

早稲田大学博士論文(概要)		
	学位記	文科省報告
2005	4180	甲 2011

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

自動車用再結晶 SiC 多孔質体を用いたディーゼル

パティキュレートフィルタの性能に関する研究

A Study on Performance of Particulate Filters Using R-SiC
Porous Materials for Diesel Vehicles

申 請 者

大野 一茂

Kazushige Ohno

2005 年 12 月

ディーゼルエンジンはガソリンエンジンよりも高効率であり、燃料経済性の点で優れている。その理由は希薄燃焼であることと高圧縮比による自己着火方式をとっているためであり、CO₂の排出量がガソリンエンジンに対して 25-30%程度少ない。エンジンシステム側の制御によりできるだけ NOx 排出を低減した上で、粒子状物質 (PM) をディーゼルパーティキュレートフィルタ (DPF) 等で後処理することが可能になれば、ディーゼルエンジンの優位性をさらに活かした環境負荷の小さい内燃機関とすることができる。

ディーゼル車では、市街地走行において排気温度は平均 150℃程度であり、DPF を用いて捕捉した PM が燃焼する温度よりもかなり低いため、何らかの強制再生システムが必要とされ、各所で研究されてきた。従来の DPF システムにおいては電気ヒータを用いた分岐システムやバーナ燃焼方式のシステムが検討されてきたが、DPF を再生するエネルギーを外部から与えるためには複雑かつ大掛かりな装置が必要とされ、実用化に至らなかった。そこで、燃料の主噴射の後に、ピストンがシリンダー内を降下するタイミングに微量の後噴射を行う再生技術が開発された。このような後噴射によって車両の走行条件にかかわらず排気温度を再生温度にまで上昇させることが可能になった。

従来、DPF 用の材料としてコーージェライトが主として検討されていた。しかしながら、これに堆積する PM 量が多い場合、再生時に高温によって溶損したり、再生を繰り返す間に熱疲労を起こして亀裂を生じる等の事故が経験されている。また、PM の再生の時間間隔を短くすると燃料消費量が増大たり、後噴射燃料が潤滑油に混入して潤滑性能を低下させる等の問題を引き起こし、エンジンの信頼性を損ねる結果、DPF システムは市街地走行ではこれまで成立しなかった。

そこで本研究では、このようなディーゼル車用の DPF に関わる課題を解決するための新たなシステムを開発することを目的とした。

まず、DPF システムを最適化するためのアルゴリズムを検討した。その結果、最初に最適な PM 再生量を安全に再生する耐熱衝撃性を確保し、次いで圧力損失とろ過効率を最適化し、最後に繰り返し再生が性能に及ぼす影響を評価することが好ましいことを見出した。このような手順によって DPF システムの浄化性能と耐久性を両立させることができることを検証した。

研究に当たっては、まず理論的に DPF システムに必要な最適再生 PM 量を求めた。具体的には、ディーゼル車の走行中に DPF の搭載によって生じる圧力損失に起因するエネルギー損失と、DPF を再生することにより生じるエネルギー損失とは、再生 PM 量に対して背反関係にある点に着目した。その結果、それぞれのエネルギー損失をテストベンチで得られたデータを基に算出し、損失の合計が最も低くなる PM 再生量があることを見出した。さらにその結果から、最適な PM 再生量は DPF システムやその基材の比重、つまりは気孔率によらず、システムの入り口温度に大きく依存するという結論を得た。

また、いずれのシステムを使っても再生 PM 量が 5g/L より少ない場合、再生に必要な燃料の消費量が急激に増加することを確認し、少なくとも 5g/L 以上の PM 再生量が許容され、車両の床下配置のシステムでは 8g/L 程度の再生限界値が要求されることを明らかにした。

このようにして得られた最適再生 PM 量を安全に再生するため、DPF 再生時の熱応力を解析した。DPF 上における PM の酸化燃焼再生現象は、2 - 3 分という比較的長い時間で起きる事象であり、このような条件では耐熱衝撃抵抗に対する熱伝導率の寄与が認められるものと予測した。

そこで、DPF の耐熱衝撃性を評価するため、実車上で起こり得る最も厳しい再生を模擬する再生限界試験方法を考案した。これは、あらかじめエンジンを使って発生させた一定量の PM を DPF 中に捕集しておき、不活性雰囲気下で昇温したあと室温の空気を導入することにより再生を引き起こすように工夫したものがある。これに基づいて、再生した後のクラックの有無により限界を定義したところ、流速に対して最小点が存在した。この最小点を境界として酸素供給律速領域と反応温度律速領域に分けられることを確認した上で、酸素濃度、PM の酸化温度を下げるための燃料添加剤濃度、PM 量に対する再生限界を評価し、安全に再生できる条件を明らかにした。

