

平成27年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「省貴金属対応・小型・軽量・高性能 自動車排気ガス浄化装置の技術開発」

研究開発成果等報告書

平成28年3月

担当局 関東経済産業局
補助事業者 一般財団法人地域産学官連携ものづくり研究機構

目次

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

1-3 成果概要

1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

2-1 低コストを実現する新構造の担体開発

2-1-1 効率的構造の担体開発

2-1-2 担体セルのサイズ・コストの低減

2-1-3 排気ガス背圧損失低減

2-1-4 実車耐久要件をクリアする構造、強度

2-1-5 量産メッシュ製造装置の開発

2-2 触媒貴金属の使用量を最小限に抑える担持手法の確立

2-2-1 排気ガスと貴金属の反応効率を高める担持方案の開発

2-2-2 コールドスタート特性の向上

2-2-3 触媒担持量の最小化と管理手法の確立

2-2-4 触媒性能の耐久性評価

2-3 多様なエンジン仕様に対応可能な触媒の組合せ技術の確立

2-4 ハイブリッド型排気ガス浄化装置

最終章 全体総括

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

川下の企業のニーズを踏まえて、新規キャタライザ開発の具体的な開発プロセスを図1に示す。本研究開発のポイントは、触媒を担持するメッシュまたはプレート担体の開発、触媒のメッキ方法、並びに本開発品のハイブリット化と評価方法を確立することである。

● 品質の安定性・安全性の向上

・ステンレスワイヤーメッシュまたはプレート担体構造とするので、取扱いは容易で壊れにくくなる。ガスとの接触面積を増やして浄化性能を増加させるとともに、浄化性能の安定性を維持するメッシュまたはプレート構造の開発が重要である。このためには、メッシュ及びプレート構造の最適化やワイヤーの織り方技術等の開発が極めて重要である。

・セラミックスやステンレスのハニカム構造品は触媒金属を多量に使用する。本研究では、従来のウォッシュコート法では対応できない新たな超精密メッキ法を開発する。触媒金属を100 ナノメートルオーダーのクラスター状に均一に析出させる技術を構築する。

・四輪車に搭載するキャタライザは、ハイブリット化によって対応するが、新規構造のために、耐久性や耐熱性の評価が必要である。

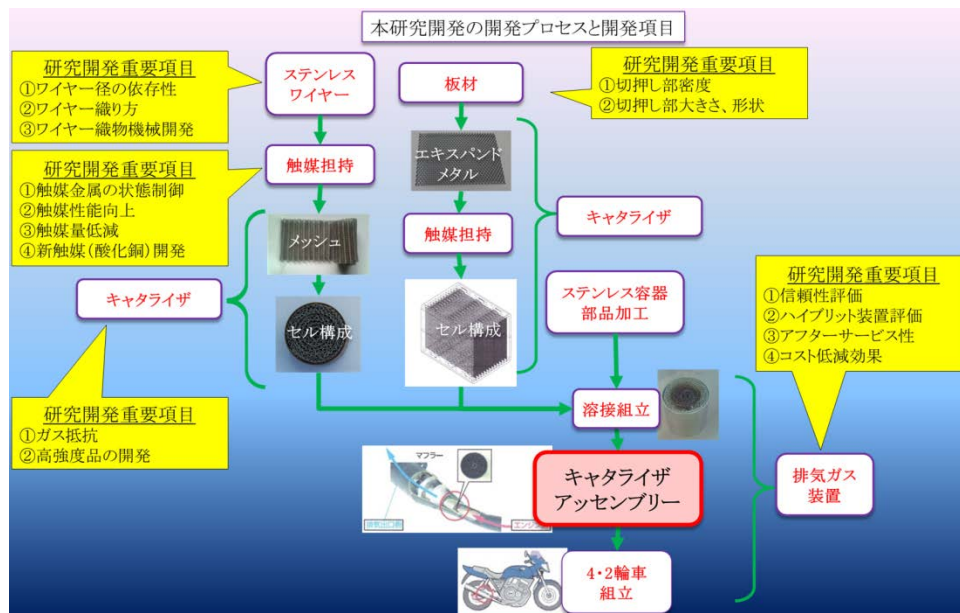


図1 本研究開発の開発プロセスと開発項目

●環境配慮の取組


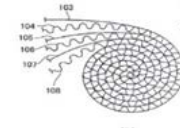

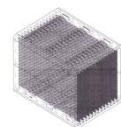

- ・従来のキャタライザの担体は、セラミックスであるので、高温の焼結工程が必要である。本研究開発品は、機械織り加工によるワイヤーメッシュまたはプレート構造であるので、上述の高温下での加工が不要となり熱エネルギー負荷の低減により、製造エネルギー負荷を大幅に抑制できる。また、再生可能なステンレス鋼を用いることでリサイクルを実現する。

●生産性・効率化の向上、低コスト化

- ・本研究では極細線のステンレスワイヤー及びプレートに対して、触媒金属を担持するために予めメッキ加工を行う。このメッキ工程を高効率化するために自動化開発が必要である。また、メッキ工程における触媒担持効率の向上、触媒性能の高効率化、さらには、酸化銅新触媒の開発により、貴金属触媒量の低減を図り低コスト化を実現する。
- ・ワイヤーメッシュまたはプレート構造のキャタライザは、市場に提供されていない。メッシュまたはプレート構造は、ガス浄化性能を左右するので最適メッシュまたはプレート構造の開発が必須である。また、メッシュ及びプレートのコストがキャタライザのコストに影響を与えるので、メッシュ織り機及びプレート加工機の最適化と自動化が重要課題である。

本研究開発で実現する、省貴金属触媒対応・小型・軽量・高排ガス浄化性能のキャタライザを産業界に提供するために、量産用の製造技術を確認する。従来型に対する新キャタライザのコスト低減目標を50%とする。

研究開発項目と目標

研究開発の項目	研究開発の目標		
1. 低コストを実現する新構造の担体開発	メッシュまたはプレート構造の開発で従来品の1/3以下にコスト削減		
1-1. 効率的構造の担体開発			
	完成状態	セル構造	ワイヤーメッシュの素材の試作品
1-2. 担体セルのサイズ・コストの低減	-		
	完成状態	セル構造	プレート素材の試作品
1-2. 担体セルのサイズ・コストの低減	従来品の1/3以下のサイズ、1/2以下(100cc)のコ		

