

小規模・模擬排ガス条件でのディーゼル自動車排出ガス
浄化触媒の性能および耐久性の評価方法

令和4年5月

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

目次

| | |
|---|----|
| 1. 策定の経緯と目的 | 1 |
| 2. 触媒活性の評価方法 | 4 |
| 2.1 触媒試料 | |
| 2.1.1 ハニカム状触媒 | |
| 2.1.2 粉末状触媒 | |
| 2.2 触媒活性の試験方法 | 5 |
| 2.2.1 試験装置 | |
| 2.2.2 温度条件 | |
| 2.2.3 模擬排ガス条件 | |
| 2.2.4 ガス分析 | |
| 2.3 触媒活性試験結果の解析方法 | 7 |
| 2.3.1 酸化触媒(DOC) | |
| 2.3.2 NO _x 選択還元触媒(SCR 触媒) | |
| 2.3.3 アンモニアスリップ触媒(ASC) | |
| 2.3.4 多段システム(DOC+SCR 触媒、DOC+SCR 触媒+ASC) | |
| 3. 触媒の耐久性評価方法(加速劣化処理) | 18 |
| 3.1 水熱処理 | 18 |
| 3.1.1 水熱処理条件 | |
| 3.1.2 水熱処理試料の活性評価例 | |
| 3.2 硫黄処理 | 21 |
| 3.2.1 硫黄処理条件 | |
| 3.2.2 硫黄処理試料の活性評価例 | |
| 4. 触媒のキャラクタリゼーション | 23 |
| 4.1 含有元素の種類および平均濃度(ICP) | 23 |
| 4.1.1 測定原理 | |
| 4.1.2 分析方法 | |

| | |
|---------------------------------|----|
| 4.1.3 分析結果の一例 | |
| 4.2 含有元素の化学状態(XPS) | 24 |
| 4.2.1 測定原理 | |
| 4.2.2 分析方法 | |
| 4.2.3 分析結果の一例 | |
| 4.3 マクロスケールの観察(SEM-EDX) | 26 |
| 4.3.1 測定原理 | |
| 4.3.2 分析方法 | |
| 4.3.3 分析結果の一例 | |
| 4.4 メソスケールの観察(TEM-EDX) | 28 |
| 4.4.1 測定原理 | |
| 4.4.2 分析方法 | |
| 4.4.3 分析結果の一例 | |
| 4.5 触媒表面積(BET) | 30 |
| 4.5.1 測定原理 | |
| 4.5.2 分析方法 | |
| 4.5.3 分析結果の一例 | |
| 4.6 結晶構造(XRD) | 31 |
| 4.6.1 測定原理 | |
| 4.6.2 分析方法 | |
| 4.6.3 分析結果の一例 | |
| 4.7 触媒の化学構造(固体 NMR) | 33 |
| 4.7.1 測定原理 | |
| 4.7.2 分析方法 | |
| 4.7.3 分析結果の一例 | |
| 4.8 酸点の状態(NH ₃ -TPD) | 34 |
| 4.8.1 測定原理 | |
| 4.8.2 分析方法 | |

| | | |
|---------|------------------------------------|----|
| 4.8.3 | 分析結果の一例 | |
| 4.9 | 貴金属成分の分散度(パルス吸着) | 37 |
| 4.9.1 | 測定原理 | |
| 4.9.2 | 分析方法 | |
| 4.9.3 | 分析結果の一例 | |
| 4.10 | 触媒活性成分の酸化還元特性(H ₂ -TPR) | 38 |
| 4.10.1 | 測定原理 | |
| 4.10.2 | 分析方法 | |
| 4.10.3 | 分析結果の一例 | |
| 5. | 付録 | 40 |
| 5.1 | モデル触媒の調製方法 | 40 |
| 5.1.1 | 酸化触媒(DOC) | |
| 5.1.2 | NO _x 選択還元触媒(SCR 触媒) | |
| 5.1.3 | アンモニアスリップ触媒(ASC) | |
| 5.2 | 模擬排ガス組成設定のための検討内容 | 44 |
| 5.2.1 | 酸化触媒(DOC) | |
| 5.2.2 | NO _x 選択還元触媒(SCR 触媒) | |
| 5.3 | FT-IR による反応ガスの分析方法 | 46 |
| 5.3.1 | 分析対象および測定原理 | |
| 5.3.2 | 分析システム | |
| 5.3.2.1 | 構成 | |
| 5.3.2.2 | 各成分の吸収スペクトルの定量波数範囲 | |
| 5.3.2.3 | 定量計算処理 | |
| 5.3.3 | 分析例 | |
| | 参考文献 | 52 |

1. 策定の経緯と目的

ディーゼル車は、ガソリン車と比べて燃料消費率が低く、その分二酸化炭素(CO₂)発生量が少ないことから、地球温暖化防止の観点から優れた自動車である。今後も長距離輸送や過酷な自然環境で使用する重量車、高出力を要する特殊自動車などにおいて、長期に渡る利用が見込まれている。ただし、その利用の基本的前提条件は、排ガス浄化システム等によりガソリン車並の高度な排ガス浄化が達成されていることである。新長期規制(2005 年施行)のディーゼル重量車の排ガス浄化システムはエンジンに近い方から、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、一酸化窒素(NO)を酸化する酸化触媒(DOC; Diesel Oxidation Catalyst)、窒素酸化物(NO_x)の還元剤であるアンモニア(NH₃)の原料となる尿素水の噴射系、NO_x 選択還元触媒(SCR 触媒; Selective Catalytic Reduction Catalyst)、そして余剰 NH₃ を分解処理するためのアンモニアスリップ触媒(ASC; Ammonia Slip Catalyst)により構成されている。さらに、2009 年施行のポスト新長期規制適合車には、DOC と尿素噴射系の間に粒子状物質(PM)を捕捉するディーゼルパティキュレートフィルター(DPF; Diesel Particulate Filter)が設置されている(図 1-1)。