多孔質体にするために基材の気孔率を大きくすると熱伝導率が小さくなるので、基材の持つ熱伝導率が重要な因子となる。そこで本研究では再結晶 SiC に注目し、その気孔率を変化させ 2 次の熱衝撃破壊抵抗係数と実際のクラック再生限界を評価したところ強い相関があることを見出した。また、同気孔率では熱伝導率の小さい材料の方が再生時の到達温度が高くなることを確認した。さらに、基材の持つ強度と発生応力の比から求めた比強度という点からも再結晶 SiC は優れた材料であることがわかった。しかしながら、SiC は線膨張係数が大きくフィルタを大きくすると発生熱応力が増大するので、弾性率の低い接着剤で結合する分割構造を採用する必要があることを明らかにした。

また、一般の酸化物セラミックで認められる疲労について調べたため、再結晶 SiC 多孔質体を疲労度評価法である S/N 試験法で評価したところ、常温では 10^7 回でわずか 3.2%、900℃ の高温では 10^7 回でわずか 5.0% であることが検証された。このように、再結晶 SiC 多孔質体は疲労限界以下で使用すれば、疲労により破断することがほとんどなく、安全な使いやすい材料であることを確認した。

つぎに、DPF における圧力損失について、要素に分解して計算を行った。実際の PM 捕集との相関関係を評価したところ良好な一致が認められ、PM 捕集後の圧力損失は、ほとんどが PM 堆積層によるものであることがわかった。このため、PM 捕集後の圧力損失を低減するには、壁厚を薄くしセル密度を高くすることと、触媒コートに対しては気孔構造をポーラスにすることが有効であることを見出した。その際、ポーラスにするほど触媒コート許容量が大きくなる傾向があるので、同

時に気孔構造に対するろ過効率を評価した。その結果、ろ過効率は、PM 堆積後わずか 0.1g/L でほぼ 100%に達するが、ろ過初期のろ過効率は気孔構造に強く依存し、気孔構造がポーラスであるほどろ過効率が悪くなる傾向が認められた。また、触媒コート前においては、気孔構造：気孔径/気孔率=10 μ m/40%の時圧力損失が小さく、かつろ過効率が高いことが認められ、触媒コート量に応じて気孔構造をポーラスにするのが最善の方法であることを見出した。

一般に、DPF 中には PM 中に含まれるアッシュや燃料添加剤が堆積し、完全に再生が実行されていても圧力損失が増大していく傾向がある。特に、燃料中に添加剤を一定濃度に混入して PM の燃焼温度を低減するシステムでは、これまで DPF のアッシュ洗浄頻度は 80,000km 程度の走行距離毎に必要であった。そのため、入り口側の容積を出口側の容積に対して大きくできる非対称セルを検討した。その結果、八角四角セルは入り口側のセルが共有している壁では、ろ過壁として機能し優位なセル構造であることを明らかにした。また、入り口側のセルと出口側のセルの容積比は、出口側のセルを小さくし過ぎると通過抵抗が大きくなるので、最適値が存在し、その値は入り口容積/出口容積=1.5であった。実際に PM の捕集再生を繰り返し、アッシュを堆積して圧力損失の推移を従来の正四角形セルと比較した結果、従来比 1.5 倍のアッシュ耐久性があることを証明し、燃料添加剤側の改良も併せて実車では耐久性を 160,000km にまで向上させることができた。

さらに、このようにして設計した DPF の効果を確認するため、実車上でろ過効率を評価した結果、空気レベルの清浄性 (<5mg/km) が実現していることを確認した。

最後に、繰り返し再生が性能に及ぼす影響を熱応力、圧力損失、ろ過効率を含めて総合的な観点で評価した。一般に再生限界 PM 量を繰り返し捕集/再生し続けると燃料添加剤や燃料のアッシュ堆積により有効容積が減少する。その結果、再生中の温度勾配が大きくなり、やがてクラックを生じることが経験された。しかしながら、その時点でスモーク値（黒煙濃度）、オパシメーター（光透過計）によって評価した結果、ろ過効率に変化はなかった。また、燃料添加剤入りのアッシュは、洗浄により除去でき初期状態に戻し得ることを確認した。

以上、再結晶 SiC の PM 浄化特性を明確にし、これを活用した DPF システムを開発、実用化することはできた。このシステムは現在、ヨーロッパを中心にディーゼル車に搭載されて PM の低減のための最も有効な手段として広く利用されている。今後は、DPF の搭載により少なからず生じる圧力損失の増大や燃料の後噴射による燃料の損失を抑制することが課題とされる。その解決のためには、触媒化フィルタにおける PM の再生のためのエネルギーを軽減する必要があり、PM に対して Pt 系よりも活性が高い酸化物触媒を見出すことが、脱貴金属の観点からも好ましいといえる。活性は表面あるいは粒子形態に強く依存するので、ナノ粒子が有効であると考えられ、材料技術、気孔形成剤、ファイバーなどを利用した PM 酸化に寄与する DPF を開発することが期待される。