	ストを目標
1-3. 排気ガス背圧損失低減	背圧損失 10%以内。最適構造を把握するためにCAEによりシミュレーションを実施する。
1-4. 実車耐久要件をクリアーする構造、強度	200 時間耐久をクリアー *5
1-5. 量産メッシュ及びプレート製造装置の開発	1 台当たり、年間 10 万個生産能力を達成。
2. 触媒貴金属の使用量を最小限に抑える担持手法の確立	貴金属使用量の削減 66%以下→低コスト化
2-1. 排気ガスと貴金属の反応速度を速める担持手法の開発	触媒貴金属の状態をナノ粒子が凝集したサブミクロンサイズのクラスターとすること
2-2. コールドスタート特性の向上	従来品以上とする
2-3. 触媒担持量の最小化と管理手法の確立	従来品の 1/3 以下→小型化
2-4. 触媒性能の耐久性評価	触媒の劣化性能は、従来品の蓄積データを参考に するが、コストと信頼性のトレードオフから担持量の 最小化がキーとなる。
3. 多様なエンジン仕様に対応可能な触媒の 組合せ技術の確立	
3-1. 二輪車用は、A/F13~15に対応	A/F= 13~15 の範囲で対応すること
3-2. キャブ仕様で排気ガス新規制をクリアー	排気ガス規制値(EURO III)に適合すること
4. ハイブリット型キャタライザ	
4-1. コールドスタート用としてステンレスワイ ヤーメッシュまたはプレートをセラミックに 併用	四輪車への対応

1-2 研究体制

事業管理機関
一般財団法人地域産学官連携ものづくり研究機構

【共同研究】

1. 群馬大学
理工学府
教授 黒田真一
教授 志賀聖一
教授 石間経章
2. 上智大学
理工学部
教授 鈴木隆
3. 群馬県立群馬産業技術センター
所長 宮下喜好
4. 栃木県産業技術センター
所長 伊藤日出男

※試験・解析・評価、等

【研究・開発】

- (株)深井製作所
研究開発責任者 深井淳
副責任者 川村道弘
研究員 川島知士
- (株)エコラ・テック
研究開発副責任者 篠崎隆
研究員 酒井英一

【技術開発・新規顧客 助言】

1. 宇都宮大学
客員教授 須齋嵩
2. MRO
リサーチフェロー 久米原宏之
3. 富士重工業株
パワーユニット研究実験第2部
部長 平林督

※技術・営業アドバイス

1-3 成果概要

ベトナム現地調査を経て、コストを従来の半分に抑え、既販車に対する後付けサービスに対応できれば、コストがネックとなっている、新興国での排ガス浄化装置の普及が進められる事を確認。開発品の目標が川下ニーズとマッチし、事業化の指針が把握できた。

排ガスの流れを変化させることで排ガス浄化効率が上がる事を実証し、担体の小型化と担持貴金属量を大幅に削減できることを実証し、排ガス浄化装置のコスト削減の見通しがたった。

排ガスと触媒金属の反応効率を上げるガス流制御ができる新構造体を考案し、試作品を用いて各種実験を実施。新構造体の要素となるメッシュとプレート部品の生産性については、既存量産設備を活用し、メッシュとプレートを複合化、構造体として組み上げる装置を新規に設計、製作し、量産化に向けた自動化も検証し、新構造体の量産化に目途を立てた。

当初計画していた、めっきを用いた触媒金属担持技術は、高温下でのめっき下地の化学変化対策が完成せず高度化課題として残ったが、それに依存する事なく触媒金属使用量の半減目標が達成できる見込みを得ることができた。

また、開発品の実用的な耐久試験についても、開発期間内に試験場の日程を合わせる事ができず未実施となり、本事業後の課題として残った。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

氏名: 佐藤 純一

事業者名・所属部署名: 一般財団法人地域産学官連携ものづくり研究機構

所属役職: 総務課長

Email: j-sato@mro.or.jp

Tel: 0276-50-2100 Fax: 0276-50-2110

第2章 本論

2-1 低コストを実現する新構造の担体開発

2-1-1 効率的構造の担体開発

乱流効果を目論んだ新発想の構造体について、ガス流が直線状に筒抜け方向に流れる従来型に対し、ガス流が乱流状の流れに対して効果があるか検証を試みた。

また、新構造体の効率的なガス流制御に加え、耐久性、圧損性能強化のため、下表項目についての検証を行った。

研究開発の項目	因子
① ワイヤメッシュ・プレートタイプのガス流動解析	① CFDに代わる、簡易計算 3Dモデル作成、熱流体解析は難易度が高いため、 簡易計算と実験値との照合を実施 ② ベンチ試験での浄化及び圧損性能比較 ③ ガス流動可視化試験
② ワイヤメッシュ・プレート構造評価	① メッシュのサポートとガス拡散効果を促進するために、メッシュ・ プレートの複合化構造を考案・最適化 ② ステンレスワイヤメッシュ充填密度、プレートとの複合化 ③ 複合構造の耐久性評価

メッシュ構造体の簡易モデル計算を表 1 に示す。


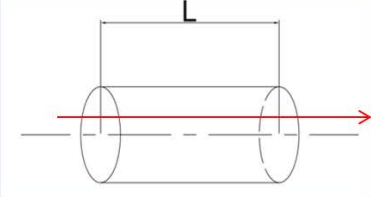

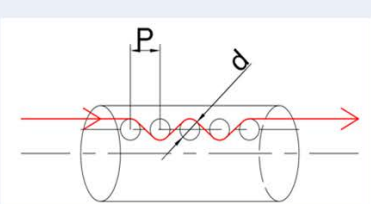
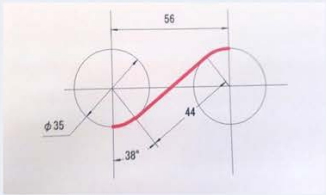
構造	流線モデル	流線長さ
	 <p data-bbox="683 607 927 636">ハニカム構造流線</p>	<p data-bbox="1118 521 1283 551">流線長さ L</p>
	 <p data-bbox="692 875 917 904">メッシュ構造流線</p>	<p data-bbox="1137 651 1262 680">流線長さ</p> 
		<p data-bbox="1011 927 1098 956">流線長</p> <p data-bbox="1011 960 1358 1128">メッシュピッチは密度から導く ピッチ長に対し1.2倍 ゆえにメッシュ構造の流線は、 ハニカム構造の1.2倍と試算 される。</p>

表 1 簡易モデル計算について

ガスが直線方向に流れる従来品に対し、同じ長さの乱流メッシュ構造体では、メッシュの密度から約 1.2 倍の流線距離が試算でき、これに準じた試作品による浄化性能試験結果が図 1 と図 2 のように観測された。