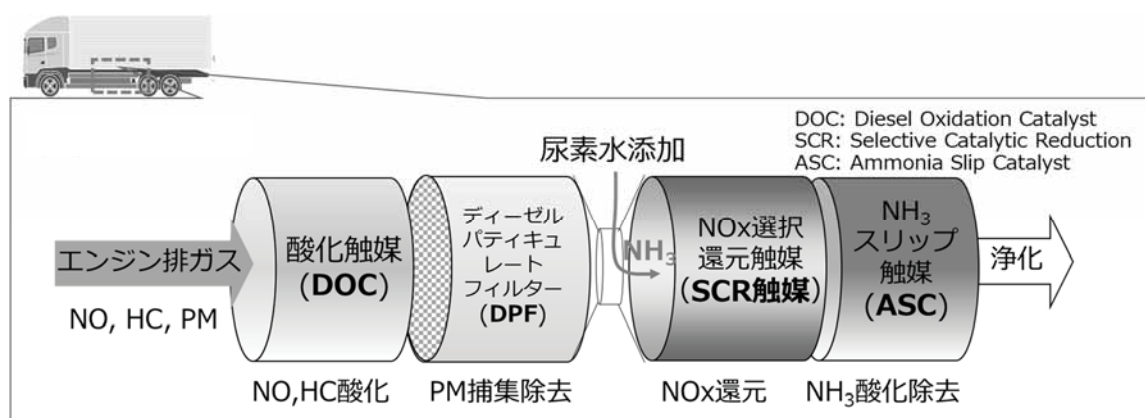


図 1-1 ディーゼル重量車用排ガス浄化システム

2010 年度及び 2011 年度に実施された環境省の調査によれば、新長期規制に適合したディーゼル車からの NO_x 排出量が新車の許容限度目標値に対し大幅に超過している事例が見いだされた。2012 年度に設置された排出ガス後処理装置検討会で検討した結果、SCR 触媒および ASC への HC 付着により触媒性能が低下したことが原因一つであることが判明した。その対策として、触媒を昇温することにより付着した HC を除去することでほぼ性能を回復することが確認された。これにより、関連自動車メーカーは 2014 年 8 月より、450℃以上の昇温作業を自主的に実施している。一方、DOC には不可逆的な性能低下(永久劣化)が見られ、その主な要因は、触媒上で酸化されて生成する二酸化硫黄(SO₂)が水と反応して硫酸を生じ、触媒の担体成分であるアルミナと反応して硫酸アルミニウムを生成するためと推定された。

産業技術総合研究所では、これらの経緯を踏まえ、環境省調査業務(2014～2018 年度)の一環で、長距離走行(19～65 万 km)した新長期規制及びポスト新長期規制適合ディーゼル重量車を対象として、車両の排出ガス特性とそこに搭載されている触媒の劣化状況の把握及び劣化メカニズムの解明を系統的に行ってきた【1、2、3】。調査した車両からはいずれも規制値を超える窒素酸化物($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$)が排出されており、また、未規制物質ではあるが温暖化係数が CO_2 の約 300 倍も高い亜酸化窒素(N_2O)の排出も認められた。さらに、このような車両から触媒ハニカム(DOC、SCR 触媒、ASC)を取り出し、そこから一部を切り出した小ハニカム片を試料として、研究室における小規模・模擬排ガス条件による活性評価を行った。その結果、いずれの触媒についても性能劣化が進行しており、その主な原因としては、高温および水蒸気雰囲気曝露による触媒活性成分の凝集と、排ガス中に含まれる硫黄分による硫酸塩化であることが判明した。

最新の平成 28 年規制適合ディーゼル重量車の排ガス浄化システムの SCR 触媒としては、コールドスタート(冷機始動)条件を含む認証試験方法の導入に対処するため、これまでの鉄(Fe)系に代わり、低温活性の高い銅(Cu)系ゼオライトが新たに使用されている。従来規制車における触媒性能低下の事例に鑑みると、この新たな触媒系について、劣化進行の有無を迅速に評価する必要がある。メーカーや走行距離の異なる多くの触媒の状況を複数の機関で把握していくためには、共通の評価手法(手順書)があると便利であるが、現在国内には存在しない。

このような状況を踏まえ、環境研究総合推進費「ディーゼル車排出ガス後処理装置の耐久性能評価手法及び機能回復手法の研究」(2019～2021 年度)において、研究室で実施可能な比較的簡便な触媒活性評価及び加速劣化手法を検討し、これを『小規模・模擬排ガス条件でのディーゼル自動車排出ガス浄化触媒の性能および耐久性の評価方法』としてまとめた。本書の構成を図 1-2 に示す。第 2 章では研究室における比較的簡便な触媒活性の評価方法、第 3 章では触媒の耐久性を評価するための加速劣化方法、第 4 章では触媒の状態分析を行うキャラクタリゼーションの方法についてまとめた。また第 5 章には付録を掲載した。本資料の狙いは、多くの自動車触媒関係者に評価方法を公開することによって、各機関における触媒の開発や改良、また他機関との横並び比較をするため等に役立てていただきたいという点にある。本資料が産学官の各方面での研究、調査業務に役に立つことができれば幸いである。