研究業績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文	<p>○（投稿中）招待論文： Innovative Diesel Emission Control through the Use of SiC porous Material、International Journal of Applied Ceramic Technology、2006 年 1 月予定、大野一茂</p> <p>○Performance Evaluation of SiC-DPF Sintered with Sintering Additive、SAE paper、2005 年 4 月、大矢智一、山寄一徳、大野一茂</p> <p>○Study on the Filter Structure of SiC-DPF with Gas Permeability for Emission Control、SAE paper、2005 年 4 月、井戸貴彦、尾久和丈、大平朗宏、林 正幸、大野一茂、Athanasios G. Konstandopoulos</p> <p>○フランスで実用化した SiC-DPF、2004 年 11 月、日仏工業技術会誌 50 周年記念号、大野一茂</p> <p>○Soot Mass Limit analysis of SiC DPF、2004 年 1 月、28th International conference on advanced ceramics and composites：ACB-S3-4-2004、佐藤寛樹、尾久和丈、山寄一徳、工藤篤史、大野一茂</p> <p>○Ash Storage Capacity Enhancement of Diesel Particulate Filter、SAE paper、2004 年 3 月、尾久和丈、大野一茂、洪 性秦、小森照夫</p> <p>○Further Durability Enhancement of Re-crystallized SiC-DPF、SAE paper、2004 年 3 月、大野一茂、山寄一徳、佐藤寛樹、尾久和丈</p> <p>○Characterization of Thin Wall SiC-DPF、SAE paper、2003 年 3 月、尾久和丈、工藤篤史、押見幸雄、佐藤寛樹、大野一茂</p> <p>○Characterization of High Porosity SiC-DPF、SAE paper、2002 年 3 月、大野一茂、田岡紀之、古田孝裕、工藤篤史、小森照夫</p> <p>○Effect of SiC-DPF with High Cell Density for Pressure loss and Regeneration、SAE paper、2001 年 3 月、田岡紀之、大野一茂、洪 性秦、佐藤寛樹、吉田 豊、小森照夫</p> <p>○Characterization of SiC-DPF for Passenger Car、SAE paper、2000 年 3 月、大野一茂、島戸幸二、田岡紀之、洪 性秦、二宮 健、小森照夫</p> <p>○SiC Diesel Particulate Filter application to Electric Heater System、SAE paper、1999 年 3 月、大野一茂、田岡紀之、二宮 健、洪 性秦、小島正明、小森照夫</p>

研究業績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<p>○ Innovative Diesel Emission Control through the Use of SiC porous material、第 6 回高温ガス精製世界会議、2005 年 10 月、○大野一茂</p> <p>○ 排気ガス技術動向と DPF 設計、日本機械学会関西支部 内燃機関懇話会、2003 年 10 月、大野一茂</p> <p>○ SiC-DPF を用いたバス・トラック用ヒーター再生システムの開発、自動車技術会学術講演会前刷集、NO. 103-98; PAGE. 1-4; 1998 年 10 月、大野一茂、田岡紀之、小森照夫、S. Hong,</p>
著作	<p>○ SiC 系セラミック新材料 -最近の展開-うち、SiC 多孔質体に関する部分、内田老鶴圃、2002 年、</p>
特許	<p>DPF に関する出願済み特許 計 88 件、内訳は下記の通り</p> <p>1) SiC 材料、その他の材料に関する特許出願 多孔質炭化珪素焼結体及びその製造方法、ディーゼルパーティキュレートフィルタ 特開 2002-274947 大野一茂、吉田良行 当該分野 他 8 件</p> <p>2) 多孔質体（気孔構造）に関する特許出願 セラミックハニカムフィルタ 特開 2003-210922 大野一茂、工藤篤史 当該分野 他 10 件</p> <p>3) DPF 構造設計に関する特許出願 ハニカム構造体 特開 2005-125237 大野一茂、押見幸雄 当該分野 他 22 件</p> <p>4) システム（後処理システム、再生システム）に関する特許出願 排気ガス浄化システム 特開 2002-089247 大野一茂、田岡紀之、押見幸雄、小森照夫 当該分野 他 9 件</p> <p>5) プロセスに関する特許出願 フィルタ及びその製造方法 特開 2000-279728 大野一茂、二宮健 当該分野 他 1 件</p> <p>6) 触媒に関する特許出願 排気ガス浄化用触媒担持フィルタ 特開 2002-346386 大野一茂、田岡紀之 当該分野 他 29 件</p>

研究業績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
その他 論文	<p>7) DPF に関する、その他特許出願 ハニカム構造体、ハニカム構造体集合体及びハニカム触媒 特開 2005-218935 大野一茂, 国枝雅文, 尾久和丈 当該分野 他 2 件</p> <p>○液相エピタキシャル成長 LiNbO₃ 薄膜光導波路とそれを用いた進行 波形光変調器の作製と評価」, 電子情報通信学会論文誌 C-1, VOL. 77 NO. 5; PAGE. 229-237; 1994 年 5 月、大野一茂, 神山達也, 辻昌宏, 中 村正則, (イビデン), 井筒雅之, (大阪大 基礎工)</p> <p>特集 LN,LT 結晶の育成と光損傷 液相エピタキシャル成長 MgO 添加 LiNbO₃ 薄膜光導波路の作製と光損傷特性日本結晶成長学会誌, VOL. 20 NO. 3; PAGE. 288-295; 1993 年、中村正則, 神山達也, 大野一茂, 辻昌宏, (イビデン), 井筒雅之, (大阪大 基礎工)</p>