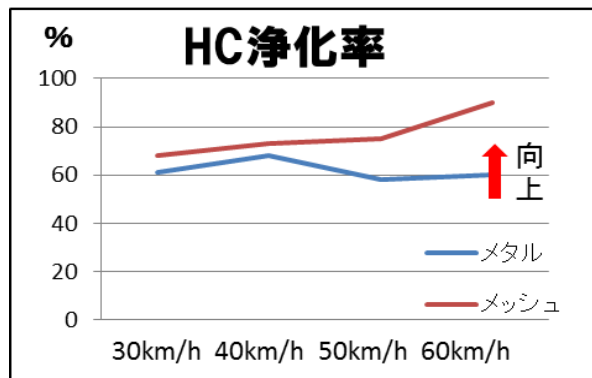


図 1 HC の浄化率(実測)

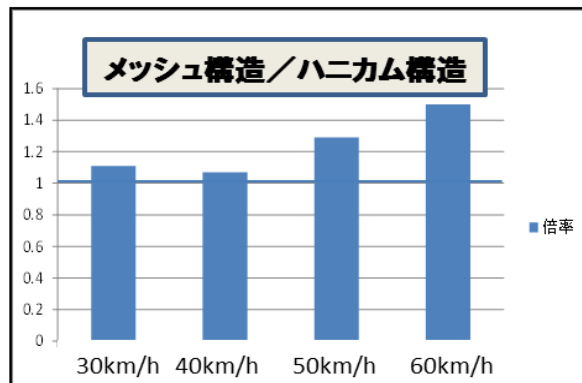


図 2 性能相対評価

HC 実測値ではハニカムに対しメッシュ構造で 1.1~1.5 倍の改善が見られた。

市販品のキャタライザと、ワイヤーメッシュを使用した新構造の試作品について、浄化性能および圧損性能の比較ベンチ実験を行った。

Catalyst type (ウォッシュコート触媒)	市販品	開発品 (乱流メッシュ構造)
	Engine speed [rpm]	1500
Throttle opening [-]	Idling ~ 1/4	
A/F [-]	13~15	
Ignition timing [°BTDC]	20	
Carburetor main nozzle	#80.0	

CO, HC, NO_x の浄化性能、および圧力損失比較試験の結果を図 3 に示す。

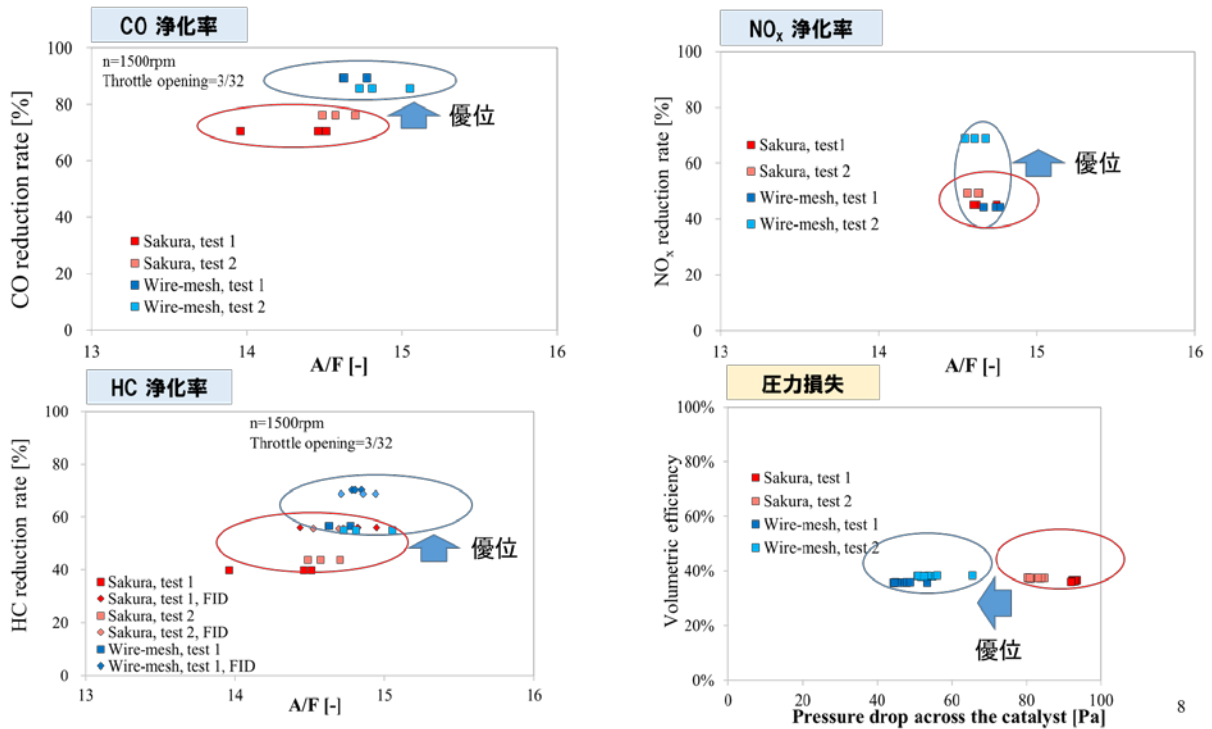


図 3 CO,HC,NO_x の浄化性能、および圧力損失比較試験の結果

いずれも赤色領域の市販品数値に対し、青色領域の新構造体数値が優位な数値を示しており、この結果を平均値でまとめると：

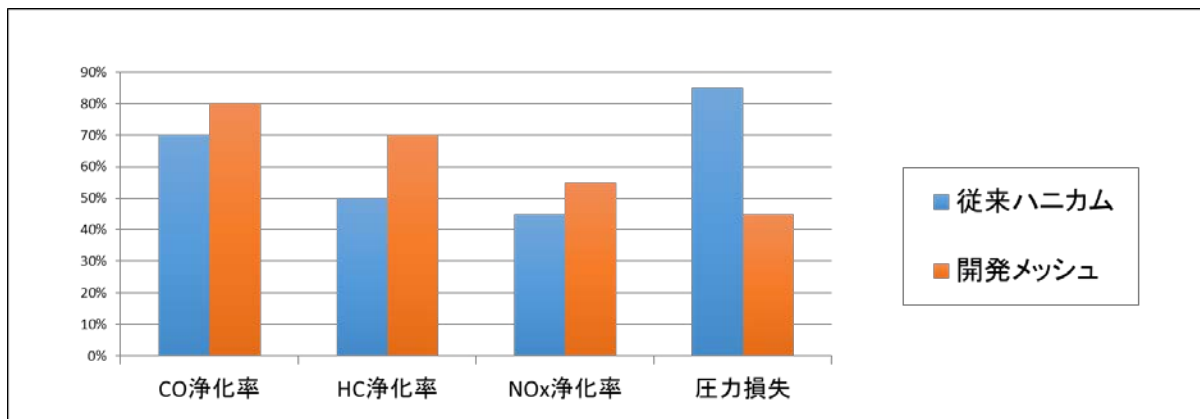


図 4 ガス浄化率と圧力損失の評価

CO,HC,NO_xいずれにおいても、15%以上の浄化性能、圧力損失においては、2/3 以下に、言い換えれば、担持貴金属を減らしても市販品同等の浄化性能が得られ、メッシュの密度を上げコンパクト化しても、従来品同等の燃費性能が得られる可能性があると考えられる。