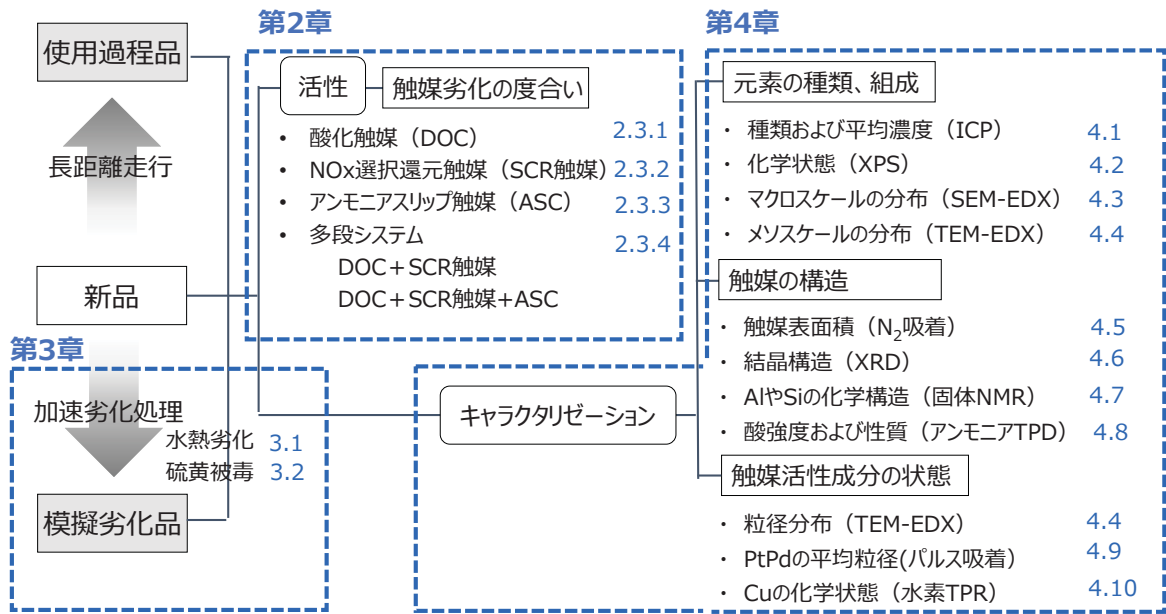


図 1-2 本資料で扱う検討項目

2. 触媒活性の評価方法

2.1 評価方法策定の基本方針

本章では、研究室における比較的簡便な触媒活性の評価方法について説明する。具体的には、DOC、SCR 触媒及び ASC の各単段、及びこれらを複合した多段触媒システム(DOC+SCR 触媒、DOC+SCR 触媒+ASC)の性能評価方法を、実際の触媒と組成および性能が近いモデル触媒を用いて説明する。項目としては、触媒試料、触媒活性試験、試験結果の解析の 3 つから構成される(図 2-1)。

本書における触媒活性評価方法の基本的な方針は、下記の通りとした。

a. スケールは実条件の概ね 10,000 分の 1

厳密に制限を設けるわけではないが、研究室で比較的容易に扱えるスケールとして本書では、実用条件の概ね 10,000 分の 1 を適用した。即ち、実際のエンジン排ガス流量 $10,000\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ および実触媒ハニカム体積 10L のオーダーに対して、反応ガス流量 $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、ハニカム片体積 1mL (正味触媒量 0.1g)のオーダーとした。

b. 模擬排ガスを用いた反応条件

実際のエンジン排ガスは個体差およびその運転条件に応じて流量や組成が変動するため、再現性のあるデータを取得することが容易ではない。本書では、研究室で実施可能な、高圧ボンベに充填した標準ガスを混合した模擬排ガスを用いる手法とした。また単一種類の触媒を使用した単段だけでなく、実際の排ガス浄化システムと同様の、複数の触媒を組み合わせた多段触媒システムの評価も行える手法とした。

c. 触媒の活性評価指標は新品に対する相対値

本評価手法は、実際の使用条件における排ガス浄化性能を予測するためではなく、触媒性能の変化の度合い(長期使用による劣化、あるいは改良による向上)を把握することを目的とする。そのための最も端的な活性評価指標として、新品に対する相対値を用いることとした。

