

リーン NO_x 触媒の劣化メカニズム解明と耐久性向上

Elucidation of Deterioration Mechanism and Improvement of Durability for Lean NO_x Catalyst

松 尾 雄 一*
Yuichi MATSUO
遠 藤 哲 雄*
Tetsuo ENDO

石 丸 真 也*
Shinya ISHIMARU
松 蘭 義 明*
Yoshiaki MATSUZONO

橋 本 雅 識*
Masanori HASHIMOTO
永 田 誠**
Makoto NAGATA

要 旨

エンジン効率向上や車体軽量化による燃費改善に伴う排ガス温度の低温化に対して、低温から高い NO_x 浄化性能を発揮するディーゼルエンジン用 NO_x 浄化システムが求められている。そこで、低温からの NO_x 後処理手法として、新しい NO_x 浄化メカニズムを用いたリーン NO_x 触媒の開発をおこなっている。このリーン NO_x 触媒は排ガス環境下でのエージングにより浄化性能が低下することが判明したため、原因を解明し、その対策をおこなった。表面分析と第一原理計算を組み合わせる解析をおこなった結果、排ガス中の硫黄が白金上に硫酸根の状態で不可逆的に吸着し、被毒することが劣化要因であることを明らかにした。また、被毒により低下する NO₂ 吸着機能と NO₂ 還元機能の改善のための触媒改良をおこない、排ガス環境下でのエージング後においても高い浄化性能を維持する高耐久型リーン NO_x 触媒を開発した。

ABSTRACT

The exhaust gas temperatures of diesel engines have been falling gradually due to engine efficiency improvement and body weight reduction. Thus, an NO_x aftertreatment system that has high NO_x conversion at lower temperature is required for these engines. To meet demand, the development of a new Lean NO_x Catalyst with a new De-NO_x mechanism has been carried out. However, it has recently been found that Lean NO_x Catalyst has a durability issue during aging in an actual exhaust gas environment. The deterioration mechanism of Lean NO_x Catalyst was clarified and durability enhancement of the material was conducted. As a result of an analysis using a combination of surface analysis and ab-initio calculation, it was found that the sulfur in exhaust gas was irreversibly adsorbed onto platinum in the form of sulfate, which reduced catalyst activity. A new Lean NO_x Catalyst that has high durability even after aging with exhaust gas was developed by improving NO₂ adsorption activity and NO₂ reduction activity, which had been degraded by sulfur poisoning.

1. まえがき

ディーゼルエンジンは熱効率が高いことから低燃費エンジンとして有望であるが、アメリカや日本、欧州などの厳しい排ガス規制をクリアするため、高性能かつ高効率な排ガス後処理技術が求められている。特にディーゼルエンジンの排ガスは酸素過剰雰囲気（リーン）であることから排ガス中の窒素酸化物（NO_x）の浄化が課題であり、さまざまな NO_x 浄化システムが提案されている（Fig. 1）。

その一つに尿素添加 NO_x 浄化システム（Urea Selective Catalytic Reduction: Urea-SCR）がある^{(1), (2)}。Urea-SCR は尿素水を用いて NH₃ 選択還元反応で NO_x を浄化するシステムであり、高い NO_x 浄化性能が得られる。しかし、尿

素用タンクやインジェクタなどの追加デバイスによるシステムコストの増加、重量増加などの課題や、尿素水から NH₃ への変換のために排ガス温度が低いときには排ガスの昇温が必要であり、燃費ロスの課題もある。

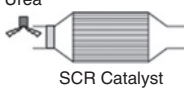
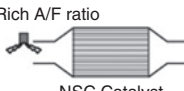
	System configuration	Equation
Urea-SCR		$4\text{NO} + 4\text{NH}_3 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $6\text{NO}_2 + 8\text{NH}_3 \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ $4\text{NH}_3 + 2\text{NO} + 2\text{NO}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
NSC		Lean: $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 + \text{MO} \rightarrow \text{MNO}_3$ Rich: $\text{MNO}_3 + 2\text{CO} \rightarrow \text{MO} + 2\text{CO}_2 + 1/2\text{N}_2$ $\text{MNO}_3 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{MO} + 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{N}_2$ $9/2\text{MNO}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 9/2\text{MO} + 9/4\text{N}_2$

Fig. 1 Conventional NO_x reduction technology

* 四輪 R&D センター

** エヌ・イー ケムキャット株式会社

これに対して、追加デバイスがなく低コストでシンプルなシステムである NOx 吸蔵触媒 (NOx Storage Catalyst: NSC) システムが開発されている⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。NSC システムは排ガス中の NOx を触媒内のアルカリ土類金属などの材料に吸蔵させ、リッチ制御により一酸化炭素 (CO) や炭化水素 (HC) などの還元剤となる排ガスを触媒に供給 (リッチスパイク) することで、吸蔵されている NOx を還元し浄化する。しかしながら、NOx 吸蔵材として主に用いられているアルカリ土類金属は、NOx を吸蔵するために約 300℃ 以上の温度が必要であり、低温から高い浄化性能を得るには多くの貴金属を使用する必要があり、コストが増加するという課題がある。

近年、エンジン効率の向上や車体軽量化により低燃費化が進むにつれて、排ガス温度が低下してきており、上述のように Urea-SCR システムと NSC システムはいずれも低温域の浄化性能に課題を有していることから、低温から高い浄化性能を有し、かつ低コストの NOx 浄化システムが求められている。