これにより、乱流メッシュと名付けた新構造体開発品が、浄化性能、圧力損失ともに市販品に対し優れていることが確認できた。

次に、切り押し穴のついたプレート構造体を検討した。

切り押しプレートの目的は、ワイヤメッシュ構造単独の、熱とガス圧に対する耐久性課題対策に加え、キャタライザ中心部分に集中するガス熱を構造体内で外側へ誘導拡散する事である。このガス流拡散機能について、ガス流の可視化計測による拡散プレート構造の性能実験を行った。

多段式のケースに 4 枚の拡散プレートを挿入した触媒モデルを抜けるガスの速度分布について粒子画像速度計測を用い、ガスが拡散プレートの切り押し穴から隣の流路へと流入する効果を確認するためガスの流れ場の検証を実験的に検討した。

可視化実験装置を図 5 に示す。

可視化装置概要図

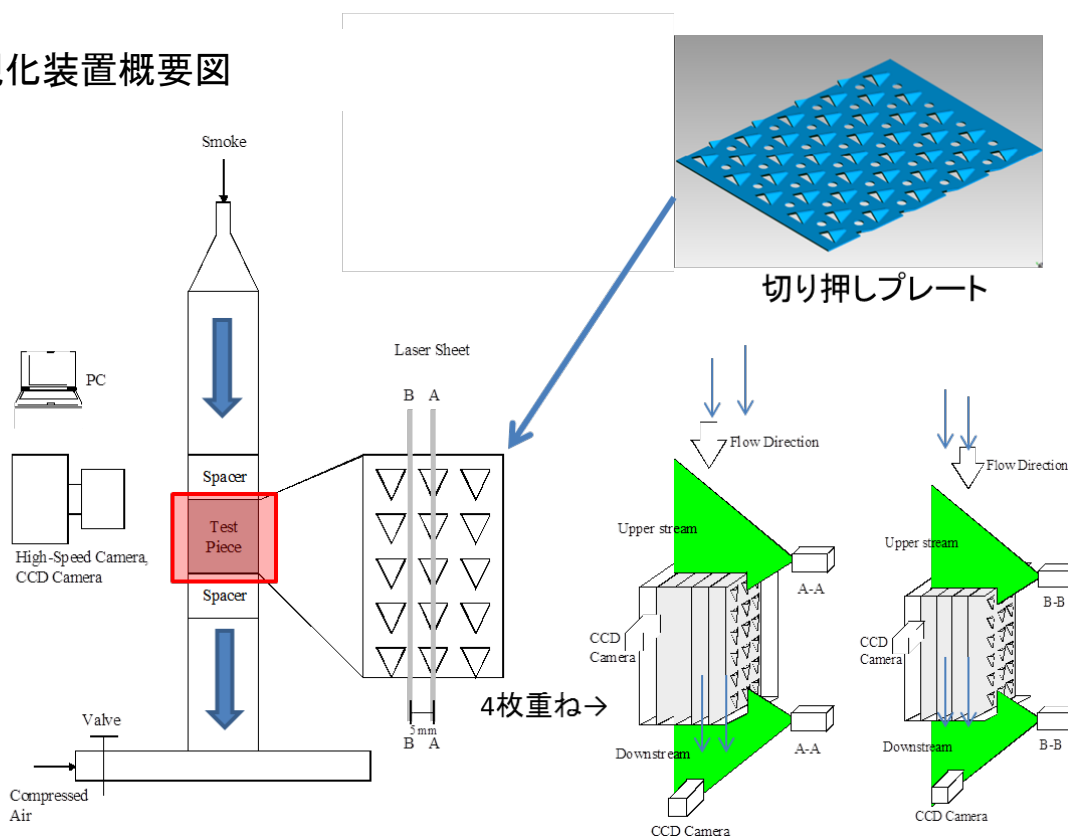
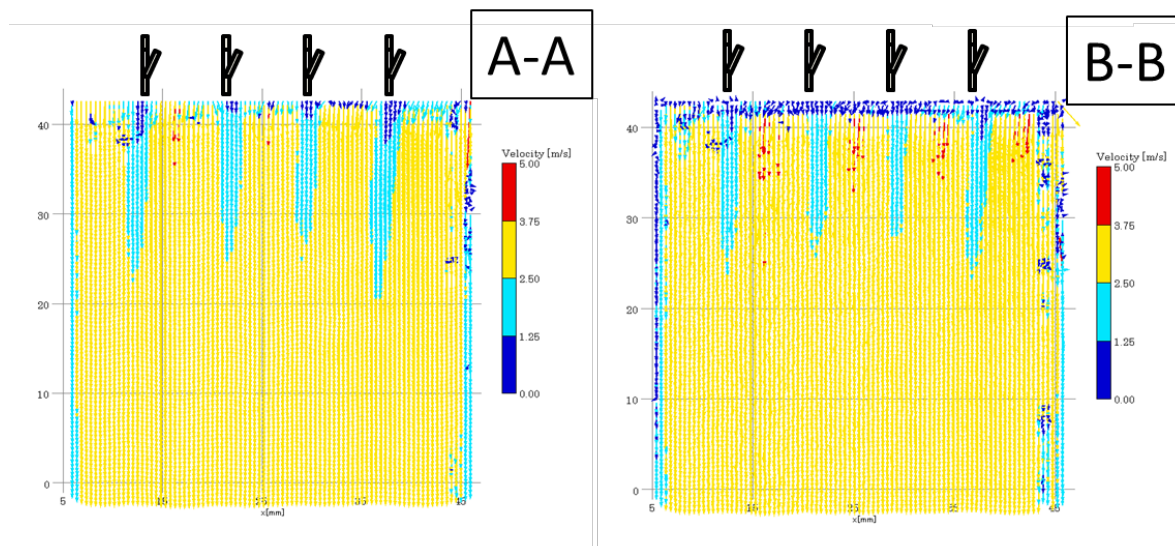


