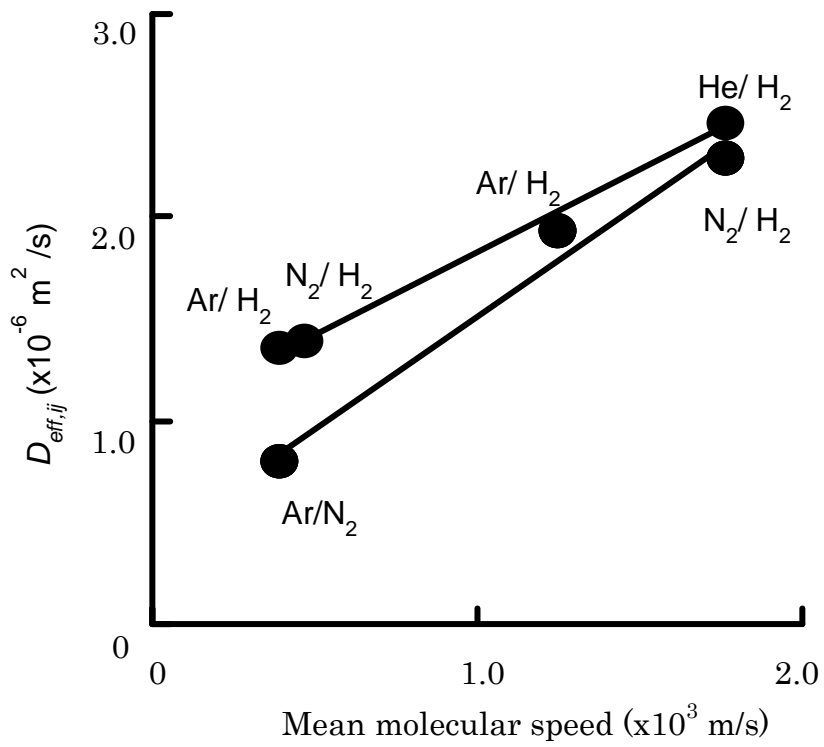


Fig. 4-9-3 Relationship between $D_{eff,ij}$ and mean molecular speed which was calculated based on values of SCS-250 reported by Pazdernik et al [3]

第5章 触媒コート層の細孔特性がガス輸送特性に及ぼす影響

5-1. 緒言

第1章で述べたように、触媒コート層は Al_2O_3 などの多孔質な担体粒子から構成されるため、その細孔形態は、担体の一次粒子間の空隙である一次細孔、担体粒子の隙間から構成される二次細孔に分類される。これら二種類の細孔は、水銀ポロシメータで得られる細孔径分布における二つもしくは三つのピークとして確認することができる。Hayes らの報告[1]では Al_2O_3 担体のコート層にて 5nm と 250nm に、Starýa らの報告[2]では Al_2O_3 担体のコート層にて 200nm と 1 μm と 5 μm において細孔径のピーク値が報告されている。このように水銀圧入法は広く使われているが、そもそも圧力差に起因する水銀侵入の経路と濃度勾配に起因するガス拡散の経路は本質的に異なる。具体的には水銀ポロシメータにおいては、水銀はまず二次細孔を全て満たしてから一次細孔に侵入するが、ガス拡散においては、ガスが二次細孔にいきわたる前に一次細孔にも侵入する。実際、多孔質ペレット触媒の研究において、水銀圧入法で得られる細孔径とガス拡散係数に相関がまったく見られないとの報告がある[3]。一方、近年報告が増えている X 線 CT (Computerized Tomography)、FIB-SEM (Focused Ion Beam - Scanning Electron Micrograph) などの三次元構造解析では、多孔体の細孔を直接可視化・評価することが可能であるため、水銀圧入法とは異なる視点での解析が期待される。

自動車用排ガス浄化触媒の三次元構造解析について、FIB-SEM で解析した結果が最近 Karakaya らによって報告された[4]。彼らは、 $26.7 \times 13.8 \times 37.4 \mu\text{m}^3$ の領域における三次元構造を分解能 0.1 μm で測定した。微細なヒビのような細孔や屈曲した管状細孔など、様々な形態の細孔が観察されている。彼らは細孔の三次元構造データを用いて、細孔内におけるガス拡散と反応の関係を有限要素法で解析した。しかし細孔の空隙率や屈曲率などの特性が、コート層内のガス輸送特性に及ぼす影響はまだ研究されていない。そこで本研究では、X 線 CT

にて二次細孔の三次元構造を撮影し、得られた細孔特性がガス輸送特性に及ぼす影響について検討した。細孔形態の異なる四種類のコート層を作製し、放射光施設 SPring-8 豊田 Beam Line にて X 線 CT を撮影した。CT 像から空隙率、細孔径分布、細孔連結性を算出し、SEM および水銀圧入法から得られる値と比較することにより、二次細孔の特性について検討した。コート層のガス輸送特性を実験的に測定し、二次細孔特性との相関を検討することにより、細孔特性とガス輸送特性の関係を表現するモデル式の提案を試みた。

5-2. 実験方法

5-2-1. 試料調製

ハニカム基材にスラリーをコートし、テストピース (TP) を作製した。スラリーの原料には ZrO_2 粉末と硝酸ジルコニウムと純水、または Al_2O_3 粉末と硝酸アルミニウムと純水を用いた。スラリーを塗布するハニカム基材には、直径 30mm、長さ 25 mm、セル密度 400cell/inch²、6 角セル形状、コーゼライト製の基材を用いた。基材にスラリーをコートした後は、150°C で一晩乾燥させ、500°C で一時間焼成した。細孔形態が異なるコート層を得るために、材料の二次粒子径に着目した。二次粒子径が大きいほどその隙間である二次細孔も大きくなると考え、粒子径が異なる 4 種類の材料を用いた。実験で用いた材料の粒子径、比表面積、コート量、を表 5-1 に示す。なお各材料は市販品を用いており、粉砕などによる二次粒子径のコントロールはしていない。

5-2-2. 細孔解析

TP を樹脂埋めしたのち断面を研磨し、SEM にて触媒コート層の二次細孔を観察した。得られた SEM 像を、Math2Market GmbH の GeoDict® を用いてノイズ除去・二値化を行った後に、二次細孔の空隙率および細孔径分布を算出した。細孔径は球配置法にて計算した。球配置法の詳細は後述する。

水銀圧入法による細孔径分布の測定に際しては、TP から切り出した直径約

10mm、長さ 25mm 試料片を用いた。触媒コート層の三次元構造は X 線 CT で撮影した。撮影は SPring-8 の豊田 Beam Line [5,6]にて実施し、エネルギー 29keV にて、 $650 \times 650 \times 650 \mu\text{m}^3$ の領域を画素分解能 $0.325 \mu\text{m}/\text{vox}$ (実質的な空間分解能は $0.65 \mu\text{m}$)で測定した。CT 像の再構成には、JASRI が公開しているプログラム[7]を用いた。得られた連続断面画像から、日本ビジュアルサイエンス株式会社の ExFact VR® および ExFact VR® Analysis Particle / Pore を用いて、ノイズ除去・二値化を行い三次元構造を再構築した。三次元構造における空隙率、細孔径分布、細孔連結性を Math2Market GmbH の GeoDict®を用いて解析した。細孔径分布は球配置法にて、細孔連結性は Percolation Path 解析にて計算した。球配置法とは、細孔に仮想的な球を当てはめ、球の直径から細孔径を、球の充填率から空隙率を算出する方法である。Percolation Path 解析では、コート層の深さ方向に連結した細孔を抽出し、仮想的な球を深さ方向に移動させる。このとき球の直径は可能な限り大きく、球の軌跡長さは可能な限り小さい値となるように計算される。この軌跡長さを、以降では Path 長と定義する。Path 長と球の移動方向の直線距離の比は、その Path の幾何学的な屈曲率と定義される。なお X 線 CT の実質的な空間分解能が $0.65 \mu\text{m}$ であったことから、上述の仮想的な球の最小直径は $0.65 \mu\text{m}$ とした。

5-2-3. ガス透過性の測定

多孔体内部のガス輸送現象は、大別するとガス透過とガス拡散に分類される。ガス透過は圧力差によって生じる輸送現象であり、ガス拡散は見かけ上は濃度差によって駆動する輸送現象である。触媒コート層の内部で実際に起きているのはガス拡散であるが、本研究ではガス輸送と二次細孔の関係を検討するために、ガス透過に着目した。Salejova らが報告しているように[8]、ガス拡散では一次細孔と二次細孔の両方が寄与するのに対し、ガス透過では二次細孔のみが寄与するからである。コート層のガス透過性を評価する方法について、以下に詳細を述べる。

ガス透過測定用セルの作製に際して、TP から中心 1 セル、周囲 6 セルの 6 角柱状試料を切り出した。図 5-1 に示すように、端面の周囲 6 セルをエポキシ樹脂で塞ぎ、さらに反対側の中心 1 セルをエポキシ樹脂にて塞いだ。以降では、前者を入側、後者を出側と表記する。6 角柱状試料の外側をエポキシ樹脂で固めた。

測定では、入側から He を供給した。入側に供給された He は中心 1 セルのコート層を通過した後に、基材を通過し、反対側のコート層を通過してから周囲 6 セルを通過して排出される。この時の入側と出側の差圧をデジタル差圧計で測定し、He 流量と併せて記録した。この差圧と流量、および SEM から算出するコート厚さ、透過セルの軸方向長さから、式 (1) に示すダルシー則[9]を用いて TP の有効透過係数を算出した。なお供給した He は 8~20cc/min、測定した差圧は 50~5000Pa の範囲であった。

$$U = \frac{K_{e,TP} \Delta P}{\mu L} \quad (1)$$

なお U は線速度(m/s)、 $K_{e,TP}$ は TP の有効透過係数(m²)、 μ は粘性係数(Pa s)、 ΔP は差圧(Pa)、 L は透過距離である。同様の方法で基材の $K_{e,sub}$ を測定した。コート層の有効透過係数の算出には、Hayes らの研究[1]を参考に直列抵抗モデルを用いた。直列抵抗モデルにおいては、TP の有効透過係数 $K_{e,TP}$ 、基材の有効透過係数 $K_{e,sub}$ 、コート層の有効透過係数 $K_{e,wc}$ には以下の関係が成り立つ。

$$\frac{Z_{sub} + 2Z_{wc}}{K_{e,TP}} = \frac{Z_{sub}}{K_{e,sub}} + \frac{2Z_{wc}}{K_{e,wc}} \quad (2)$$

ここで、 Z_{sub} は基材の厚さ、 Z_{wc} はコート層の厚さである。ここでは、基材を挟むコート層の厚さと構造は同等と仮定している。

5-2-4. CFD によるガス透過性の計算

三次元構造内部を流れるガスを CFD(Computed Fluid Dynamics)で計算し、ガス透過係数を算出した。計算には、GeoDict®の FlowDict モジュールを用いた。計算条

件としては、Stokes ソルバー(EJ method)を用い、温度 20°C、流体には He を、境界条件は対称境界、Accuracy0.001 を採用した。

5-3. 結果

5-3-1. 細孔構造解析

図 5-2 にコート層の断面の SEM 像を示す。図 5-2 では灰色の領域が材料を、黒色の領域が二次細孔を示している。SEM 像からは、試料 A, D は試料 B, C よりも二次細孔が大きいこと、試料 D の二次細孔は試料 A よりも大きいことなどが読み取れる。このような違いを画像解析にて評価した。空隙率に対する細孔径の寄与を図 5-3 に示す。平均細孔径を累積分布における 50%値と定義すると、試料 A、B、C、D ではそれぞれ 0.58 μm 、0.14 μm 、0.24 μm 、1.08 μm となり、上述に示した印象と一致する。なお画像解析で得られた空隙率は、A、B、C、D において 43%、34%、54%、40%であった。

水銀圧入法で得られた細孔径分布を図 5-4 に示す。図 5-4 において、基材では 3 μm 以上に 1 つのピークを確認した。TP では 0.005~0.05 μm 、0.1~3 μm 、3 μm ~5 μm の 3 つの範囲において、それぞれピークが存在することを確認した。水銀圧入法においては、水銀の侵入経路におけるボトルネックの径がデータに大きく影響するため、図 5-4 において TP で確認された 3 つのピークを、一次細孔または二次細孔として明確に区別することは難しい。しかし材料の二次粒子径が 2~8 μm であること(表 5-1)を考慮すると、二次粒子径よりも二桁以上小さい 0.005~0.05 μm 以下のピークとは主に一次細孔に由来し、二次粒子径と同等の 3~5 μm のピークは二次細孔に由来すると考えられる。3~5 μm のピークはすべての試料において類似しており、その細孔容積は基材に近いように見える。これは、コート層表面から基材までを接続する二次細孔の存在を示唆する。理由を次に示す。今回の測定では、水銀はコート層に侵入して、次に基材に侵入する。このため、3~5 μm のピーク値は二次細孔径を意味する一方で、その細孔容積は基材の影響を大きく受けると推測される。

水銀圧入法で得られた空隙率、細孔径ピーク値を表 5-2 にまとめた。コート層の空隙率の算出に際しては、TP の細孔容積から基材の細孔容積を差し引いており、TP で検出された $0.05\mu\text{m}$ 以下の細孔には基材の影響が無いものと仮定した。

X 線 CT 撮影から得られたコート層の断面像を図 5-5 に示す。X 線 CT で得られる画像は $650\mu\text{m}$ 角であるが、図 5-2 の SEM 像と比較するために、図 5-5 では撮影範囲の一部のみ示している。図 5-5 では灰色の領域が材料を、黒色の領域が二次細孔を示しており、見た目の印象は図 5-3 と類似している。

試料 A のコート層の 3D 構造を再構築し、可視化した結果を図 5-6 に示す。図 5-6 では細孔を黒色で表示し、材料を透明にしているが、この画像から細孔の特徴を目視で読み取ることは難しい。これは、コート層の細孔形状が不規則であること、さらに様々な方向において連結していることが原因である。以降では、3D 構造から GeoDict®を用いて算出した空隙率、細孔径分布、細孔連結性について述べる。

3D 構造から GeoDict®を用いて算出された空隙率は、A、B、C、D において 16%、12%、19%、29%であった。この値は、先述の SEM および水銀圧入法から得られた値と比べて小さいが、この理由は CT の分解能 $0.325\mu\text{m}/\text{vox}$ では検出できない細孔が存在することが主な原因であると思われる。

3D 構造から GeoDict®を用いて算出された細孔径分布を図 5-7 に示す。累積分布における 50%値を平均細孔径とすると、試料 A、B、C、D ではそれぞれ $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.7\mu\text{m}$ であった。

細孔連結性は、GeoDict®を用いた Percolation Path 解析にて評価した。Percolation Path を可視化した結果を図 5-8 に示す。図 5-8 では、各試料の比較を容易にするために、TP の軸方向 $180\mu\text{m}$ × TP の径方向 $180\mu\text{m}$ × コート層の深さ方向 $18\mu\text{m}$ の領域について可視化した結果を示した。図 5-8 において深さ方向に伸びた曲線が、可視化された Percolation Path である。試料 B で多くの Path が並んでいるのは、ヒビ状細孔の存在によるものである。実験項に記したよう

に、Percolation Path 解析では、仮想的な球を細孔内で移動させる。そのため、ヒビ状細孔が存在すると、図 5-8 の試料 B のように Percolation Path が並んで表示される。図 5-9 の試料 A でも同様に Percolation Path が並んでいるのが確認できるが、試料 C と D では確認されなかった。

Percolation Path の Path 径分布と屈曲係数分布を図 5-9 と図 5-10 に示す。図 5-9 において、Path 径 $1\mu\text{m}$ の以下での Path 密度を比較すると、試料 A と D、B と C がそれぞれ同等であった。一方で、Path 径 $1.5\mu\text{m}$ 以上の細孔は試料 A と B でのみ確認された。図 5-10 に示す屈曲率では、試料間で大きな差は見られず、ほぼすべての Path が屈曲率 2 以下であった。

5-3-2. ガス透過性

実験で得られた He の有効透過係数を図 5-11 に示す。基材の有効透過係数はコート層よりも一桁以上大きい値であった。試料 A と D は、試料 B と C よりも大きな値を示した。ガス透過性は様々な構造指標（細孔径、空隙率、屈曲係数など）の影響を受けるとされているが、例えば SEM 画像解析で得られる空隙率（試料 A ; 43%、B;34%、C ; 54%、D ; 40%）では、コート層の有効透過係数の序列を説明できない。この一因として、本検討で使用した試料では各構造指標の寄与がそれぞれ異なっていることが考えられる。詳細は、5-4-2 節、および 5-4-3 節にて考察する。

有効透過係数の実験値と CFD で計算した値とを比較した結果を、図 5-12 に示す。CFD の計算値は実験値とほぼ同等であった。有効透過係数を測定する際の触媒コート層の軸方向長さが 25 mm であったのに対し、X 線 CT で撮影した触媒コート層の軸方向長さは約 $500\mu\text{ m}$ と非常に短い。しかし、実験で得られた有効透過係数と、X 線 CT で撮影した三次元像から CFD で算出した有効透過係数が近い値であったことは、X 線 CT で撮影した場所が「触媒コート層の平均的な構造特性を持つ領域」であったことを意味していると考えられる。

5-4. 考察

5-4-1. コート層の二次細孔について

本検討では、SEM、水銀圧入法、X線CTを用いて二次細孔の特性を解析した。各手法で得られた値を比較することにより、各手法の特徴、および二次細孔の特性について考察した結果を以下に記す。

空隙率について、水銀圧入法、X線CT、SEMで得られた値を比較した結果を図5-13に示す。図5-13においては、SEMと水銀圧入法ではほぼ同等の値が得られた。これは、水銀圧入法において、TPの細孔容量から基材の細孔容量を引くことにより、コート層の細孔容量を抽出することが妥当であることを意味する。一方、X線CTから算出した空隙率は、SEMから得られる値よりも小さい値であった。これはX線CTの分解能(0.325 $\mu\text{m}/\text{vox}$)が、SEMの分解能(0.05 $\mu\text{m}/\text{pix}$)より低いことにより、今回のX線CTでは比較的大きな二次細孔しか観察できないことが原因である。X線CTとSEMの差は、試料A、B、Cでは大きく、試料Dでは比較的小さい。これはSEMで得られた細孔径分布(図5-3)からも明らかのように、試料Dは他の試料よりも二次細孔が大きいため、X線CTでもその全体像をある程度は撮影できているためと思われる。以上より、水銀圧入法およびSEM像から二次細孔の空隙率を算出することは妥当であると判断した。ただし水銀圧入法で二次細孔の空隙率を算出するためには、図5-4に示すように基材の細孔がコート層の二次細孔より大きい、もしくは同程度であることが必須である。またSEM像で二次細孔の空隙率を算出するためには、ある程度平均的な構造をとらえていること、十分な画素分解能が確保できていることは必須である。X線CTについては、二次細孔を全て観察するには画素分解能が足りない場合があるが、画素分解能の影響はSEM像と比較することである程度は定量的に評価することが可能である。