これに対して、Honda は新しい浄化コンセプトを用いた低温から高い浄化性能を発揮するリーノ NOx 触媒 (Lean NOx Catalyst: LNC) システムを提案している⁽⁸⁾。この LNC システムは NSC システムと同様に追加デバイスの必要がなく、リッチスパイクを用いて NOx を浄化するシステムであるが、NSC は低温での NOx 浄化に課題があるのに対して、LNC は新しい NOx 浄化メカニズムにより低温での浄化性能を大きく高めている。

一方、自動車触媒は過酷な排ガス環境下における高い耐久性が要求され、LNC においても耐久性が重要な課題である。LNC の耐久性を確認する中で、排ガス環境下でのエージングにおいて NOx 浄化性能の低下が明らかになった。そこで、本報告では LNC の劣化原因の解明と対策手法並びにその改善効果について述べる。

2. LNC の特徴と耐久性能の課題

2.1. LNC の特徴

LNC は新しい NOx 浄化メカニズムにより低温から高い NOx 浄化性能を発揮する触媒であり、既報でその NOx

浄化メカニズムと浄化特性について報告した⁽⁸⁾。LNC の NOx 浄化メカニズムを Fig. 2 に示す。LNC は NOx 吸着還元機能を担う NOx 吸着材層と、NH₃ 選択還元機能を担うゼオライト層の二層で構成され、この二層が各々の機能を連携させることで効率的に NOx を浄化するメカニズムが特徴である。まずリーノ時に NOx 吸着材層中の Pt で NO を NO₂ に酸化し、その NO₂ を NOx 吸着材に吸着させる。その後、リッチ時に NOx 吸着材から脱離した NO₂ が Pt 上で N₂ または NH₃ に変換され、N₂ はそのまま排出されるが NH₃ はゼオライト層で再び吸着され、その後のリーノ時にゼオライト層の NH₃ で NOx を浄化する。また、NOx 吸着材に低温から高い NOx 吸着能を有するセリウム (Ce) 系材料を用いているのに加え、低い温度でも NH₃ 選択還元が可能なゼオライトを使用している。このような NOx 浄化メカニズムにより、LNC は低温から高い浄化性能を発揮することが可能な触媒である。従来の NSC と LNC の浄化特性の比較を Fig. 3 に示す⁽⁸⁾。また、このときの試験条件を Table 1 に示す。その結果、NSC は浄化性能のピークが 400℃ であるのに対し、LNC は 250℃ であり低温で高い浄化性能を有している。このように LNC は新しい NOx 浄化メカニズムにより低温から高い NOx 浄化性能を発揮する触媒システムである。

2.2. 実車エミッション試験における NOx 排出挙動

LNC を用いた排ガス浄化システムの構成を Fig. 4 に示す。本システムはエンジン直下位置に酸化触媒 (Diesel

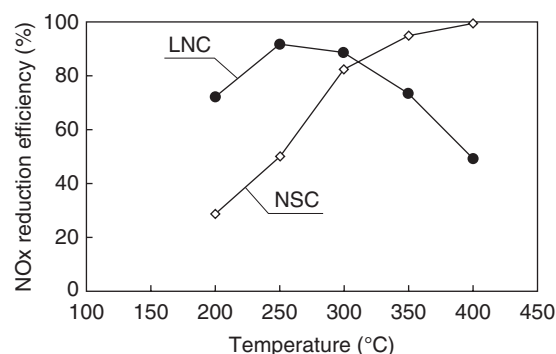


Fig. 3 Comparison of LNC and NSC in NOx reduction efficiency

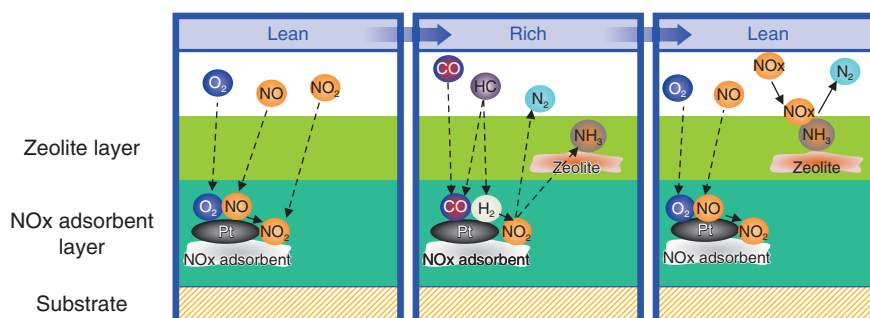


Fig. 2 Reaction mechanism of LNC

Table 1 Model gas composition for LNC and NSC

	Lean (55 sec)	Rich (5 sec)
O ₂ (%)	6	0
CO (%)	0.09	2
C ₃ H ₆ (ppmC)	500	
CO ₂ (%)	6	
NO (ppm)	110	
H ₂ O (%)	7	
N ₂ (%)	Balance	
GHSV (h ⁻¹)	50000	

Oxidation Catalyst:DOC)と触媒付ディーゼルパティキュレートフィルタ (Catalyzed Diesel Particulate Filter: cDPF)を配置し、床下位置にLNCを配置した。DOCによりCO, HCを浄化し、cDPFによりすすを除去、そしてLNCによりNO_xを浄化するシステムである。本排ガス浄化システムの耐久性を検証するため、エージング後の触媒を用いて、USのエミッション試験モードの一つであるFTP-75による実車エミッション試験をおこなった。エージングは本システムをエンジン排ガス流通下に配置し、LNC温度が一定となるようにコントロールしておこなうエンジン排ガスエージング(エンジンエージング)と、熱のみの影響を検証するため電気炉を用いておこなうエージング(サーマルエージング)の二通りの手法を用いた。二つの手法でエージング温度と時間はどちらも120000 mile走行に相当する熱負荷とし、またサーマルエージングのガス条件は酸素10%、水6%とした。