図 5 可視化装置概要図

4枚の拡散プレートを含めたケースを触媒に見立て、これに煙を通し、切り押しのある部分 A と、平板部分 B に当てた光線に写る煙を観測した。

4枚のプレート間を通るガス流の速度分布を、次に示す。



色が青から赤に向かうほど、ガス流速が高いことを示す。

切り押しのあるA部位に対し、平板のB部位に赤色が多く、より高い流速、より多いガス流を示しており、A部位の切り押しから誘導されたガス流がB部位に集中する傾向が見受けられる。

ガス流拡散効果を推測するために、実機試験後の試作構造体を観察すると



キャタライザ入口では中央付近に集中している熱変色が、出口では全面に拡散している様子が観察された。

次に、従来構造体と新構造体の比較実験を実機にて行った。

試験機器設備	担持手法
試験車両: CBF150 Honda五羊製 (CH) 変速機 5速 燃料 レギュラー仕様 シャーシダイナモ: Dyno Jet model 250 排気ガス測定器: HORIBA MEXA-584L	担持: ACR社 触媒 コーティング 触媒名: Cat#58

両構造体に対し、同じ仕様で貴金属を担持させ、実車を使い、アイドルから各速度領域における CO,HC,CO₂ 量とキャタライザの温度変化を、下表 2 の条件で観測した。

試験条件 N=3	各種測定
アイドル(1400rpm) 4速-30km/h 4速-40km/h 4速-50km/h 4速-60km/h	試験車両油温 キャタライザFR表面温度 CO HC CO ₂

表 2 実験条件

浄化性能試験結果を、図 6 に示す。

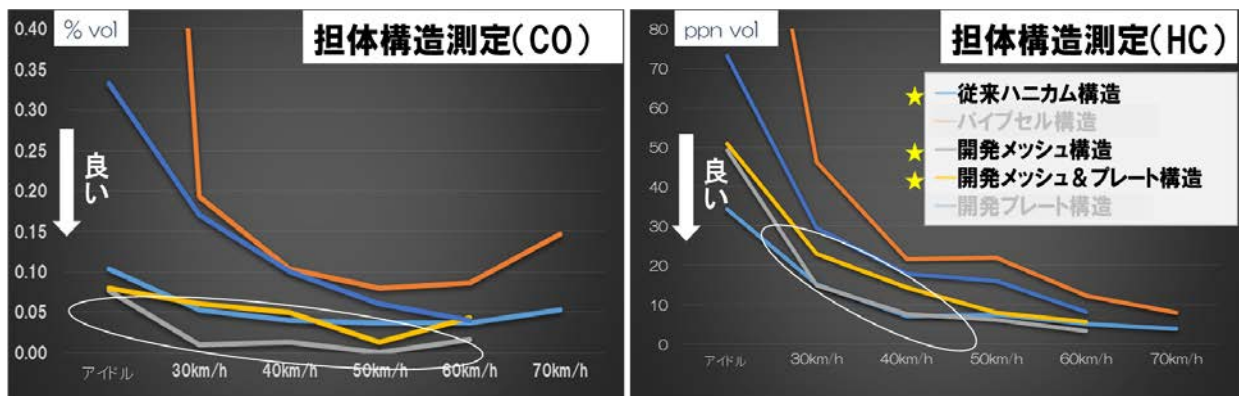


図 6 浄化性能試験結果

ここでは市販の従来品をはじめ 5 種類の構造体の試験結果が示されているが、★の付いている従来構造およびワイヤーメッシュを使用した新構造のデータの違いが顕著である。

各速度領域における CO, HC, CO₂ の数値を比較すると、総じて水色の市販従来品に比べ、灰色とオレンジで示すメッシュ構造と、メッシュ・プレート複合構造の 2 種類において、ガス浄化性能が同等以上となる結果が得られた。

次に、温度上昇性能の試験結果を図 7 に示す。

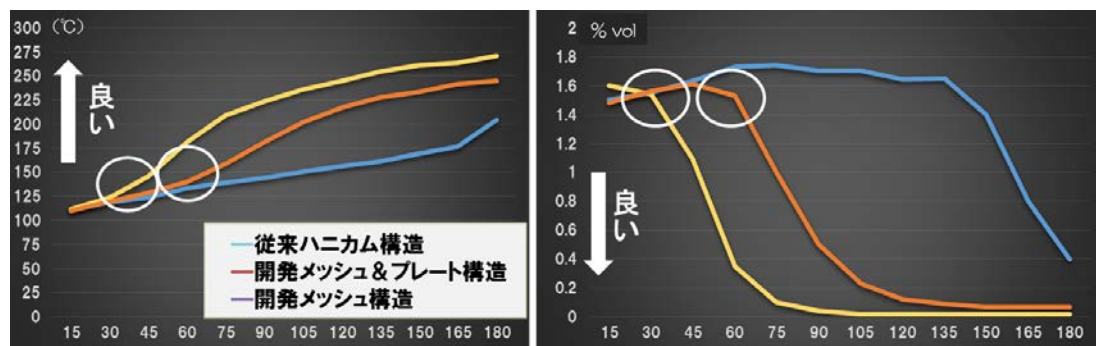


図 7 温度上昇性能試験

ここでは従来型と、メッシュ、そしてメッシュ・プレート複合の開発構造の 3 種類について、温度上昇と CO ガスの浄化反応の応答の差異を比較している。

左のグラフでは、黄色とオレンジの開発構造が、いずれも立ち上がり早い温度上昇を見せており、右のグラフでは、開発構造が、いずれも反応が早い CO 浄化応答の傾向を示している。よって、新構造体の早期触媒反応性能の優位性が確認できた。

ここまでの結果を、簡潔にまとめる：

- ・新構造のガス流圧損性能は、従来型より優れた特性が観察された。
- ・各速度領域で、新構造の浄化性能は従来品と同等以上の特性が得られた。
- ・新構造は熱伝導率が高く、従来品よりも短時間で触媒反応温度に達することがみられ、応答性が良好であることがわかった。