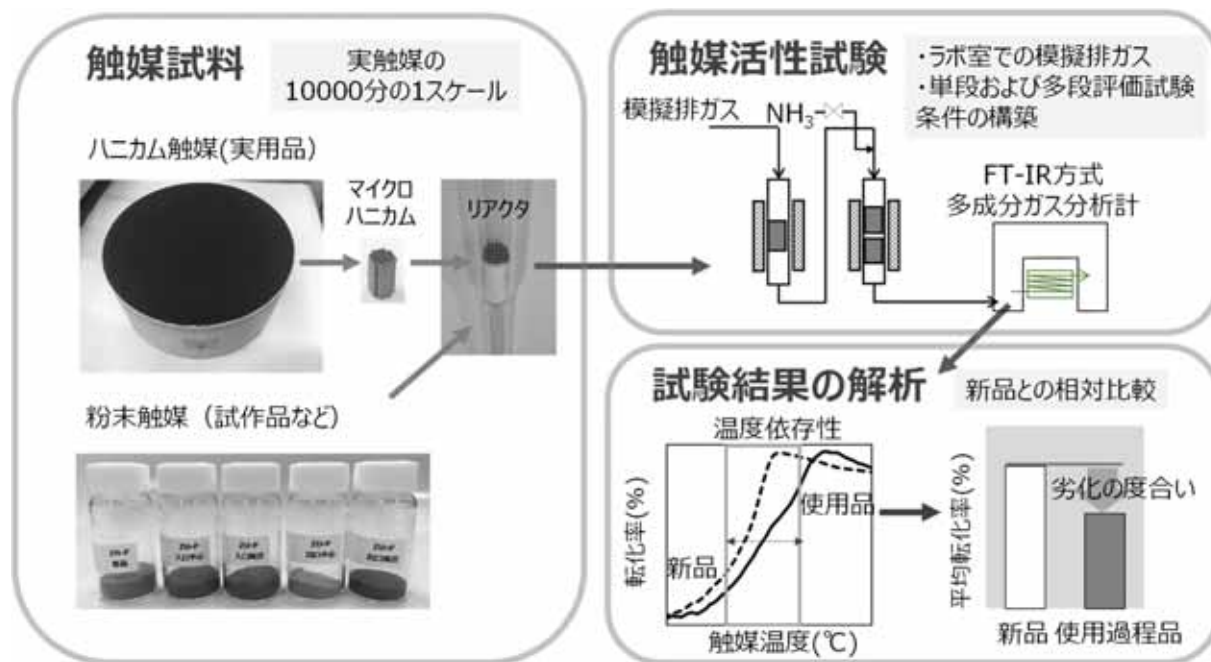


図 2-1 触媒活性評価手法の項目

2.2 触媒試料

本節ではハニカム状触媒、粉末状触媒について、試験試料の作成方法および反応管(リアクタ)への設置方法について説明する。

2.2.1 ハニカム状触媒

金属製コンバータ容器に収納されている実際のハニカム触媒から、試験試料を得る方法を図 2-2a に示す。まずコンバータの外側容器は、切削用の水等を用いずに、乾式で切断する。そこに収納されている SCR 触媒ハニカム、ASC ハニカム、DOC ハニカムを、この順番に、互いに接触しないよう一つずつ注意深く取り出す。これは、DOC や ASC に含まれている白金(Pt)等の貴金属が SCR 触媒に微量でも混入、付着すると SCR 触媒の反応特性が大幅に変化してしまうので、これを防ぐためである。さらに、取り出した各ハニカムから直方体のテストピース(W40mm x D40mm x H12.5mm)を同様に乾式で切り出す。

新品のハニカム触媒からは入口側中央付近など代表的な部位を一カ所、使用過程のハニカム触媒からは、車両走行時における温度や排出ガスの暴露状況が大きく異なると推測される数箇所からテストピースを切り出す。具体的な切り出し位置としては、例えば、DOC と SCR 触媒からは、入口側と出口側の中央と周辺からの計 4 箇所、ASC からは入口側と出口側の中央付近からの計 2 カ所とする。このような位置を選択することにより、各ハニカム全体の大凡の状況を把握することができる。

さらに、テストピースからマイクロハニカム(300cpsl の場合は断面がやっこ形 12 セル、400cpsl

では同 21 セル、高さ 12.5mm; 約 0.27~0.4mL)を切り出す。残りの部分はキャラクタリゼーション用に使用する。マイクロハニカムを石英製反応管(図 2-3、内径 Φ 9mm、長さ 360mm)の中央に、上下を石英ウールで挟むようにして収納、固定する。反応ガス流量を $400\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ にすると空間速度(1h あたりの排ガス流量をハニカム体積で除した値)は実用条件に近い $60,000\sim 90,000\text{h}^{-1}$ となる。

2.2.2 粉末状触媒

粉末状触媒としては、ハニカム触媒の粉碎品、ハニカム基材からの触媒ウォッシュコート層のみの掻き出し品、あるいは研究室で調製した試作品等が該当する。粉末状触媒の粒径は一般に μm オーダーの微細であるため、そのまま反応管に充填するとガスが透過しにくい。これを回避するために粉末状触媒を顆粒状に成形したり、石英砂や炭化ケイ素(SiC)など反応不活性な材料の粒状体と混合したりする。

一例としては、粉末状触媒 40~60mg に対し、粒状(Φ 0.3~0.5mm)の石英砂 0.8g を混合した上で反応管に充填する(図 2-2b、図 2-3)。さらにこの触媒層を固定するため、上下から石英ウールで挟む。実ハニカムに担持されている正味の触媒量は 1L あたり概ね 150g であるので、上記の触媒量に対して反応ガス流量を $400\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ にすると空間速度は実用条件に近い $60,000\sim 90,000\text{h}^{-1}$ となる。

なお、本書の活性評価手法で示した触媒はすべて産業技術総合研究所で作成した粉末状のモデル触媒である。いずれのモデル触媒についても、実際のハニカム触媒との比較を行い、それらとほぼ同等の性能を有することを予め確認した(付録 5.1 参照)。