サーマルエージング触媒とエンジンエージング触媒のFTP-75モードにおけるNO_x排出挙動の比較をFig. 5に示す。サーマルエージング触媒は始動から約200秒までの暖機時以降はほぼNO_x排出が見られないのに対し、エンジ

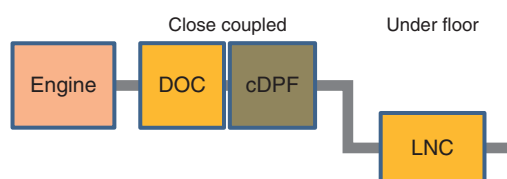


Fig. 4 Exhaust aftertreatment system using LNC
Engine: 2.2 L direct-injection diesel, close coupled catalysts: DOC 1.0 L, CSF 2.2 L, under floor catalyst: LNC 2.0 L

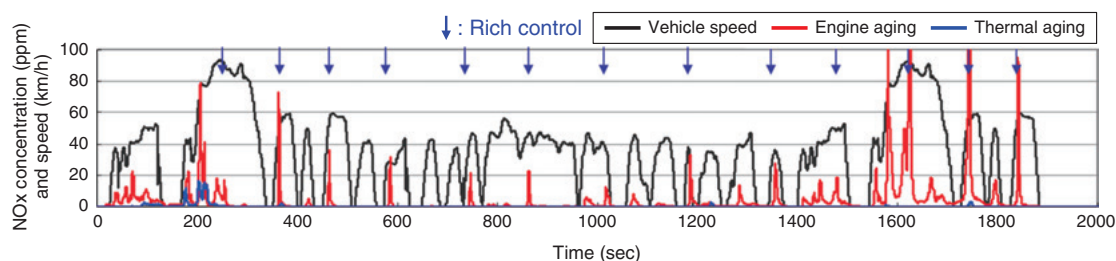


Fig. 5 Comparison of NO_x emission profile between thermal aging and engine aging in FTP-75 mode

Table 2 Model gas composition

	Lean (55 sec)	Rich (5 sec)
O ₂ (%)	6	0
C ₃ H ₆ (ppmC)	0	4000
CO (%)	0	1
CO ₂ (%)	10	
NO (ppm)	200	
H ₂ O (%)	7	
N ₂ (%)	Balance	
GHSV (h ⁻¹)	75000	

ンエージング触媒はモード全体にわたりNO_x排出が見られた。特に、Fig. 5中の矢印で示されるリッチスパイク時にNO_x排出が多い。これはリッチスパイク時に吸着材から脱離したNO_xが十分に還元されずに排出したものと推察され、リッチ中のNO_x浄化性能が低下していると考えられる。また、エンジンエージング触媒は1600秒付近の高加速によるガス流速の高い領域においてもNO_x排出がみられ、リーン中のNO_x浄化性能も低下していると考えられる。

2.3. モデルガス試験による素反応特性

次に、触媒の劣化特性を明確にするため、エミッション試験に用いたLNCをテストピースに加工し、HORIBA製モデルガス試験装置を用いて浄化性能試験をおこなった。モデルガス試験はディーゼル排ガスを模擬した代表的なガス組成とし、リーンとリッチを5サイクル繰り返し、その平均をNO_x浄化率とした。モデルガス試験結果をFig. 6に示す。また、Table 2にこのときの試験条件を示す。新品

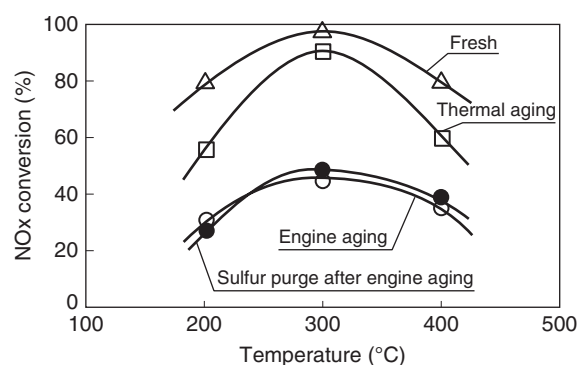


Fig. 6 Comparison of NO_x conversion between thermal aging and engine aging in model gas test

Table 3 Performance in elementary reactions

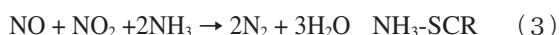
	Thermal aging (%)	Engine aging (%)	Material	Model gas composition
(1) NO oxidation	52	68	Pt	NO 500 ppm, O ₂ 0.5 %, N ₂ balance
(2) NO ₂ adsorption	75	45	Pt, Ce-compound	NO ₂ 500 ppm, O ₂ 0.5 %, N ₂ balance
(3) NH ₃ -SCR	71	69	Zeolite	NO 100 ppm, NO ₂ 100 ppm, NH ₃ 200 ppm, O ₂ 6%, H ₂ O 7%, N ₂ balance
(4) NO ₂ reduction	98	32	Pt	NO ₂ 500 ppm, CO 1000 ppm, N ₂ balance

は各温度で 80% 以上の高い浄化率が得られているが、エンジン触媒はどちらも浄化率が低下している。特に、エンジンエンジン触媒の浄化率は低く、30% から 50% まで減少しており劣化が著しい。また、NO_x を吸着または吸蔵するタイプの触媒は排ガス中の硫黄が蓄積することにより NO_x 浄化性能が低下することがわかっていることから、エンジンエンジン触媒に対してリッチガスを 650℃ で 10 分間流通させて硫黄の脱離処理をおこない、低下した NO_x 浄化性能が回復するかどうかを調べた。その結果、浄化性能はほぼ変化がなかったことから、一般的な硫黄蓄積による劣化ではないと考えられる。