2-1-2 担体セルのサイズ・コストの低減

従来型キャタライザ原価の約 8 割は、使用貴金属のコストが占めている。

そこで、新構造体の触媒性能を検証するため、量産車種用キャタライザの使用貴金属配分の影響を調べるために従来のものに対して 1/3 の量の貴金属を担持させ、性能比較試験を行った。

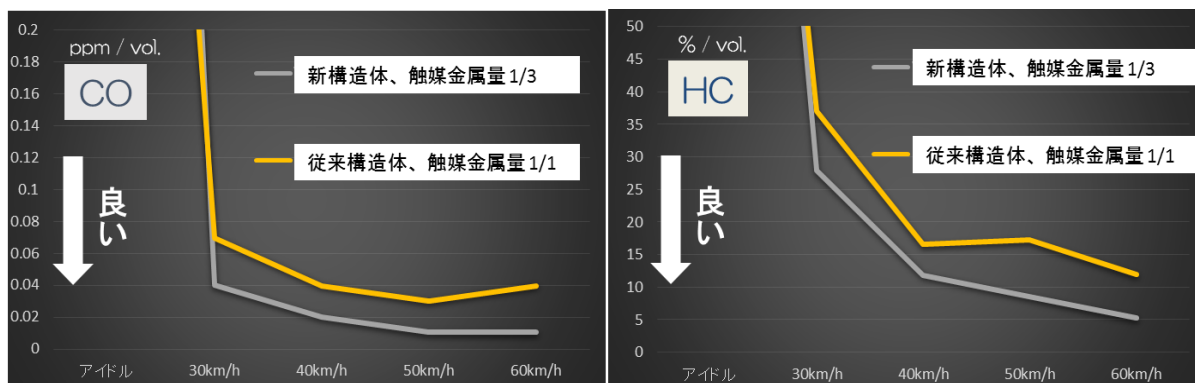


図 8 貴金属配分量による性能比較

図 8 の横軸は速度領域、縦軸は CO(左)、HC(右)濃度を示している。

図 8 から、グレーで示す新構造体は、オレンジで示す従来型に対し 1/3 の貴金属量でも、同等以上のガス濃度低下が確認された。

これにより、従来に対しキャタライザ原価の大半を占める使用貴金属量を 1/3 にしても基本浄化性能が維持でき、トータルコストを半減する見通しが得られると推察される。

2-1-3 排気ガス背圧損失低減

新構造のガス背圧損失低減について、次の項目を検討した。

乱流メッシュ構造体	
研究開発の項目	因子
①ワイヤの線径	線径はφ0.34に決定
②乱流メッシュの織り方と構造	メリヤス編みとする
③乱流メッシュ構造と圧力損失の関係	圧力損失が10%以下となるメッシュ密度

拡散プレート構造体	
研究開発の項目	因子
①拡散と圧力損失の関係	プレート形状最適化
②圧力損失と触媒反応効率の関係	拡散性能、触媒接触時間、触媒反応効率

乱流メッシュ&拡散プレート構造体	
研究開発の項目	因子
①乱流メッシュと拡散プレートの複合構造化	複合化構造の最適化
②キャタライザ構造の一体化	固定方法（耐久評価にて最終確認）

これらについては、前記の実験結果を踏まえ、既存の設備技術で製造したメッシュおよびプレート構造において、従来品より優れた圧損性能、ガスの誘導拡散機能が確認され、さらに、実際に試作した複合構造品を用いた実験に至っており、耐久試験による強度確認を経て、目的を満たすものと考えられる。

2-1-4 実車耐久要件をクリアする構造、強度

開発構造体に対して必要となる、実車耐久性能の確認項目を次に示す。

研究開発の項目	因子
ベンチ耐久試験	熱劣化、背圧によるメッシュの変形

実車走行距離 10 万キロ、ベンチ耐久 200 時間相当において、浄化性能劣化 50%以内、かつキャタライザに有害な変形なき事を要件とし、新構造体の熱劣化および背圧による変形に対する耐久性確認のための試験が必要となる。

2-1-5 量産メッシュ製造装置の開発

次に、新構造体の量産装置の開発を検討する。

新構造体の因子となる乱流メッシュの織り方、量産性については、既存量産設備で作ったものを使い、構造体としての加工もできているため検証済みと考える。

同じく拡散プレートも、既存の量産用プレス機による試作と構造体としての加工ができているため、検証済みである。

そして、メッシュとプレートを複合化し、構造体として組み上げる装置を新規に設計、製作し、量産化に向けた自動化も検証し、新構造体の量産技術に目途を立てた。

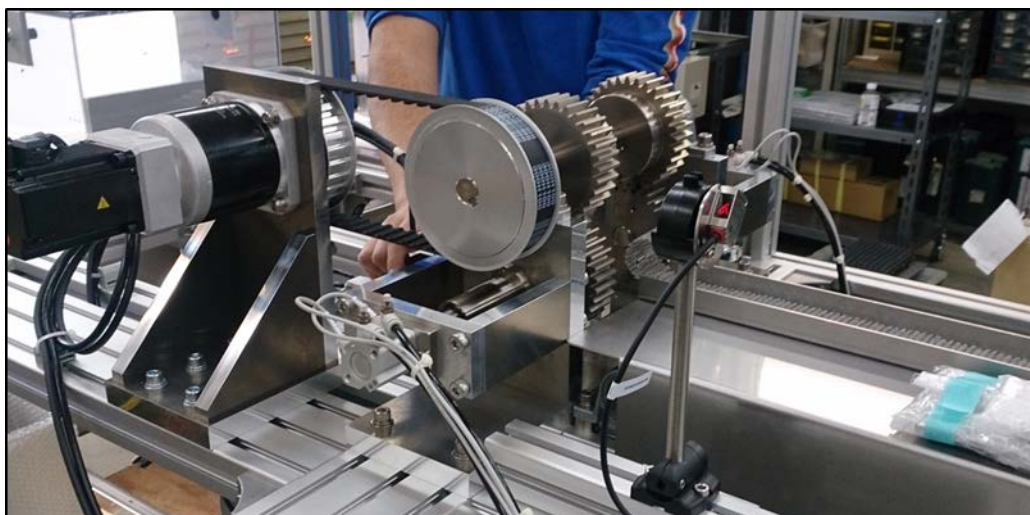


図9 メッシュ・プレート複合構造体のための巻き上げ装置



図10 巻き上げ装置による複合構造試作品(左)／手巻きによる複合構造試作品(右)