- 新品 : 代表的な部位1カ所
- 使用過程品 : 車両走行時における温度や排ガス暴露状況が異なる部位から数カ所

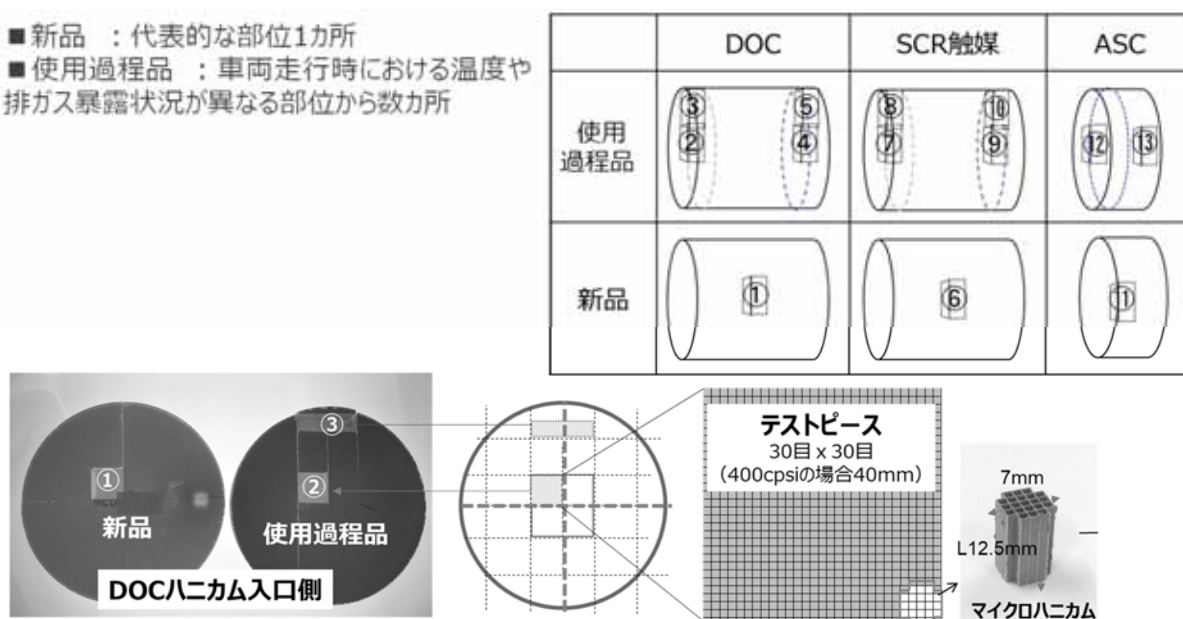


図 2-2a 触媒試料:ハニカム触媒

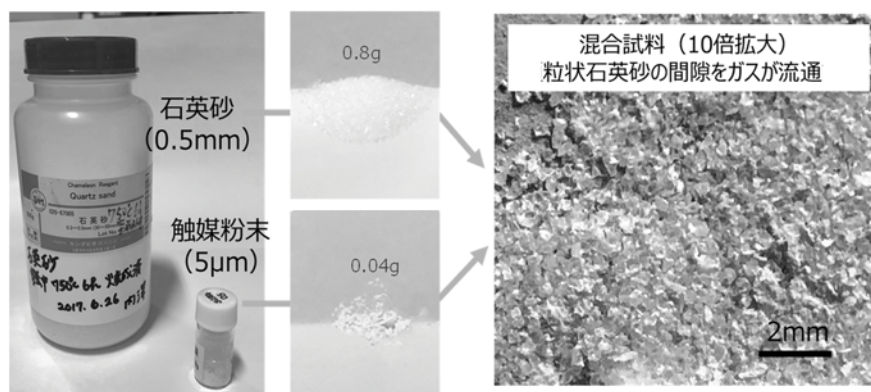


図 2-2b 触媒試料: 粉末触媒

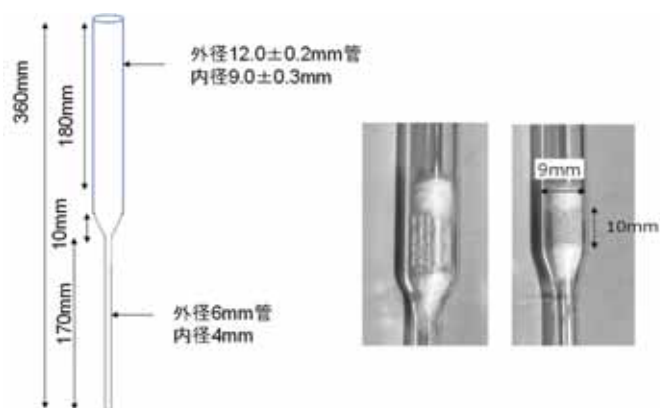


図 2-3 使用した反応管および触媒試料の設置例

2.3 触媒活性試験

2.3.1 試験装置

触媒活性試験には常圧固定床流通型反応装置を用いる。単段の触媒を評価するための反応ガス流路系統と装置の概要を図 2-4 に示す。温度計測は、シース熱電対 2 本 (K 型、外径 $\Phi 0.65\text{mm}$) を反応管内の触媒層入気面から上流側に 2mm、排気面から下流側に 2mm (先端はいずれも石英ウール内) の位置に各々設置する。これに模擬排ガスとして、マスフローコントローラ (MF) で流量制御した排ガス中の代表成分の混合ガス、および反応管へ導入する直前に液体 MF で流量調整した上でさらに電気ヒータを備えた気化器で蒸発させた水 (水蒸気)、ここに必要に応じて二酸化窒素 (NO_2) を最後に添加し、合計で $400\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (20°C 、 101.3kPa 換算) 流通させた。室温で結露する濃度以上の水蒸気を含む模擬排ガスを調製する場合は、水蒸気導入後から分析計内までの流路を約 100°C に保温するか、反応管直後に設定温度 $0\sim 10^\circ\text{C}$ の凝縮器を設けて水分を大方除去することにより、その下流の配管や分析計内部での結露やガス成分の吸着を防ぐ。

実用により近い排ガス浄化システムとしての性能を見積もるための、複数の触媒を組み合わせた多段系の評価装置の概要を図 2-5 に示す。2 種類を組み合わせたシステム(DOC+SCR 触媒)の評価では、それぞれの触媒を収納した反応管を直列に連結し、その連結部から NH_3 を添加する。3 種類を組み合わせたシステム(DOC+SCR 触媒+ASC)の評価では、DOC を収納した反応管と、SCR 触媒及び ASC をこの順に石英ウールで隔て収納した反応管を直列に連結し、その連結部から NH_3 を添加する。連結部は結露や吸着を防ぐために保温(設定温度 100°C)する。