これらのことから、LNC はエンジンエンジンにより熱以外の何らかの不可逆的な要因により、リーンおよびリッチの両方の NO_x 浄化性能の低下が起きることがわかった。

LNC はいくつかの素反応の組み合わせで NO_x 浄化反応が進行する触媒であることから、エンジンエンジン触媒とサーマルエンジン触媒について、以下の式 (1) から式 (4) の素反応に対応するモデルガス試験をおこない、どの素反応の性能が低下しているか把握し、それがどの材料に起因するかを調べた。確認結果を Table 3 に示す。その結果、式 (1) の NO 酸化反応と、式 (3) の NH₃-SCR 反応は二つのエンジンエンジンにおいて、ほぼ同等の性能であったが、式 (2) の NO₂ 吸着反応と式 (4) の NO₂ 還元反応はエンジンエンジン触媒において性能低下がみられた。これらの性能に関係する材料として、白金 (Pt) またはセリウム (Ce) 系材料、あるいは両方の機能低下が示唆された。

Lean phase



Rich phase



3. LNC の劣化原因の解明

LNC の劣化原因の解明のために、機能低下が示唆された Pt と Ce 系材料に対して、表面分析による形態解析と理論的裏付けを得るための第一原理計算を用いた形態シミュレーションをおこなった。

3.1. 表面分析による劣化形態解明

初めに Pt と NO_x 吸着材である Ce 系材料の熱劣化の影響を調べた。Pt や Ce 系材料は、熱によって粒子凝集が進行し性能が低下するため、凝集の指標である結晶子径の測定を X 線回折 (X-Ray Diffraction: XRD) によりおこなった。その結果、結晶子径は Pt と Ce 系材料のどちらも、サーマルエンジン触媒とエンジンエンジン触媒でほぼ同等の値となり、エンジンの違いによる熱劣化の差異は小さいことがわかった。次に、排ガス中の成分である硫黄 (S) とリン (P) などの蓄積による被毒劣化の影響を調べた。エンジンエンジン触媒への S と P の蓄積量を定量化するため、誘導結合プラズマ発光分析 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry: ICP-AES) をおこなった。その結果、S は 0.02%, P は 0.02% であり、燃料とエンジンオイル消費量から換算すると数十 km 走行での通過量に相当し、極微量の蓄積量であることがわかった。しかし、微量の被毒成分がある特定の部位に付着している可能性があるため、Pt と Ce 系材料の被毒成分の状態について調査をおこなった。エンジンエンジン触媒について、まず走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) を用いた観察により Pt 粒子と Ce 系材料粒子を特定し、それぞれの粒子に対してエネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray Spectrometry: EDS) による元素分析をおこない、被毒物質が Pt と Ce 系材料のどの部分に存在するかを調査した。EDS の結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7(a) の Pt 粒子に対する EDS スペクトルにおいて、2.3 keV 付近に S のピークが検出されたことより、Pt と S は共存することがわかった。しかし Fig. 7(b) の Ce 系材料粒子からは S が検出されず、Ce 系材料と S は共存しないことがわかった。このことか

ら、S は Pt 粒子に対して被毒していることが明らかになり、S が Pt 粒子表面に選択的に吸着していると推測した。

S が Pt 粒子表面に選択的に吸着している場合、Pt 粒子の活性表面積の低下が予想される。そこで、金属の活性表面積を測定する手法であるフーリエ変換型赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR) を用いた CO 吸着量の測定をおこない、劣化による活性表面積の変化を調べた。その結果を Fig. 8 に示す。2090 cm^{-1} 付近のピークが Pt-CO の吸着ピークに同定される。この結果、サーマルエージング触媒に対して、エンジンエージング触

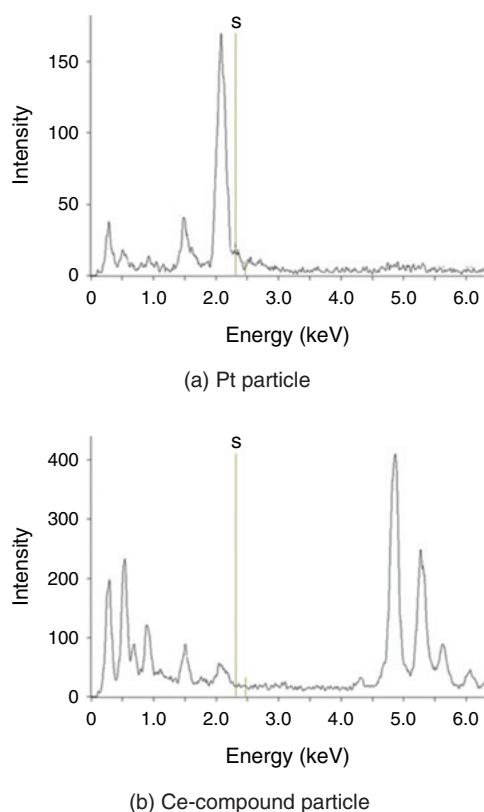


Fig. 7 EDS patterns of catalysts under engine aging

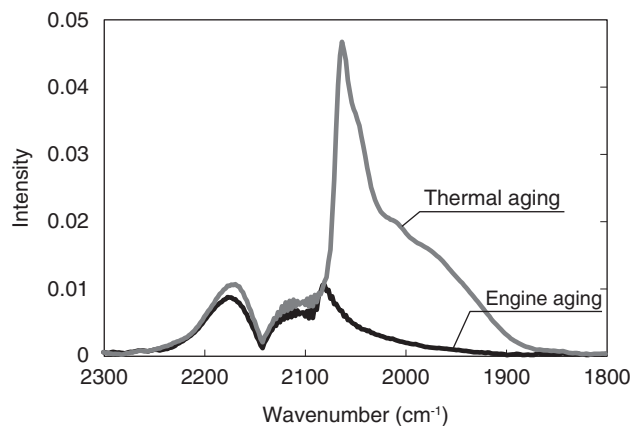


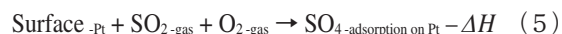
Fig. 8 FT-IR spectra of CO adsorption
Temperature: 300°C, gas condition: CO
1000 ppm, He balance