今回の試作機では、加工の精度、スピード、共に、圧倒的な効率(5秒/個)の生産速度で製作できる事が確認された。

2-2 触媒貴金属の使用量を最小限に抑える担持手法の確立

2-2-1 排気ガスと貴金属の反応効率を高める担持方案の開発

触媒貴金属の使用量を最小化するために、排気ガスと貴金属の反応効率を高める担持方案の開発について検討した。

今回、めっき技術による触媒金属担持を開発研究するにあたり、反応に影響が考えられる表面形状観察により微細形状および表面組織に注目し、SEM、組成分析のための XPS、ならびに元素の面内分布を観察する SIMS により、新構造の主要素であるワイヤーメッシュにめっき処理をした表面の一部を採取して、貴金属の担持状態を観察した。

➤ 評価方法

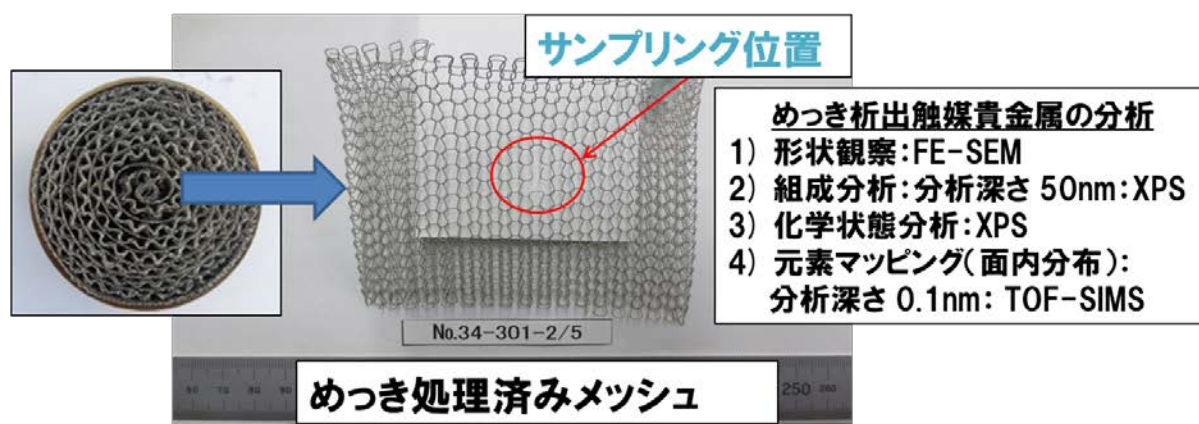


図 11 評価方法について

効率的な貴金属の担持条件について、触媒貴金属の状態をナノ粒子が凝集したサブミクロンサイズのクラスター化を目指し、ステンレスワイヤーに触媒金属である Pd をめっきしたものを観察したところ、0.01 ミクロン厚の Pd がワイヤー表面全体についている事が確認できたことから設定条件が満たされたと考えられる。

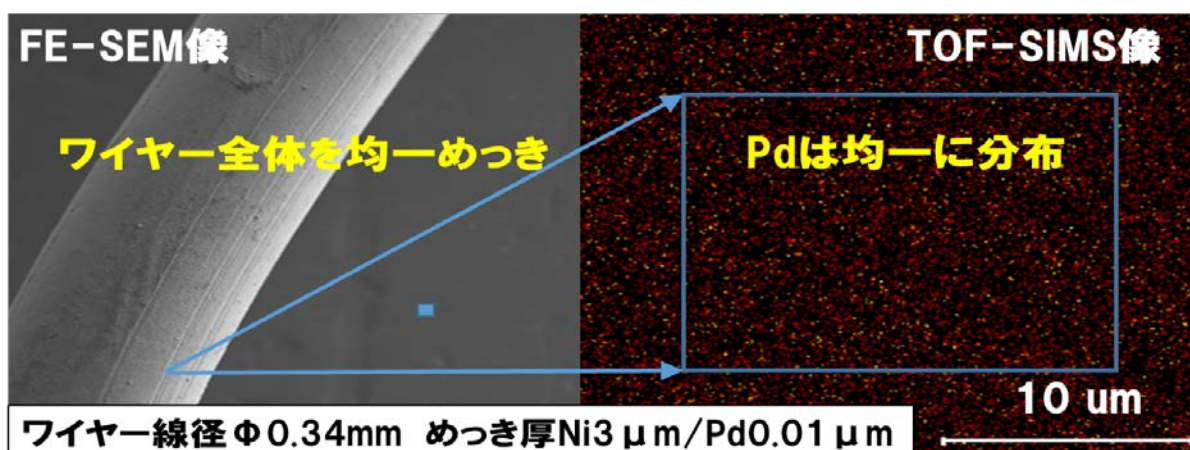


図 12 貴金属担持状態の観察

2-2-2 コールドスタート特性の向上

コールドスタート特性の向上については、従来品に対するワイヤーメッシュの早期熱上昇性能の優位性が前述の実験結果から確認されているため、触媒反応温度の早期到達のための低熱容量は特性のメッシュ構造を確立できた。

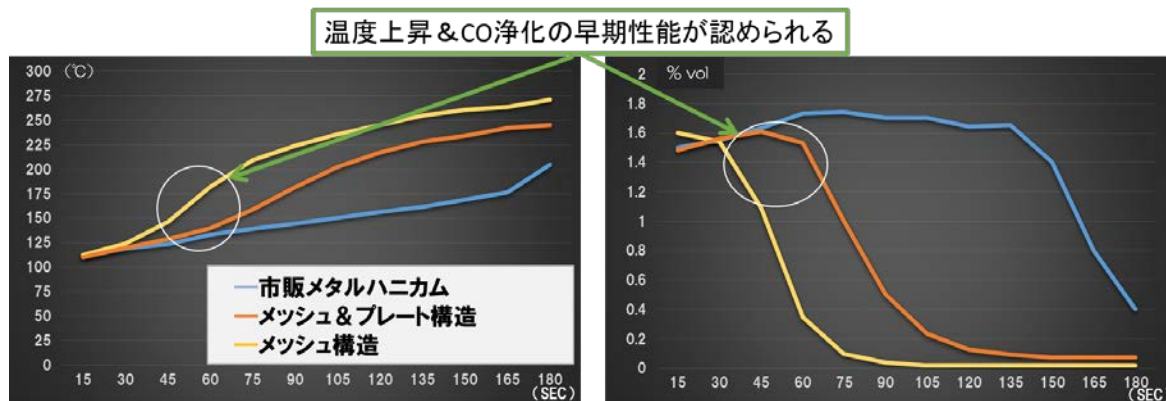


図 13 各種メッシュ構造の触媒反応特性

黄色、オレンジの新構造体が早期温度上昇を可能にし、CO 浄化反応時間に対しても、従来型に対して優位性が認められる。

2-2-3 触媒担持量の最小化と管理手法の確立

貴金属の最小化と管理手法確立のため、触媒金属のめっき担持を検討した。

現行品以上の排ガス浄化には、Pt, Pd, Rh 3 種類の貴金属担持が必要であるため、これらを複合的にめっきする手法が鍵となり、また貴金属めっきの下地となる Ni 層を安定させ、かつ表面形状の隆起による担持面積拡大化、ひいては排ガス分子との接触効率アップを図る。そこで、メッシュのめっき試験体に 700°Cの加熱を1時間行い、Ni 下地の状態を確認した。