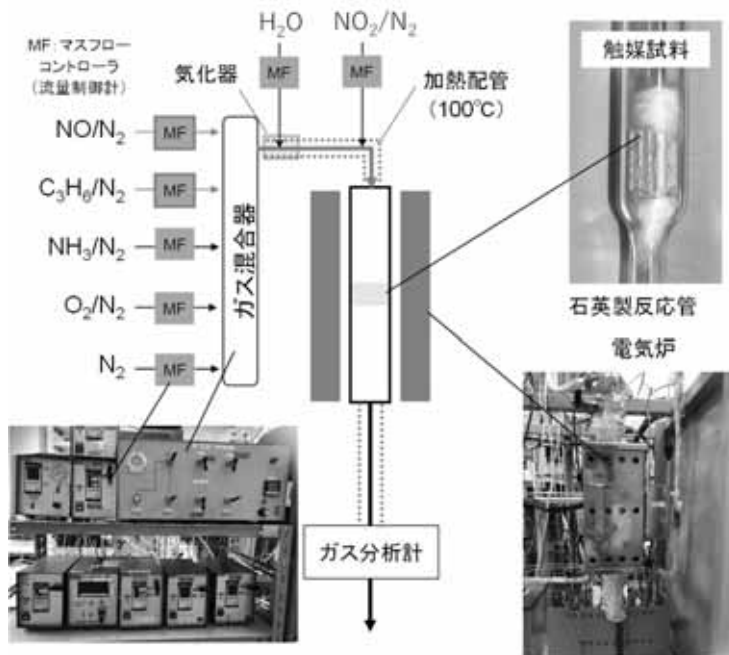


図 2-4 触媒活性試験装置(単段系)

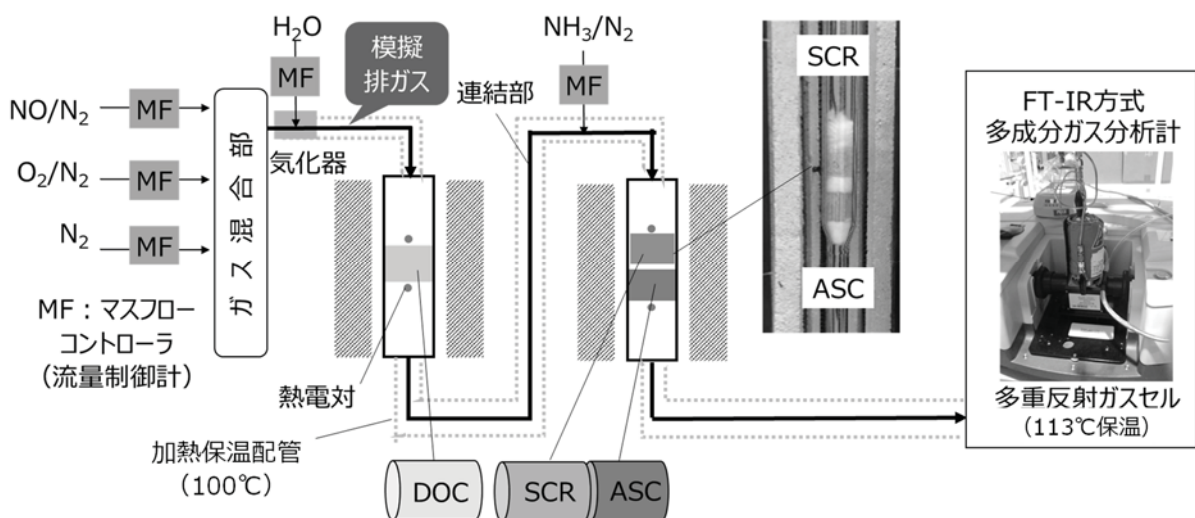


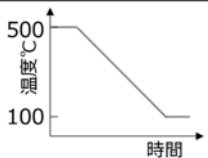
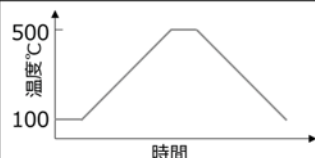
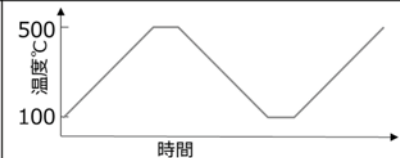
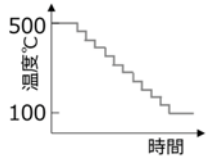
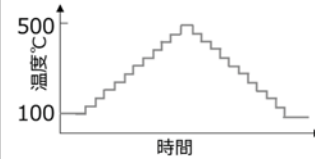
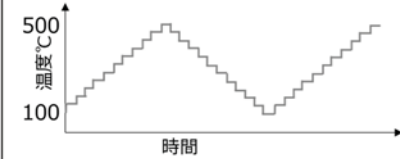
図 2-5 触媒活性試験装置(多段系)

2.3.2 温度条件

触媒活性の温度依存性を検討するために用いる温度変化条件としては、「降温」、「昇温→降温」、「降温→昇温→降温」の三つが考えられる(表 2-1)。

長距離走行した使用過程品を評価する場合、車両から取り出した時点で様々な化学物質がハニカム触媒上に付着していることがある。これまでの環境省による調査では、DOC であれば PM、硫酸、炭化水素(HC)やリン(P)、Ca や Zn などの灰分、SCR 触媒であれば尿素やシアヌル酸等の尿素由来成分、さらには硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムが付着している事例があった。これらの付着物が可逆的に触媒活性に与える影響(「一時劣化」)を調査する場合には、触媒試料を最初に高温に上げてしまうとこれらの付着成分が脱離してしまうため、室温からの昇温条件で評価する。一方、高温まで上げて性能回復しない「永久劣化」を評価する場合には、最初に 500~600℃程度の高温に上げてしまい、そこからの降温条件で評価する。さらに低温での反応物(HC、NH₃ など)の吸着の影響をみるためには再度昇温条件で試験し、降温試験との比較により評価する。温度制御は、連続昇降温(3℃・min⁻¹)や、階段状(10~25℃毎、各ステップで 30min 保持)とする。