媒は Pt-CO の吸着量が小さくなっており、Pt 粒子の活性表面積が減少していることがわかった。前述の XRD の分析結果より Pt 結晶子径には、二つのエージング間で差がないことから Pt 粒子の凝集は同程度と考えられるため、この活性表面積の減少は S が Pt 粒子表面に吸着していることによるものと考えられる。

次に、Pt 粒子表面上に S がどのような形態で被覆しているかを調べるため、表面化学種の構造解析を X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES) 解析によりおこなった。あらかじめ構造のわかっている硫化カルシウム (CaS)、硫酸カルシウム (CaSO₄) との比較からエンジンエージング触媒に含まれる S の構造解析をおこなった。S K-edge XANES スペクトルを Fig. 9 に示すが、エンジンエージング触媒は 2.48 keV 付近にピークトップを持ち、CaSO₄ のスペクトルと類似していることから、Pt 粒子表面上の S は硫酸根 (SO₄) として吸着していると推察された。

3.2. 第一原理計算による劣化形態検証

前節の S の吸着形態について理論的に検証するために、Pt と S の結合に関して第一原理計算をおこなった。Pt 原子 12 個からなる Pt の 111 面を切り出した表面上に、硫黄酸化物 (SO_x) 一分子 (S, SO, SO₂, SO₃, SO₄, SO₅) を吸着させたモデルを作成し、式 (5) のような反応式 (例として SO₂ の場合) における吸着エンタルピーを安定性の指標として検討をおこなった。



この計算によって求められる吸着エンタルピー (ΔH) が小さいほど Pt への SO_x の吸着状態が安定であると考えられる。その計算結果を Fig. 10 に示す。またその際の計算条件を Table 4 に示す。S に対する酸素原子 (O) の数が増えていくと吸着エンタルピーは小さくなり SO₄ で極小となっ

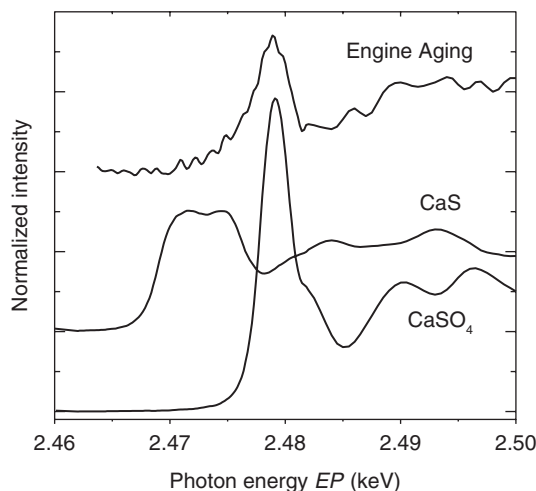
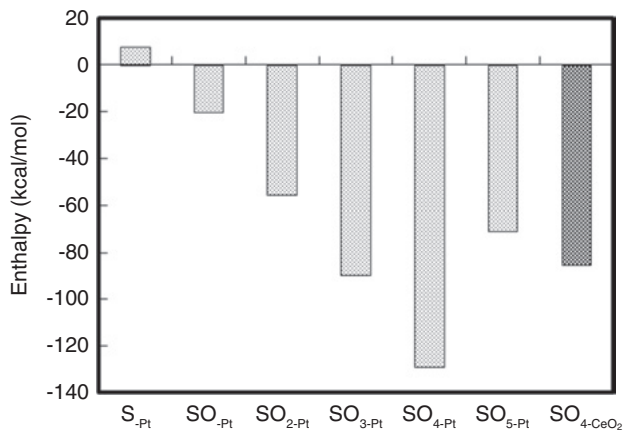
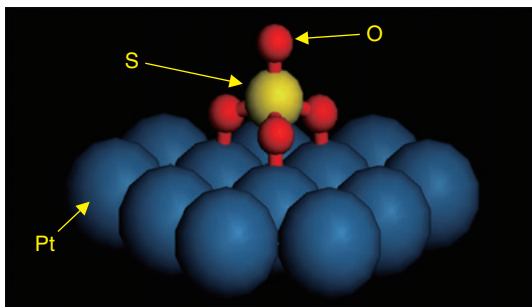


Fig. 9 XANES spectra of various samples

Table 4 Condition for ab-initio calculation

Item	Contents
Program	D-Mol3 ⁽⁹⁾
Functional	VWN (LDA) ^{(10), (11)}
Basic function	DND basis set
Inner core calculation	ECP (Effective core potential)
Model	Pt (111) surface with periodic boundary condition

た後 SO₅ では再び増加した. このことから Pt への S の被毒は SO₄ の形態が最も安定しているものと推察された. また, 比較として CeO₂ 上への SO₄ の吸着エンタルピーも示しているが, CeO₂ よりも Pt への吸着エンタルピーの方が小さく, SO₄ は CeO₂ より Pt のほうに強く吸着することが示唆された. このことから, Fig. 6 において S 脱離処理を実施しても浄化性能に回復がみられなかった要因は, Pt への SO₄ の被毒が強固であるため S が脱離しなかったためであり, Pt の SO₄ による被毒はディーゼルの実用温度域においては不可逆な劣化と考えられる. 第一原理計算により導いた Pt 上の SO₄ の結合状態のイメージ図を Fig. 11 に示す. SO₄ の Pt への被毒は三つの酸素原子が三つの Pt 原子とそれぞれ結合した形態であることから, SO₄ 一分子で Pt 表面の三原子を被毒するため, 少量でも影響度は高いと推察される.