細孔径について、SEM、水銀圧入法、X線CTで得られた値を比較した結果を図5-14に示す。ここで、SEMおよびX線CTについては、それぞれ図5-3および図5-7で示した細孔径分布の累積50%値を用いた。水銀圧入法について

は、図 5-4 および表 5-2 に示すように二次細孔径を示す二つのピークがあるが、 $3\mu\text{m}$ 以上のピークは基材の影響を大きく受けていることが予想されたため、小さい方のピーク値を用いた。図 5-14 において、X 線 CT から得られた細孔径は、SEM から得られた値よりも大きい傾向にあった。これは先述したように、X 線 CT の分解能($0.325\mu\text{m}/\text{vox}$)が、SEM の分解能 ($0.05\mu\text{m}/\text{pix}$) より低いことにより、X 線 CT では比較的大きな二次細孔しか観察できないことが原因である。一方、水銀圧入法では、SEM と近い値が得られた。水銀圧入法で得られる細孔径では、水銀の侵入経路におけるボトルネックの大きさの影響が強い。SEM 像から細孔径を算出する際には、球充填法を採用しているため、ボトルネックの影響を受けないと考えられる。それにも関わらず水銀圧入法と SEM で細孔径の相関が得られたのは、今回測定した四種類のコート層において、二次細孔の形態が類似していることを示唆している。例えば、図 5-15 に示すように、水銀の侵入経路における「くびれ」と「くびれ以降の拡がり」の比が同程度、などが考えられる。

最後に図 5-8 で示した Percolation Path 解析について述べる。ここまで述べたように X 線 CT では、画素分解能の都合で全ての二次細孔をとらえているわけではない。したがって、図 5-8 に示した Percolation Path も全体のうちの一部であると思われる。水銀圧入法では、図 5-4 に示すように二次細孔径を示す二つのピークが得られた。 $3\mu\text{m}$ 以上のピークはコート層表面から基材を繋ぐ細孔の存在を意味しており、この細孔が Percolation Path 解析で可視化されると推測される。

5-4-2. 二次細孔特性がガス透過性に及ぼす影響について

Salejova らが報告しているように、ガス透過には二次細孔のみが寄与する[8]。しかし本検討では、水銀圧入法および SEM 像から得られた細孔径および空隙率とガス透過係数には単純な相関は見られなかった。そこで、細孔がガス透過性に及ぼす影響を説明するモデルとして一般的な、Kozeny-Carman の式[10,11]

を用いて、二次細孔特性がガス透過性に及ぼす影響を説明することを試みた。**Kozeny-Carman** の式は多くの表記方法があるが、本報では以下の式を用いた [12]。

$$K_e = \frac{D_p^2 \varepsilon^3}{72\tau(1 - \varepsilon)^2} \quad (3)$$

D_p は材料の粒子径(m)、 ε は空隙率、 τ は屈曲率である。式 (3) には細孔径が直接含まれていないが、式 (3) は球状材料の充填構造を前提としており、細孔径の因子は内包されている。 τ と ε の相関は、以下に示す **Archie** 式[13]で示される。

$$\tau = b\varepsilon^{1-m} \quad (4)$$

b および m は経験的因子であり、それぞれが取り得る範囲は $0.6 < b < 2$ および $1 < m < 4$ である。式(3)と式(4)から、以下の式が得られる。

$$K_e = \frac{D_p^2 \varepsilon^{m+2}}{72b(1 - \varepsilon)^2} \quad (5)$$

式(5)を用いて有効透過係数 K_e の算出を試みた。 D_p には、表 5-1 に示した材料の粒子径を、 ε には水銀圧入法から得られた空隙率を用いた。コート層の経験的因子は過去に報告例が無いため、 $b = 0.6$, $m = 4$ にて有効透過係数の最大値を、 $b=2$, $m=1$ にて最小値を算出した。得られた有効透過係数の範囲を図 5-16 に示す。

図 5-16 におけるプロットは最大値と最小値の中心値である。経験的因子 b 、 m を決定できなかつたため、有効透過係数のオーダーは 10^{-15} から 10^{-12} の幅広い範囲となった。仮に 4 つの試料に共通の b および m を適用しても実験値との相関は得られそうになく、それぞれのコート層に対して b および m を算出することは現時点では難しい。これより、コート層のガス透過性を **Kozeny - Carman** の式で解釈することは困難であると判断し、経験的因子を含まないモデルである宮腰らのモデルに着目した。

宮腰らは、ガスが流れる方向にそって半径 r の管状細孔が並ぶ仮想的な多孔体

を設定し、その細孔径分布が確率密度関数 $P(r)$ で示される場合、その有効透過係数は以下の式で説明できることを提唱した[14]。

$$K_e = \frac{\varepsilon}{\tau} \int_0^{\infty} P(r) (r^2/8)(1 + 4\lambda/r) dr \quad (6)$$

ここで、 λ はガスの平均自由行程である。筆者の知る限り、このモデル式を実際の系に適用した報告例は無い。これは、モデルの前提である「管状細孔が並んだ多孔体」が実際的でないこと、さらに実際の多孔体構造の複雑な細孔径分布を確率密度関数 $P(r)$ で表すことが不可能であったことが原因であると思われる。しかし、筆者は図 5-8 に例示した Percolation Path が管状細孔に類似した概念であることに着目した。Percolation Path の Path 径は、あくまでつながった細孔のボトルネックであるが、ボトルネックがガス流れに大きく影響すると仮定すれば、その Path 径は式(6)における $2r$ に相当する。また、図 5-9 に示した Path 密度分布は、式(6)における $P(r)$ に近い概念である。そこで式(6)に Percolation Path で得られる構造指標を用いるために、式(6)における r を Path 径 d_i とし、細孔の確率密度関数 $P(r)$ の積分を d_i の寄与の和と置き換えることで式(7)を導出した。

$$K_e = \frac{\varepsilon \sum_{i=0}^n (d_i^2/32)(1 + 8\lambda/d_i)}{\tau n} \quad (7)$$

ここで n は解析領域において算出された Percolation Path の本数であり、Path 径は d_i である。 τ は図 5-10 に示した屈曲係数の平均値である。 ε として、X 線 CT で得られる全体の空隙率と、以下の式で示される有効空隙率を用いることが考えられる。

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\sum_{i=0}^n (\pi d_i^2 L_{path,i}/4)}{V_{total}} \quad (8)$$

上式において $L_{path,i}$ は $path,i$ の長さ、 V_{total} は解析領域の体積である。空隙率には、閉塞孔などのガス流れに直接寄与しない細孔も含まれるので、仮に式(7)が妥当でも実際の値よりも大きい値が算出されることが予測される。一方有効

空隙率では、ガスの流れに直接関与しない細孔の影響を除外することが可能であるが、各 Path におけるボトルネック部以外の「細孔の拡がり」を考慮することができないため、仮に式(7)が妥当でも実際よりも小さい値が算出されることが予測される。実際に計算した結果を図 5-17 に示す。

図 5-17 では、全空隙率または有効空隙率のどちらを用いても、図 5-16 に示した Kozeny-Carman の式を用いた場合よりも実測値に近い値が得られた。これより、式(7)を用いて二次細孔がガス輸送特性に及ぼす影響を説明することは可能であると判断した。ただし、X 線 CT 撮影において、分解能の都合上撮影できなかった二次細孔があることを考慮すると、図 5-16 に示された計算値は本来の値よりも過小評価されている可能性が高い。式(7)の妥当性をさらに検証し、全空隙率と有効空隙率のどちらが適しているかを判断するには、X 線 CT の分解能を上げて、さらに試料数を増やした上で検討することが必要である。これについては、次章にて詳細を述べる。

最後に Path 径分布がガス透過係数に及ぼす影響について述べる。式(7)ではガス透過係数を各 Path の寄与の和として説明しているため、ガス透過係数に対する Path 径毎の寄与率を算出することが可能である。ただし、屈曲係数が Path 径に依存しないことが必要である。今回は、図 5-10 に示すように屈曲係数のとりうる幅が小さいため、屈曲係数が Path 径に依存しないと考えた。ガス透過係数に対する、Path 径毎の寄与率を算出した結果を図 5-18 に示す。すべての試料において、Path 径 $0.65\mu\text{m}$ の寄与が大きかった。これは、図 5-9 で示したように $0.65\mu\text{m}$ の Path 密度が一番大きかったことによる。ただし Path 径 $0.65\mu\text{m}$ の寄与率について試料 C が 96%、試料 D が 77%と高い値だったが、試料 A では 60%、試料 B では 52%と低い数字が得られた。これは、式(7)に示すように透過係数に関する Path 径の寄与が二乗で示されるために、Path 密度が小さくても Path 径が大きいとその影響を無視できなくなるためである。

5-5. 結言

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について検討した。細孔構造が異なる4種類のコート層を調製し、その細孔形態をSEM、水銀圧入法、X線CTで解析した。空隙率を比較した結果、SEMと水銀圧入法ではほぼ同等の値が得られ、その範囲は35-55%であった。一方、X線CT像を再構築して得られた三次元構造の空隙率は、SEMよりも低い10-30%の範囲であった。これは、X線CTの分解能(0.325 $\mu\text{m}/\text{vox}$)がSEM(0.05 $\mu\text{m}/\text{pix}$)よりも低いために、二次細孔のすべてをX線CTで撮影できなかったことによる。水銀圧入法で得られた細孔径分布において、二次細孔に由来する二つのピークを確認した。0.1-1.5 μm の範囲に存在するピーク値は、SEMの画像解析で得られた平均細孔径と比較的良好な相関を示した。一方、3-4 μm の範囲で検出されたピークは、主に基材とコート層表面を接続する細孔であると考えられた。この細孔は、X線CT像を元に細孔連結性を解析したPercolation Pathに対応する。

ガス輸送特性の指標には、二次細孔の寄与が大きいガス透過係数に着目した。実験で得られたガス透過係数は $1 \times 10^{-15} - 6 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ の範囲内であった。二次細孔がガス透過係数に及ぼす影響はKozeny-Carmanの式では妥当に説明することができなかった。これは、経験的因子の取り得る範囲が大きいため、Kozeny-Carmanの式で得られる有効透過係数の幅が大きく、実験値との比較ができなかったためである。次に、経験的因子を持たない宮腰らのモデルに着目した。Percolation Pathと宮腰らのモデルの類似性に着目し、Percolation Pathの指標から有効透過係数を予測する式を提案した。この式を用いることにより、実験的に測定した有効透過係数に比較的近い値が得られた。しかし現在のX線CTの分解能では、全ての二次細孔を撮影することができないため、空隙率の算出方法については結論を得ることができなかった。X線CTの分解能を上げる、または数nm/vox程度の分解能が得られるFIB-SEMを併用することで、より正確な記述が可能になると考えられる。

参考文献

- [1] R.E. Hayes, S.T. Kolaczkowskib, P.K.C. Li, S. Awdry, Evaluating the effective diffusivity of methane in the washcoat of a honeycomb monolith, *Appl. Catal. B: Environ.* 25 (2000) 93-104
- [2] T. Stary, O. Solcova, P. Schneider, M. Marek., Effective diffusivities and pore-transport characteristics of washcoated ceramic monolith for automotive catalytic converter, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 5934-5943
- [3] P. Schneider, D. Gelbin, Direct transport parameters measurement versus their estimation from mercury penetration in porous solids, *Chem. Eng. Sci.* 40 (1985) 1093-1099
- [4] C. Karakaya, P. J. Weddle, J. M. Blasi, D. R. Diercks, R. J. Kee, Modeling reaction–diffusion processes within catalyst washcoats: I. Micro scale processes based on three-dimensional reconstructions, *Chem. Eng. Sci.* 145 (2016) 299–307
- [5] T. Nonaka, K. Dohmae, Y. Hayashi, T. Araki, S. Yamaguchi, Y. Nagai, Y. Hirose, T. Tanaka, H. Kitamura, T. Uruga, H. Yamazaki, H. Yumoto, H. Ohashi and S. Goto, Toyota beamline (BL33XU) at SPring-8, *AIP Conf. Proc.* 1741, 030043 (2016)
- [6] Y. Hirose, TOYOTA Beamline BL33XU, (2009)
<http://www.spring8.or.jp/pdf/en/res_fro/09/170.pdf> accessed 07.05.2017
- [7] K. Uesugi, Computed Tomography in SPring-8, (2016)
<<http://www-bl20.spring8.or.jp/xct/>>, accessed 07.05.2017
- [8] G. Salejova, Z. Grof, O. Solcova, P. Schneider, J. Koseka, Strategy for predicting effective transport properties of complex porous structures, *Comp. Chem. Eng.* 35 (2011) 200–211
- [9] D.A. Nield, A. Bejan, *Convection in Porous Media*, Springer, New York, 1998.
- [10] J. Kozeny, Ueber kapillare Leitung des Wassers im Boden, *Sitzungsber*

Akad. Wiss., Wien, 136 (1927) 271-306

- [11] P.C. Carman, Fluid flow through granular beds, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 15 (1937) 150-166
- [12] M. N. Panda and L. W. Lake, Estimation of single-phase permeability from parameters of particle-size distribution, *AAPG Bulletin* 78 (1994) 1028-1039
- [13] A. Costa., Permeability-porosity relationship: a reexamination of the Kozeny-Carman equation based on a fractal pore-space geometry assumption, *Geo. Res. Lett.*, 33 (2006) L02318 1-5
- [14] H. Miyakoshi, K. Sasaki, A. Hiramatsu, A Calculation Model for Gas Flow and Diffusion of a Porous Media with Pore Size Distribution, *Material : Scientific and Technical Reports of the Mining College, Akita University* Issue, 25 (1989) 1-8

Table 5-1 Properties of washcoat layer and materials

Sample ID	Loading amount (g/L)	Material of washcoat		
		Component	SSA ¹⁾ (m ² /g)	Particle size (μm)
A	200	ZrO ₂	100	4
B	200	ZrO ₂	24	2
C	300	ZrO ₂	5	2
D	100	Al ₂ O ₃	200	8

1) specific surface area

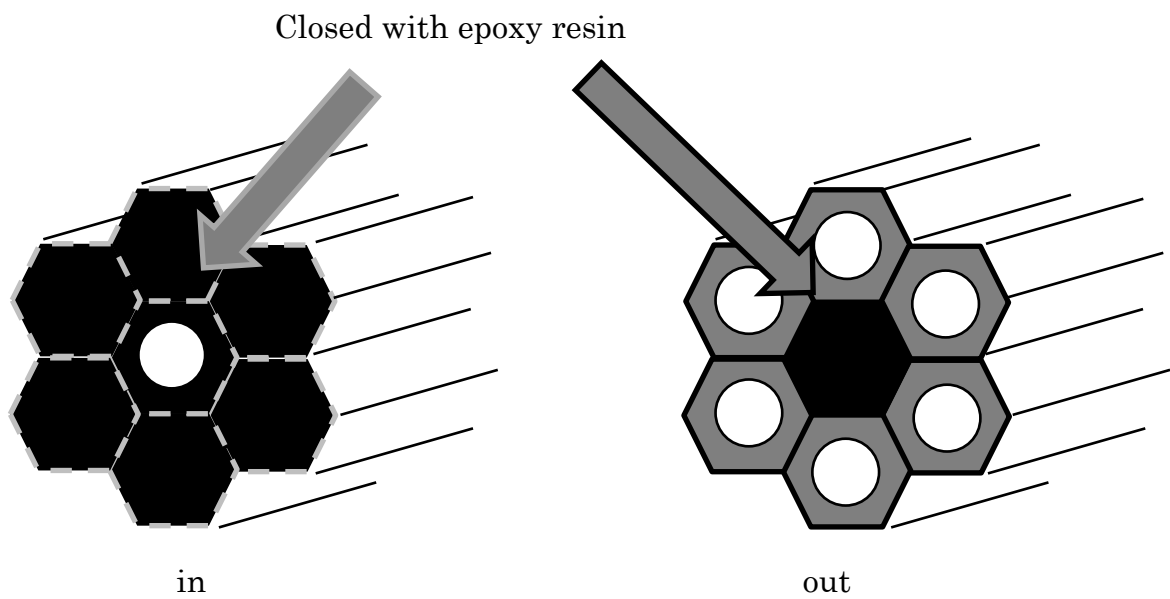


Fig. 5-1(a) Perspective view of the seven channels comprising the permeation cell