表 2-1 触媒活性試験方法:温度条件




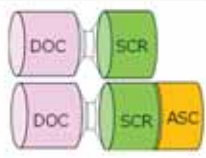
| 温度条件 | 降温 | 昇温-降温 | 昇温-降温-昇温 |
|--------------------------|---|---|--|
| 適用 | 永久劣化の度合い | 使用過程品の付着物影響等、一時劣化と永久劣化の度合い | 使用過程品の一時劣化と永久劣化の度合い、低温領域の付着物の影響の検討 |
| 連続 (3℃/分) |  |  |  |
| ステップ (10~20℃間隔、30分保持) |  |  |  |

2.3.3 模擬排ガス条件

表 2-2 に DOC、SCR 触媒、ASC の単段、およびこれらを組み合わせた多段触媒システムの活性試験における模擬排ガス条件を示す。ベースガスは水蒸気 1%、酸素 10%、N₂ バランスとし、これにそれぞれの反応に応じたガスを添加する。詳細は後述するが、DOC では HC 酸化と NO 酸化、SCR 触媒では Standard-SCR と Fast-SCR、ASC ではアンモニア酸化反応、多段系では NO_x浄化反応を行う模擬排ガス条件となっている。各触媒反応のガス組成の検討内容については付録 5.2 に記載する。

表 2-2 触媒活性試験方法: 模擬排ガス条件

触媒量: マイクロハニカム0.27~0.40mlあるいは触媒粉末40~60mg、ガス流量: 400ml/min (60,000~90,000 h⁻¹)

| 模擬排ガス組成 | | 単段系 | | | | | 多段系 |
|---------|-------------------------------|---|--------------------|--|------------------------|--|---|
| | | 酸化触媒  | | NOx選択還元触媒  | | NH ₃ スリップ触媒  |  |
| | | HC酸化 ¹⁾ | NO酸化 ²⁾ | Std-SCR ³⁾ | Fast-SCR ⁴⁾ | NH ₃ 酸化 ⁵⁾ | Std-SCR ³⁾ |
| 添加ガス | C ₃ H ₆ | 2000ppmC | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | NO | 0 | 200ppm | 200ppm | 100ppm | 0 | 200ppm |
| | NO ₂ | 0 | 0 | 0 | 100ppm | 0 | 0 |
| | NH ₃ | 0 | 0 | 220ppm | 220ppm | 220ppm | 220ppm |
| ベースガス | | 1%H ₂ O + 10%O ₂ /N ₂ (バランス) | | | | | |

1) HC酸化: $2C_3H_6 + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$ 2) NO酸化: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ 3) Standard-SCR: $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$ 4) Fast-SCR: $2NO + 2NO_2 + 4NH_3 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$ 5) NH₃酸化: $4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$

2.3.4 ガス分析

触媒活性試験のためのガス分析は、個々のガス分析計を複数、組み合わせて使用することにより可能ではある。一方、ガスセルを備えたフーリエ変換赤外分光分析装置 (FT-IR) を用いれば、一台で全ガス種を分析できる (表 2-3)。産業技術総合研究所では 113℃ に保持した多重反射型ガスセル (Pike Technologies 製、光路長 2.4m、容積 0.1L) を備えた FT-IR (サーモフィッシャー製 iS-10、分解能 0.5cm⁻¹) を使用している。それぞれのガス成分について互いに他の成分と干渉しない赤外吸収ピークの強度を分析することにより、多種類のガス成分を同時に連続的に定量することができる。詳細な測定条件は付録 5.3 に記載する。

表 2-3 触媒活性試験方法: 反応ガスの分析方法の比較

| 測定ガス成分 | 濃度範囲 | 全炭化水素測定装置 (THC) | 化学発光式 NOx 計 (CL) | 非分散型赤外吸収分析器 (ND-IR) | フーリエ変換赤外分光分析器 (FT-IR) |
|---|------------|-----------------|------------------|---------------------|-----------------------|
| NO、NO ₂ | 0~500ppm | | ○ | ○ | ○ |
| NH ₃ | 0~500ppm | | | ○ | ○ |
| N ₂ O | 0~500ppm | | | ○ | ○ |
| CO | 0~500ppm | | | ○ | ○ |
| CO ₂ | 0~10% | | | ○ | ○ |
| 各種 HC (C ₃ H ₆ 等) | 0~2000ppmC | ○ | | | ○ |
| H ₂ O | 0~10% | | | | ○ |

2.4 触媒活性評価【4】

2.4.1 DOC(HC および CO 酸化、NO 酸化)

DOC の役割は主に 2 つある。一つは排ガス中の HC および CO を完全酸化して CO_2 と H_2O に無害化すること(HC がプロピレンの場合; $2\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$)、もう一つは NO を NO_2 に酸化($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$)することにより、下流に設置されている DPF に堆積した PM の酸化反応と、SCR 上での NO_x 還元反応を促進することである。このため、DOC に必要な活性評価指標は「HC および CO 酸化」と「NO 酸化」である。それぞれの活性の定義を下記に示す。

「HC 酸化率」： $(\text{CO}_2)_{\text{outlet}}/(\text{HC})_{\text{inlet}} \times 100(\%)$

「CO 酸化率」： $(\text{CO}_2)_{\text{outlet}}/(\text{CO})_{\text{inlet}} \times 100(\%)$