 Fig. 10 Comparison of adsorption energy among various sulfur oxides on Pt and CeO₂

 Fig. 11 Image of SO₄ structure on Pt surface

表面分析および第一原理計算の結果を総合して考えると, S 被毒量としては微量ながら, 活性点である Pt 粒子の表面を SO₄ という強固な吸着形態で被毒することが, エンジンエージングによる LNC の性能低下の要因と考えられる.

4. LNC の劣化対策

4.1. 劣化対策の考え方

LNC はエンジンエージングにより, Pt が SO₄ に被覆されて劣化することが明らかになった. 第一原理計算から Pt 表面への SO₄ の吸着状態は熱力学的に安定性が高いことから, Pt 上の SO₄ 被毒自体を抑制することは困難であると考え, SO₄ 被毒による機能面への影響を小さくするための触媒改良を試みた. 2 章で SO₄ 被毒により機能が低下していた反応は, 式 (2) の NO₂ 吸着反応と式 (4) の NO₂ 還元反応であったことから, これらの機能に対する SO₄ 被毒の影響を軽減する触媒改良を検討した. Fig. 12 に劣化した状態の LNC における反応メカニズムを示す. まずリーン中の NOx 吸着反応において, 被毒を受けた Pt でも式 (1) の NO から NO₂ への反応は進行するが, 吸着した SO₄ 分子が障害物となり Pt 表面上の NO₂ の移動が阻害され, 式 (2) の Ce 系材料への吸着反応の速度が低下すると考えられる. また, NO₂ 還元反応においても同じく Pt 上の SO₄ 分子の存在により, 脱離した NO₂ や CO などの還元性ガスが Pt の表面に吸着しにくくなっているため, 式 (4) の NO₂ と CO の還元反応が進行せずに NO₂ が排出されると推察される. そこで, 高耐久型 LNC として Fig. 13 のような構成を検討した.

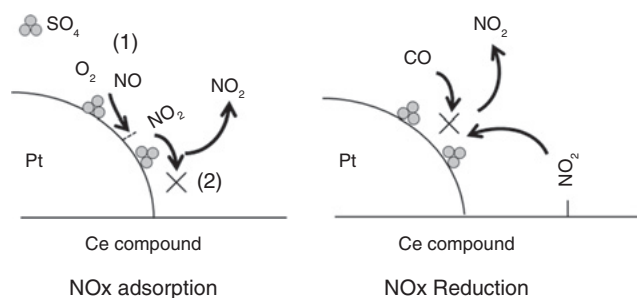


Fig. 12 Reaction mechanism of initial LNC

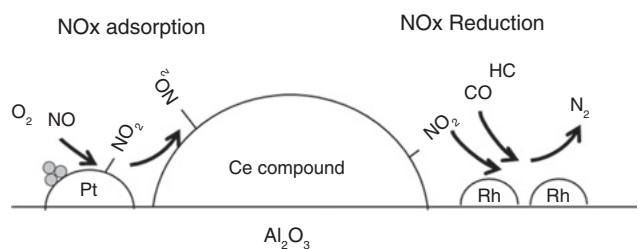


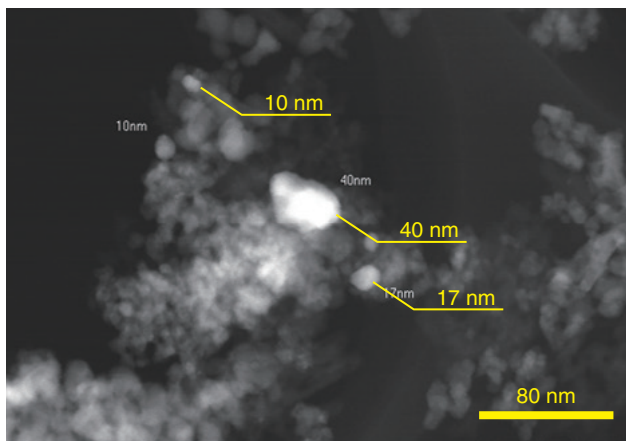
Fig. 13 Reaction mechanism of improved LNC

まず NO_2 吸着過程においては、 NO_2 を Pt 表面から Ce 系材料へいかにスムーズに移動させるかが重要である。Pt 粒子が粗大である場合、Pt 粒子と Ce 系材料の界面から離れた活性点で生成した NO_2 は、Ce 系材料までの移動距離が長く、 SO_4 により移動が阻害される可能性が高くなる。そのため、Pt 含有量の増加のように単純に Pt 活性表面積を増加させる手法でなく、生成した NO_2 の移動距離を短くするために Pt 粒子を微粒子化させることが改良のポイントと考えられる。Pt を担持する担体として NO_x 吸着材である Ce 系材料を用いていたが、高表面積アルミナ (Al_2O_3) を追加し、かつその使用量の割合を高めることで Pt の微粒子化を試みた。この微粒子化効果を STEM で確認した結果を Fig. 14 に示す。この結果、Pt 平均粒子径は Al_2O_3 未使用時の 22 nm に対し、 Al_2O_3 を使用したときは 8 nm に微粒子化することができた。