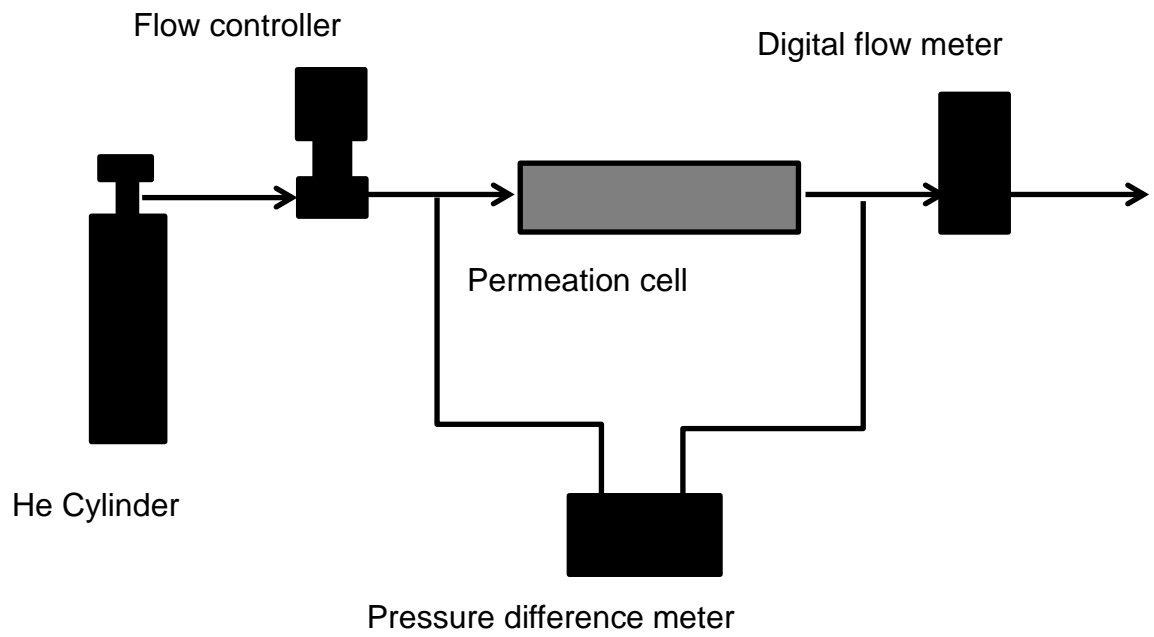


Fig. 5-1(b) Simple diagram of experimental set up

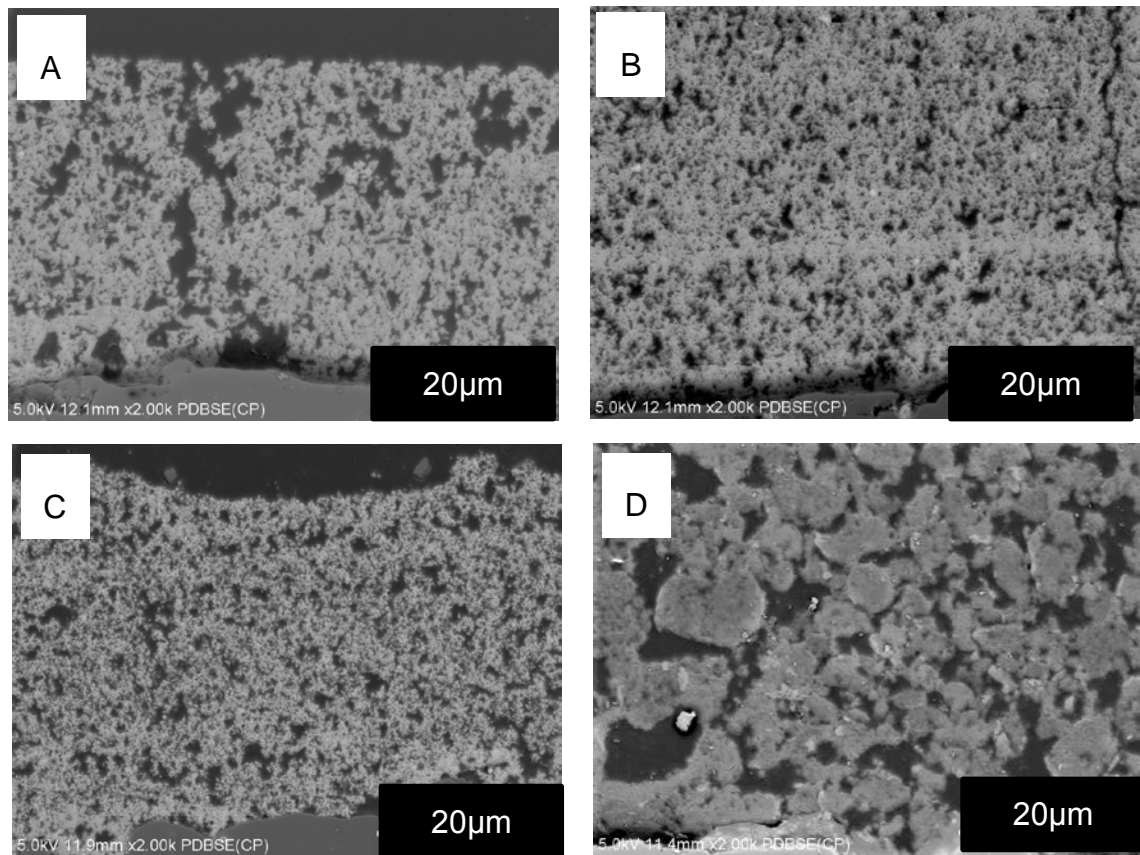


Fig. 5-2 SEM images of cross sectional views of washcoat layers

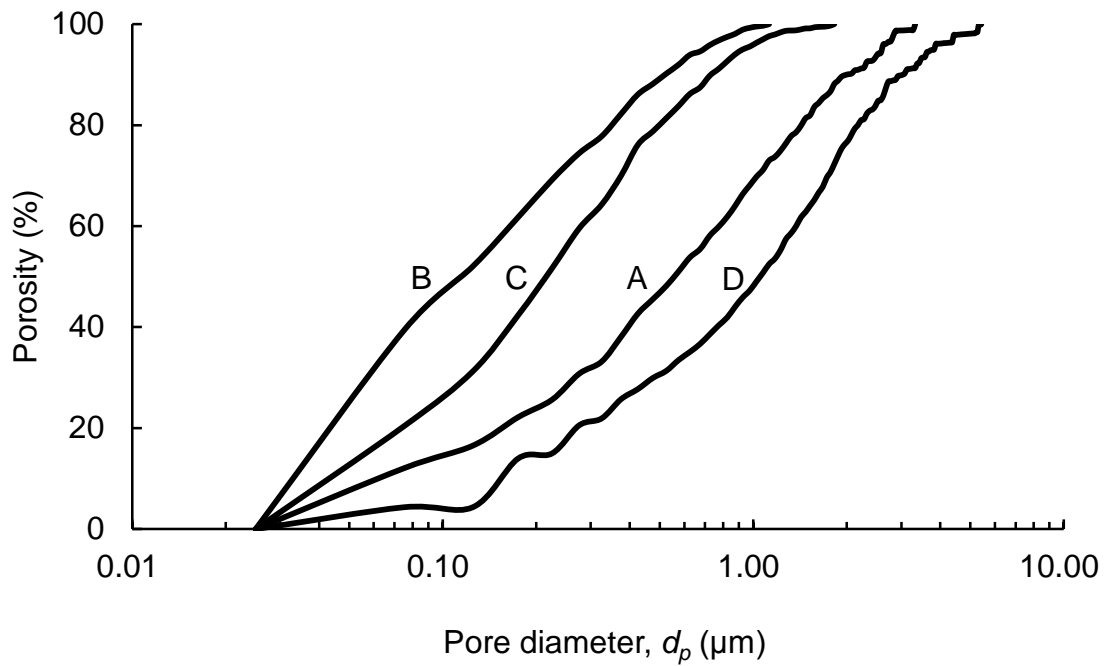


Fig. 5-3 Pore size distribution for washcoat layers calculated by image analysis

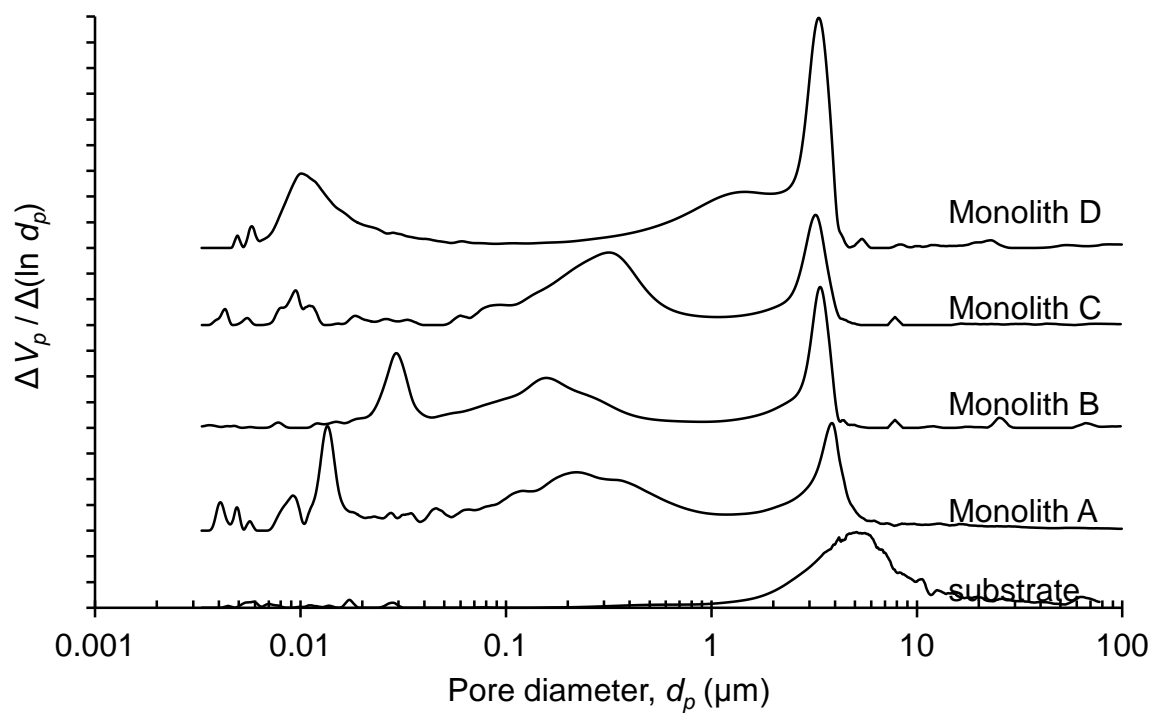


Fig. 5-4 Pore size distribution for substrate and monoliths measured by mercury porosimetry

Table 5-2 Properties of washcoat layers determined by mercury porosimetry

Monolith	Porosity (%) ¹⁾			Pore size (μm)		
	Primary pore	Secondary pore	Total	Primary pore	Secondary pore	
A	29	53	83	0.014	0.228	4
B	25	42	67	0.030	0.155	3.78
C	13	55	68	0.009	0.312	3.15
D	42	45	87	0.010	1.420	4.14