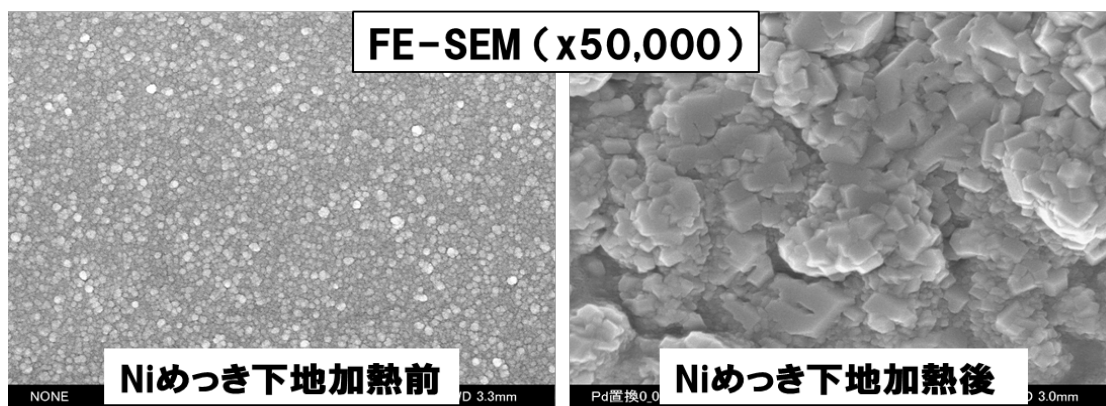


図 14 Niめっき表面観察

結果、加熱の段階でNi下地が結晶化変形することを確認した。

2-2-4 触媒性能の耐久性評価

前記のように表面めっき処理ができたことから、さらにめっきを安定させ、触媒性能の耐久性を評価する必要があることから、ヒートサイクルにより高温でめっきのNi下地結晶化変形を完結させ、その上に触媒金属をめっきした状態で、触媒性能が維持できるかの検証実験が必要により、安定性の評価を行う。

次のデータは、Ptめっきされたメッシュ構造体のガス浄化性能を、加熱しながら観察したものである。

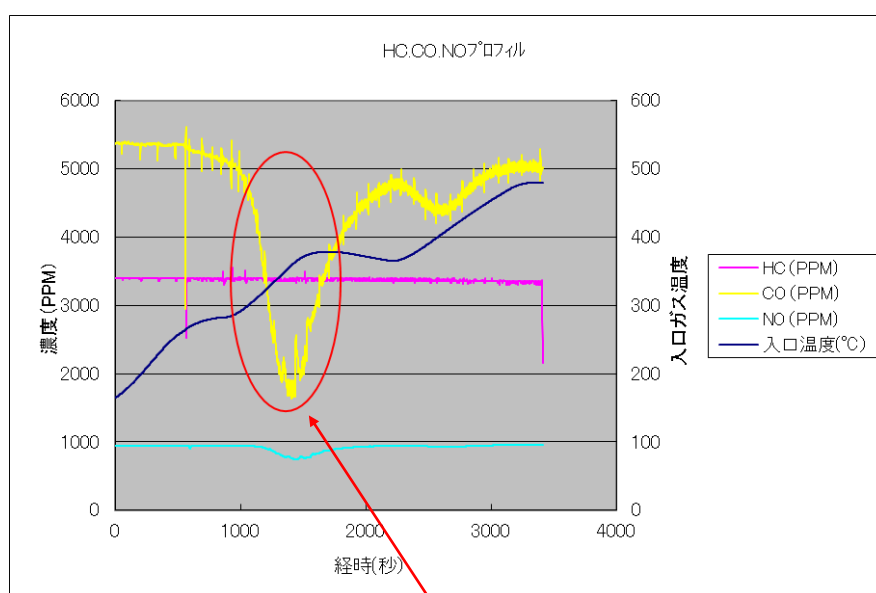


図 15 ガス浄化性能特性の観察

紺色の温度に対する黄色のCO濃度を見ると、280℃付近から大きく浄化反応がはじまり、370℃付近まで温度が上がってから反応しなくなるという現象が観測される。これは加熱によるNi下地の酸化・結晶化変容により、表面の触媒金属が消失したものと考えられる。

2-3 多様なエンジン仕様に対応可能な触媒の組合せ技術の確立

二輪車用 A/F13～15 への対応と、キャブレター仕様での排気ガス規制値を満足する性能が達成可能かを検証する。

これまでの排ガス浄化性能関連実験では、すでに A/F、つまり空燃比を 13～15 の領域に設定していたため、その条件で得られた各成果はこの条件を満たしていると考ええる。

2-4 ハイブリッド型排気ガス浄化装置

高度化目標である、ハイブリッド型排気ガス浄化装置構想について検証する。

ステンレスワイヤーメッシュ構造を従来のセラミック・ハニカム構造と併用するというもので、開発触媒を四輪車に適用することを将来の目標とすることも考え、すでに新構造体の低熱容量による早期温度上昇性能が立証され、コールドスタート、つまりエンジン始動直後の触媒反応温度への到達が見込まれることから、今後、四輪車メーカーの協力を得て、これを検証する試験が必要となる。

最終章 全体総括

本研究の成果として得られた開発品では、構造体のメッシュ構造の開発により従来の触媒金属担持方法でも目標コストレベルに対応した使用貴金属量低減による省資源への製造方法確立の見通しが立った。

しかし、触媒市場の規格に準じた実用的な耐久試験の検討が不可欠であるが、今後の事業化を進める上での課題となる。

また、新しい貴金属担持方法として考案しためっきについては、熱、酸化に起因する下地の変形対策が未完成ながら、表面組織化に対する見通しが得られ、検出された課題を克服すれば更なる貴金属量と加工コスト低減が期待できると考えられ、今後の高度化課題が得られた。