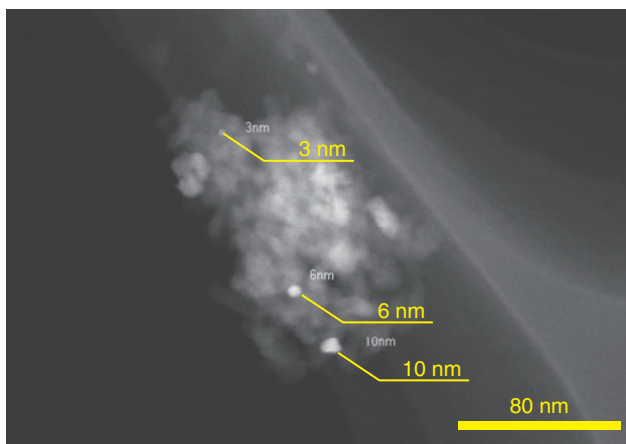
次に、還元過程においては Ce 系材料から脱離した NO_2 を貴金属上で即時に反応させることが重要である。そこで、還元反応を促進させるために、貴金属の中でも凝集し

にくく微粒子状態を維持しやすいロジウム (Rh) に着目した。微粒子状態の Rh は Ce 系材料との界面が増加するため、Ce 系材料から脱離した NO_2 がスムーズに Rh 上へ移動して反応することが可能と推察される。Fig. 15 にエンジンエージング後の Rh/ Al_2O_3 の STEM 像を示す。この結果、Rh はおよそ 2 nm の微粒子状態を維持していることがわかり、 NO_x に対する高い還元性能が期待できる。

この効果を確認するため、 NO_2 と CO のモデルガスによる昇温試験をおこない、活性温度を調査した。この結果を Fig. 16 に示す。Pt のみの LNC のサーマルエージング後は 250℃ 程度から高い浄化性能を発揮したが、エンジンエージング後では 400℃ 程度で浄化性能が発現しており、大きく活性が低下していることがわかる。しかし、Rh を添加した LNC ではサーマルエージング後とエンジンエージング後でほとんど差がなく、低温から高い活性が得られている。このように Rh の添加により、エンジンエージング後の還元性能の低下を防ぐことができた。



(a) Without Al_2O_3



(b) With Al_2O_3

Fig. 14 STEM images of initial LNC and improved LNC under engine aging

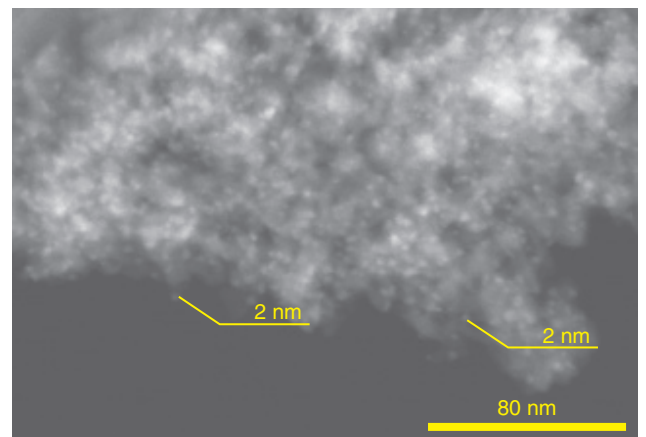


Fig. 15 STEM images of Rh/ Al_2O_3 under engine aging

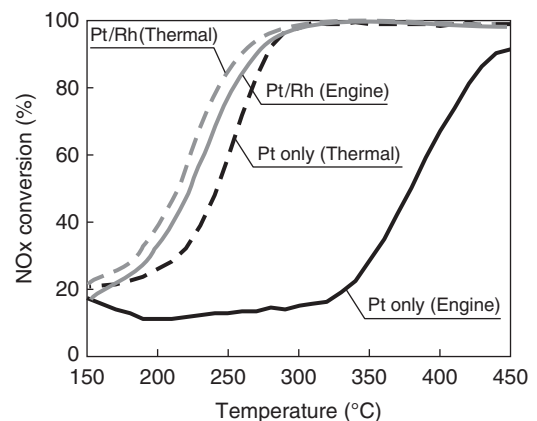


Fig. 16 Effect of Rh for improving durability under engine aging
 NO_2 reduction: NO_2 500 ppm, CO 1000 ppm, N_2 balance, GHSV 50000 h^{-1}

4.2. 高耐久型 LNC の NOx 浄化性能

改良効果を調べるため、改良前の LNC と高耐久型 LNC のエンジンエージング後の性能比較をおこなった。また、改良前の LNC のサーマルエージング後の性能も同時に比較した。この結果を Fig. 17 に示す。試験は Table 2 の条件でおこなった。高耐久型 LNC はエンジンエージング後においても、改良前の LNC のサーマルエージング後とほぼ同等の性能を発揮しており、SO₄ 被毒による影響を抑制できていることが確認できた。

また、エミッションモード走行中の NOx 排出挙動に対する触媒改良の効果を調査した。改良前後の LNC について 120000 mile 相当のエンジンエージング処理をおこなった後、FTP-75 によるエミッション試験をおこない NOx 排出挙動を調べた。この結果を Fig. 18 に示す。改良前の LNC のエンジンエージング触媒では、前述の通りリッチ時とリーン時のいずれも NOx 排出がみられているが、高耐久型 LNC ではリッチスパイク時の排出をほぼ抑制することができ、リーンの高排ガス流量時の性能も改善することができた。