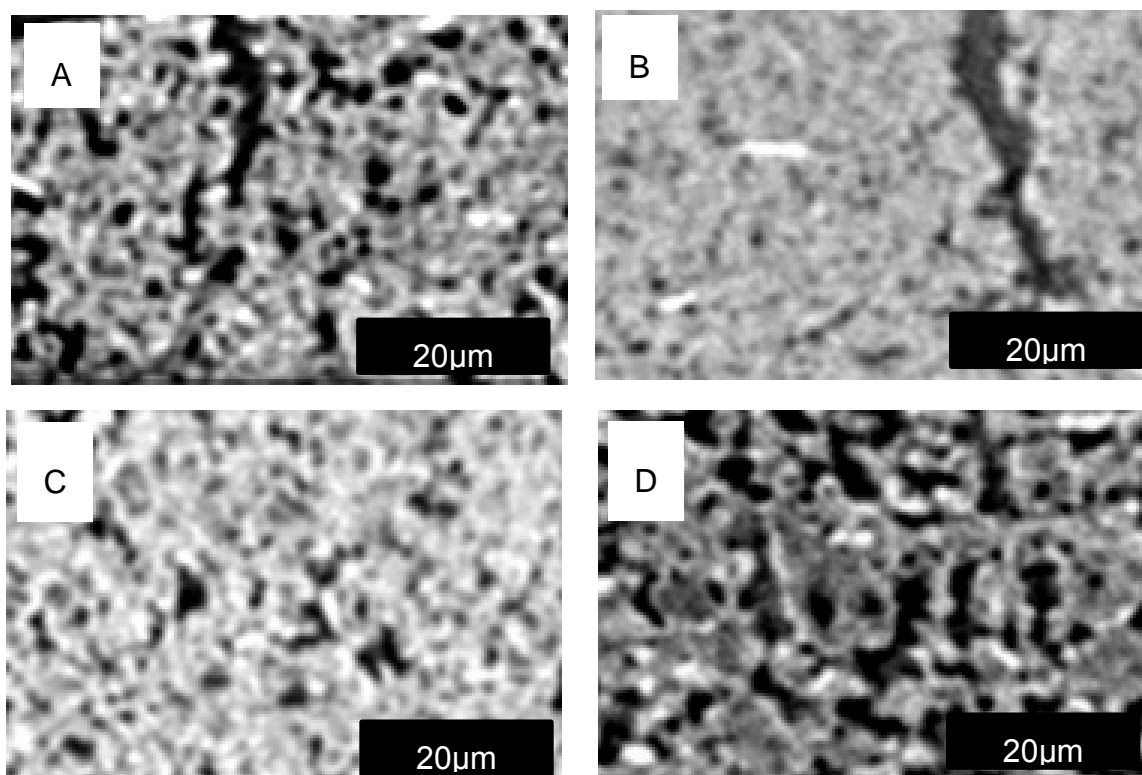


Fig. 5-5 Sliced images of washcoat layers obtained from X-ray CT

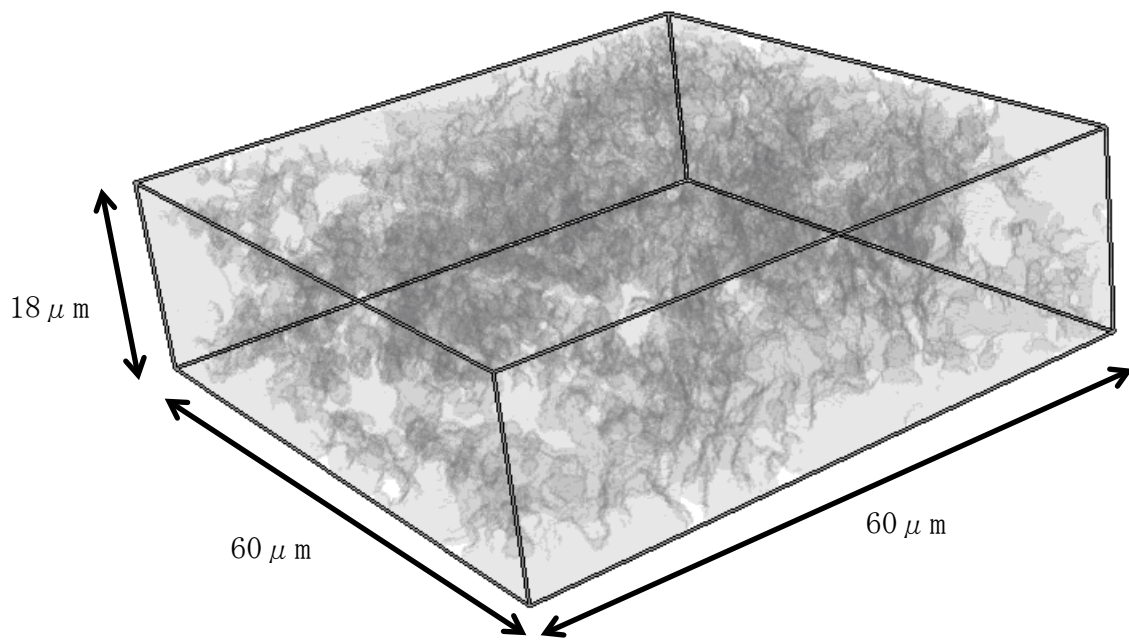


Fig. 5-6 3D structure for washcoat layer of monolith A obtained from X-ray CT

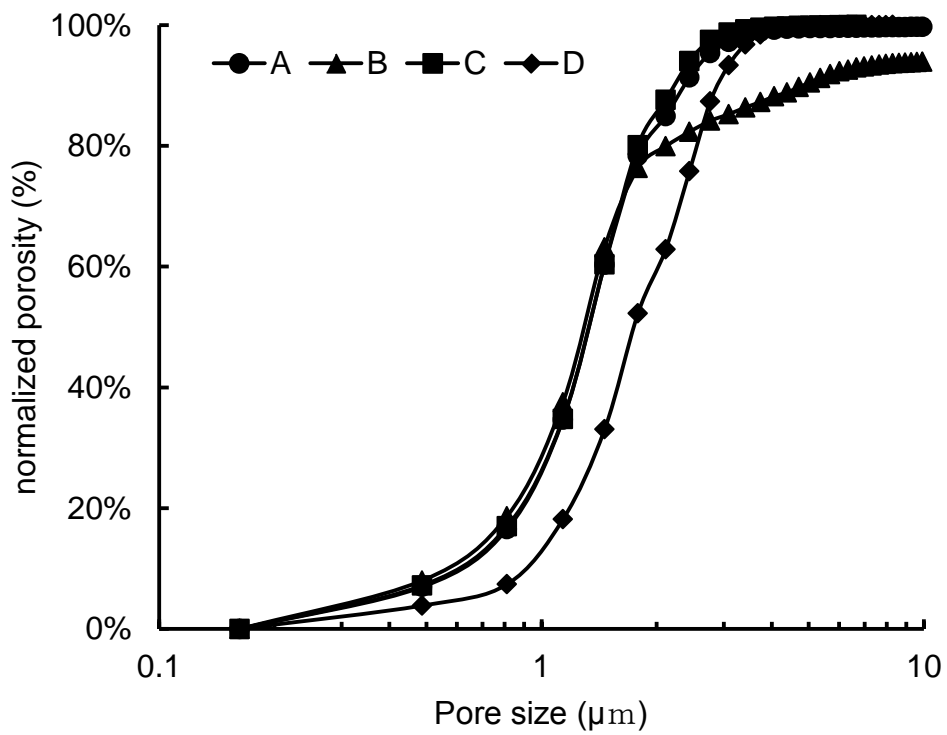


Fig. 5-7 Pore size distribution for washcoat layers obtained from X-ray CT

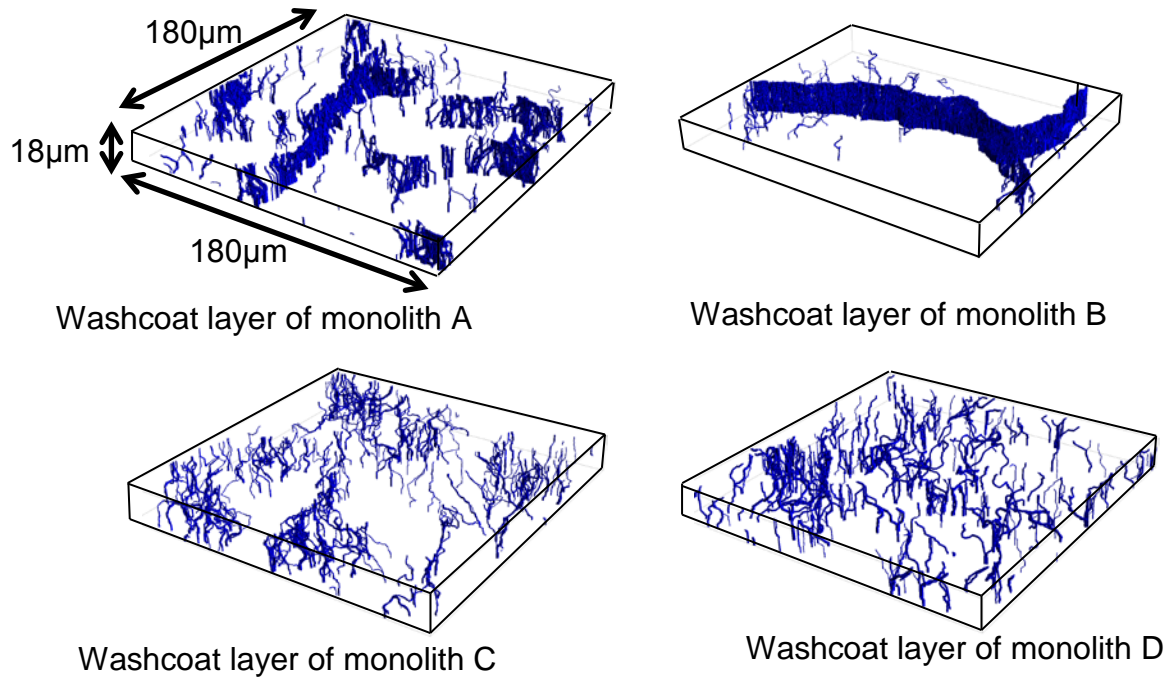


Fig. 5-8 Visualized percolation paths of washcoat layers obtained from X-ray CT

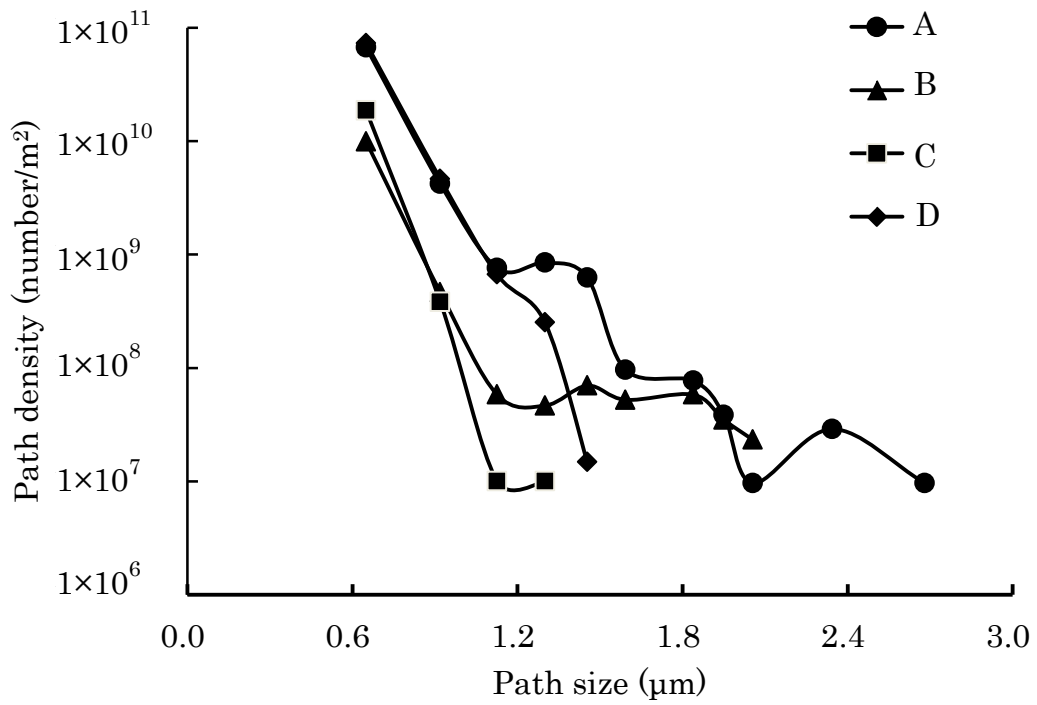


Fig. 5-9 Path distribution for washcoat layers obtained from X-ray CT

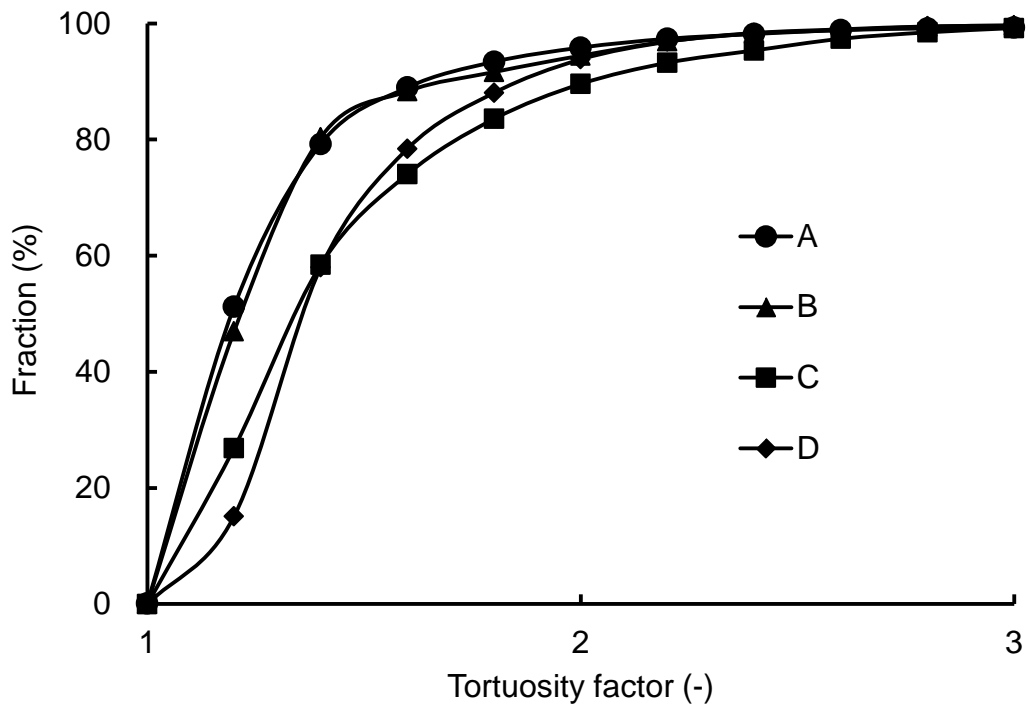


Fig. 5-10 Tortuosity distribution for washcoat layers obtained from X-ray CT

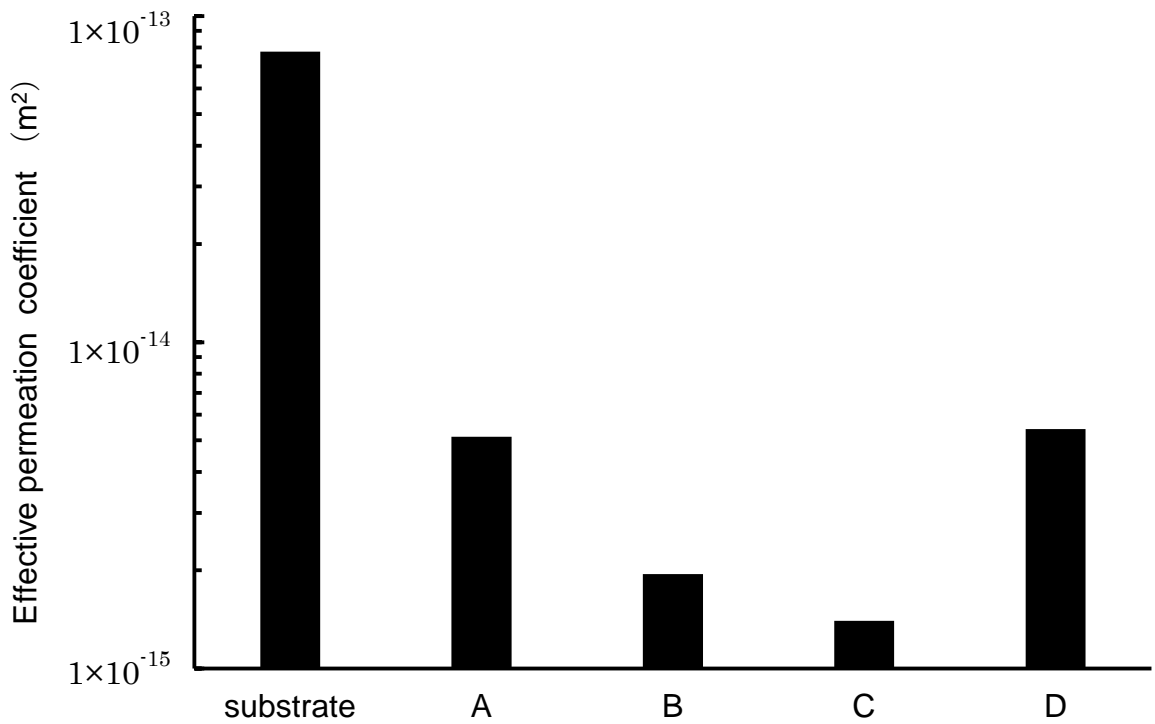


Fig. 5-11 Experimentally measured effective permeability of washcoat layers

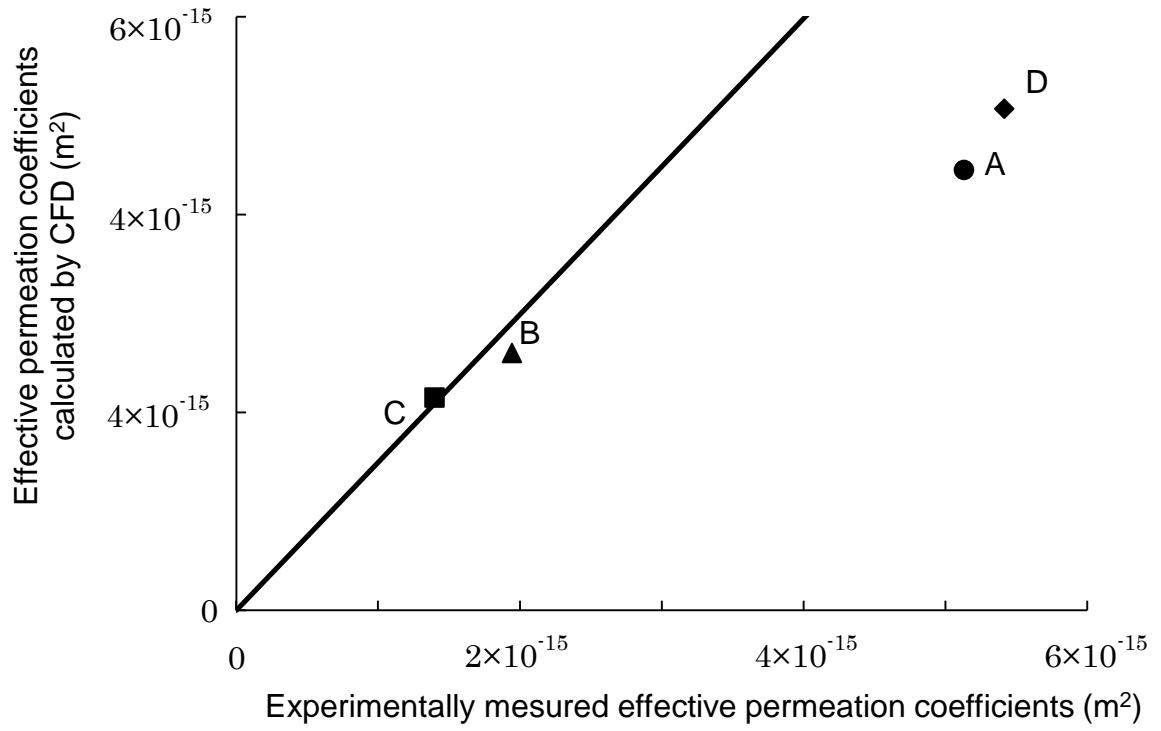


Fig. 5-12 Comparing effective permeation coefficient calculated with CFD and experimentally measured value

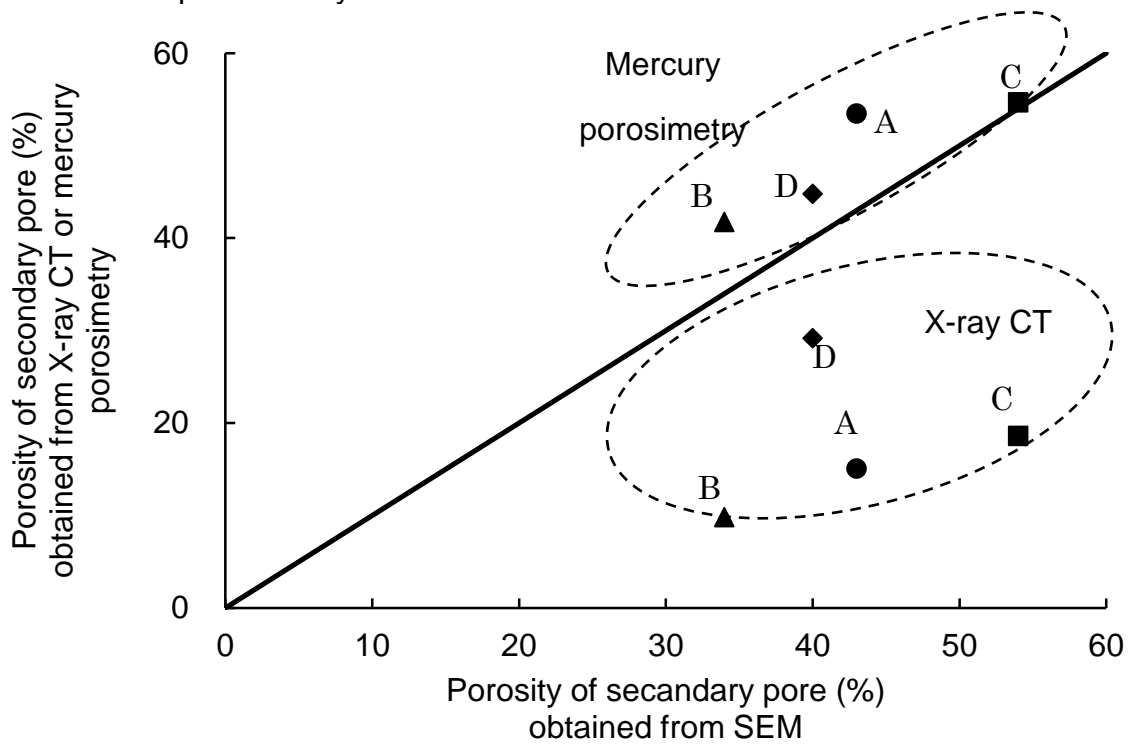


Fig. 5-13 Comparison of porosity between SEM, X-ray CT and mercury porosimetry

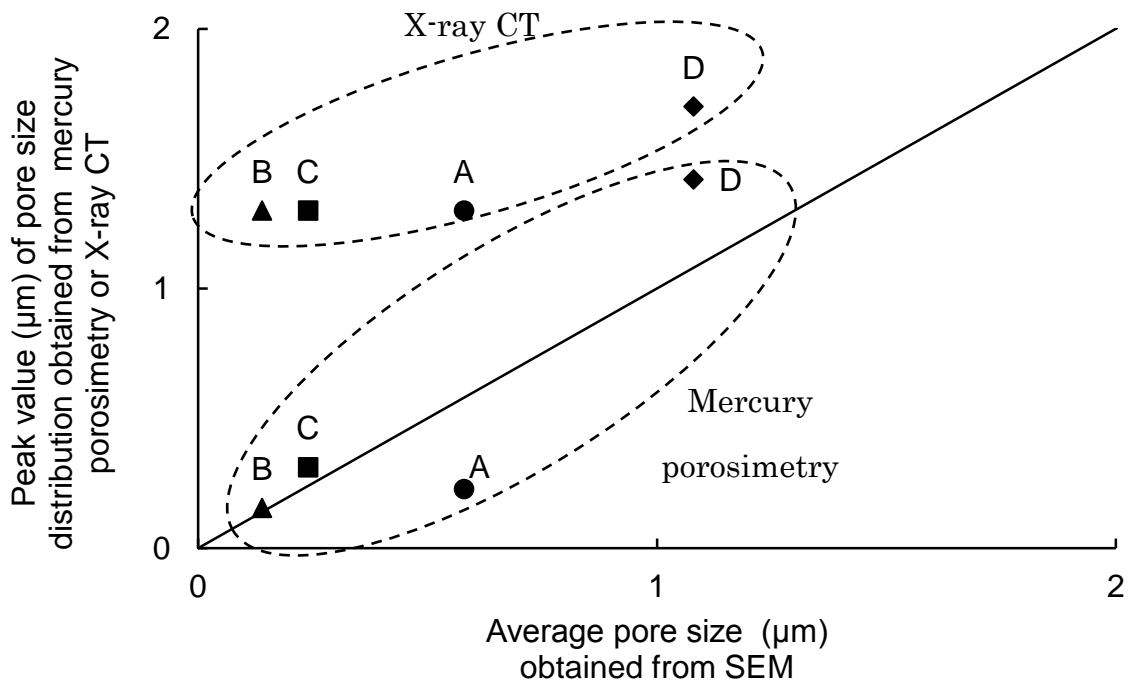


Fig. 5-14 Comparison of pore sizes between SEM, X-ray CT and mercury porosimetry

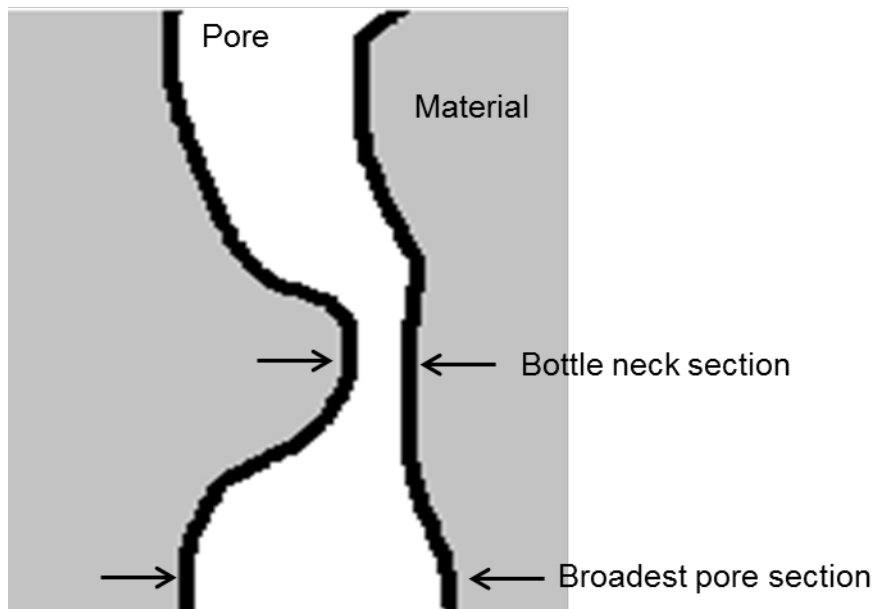


Fig. 5-15 Image of pore morphology

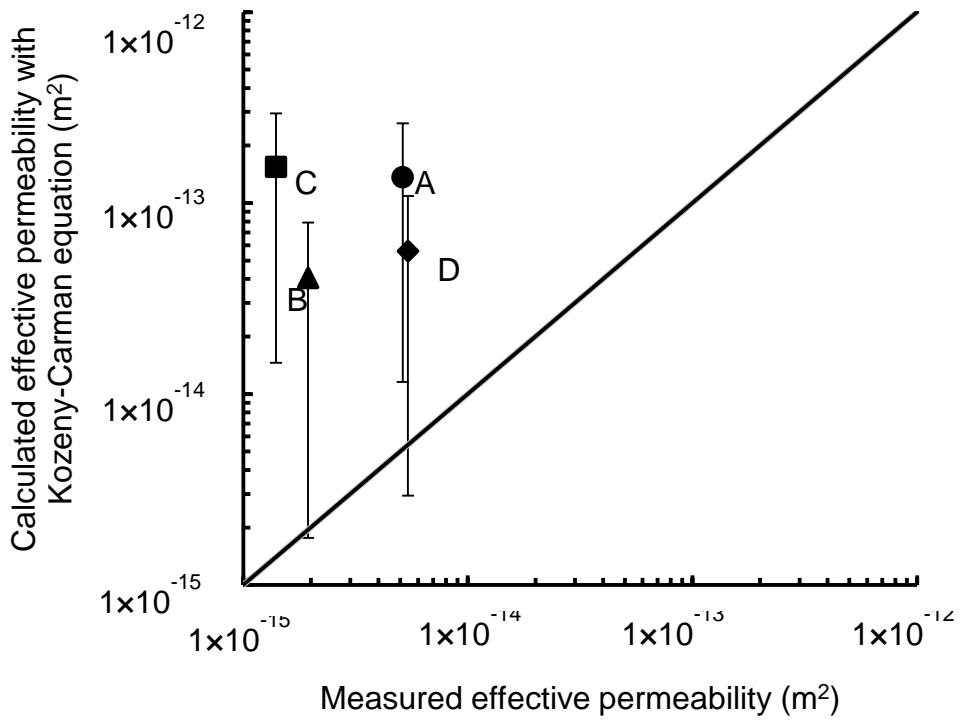


Fig. 5-16 Comparison between experimentally measured effective permeability and values calculated with Kozeny-Carman equation

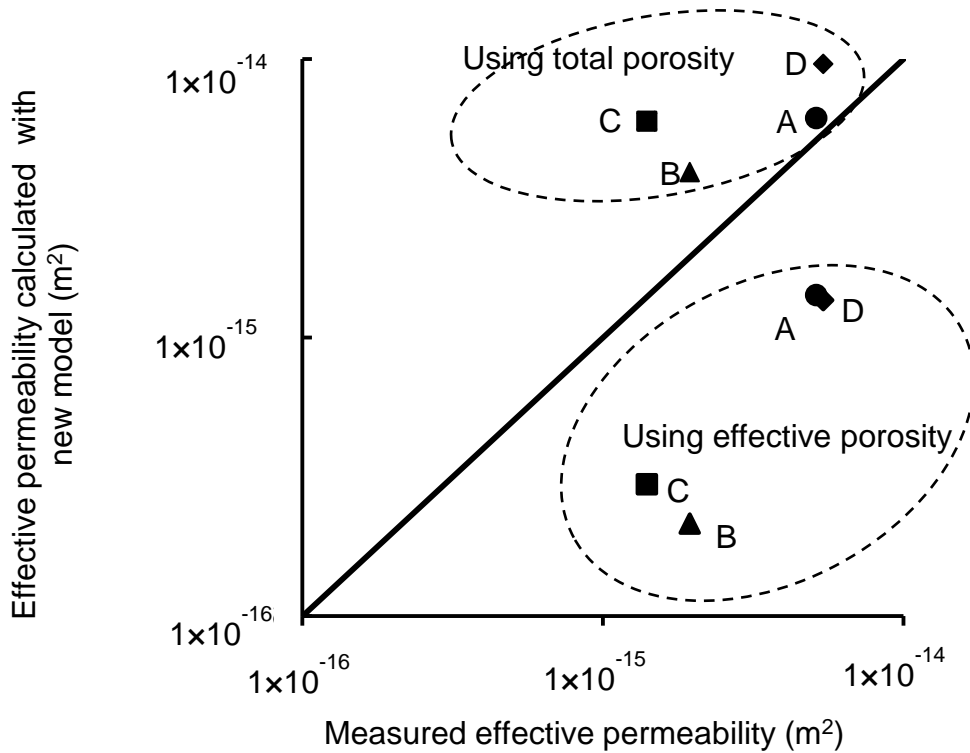


Fig. 5-17 Comparison between experimentally measured effective permeability and values calculated with new model

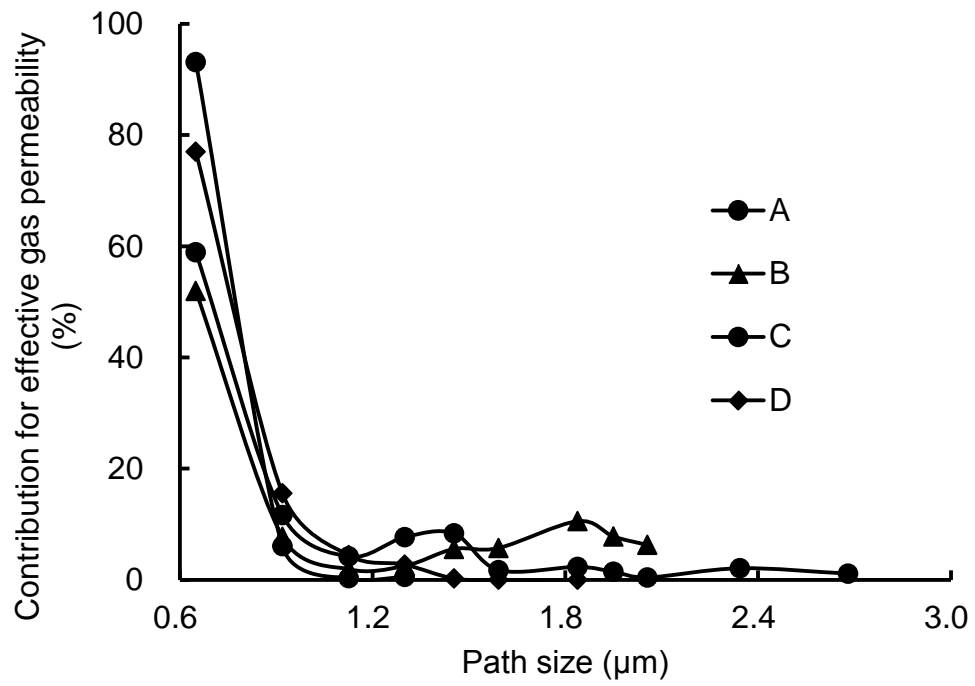


Fig.5-18 Contribution of each path on effective permeability

第 6 章 細孔特性からガス透過特性を記述するモデルの検証

6-1. 緒言

第 5 章では触媒コート層の二次細孔を X 線 CT にて撮影し、得られた二次細孔の特性によりコート層のガス透過性を説明することを試みた。概要を次に示す。初めに、細孔構造が異なる 4 種類のコート層を調製し、コート層内部におけるガスの有効透過係数を実験的に測定した。次にコート層の X 線 CT 像を撮影し、CT 像から再構築した三次元構造を用いて二次細孔の連結性を Percolation Path 解析にて評価した。Percolation Path 解析では、コート層の深さ方向に連結した細孔を抽出し、そのボトルネックを Path 径とし、Path の長さと深さ方向の直線距離の比を屈曲係数として定義する。これら Percolation Path の指標をパラメータとして、有効透過係数を説明する以下の式を、宮腰らの理論[1]をベースに構築した。

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

式(1)において、 ε はコート層の空隙率、 n は解析領域において算出された Percolation Path の本数、 d_i は Path 径、 τ は屈曲係数の平均値である。式(1)から算出された透過係数は、実測値と比較的近い値であった。しかし前報では、試料点数が 4 点と少なかったこと、および X 線 CT の空間分解能の不足により、式(1)の妥当性を十分に解析することはできなかった。

そこで本章では、触媒 8 点を新たに調製し、式(1)のさらなる検証を試みた。さらに、構造解析における空間分解能の問題を回避し、幅広い細孔特性のバリエーションを得るために、計算機内で作製した模擬構造を用いた検討を実施し、実験の補完を試みた。

6-2. 実験方法

6-2-1. 触媒のキャラクタリゼーション

細孔構造が異なる 8 種類の触媒を調製した。第 5 章と同様に、触媒から切片を切り

出し、断面の SEM 撮影、および X 線 CT 撮影を実施した。X 線 CT は、SPring-8 の豊田 BL[2,3]にて撮影した。測定時のエネルギーは 29keV、解析領域は 650× 650× 650 μm^3 、画素分解能は 0.325 $\mu\text{m}/\text{vox}$ (実質的な空間分解能は 0.65 μm)とした。CT 像の再構成には、JASRI が公開しているプログラム[4]を用いた。得られた連続断面画像から、日本ビジュアルサイエンス株式会社の ExFact VR® および ExFact VR® Analysis Particle / Pore を用いて、ノイズ除去・二値化を行い、三次元構造を再構築した。

6-2-2. 模擬構造の構築

6-1 節で示した式(1)の検証には、単に多くの試料を用意するだけでなく、細孔径・空隙率などの細孔特性が大きく異なる一連の試料を用意する必要がある。細孔特性の制御は、原理的にはスラリーの粒子径分布や粘性などによって可能である。しかし実際には、コート剥離や偏在などの問題を回避するために、pH 調整、分散剤の添加など様々な制約が存在するため、触媒において細孔特性の幅広いバリエーションを得ることは容易ではない。そこで、実験を補完するために、計算機内で構築する模擬的な多孔構造に着目した。本検討では、Math2Market GmbH の GeoDict®の GrainGeo モジュールを用いて模擬構造を構築した。前報で検討した担体二次粒子径が 2~8 μm であったことを鑑みて、模擬構造の材料として、直径 2、4、6 μm の模擬粒子について検討した。この模擬粒子を所定の空隙率になるまで解析領域内にランダムに配置することによって模擬構造を得た。また、実際のコート層には、コート剥離を防ぐためのバインダーが含まれるため、一部の模擬構造についてはバインダーの添加も実施した。本研究において検討した模擬構造の一覧を表 6-1 に、模擬構造の内部構造の一例として、図 6-1 および図 6-2 を以下に示す。

図 6-1、2 において灰色の領域は材料を、白い領域は細孔を意味する。図 6-1 と図 6-2 は、どちらも粒子径 4 μm 、空隙率 30%であるが、バインダーの有無によってその見た目は大きく異なる。バインダーを含まない図 6-1 では個々の粒子の形状を識別できるのに対して、バインダーを添加した図 6-2 では、粒子同士がバインダーによって繋

がれるため、個々の粒子の形状があまり目立たない。実際のコート層では、バインダーの量、二次粒子径の分布など様々な因子が関連するため、今回検討した模擬構造は、単純化したものであることに注意が必要である。

6-2-3. 細孔構造の解析

X線CTから得られた三次元構造、およびGeoDict®にて計算した模擬構造において、空隙率、細孔径分布、細孔連結性を第5章と同様、GeoDict®を用いて算出した。

6-2-4. CFDによるガス透過性の計算

第5章ではガスの有効透過係数を実際に測定し、式(1)の予測値と比較したが、本検討で用いる模擬構造では実験値が得られない。第5章においてCFDにより実験値に近い有効透過係数が得られたことに着目し、本章では式(1)を検証するために、CFDにより触媒と模擬構造のガス透過係数を算出した。計算には、GeoDict®のFlowDictモジュールを用いた。CFDを用いることで、実験的に得られた三次元構造と、計算によって得られた模擬構造を同じ条件で比較することが可能になる。計算条件としては、Stokesソルバー(EJ method)を用い、温度20°C、流体には空気を、境界条件は対称境界、Accuracy0.001を採用した。

6-3. 結果と考察

6-3-1. X線CTの分解能

X線CTの分解能が今回の実験において十分なものであったことを確認するために、SEM像から算出した空隙率と、X線CTから算出した空隙率を比較した。結果を図6-3に示す。第5章では、X線CTから算出した空隙率は、SEMから得られる値と比べて1/3~3/4ほど小さい値であった。これはX線CTの分解能(0.325 $\mu\text{m}/\text{vox}$)が、SEMの分解能(0.05 $\mu\text{m}/\text{pix}$)より低いことにより、X線CTでは比較的大きな二次細孔しか観察できなかったことによる。今回は図6-3に示すように、X線CTはSEMとほぼ同等の空隙率を示した。これは、今回検討した8種の試料の細孔径が、前報で検討し

た試料よりも大きかったことによると思われる。これより、今回の試料に対しては、X 線 CT の分解能の不足は無かったと判断した。

6-3-2. 細孔解析

X 線 CT から得られた三次元構造と、GeoDict®で得られた模擬構造について、細孔解析より算出した細孔径分布、空隙率、細孔連結性について以下に記す。

図 6-4 に細孔径分布を示す。触媒では、累積 60% 付近までは類似した細孔径分布が得られたが、累積 60% 以上の範囲では一部の触媒において大きいサイズの細孔の存在を確認した。一方、模擬構造では、幅広い範囲の細孔径分布が得られていることを確認した。累積分布における 50% 値を平均細孔径とすると、触媒の平均細孔径は 1.5 μm 、模擬構造では 0.7~4 μm の範囲であった。これらの平均細孔径と空隙率をまとめると、図 6-5 に示すように空隙率 20~32%、平均細孔径 0.7~4 μm の範囲であった。図 6-4 および図 6-5 において、模擬構造へのバインダーの添加により、わずかに平均細孔径が増大する傾向が見られた。これは模擬粒子へのバインダーの付着が均一では無く、模擬粒子同士が接する箇所つまり曲率が高い場所に優先的にバインダーが付着していることによるものである。このようなバインダーの付着特性は、実際の触媒調製工程におけるスラリーの乾燥過程で起きている現象に対応しているため、模擬構造による実験値の補完は妥当であると考えられる。

細孔連結性は、第 5 章と同様に GeoDict®を用いた Percolation Path 解析にて評価した。得られた Path 径分布と屈曲係数分布を図 6-6 と図 6-7 に示す。図 6-6 において、確認された Path 径の範囲は 0.4~4 μm であった。図 6-7 の累積分布における 50% 値を平均屈曲率とすると、その範囲は 1.3~1.6 であった。

6-3-3. 模擬構造の特徴について

本検討では、実験では得ることが難しい「幅広い細孔特性」を実現するために模擬構造に着目した。実際に図 6-4~図 6-7 で示したように、実構造をカバーする広い範囲の細孔特性が得られたが、模擬構造を作製する際の材料の粒子径分布を考慮しな

いなど、現実を十分に再現できていない側面もある。例えば図 6-6 において、実構造の Path 密度は $10^7 \sim 10^{11}$ 個/ μm と 5 桁に渡る広い範囲であったのに対し、模擬構造の Path 密度の範囲は 2 桁程度であり実構造よりも 3 桁狭かった。これは、模擬構造が実構造よりも単純であることを示唆する。この単純さは、図 6-7 においても現れている。図 6-7 では、12 個の模擬構造について検討したにもかかわらず、その累積分布曲線は 4 種類に大別された。これは模擬構造が相似性を持つことを意味する。模擬構造において、実構造と同等の複雑さを得るためには、実際の同程度の粒子径分布を設定するだけでなく、スラリーの乾燥過程におきる現象を考慮したパラメータの設定が必要である。非常に複雑な作業となるが、形成過程も含めた触媒コート層の細孔の本質を理解するには有効な手法となることが期待される。

6-3-4. ガス透過性と細孔特性の関係

GeoDict®の CFD モジュールで計算した有効透過係数を図 6-8 に示す。図 6-8 において、実構造で得られた有効透過係数の範囲は $3.6 \times 10^{-15} \sim 1.1 \times 10^{-16} \text{m}^2$ であり、模擬構造では $5.7 \times 10^{-16} \sim 4.7 \times 10^{-14} \text{m}^2$ と広い範囲が得られた。

6-1 節で述べた Percolation Path から有効透過係数を予測する式(1)において、空隙率 ε には X 線 CT など得られるコート層の全空隙率を適用することが可能である。しかし、全空隙率にはガス流れに直接寄与しない閉塞孔や、サイドポケット型細孔が含まれるため、式(1)に全空隙率を適用すると有効透過係数を過大評価してしまう可能性がある。ガス流れに寄与する細孔を抽出するために、前章では、以下の式で示される有効空隙率を提案した。

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\sum_{i=0}^n (\pi d_i^2 L_{path,i})}{V_{total}} \quad (2)$$

上式において $L_{path,i}$ は Path*i*の長さ、 V_{total} は解析領域の体積である。式(2)では、各 Path におけるボトルネック部以外の「細孔の拡がり」を考慮しないため、想定される最小の空隙率を算出することになる。実際に考慮すべき空隙率は、全空隙率と有効空隙率の間に存在すると考えているが、その計算方法は現時点ではまだ得られてい

ない。したがって、本章では式(1)に使用する空隙率に全空隙率と有効空隙率を用いた場合の両方を算出し、全空隙率から計算される有効透過係数を上限、有効空隙率から算出される値を下限として、CFDから算出された値に対して図6-9にプロットした。全空隙率、有効空隙率のどちらを用いても、CFDで得られた計算値と相関が得られた。この結果から、式(1)を用いることによりコート層内部のガス流れに対する細孔特性の影響を定量的に解釈することが可能であると判断した。

なお、本検討のように模擬構造を用いる手法はあまり一般的ではないが、最近ではStenzelらが模擬構造に対してガス輸送・熱輸送などを有限要素法で計算し、輸送現象論の経験式を新たに導出するなど[5]、拡がりつつある手法である。

6-4. 結言

第5章にて提案した、「Percolation Pathから触媒コート層のガス透過係数を予測するモデル」の適用範囲と妥当性を検討した。様々な細孔において検討するために、細孔構造が異なる8種類の触媒を用意し、さらに計算機内で細孔構造を再現した模擬構造を構築した。触媒の構造はSEMとX線CTにて解析した。SEM像から得られる空隙率とX線CTから得られる空隙率が同程度であることを確認し、本検討で用いた試料の解析には十分な分解能が得られていると判断した。X線CTから得られた実構造、および計算で得られた模擬構造の細孔を解析した結果、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を得た。すべての実構造および模擬構造について、モデルを用いて有効透過係数を算出したところ、CFDから得られる値に比較的近い値を得ることができた。これより、上述の範囲であればモデル式は妥当であると判断した。

参考文献

- [1] H. Miyakoshi, K. Sasaki, A. Hiramatsu, A Calculation Model for Gas Flow and Diffusion of a Porous Media with Pore Size Distribution, Material : Scientific and Technical Reports of the Mining College, Akita University Issue, 25 (1989) 1-8
- [2] T. Nonaka, K. Dohmae, Y. Hayashi, T. Araki, S. Yamaguchi, Y. Nagai, Y. Hirose, T. Tanaka, H. Kitamura, T. Uruga, H. Yamazaki, H. Yumoto, H. Ohashi and S. Goto, Toyota beamline (BL33XU) at SPring-8, AIP Conf. Proc. 1741, 030043 (2016), AIP Conf. Proc. 1741, 030043 (2016)
- [3] Y. Hirose, TOYOTA Beamline BL33XU, (2009)
<http://www.spring8.or.jp/pdf/en/res_fro/09/170.pdf> accessed 07.05.2017
- [4] O. Stenzel, O. Pecho, L. Holzer, M. Neumann, V. Schmidt, Predicting effective conductivities based on geometric microstructure characteristics, AIChE J. 62 (2016) 1834–1843.
- [5] Ole Stenzel, Omar Pecho, Lorenz Holzer, Matthias Neumann, Volker Schmidt, Stenzel et al., AIChE J. 62 (2016) 1834–1843.