このように、エミッション試験においても、LNC の課題であった排ガス環境下でのエージングに対する耐久性向上のための触媒改良が効果的であることが確認された。

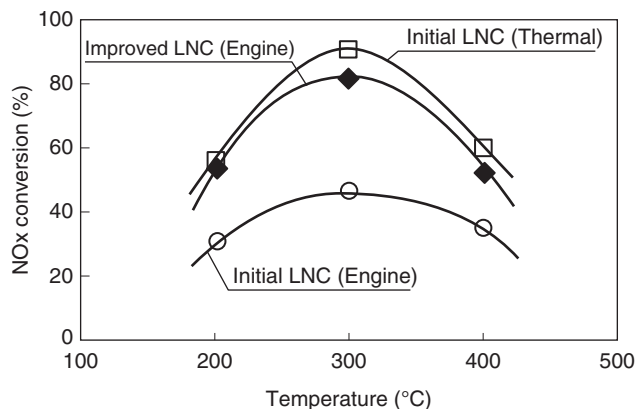


Fig. 17 Comparison of initial LNC and improved LNC in model gas test

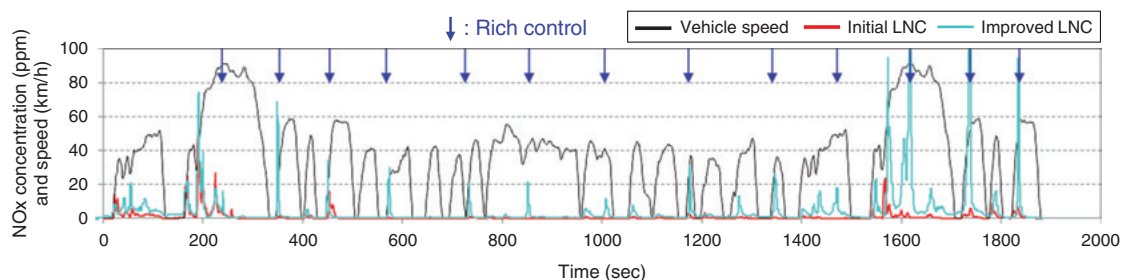


Fig. 18 Comparison of NOx emission profile in FTP-75 mode between initial LNC and improved LNC under engine aging

5. まとめ

ディーゼル車の排ガス温度低下に対応可能な新しい NOx 浄化メカニズムを有する Honda オリジナルの LNC システム開発において、LNC の課題であった排ガス環境下でのエージングによる NOx 浄化性能低下について、劣化メカニズムの解明とそれに基づく材料改良をおこない、高耐久型 LNC を開発した。その中で以下の知見を得た。

- (1) 排ガス環境下でのエージングにより LNC の NOx 浄化性能が低下する要因の解明をおこなった結果、排ガス中の S が Pt 粒子表面上に SO₄ として不可逆吸着し、NO₂ 吸着性能と NO₂ 還元性能が阻害されるため、NOx 浄化性能が低下するという劣化メカニズムを明らかにした。
- (2) 劣化メカニズムに基づいて材料改良をおこなった結果、Pt の微粒子化による NO₂ の Ce 系材料への移動促進と Rh 添加による還元機能向上を組み合わせにより、NOx 浄化性能低下を抑制できる高耐久型 LNC 触媒を開発した。
- (3) 高耐久型 LNC 触媒を用いた NOx 浄化システムにおいて、課題であったリッチとリーン時の NOx 排出を抑制することができ、エミッション性能が向上していることを確認できた。

参考文献

- (1) Guo, G., Dobson, D., Warner, J., Ruona, W., et al.: Advanced Urea SCR System Study with a Light Duty Diesel Vehicle, SAE Technical Paper, 2012-01-0371(2012)
- (2) Moon, S., Choi, B., Lee, H., Hyun, G., et al.: Development of DPF/SCR System for Heavy Duty Diesel Engine, SAE Technical Paper, 2012-01-0369(2012)
- (3) Adouane, D., Dutilleul, H., Guibert, P., Teixeira, M. et al.: Impact of Thermal and Engine Ageing on a Fully Formulated Lean NOx Trap, SAE Technical Paper, 2012-01-1746(2012)
- (4) Kim, K., Cho, S.: The Emission Development for Lean NOx Trap System to Meet Tier2Bin5, SAE Technical Paper, 2010-01-0566(2010)
- (5) Chen, X., Schwank, J.: Investigation on NOx Storage Characteristics and Aging Influence of Lean NOx Trap Model Catalyst BaO-Pt/Al₂O₃, SAE Technical Paper, 2010-01-0364(2010)
- (6) Kouakou, A., Fresnet, F., Granger, P., and Dainhaut, F.: New Insight in Ammonia Formation During the Purge of a Lean NOx Trap in Vehicles Running Conditions, SAE Technical Paper, 2009-01-2710(2009)
- (7) AL-Harbi, M., Epling, W., Yezerets, A., Currier, N. et al.: The Effects of Thermal Degradation on the Performance of a NOx Storage/Reduction Catalyst, SAE Technical Paper, 2009-01-0631(2009)
- (8) Morita, T., Suzuki, N., Satoh, N., Wada, K., Ohno, H.: Study on Low NOx Emission Control Using Newly Developed Lean NOx Catalyst for Diesel Engines, SAE Technical Paper, 2007-01-0239(2007)
- (9) Delley, B.: An All-Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules, J. Chem. Phys., 92, 508(1990)
- (10) Delley, B.: From molecules to solids with the DMol3 approach, J. Chem. Phys., 113, 7756(2000)
- (11) Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M.: Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Can. J. Phys., 58, 1200(1980)

■ 著 者 ■



松尾 雄一



石丸 真也



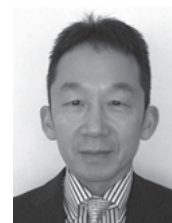
橋本 雅識



遠藤 哲雄



松 蘭 義 明



永 田 誠