Table 6-1 List of virtual structures

Sample ID	Diameter of virtual particle (μm)	Binder (vol%)	Porosity (%)
1	2	0	20
2	2	0	30
3	4	0	20
4	4	0	30
5	6	0	20
6	6	0	30
7	2	10	20
8	4	10	20
9	6	10	20
10	2	10	30
11	4	10	30
12	6	10	30

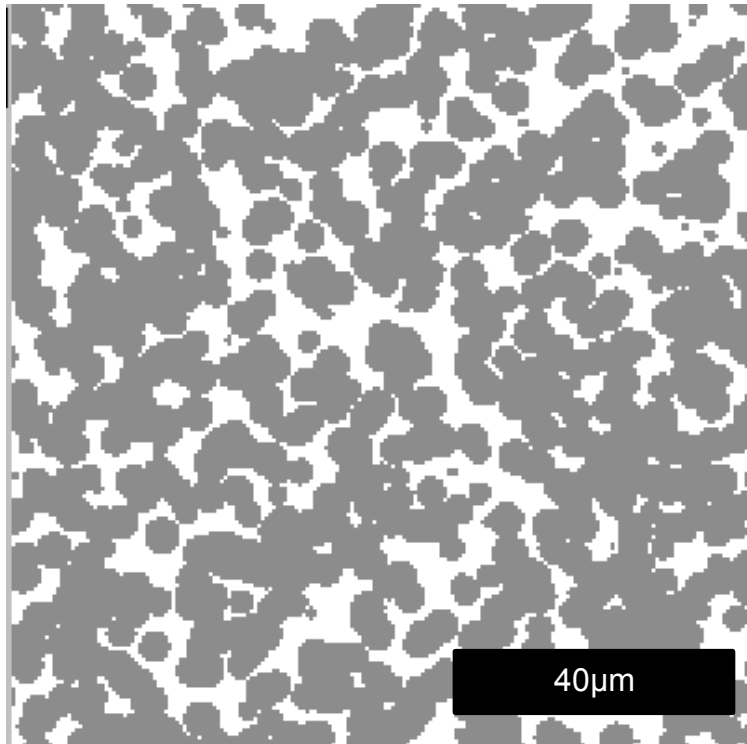


Fig. 6-1 Cross sectional image of ID4

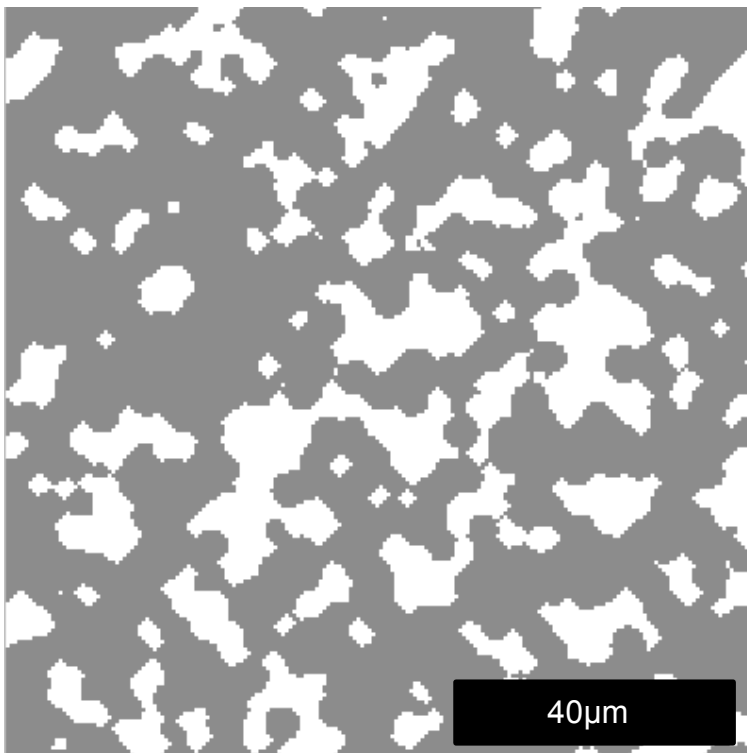


Fig. 6-2 Cross sectional image of ID11

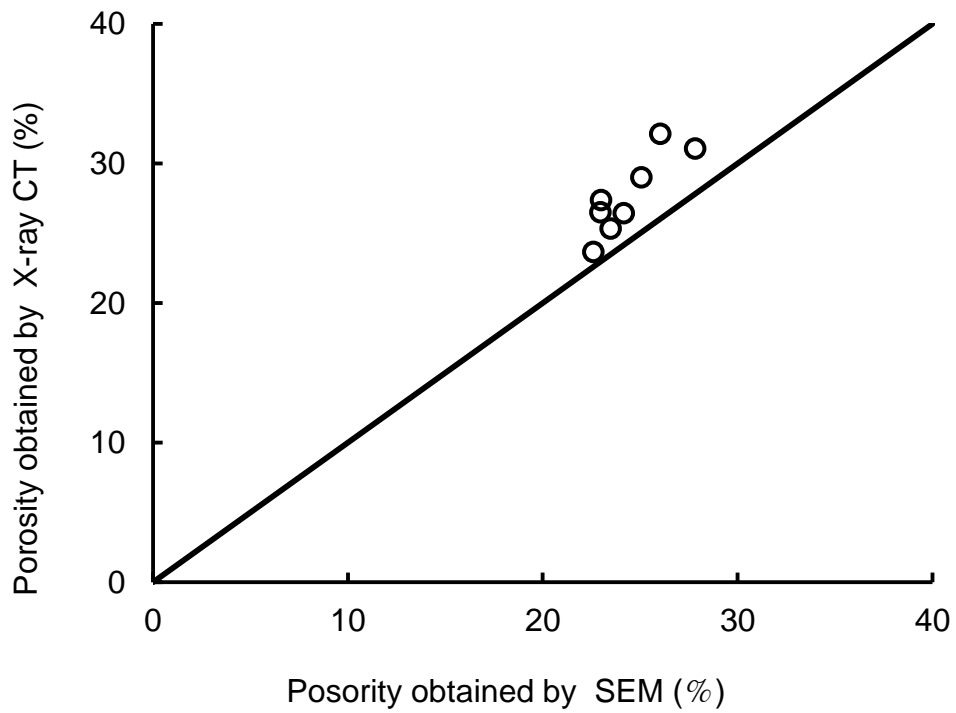


Fig. 6-3 Comparing porosities of X-ray CT and SEM

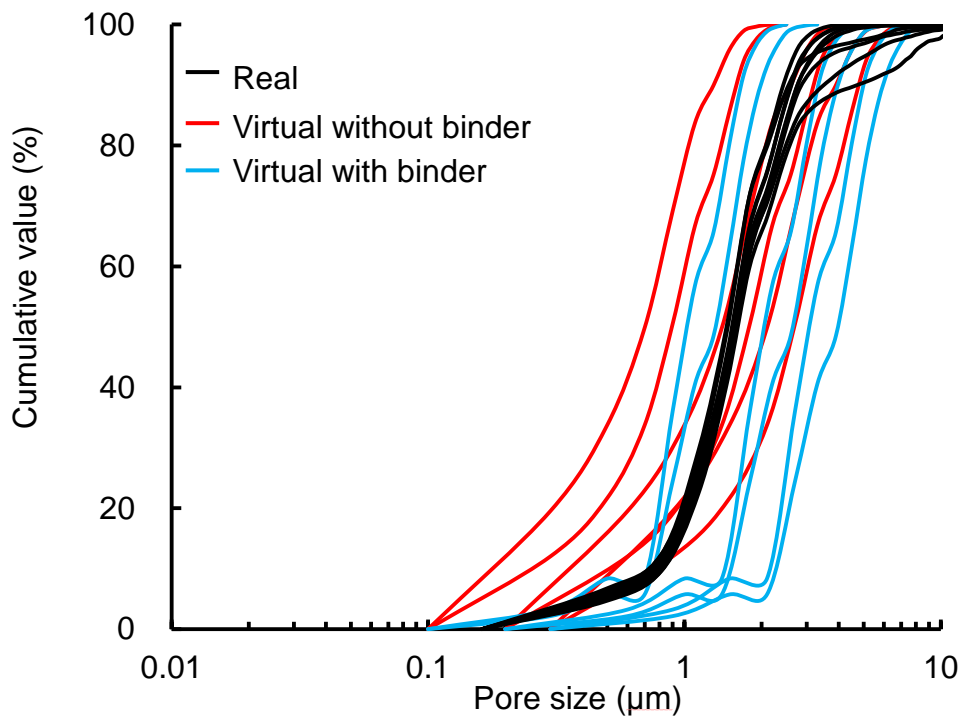


Fig. 6-4 Pore size distributions for 3D structures

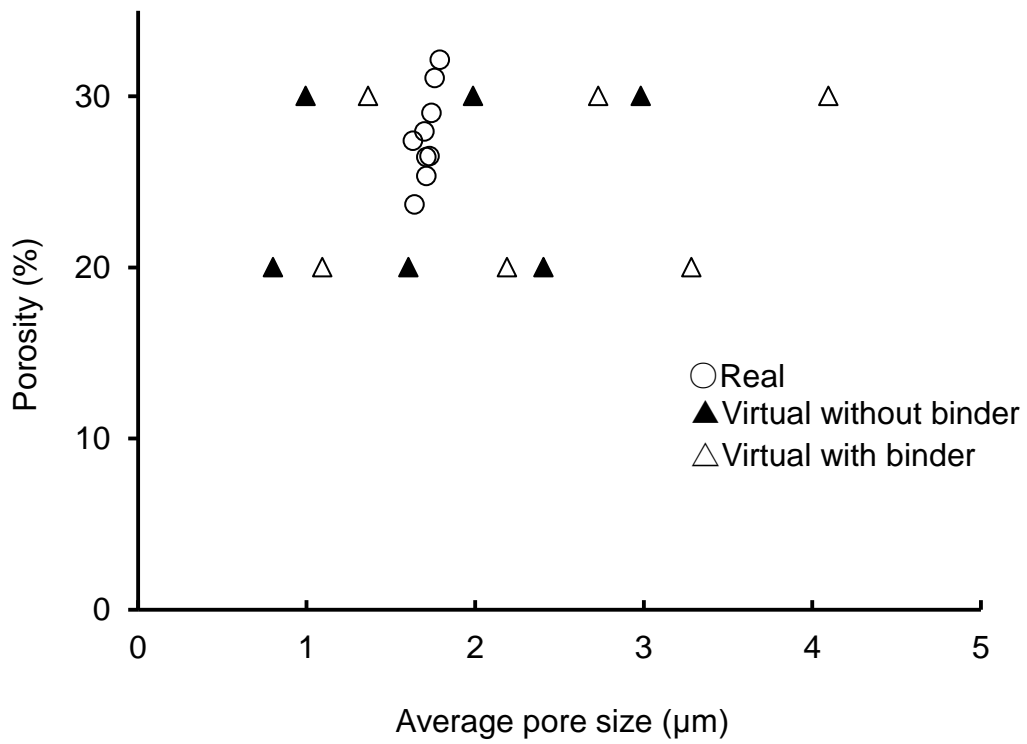


Fig. 6-5 Investigated region for average pore size and porosity

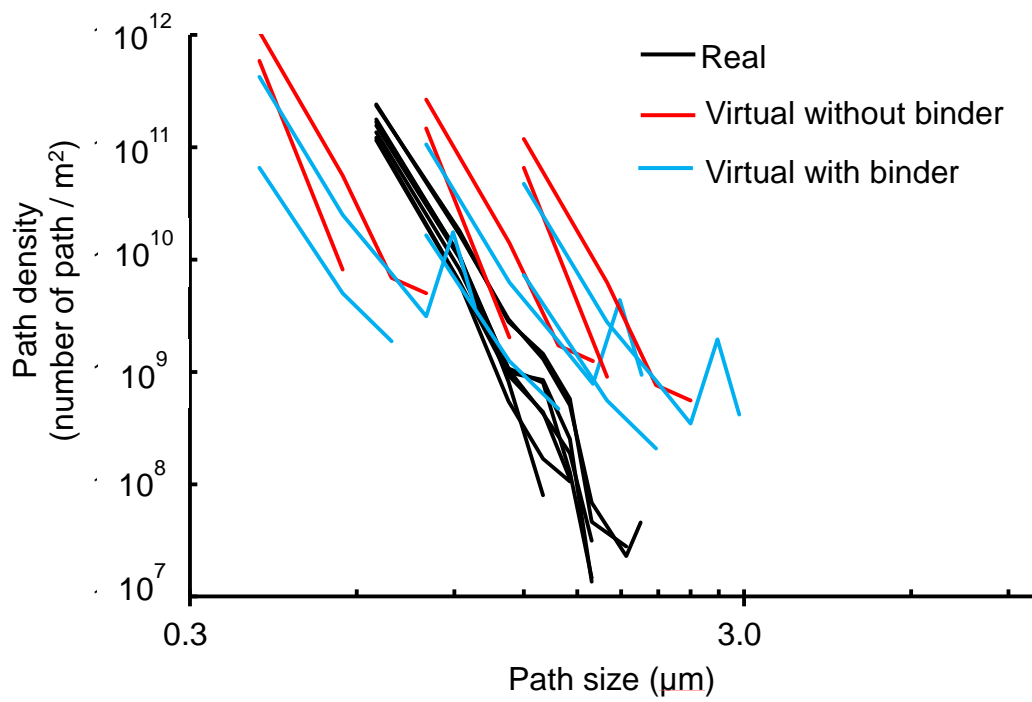


Fig. 6-6 Path size distribution of percolation path

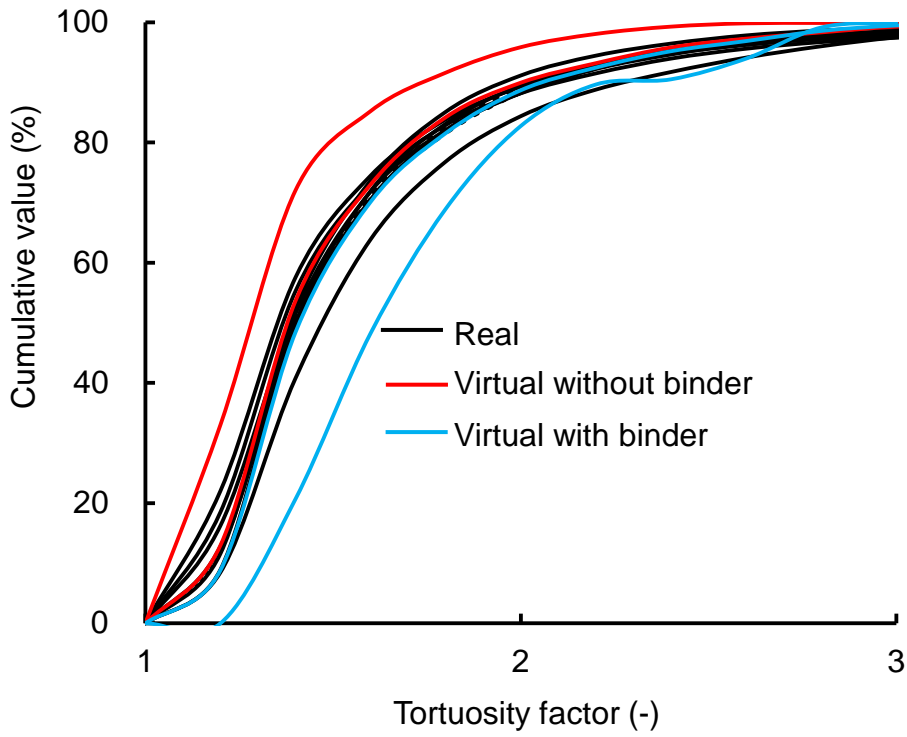


Fig. 6-7 Tortuosity distribution of percolation path

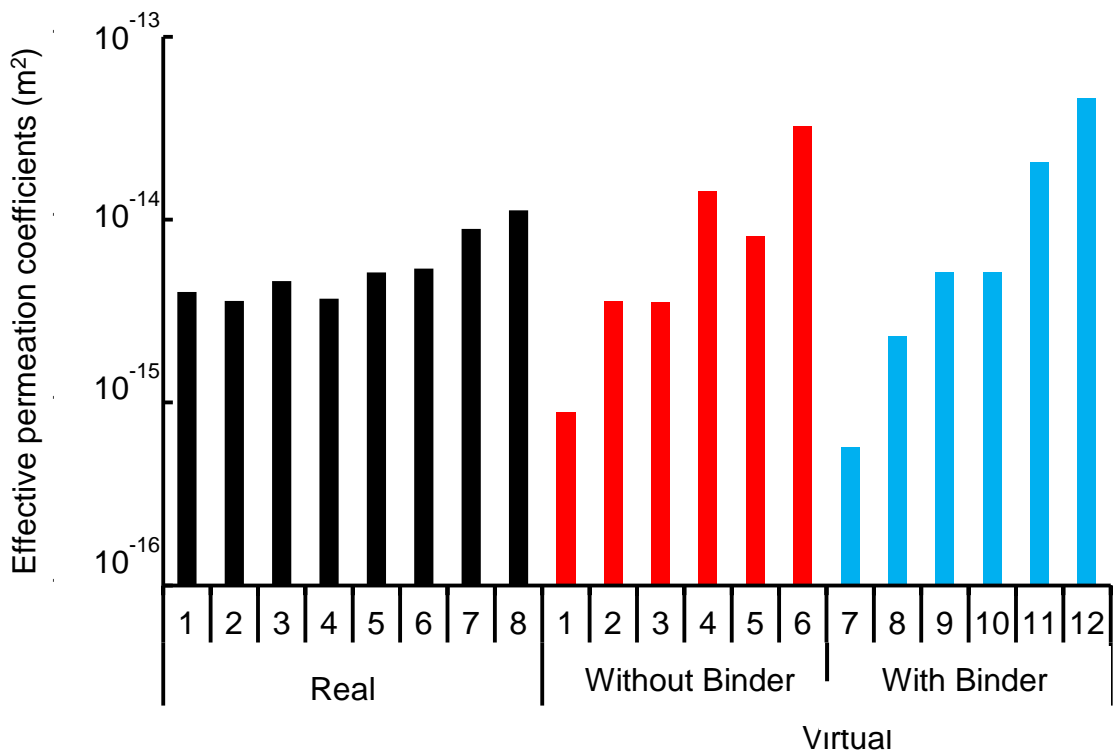


Fig. 6-8 Computed effective permeation coefficients for real and virtual structure

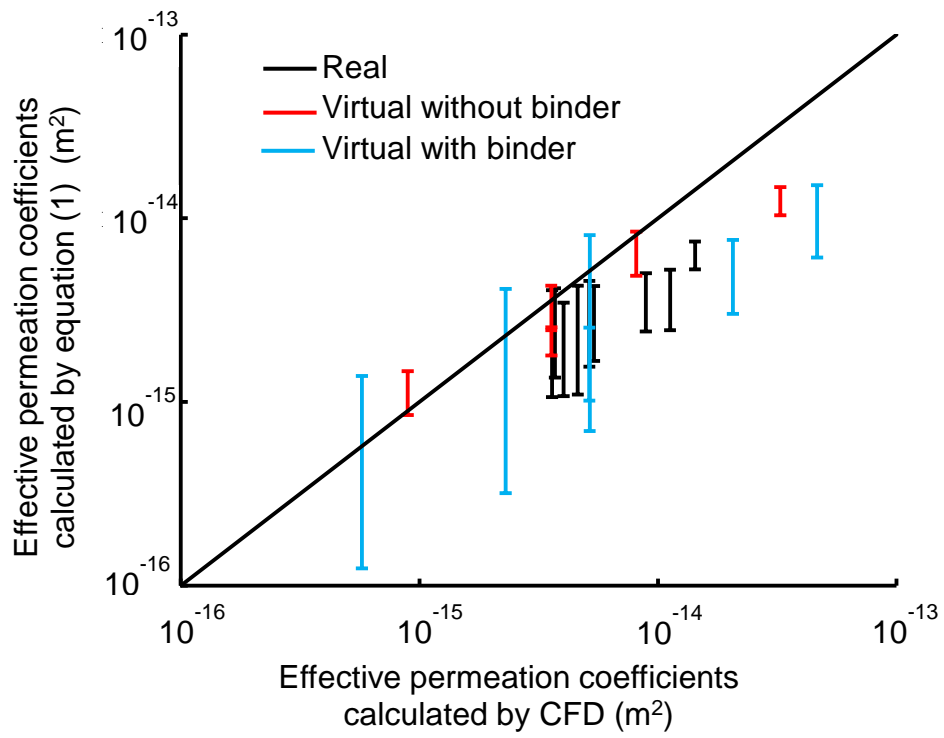


Fig. 6-9 Comparing effective permeation coefficient calculated with CFD and values calculated with Eq(1)

第 7 章 総括

第 1 章で示したように、本研究は自動車排ガス触媒のコート層近傍および内部における輸送現象を評価する技術を確立すること、コート層の細孔特性を評価する技術を確立すること、コート層の細孔特性がガス輸送特性に及ぼす影響を説明する新たなモデルを提案することを目的とした。全体概要を図 7-1 に示し、以下に第 2 章から第 6 章をまとめる。

第 2 章では、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、PIV によるガス速度分布の可視化を試みた。一眼レフカメラを用いたマクロ撮影によって、図 7-2 に示すように 10mm 角の光学セル内部のガスの速度分布を可視化した。可視化画像から算出したガス流れは、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。実際の触媒のセル内部でも同様の現象が起きていることが推察された。

第 3 章では、模擬触媒コート層内部における定常状態でのガス拡散挙動の温度依存性を明らかにすることを目的とした。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て、有効拡散係数の温度依存性を測定した。図 7-3 に示すように測定温度の上昇に応じて、有効拡散係数が増大することを確認し、その挙動が図 7-4 に示すように、Mean Transport Pore Model に適用できることを明らかにした。Mean Transport Pore Model において、コート層内の拡散抵抗が分子拡散抵抗と Knudsen 拡散抵抗の和で示されることに着目し、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。これは分子拡散と Knudsen 拡散の遷移領域であり、図 7-5 に示すように、対応する r (Mean transport pore radius) / λ_A (Mean free path) の範囲は従来の毛細管モデルにおける r_e (Capillary tube radius) / λ_A と矛盾しなかった。これは、複雑な模擬コート層の細孔構造でも、ガス拡散に関与する細

孔の径は、**Mean Transport Pore Model** の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。

第 4 章では、**Mean Transport Pore Model** による模擬触媒コート層の細孔特性指標の算出方法について、実験で得られた有効拡散係数を用いて検討した。 H_2 、 He 、 CH_4 、 Ne 、 N_2 、 O_2 、 C_3H_6 、 CO_2 、 C_3H_8 の 9 種類について、室温、 $200^\circ C$ 、 $400^\circ C$ の三通りの温度において、図 7-6 に示すように有効拡散係数を測定した。**Mean Transport Pore Model** に有効拡散係数を適用するさいに、適用する有効拡散係数の種類が少ないと、図 7-7 に例示するように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もあることを明らかにとした。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、これを元に実測値から予測値を得ることにより、**Mean Transport Pore Model** の適用に際して有効拡散係数の実測値が少ない場合でも、図 7-8 に示すように妥当な細孔特性指標を得ることが可能となった。なお、この手法は原理的に、拡散を測定するガスの濃度が十分低い場合にしか用いることができないことに注意が必要である。

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。図 7-9 に **SEM** 像を示すように、細孔特性が異なる 4 種類のコート層を調製した。このコート層の細孔形態を **SEM**、水銀圧入法、**X 線 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、図 7-10 に示すように、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。

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

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。図 7-11 に示すように、モデルを用いて得られた予測値は実験値を良い相関を示した。

第 6 章では、第 5 章にて提案した、「Percolation Path から触媒コート層のガス透過係数を予測するモデル」の適用範囲と妥当性を検討した。様々な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、さらに幅広い細孔特性を与え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 μm 、Path 径:0.4~4 μm 、平均屈曲率:1.3~1.6 を得ることができた。すべての実構造および模擬構造について、モデルを用いて有効透過係数を算出したところ、図 7-12 に示すように、CFD から得られる値に近い値を得ることができた。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拡散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はあくまで二次細孔内部のガス透過現象を説明するモデルだが、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。

二次電池または燃料電池を動力源とする電気自動車が発売されているが、その普及台数が内燃機関を搭載した自動車と逆転するのはまだかなり先のことである。環境問題に対して、排ガス浄化触媒の果たす役割は依然大きい。排ガス浄化触媒および関連分野の研究開発のさらなる発展を期待して、本研究の結びとする。

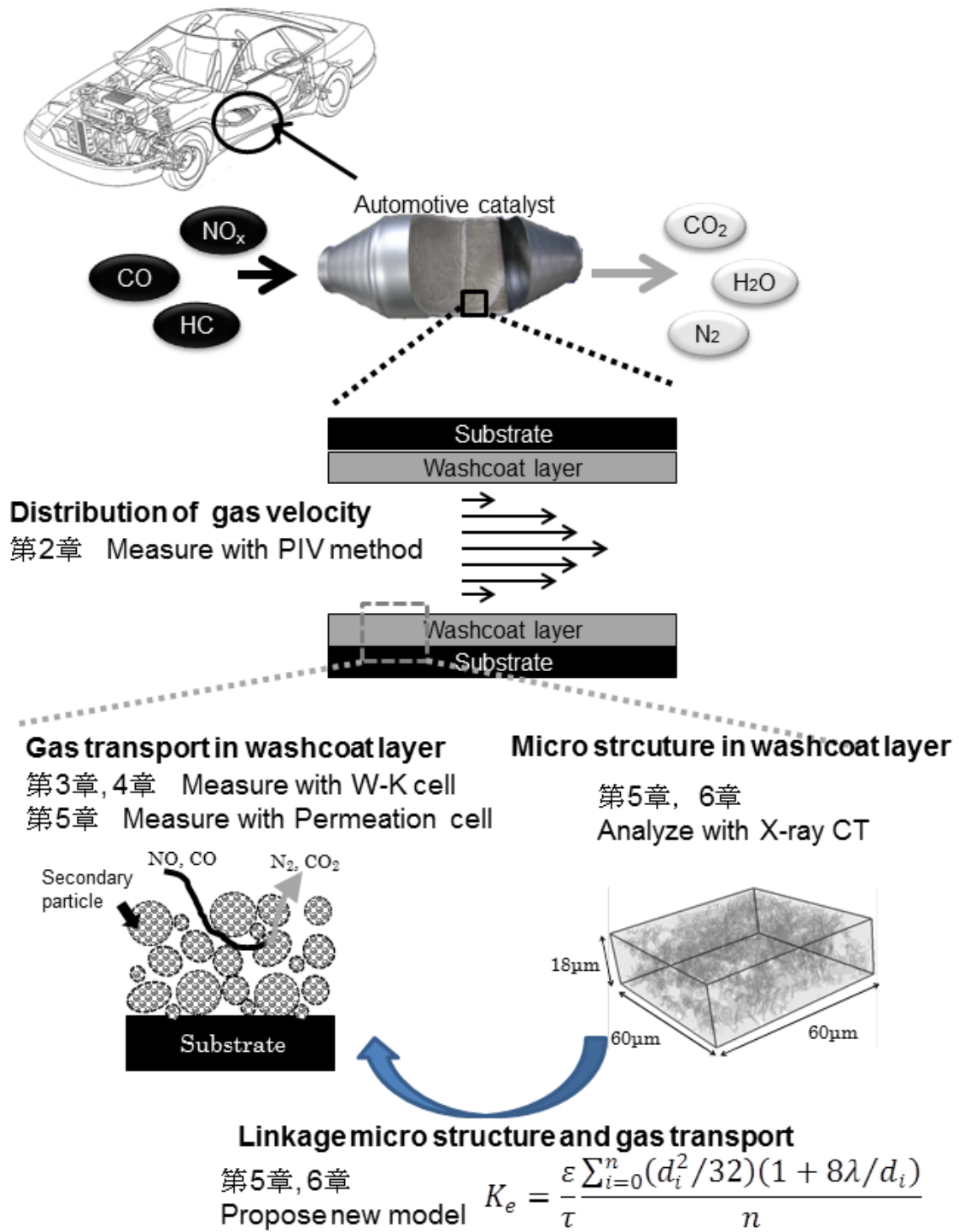


Fig. 7-1 General representation of this research

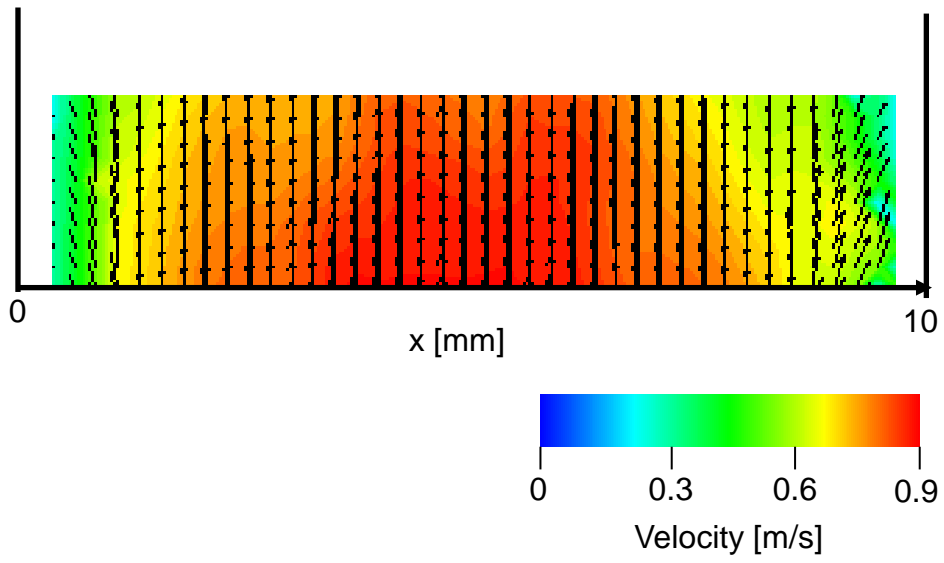


Fig. 7-2 Visualized velocity distribution in measurement cell.
 X means distance from left side wall in Fig. 6-4

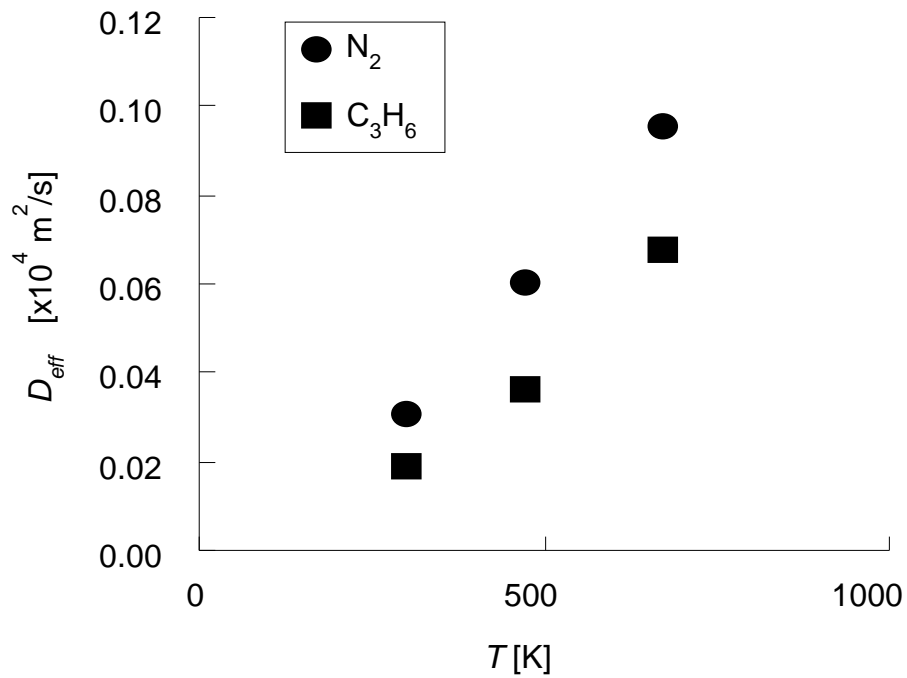


Fig. 7-3 Temperature dependence of the effective diffusion coefficient of N₂ and C₃H₆.

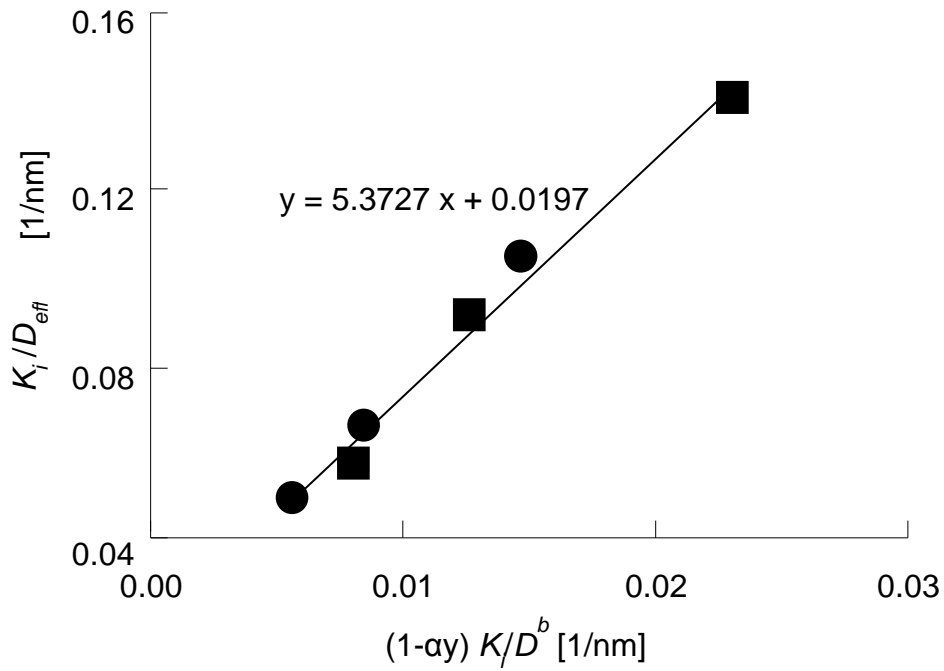


Fig. 7-4 Plot of $(1-\alpha_i y_i) K_i / D_{ij}^m$ vs. $K^i / D_{eff,i}$ as result of using experimentally measured effective diffusion coefficients D_{eff} in Mean Transport Pore Model.

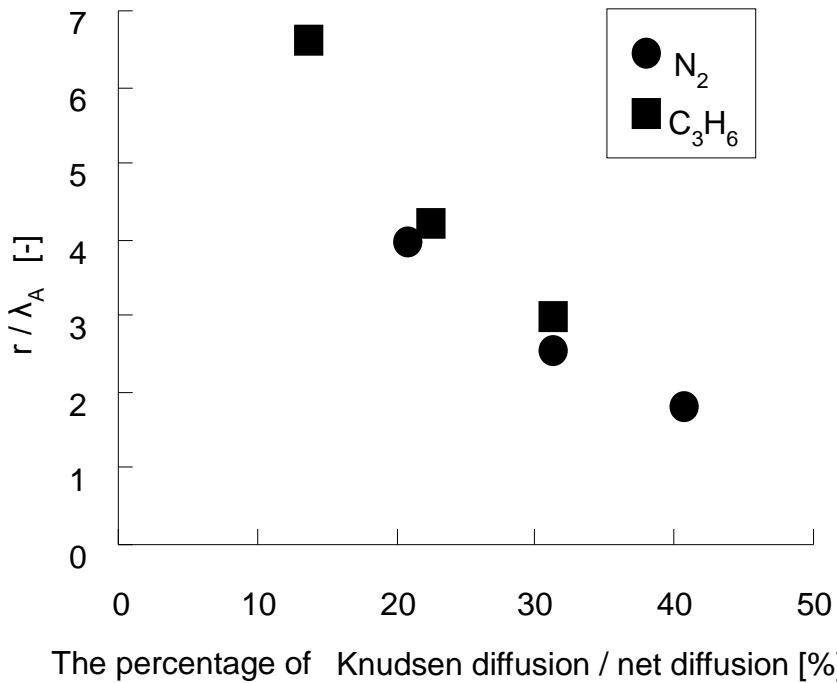


Fig. 7-5 Relationship between the contribution of Knudsen diffusion coefficients and ratio of mean transport pore radius and mean free path.

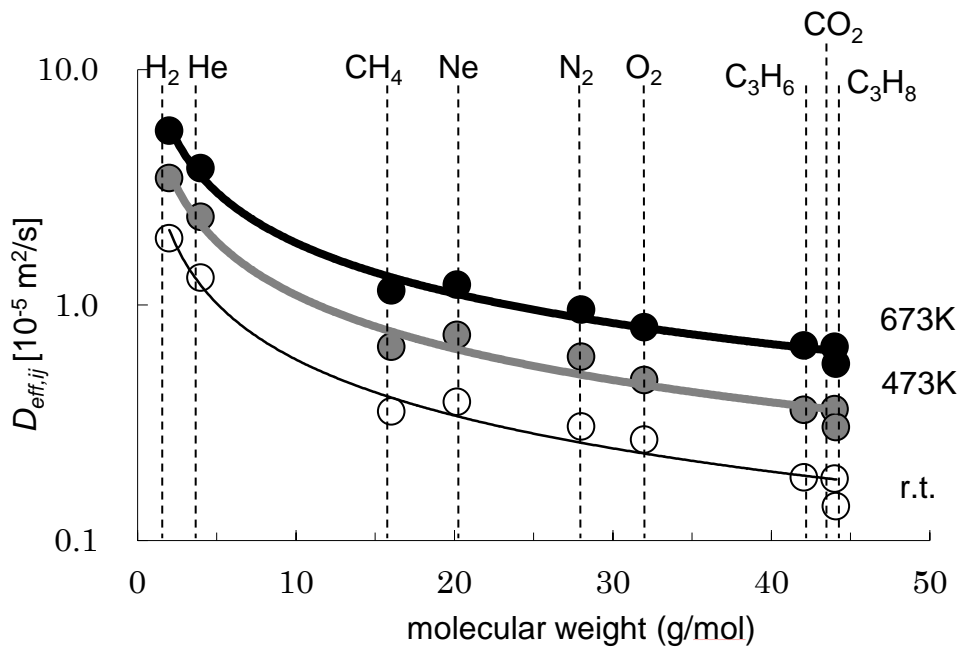


Fig. 7-6 Influence of temperature and molecular weight on effective gas diffusion coefficients

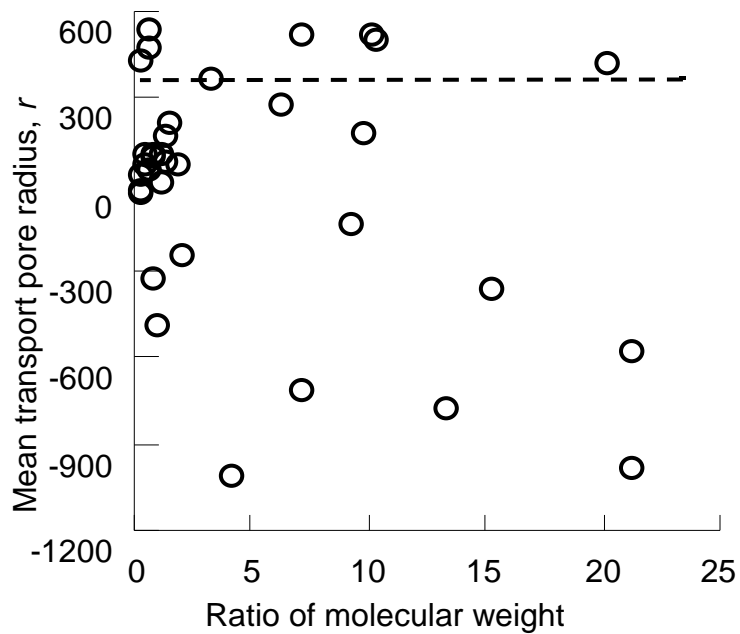


Fig. 7-7 Influence of ratio of molecular weight on mean transport pore radius of effective diffusion coefficients were used for calculation. Dotted line means value calculated based on 9 types of effective diffusion coefficients.

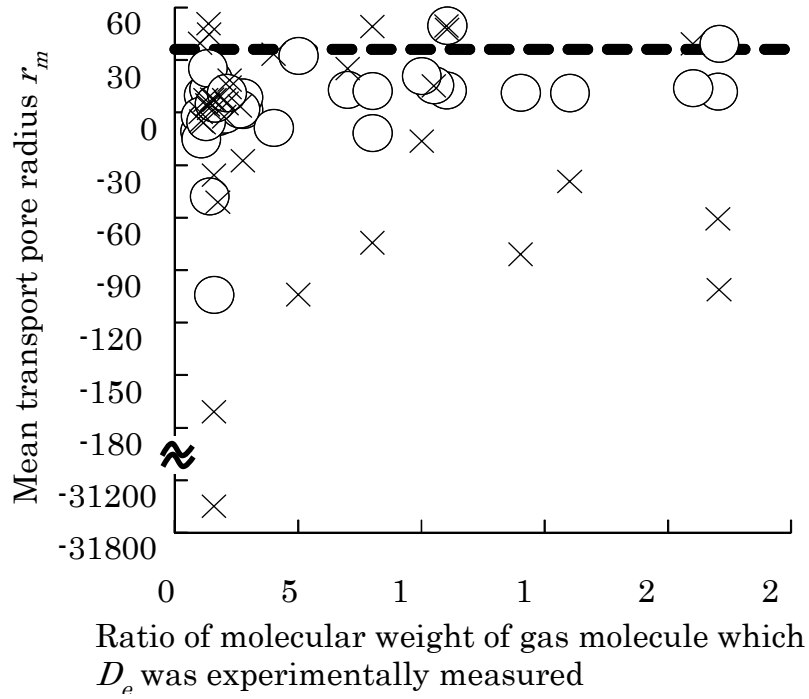


Fig. 7-8 Comparing new method (\circ) with conventional method for estimating values of mean transport pore radius.

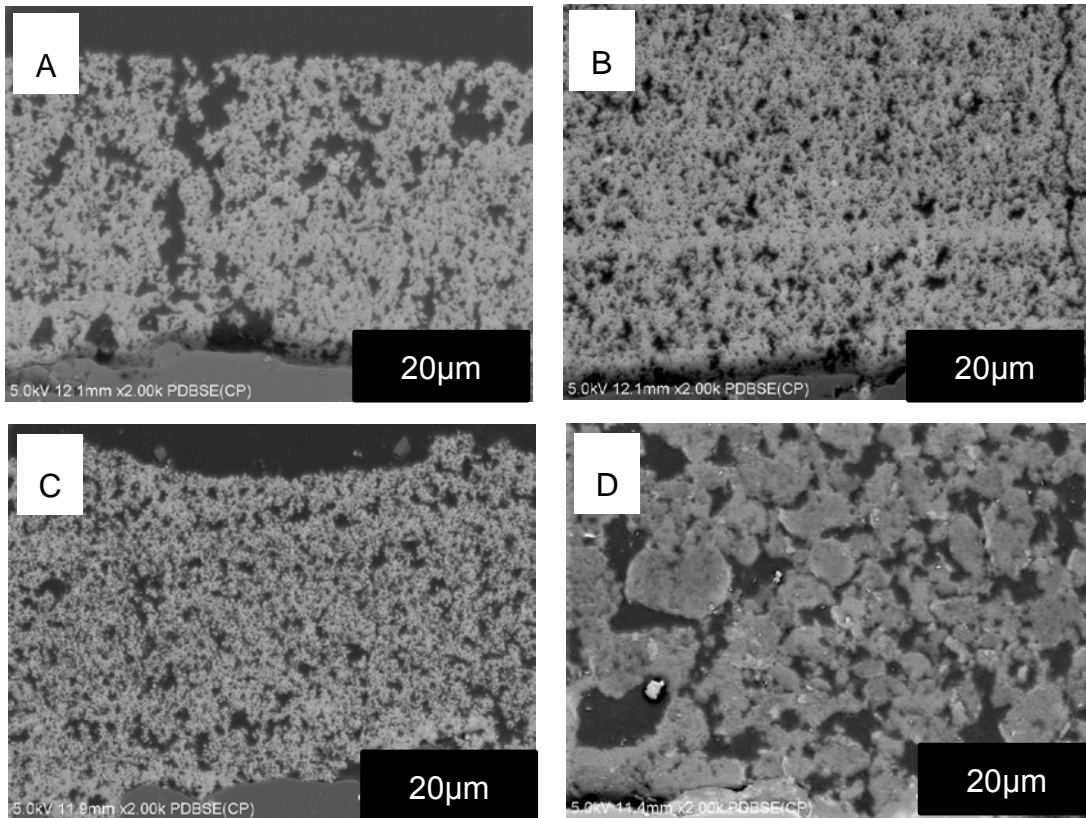


Fig. 7-9 SEM images of cross sectional views of washcoat layers

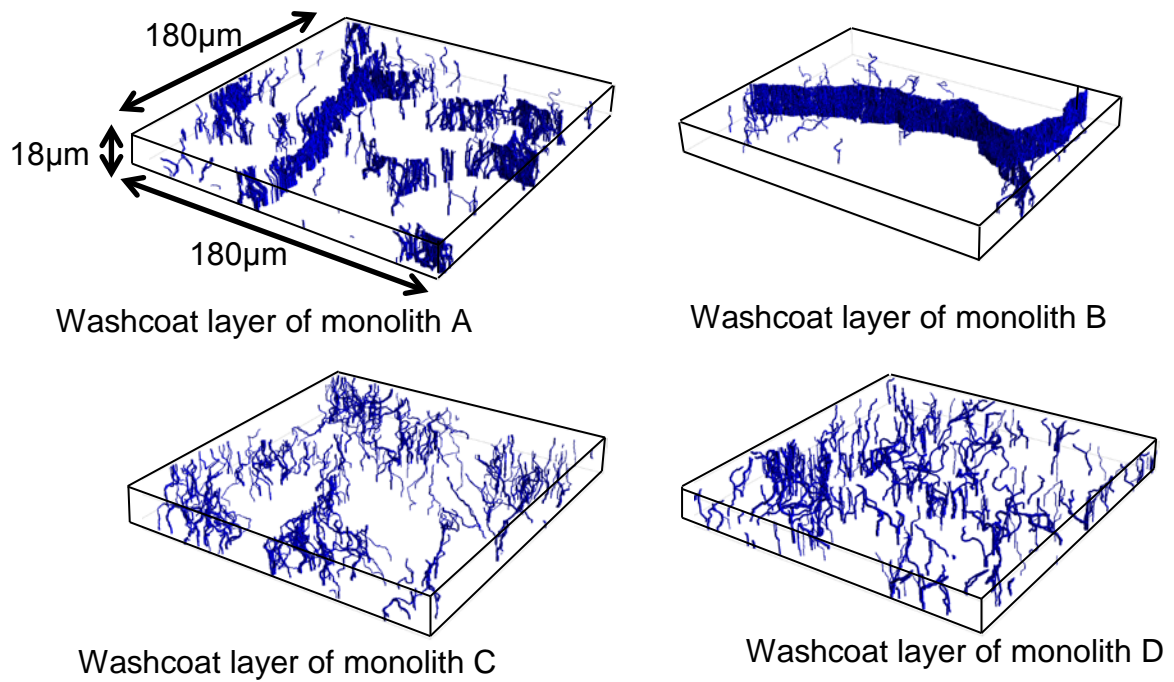


Fig. 7-10 Visualized percolation paths of washcoat layers

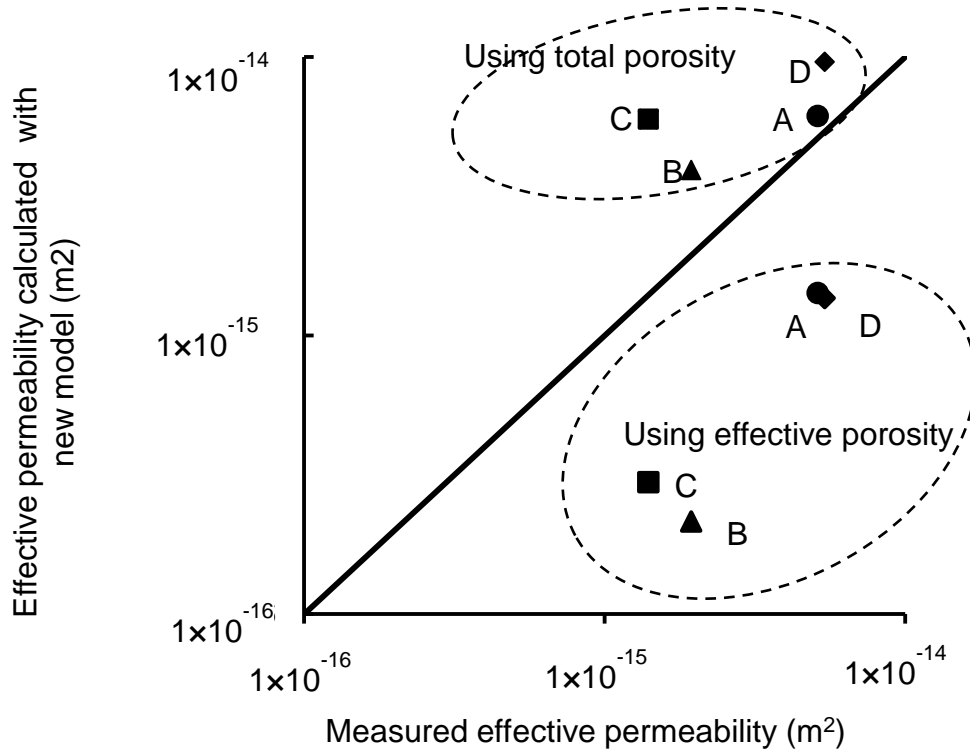


Fig. 7-11 Comparison between experimentally measured effective permeability and values calculated with new model

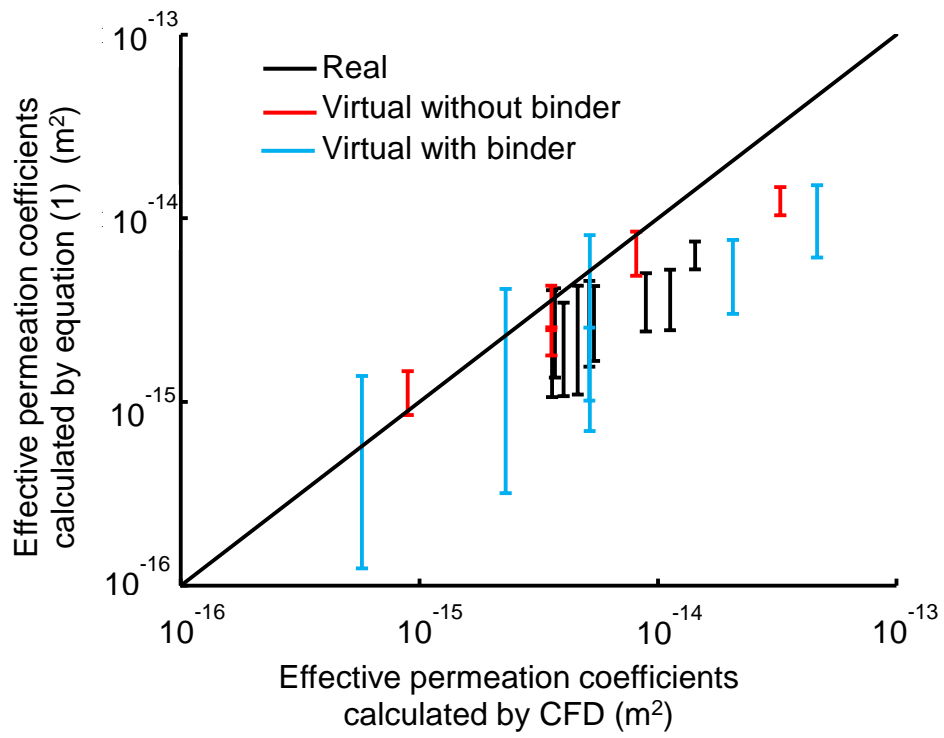


Fig. 7-12 Comparing effective permeation coefficient calculated with CFD and values calculated with Eq(1)

本研究に用いた研究論文および学会発表

第 2 章

Flow visualization of Catalytic Combustion using Two Color PIV

S. Funatani, S. Kato, Proceeding of the Fifty-Fourth Symposium (Japanese) on Combustion, (2016) A322

第 3 章

Direct measurements of gas diffusivity in a washcoat layer at ambient temperature

S. Kato, H. Ozeki, H. Yamada, T. Tagawa, N. Takahashi, H. Shinjoh,
Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19 (2013) 835-840

Direct measurements of gas diffusivity in a washcoat layer under steady state and heated conditions”

S. Kato, H. Ozeki, H. Yamada, T. Tagawa, N. Takahashi, H. Shinjoh.
Chemical Engineering Journal, 271 (2015) 188–194

第 4 章

Analysis of the gas diffusivity in the simulated washcoat layer based on mean transport pore model and the mean molecular speed

S. Kato, H. Ozeki, H. Yamada, T. Tagawa, N. Takahashi, H. Shinjoh.
Chemical Engineering Transactions, 43 (2015) 1591-1596

第 5 章

Characterization of secondary pores in washcoat layers and their effect on effective gas transport properties

S. Kato, S. Yamaguchi, T. Uyama, H. Yamada, T. Tagawa, Y. Nagai, T. Tanabe

Chemical Engineering Journal, 324 (2017) 370-379

第 6 章

Analyzing gas transport phenomena in secondary pore of washcoat layer
determined by X-ray CT and modelling

S. Kato, S. Yamaguchi, T. Uyama, J. Yamauchi, H. Yamada, T. Tagawa, Y.
Nagai, T. Tanabe

Chemical Engineering Transactions, 57 (2017) 1237-1242

謝辞

本学位論文を執筆するにあたり、10年以上にわたりご指導いただきました、田川智彦 教授、山田博史 助教に心より感謝申し上げます。また、本学位論文の内容に関して貴重なご意見とご指導を頂きました後藤元信 教授、田邊靖博教授、高見誠一 教授、小澤正邦 教授、足立吉隆 教授、船谷俊平 准教授に深く感謝の意を表します。

本学位論文に記した研究は、株式会社 豊田中央研究所、山梨大学、および名古屋大学において実施したものである。本研究を通して、一緒に研究・開発をさせていただきました、名古屋大学大学院、山梨大学大学院、トヨタ自動車株式会社の関係者の方々に感謝いたします。また、研究を進めるにあたり、数々のご指導を頂きました、上司、先輩、同僚の方々に厚くお礼を申し上げます。特に入社の際の面接官であり、初めての上司の高橋殿には大変お世話になりました。

最後に、健康な体に育ててくれた両親、投稿論文執筆のための土日出社の際には快く送り出してくれた妻、やっとアクセプトされた論文を披露した際に「だから土日にいなかったのか」と納得してくれた長男・次男・長女にありがとう。

2017年 8月

共同研究者

名古屋大学大学院；工学博士 田川智彦 教授、博士(工学) 山田博史 助教、尾関弘修 殿、伊藤始 技官

山梨大学大学院；博士(工学) 船谷俊平 准教授

トヨタ自動車 株式会社；山内譲太 殿

株式会社 豊田中央研究所；博士(工学) 新庄博文 殿、博士(工学) 高橋直樹 殿、博士(工学) 田辺敏孝 殿、博士(工学) 長井康貴 殿、山口聡 殿、松岡世里子 殿、宇山健 殿