「NO 酸化率」： $(\text{NO}_2)_{\text{outlet}}/(\text{NO}_x)_{\text{outlet}} \times 100(\%)$ 、ただし $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$

一例として、DOC のモデル触媒の新品とこれを 800°C 空気中で 6h 処理した模擬劣化品の HC 及び NO 酸化の温度依存性を、各々、図 2-6、2-7 に示す。モデル触媒の調製方法やそのキャラクターゼーションの詳細については付録 5.1.1 に記載する。

HC 酸化率は通常、ある温度(ライトオフ温度と呼ぶ)以上でゼロから立ち上がり、その後温度上昇に伴い S 字状に増大して 100%に達する。この活性評価指標としては、酸化率が 50%のときの温度 T50 と、酸化率 10%以下での絶対温度の逆数に対する酸化率の対数プロット(アレニウスプロット)のフィッティング直線の所定温度(例えば 125°C)における内挿値の相対値(新品=1)を用いる。特に後者(相対活性)は、劣化度合いの定量的評価のために有用である。

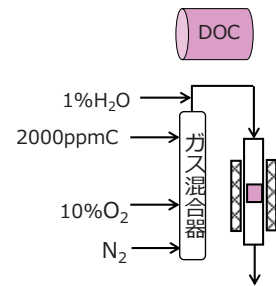
一方、NO 酸化率は、通常 100°C 以上でゼロから立ち上がり、ある温度で最高値を示した後、それ以上の高温では NO_2/NO_x の平衡(図 2-10 内の点線)に従って減少する。この活性評価指標としては、NO 酸化率が低温側で 50%を示す温度(T50)と、通常の車両走行条件での代表的な触媒温度範囲(例えば 150°C から 300°C)での平均転化率を採用する。

以上の活性指標により、HC 酸化と NO 酸化の T50 の高温側へのシフト、平均転化率や相対活性の減少の傾向などから、新品に対する模擬劣化品の劣化の度合いを評価する。

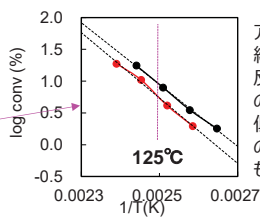
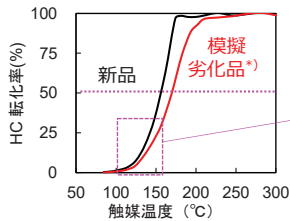
評価指標

- 相対活性 (新品を1)
- HC酸化率が50%となる温度 (T50)

模擬排ガス：400ml/min、2000ppmC(C₃H₆) + 1%H₂O + 10%O₂、温度条件：3℃/min降温
 模擬劣化条件：空气中800℃、6h水熱処理



HC酸化



アレニウスプロット：
 絶対温度の逆数に対して
 反応速度（触媒活性）
 の対数をプロット。
 低転化率（約10%）で
 の活性差を定量的に見積
 むる。

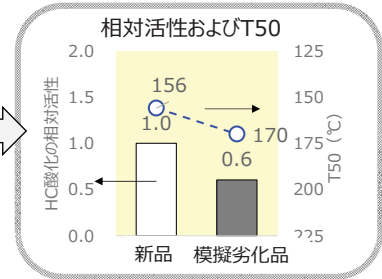
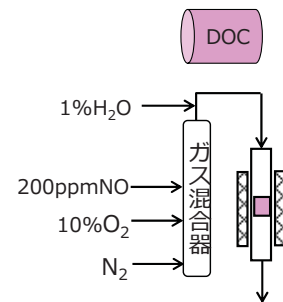


図 2-6 DOC の HC 酸化活性評価

評価指標

- 平均のNO酸化率 (150~300℃)
- NO酸化率が50%となる温度 (T50)

模擬排ガス：400ml/min、200ppmNO + 1%H₂O + 10%O₂、温度条件：3℃/min降温
 模擬劣化条件：空气中800℃、6h水熱処理



NO酸化

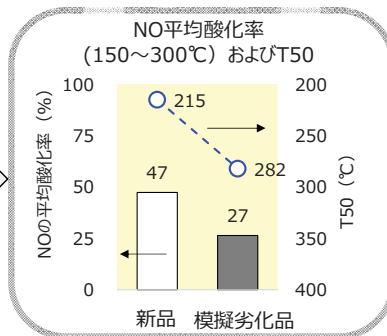
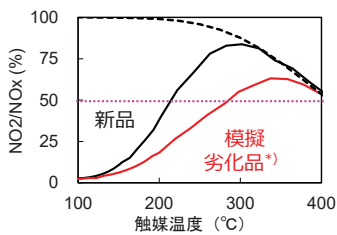


図 2-7 DOC の NO 酸化活性評価

2.4.2 SCR 触媒 (Standard-SCR、Fast-SCR)

SCR 触媒の主な役割は、O₂ が共存する排ガス中の NO_x を NH₃ で選択的に還元して N₂ に無害化することである。この選択的還元反応としては、NOとNH₃が反応する Standard-SCR 反応 (4NO + 4NH₃ + O₂ → 4N₂ + 6H₂O)、等モルの NOとNO₂がNH₃と反応する Fast-SCR 反応 (2NO + 2NO₂ + 4NH₃ → 4N₂ + 6H₂O)、NO₂とNH₃が反応する NO₂-SCR 反応 (6NO₂ + 8NH₃ → 7N₂ + 12H₂O) の 3 種類あるが、車両走行時に起こる主要反応は前 2 者である。このため、SCR 触媒に

については、Standard-SCR 及び Fast-SCR における NO_x 転化率を活性評価指標とする。さらに、還元剤 NH₃ の転化率、および副生する N₂O への転化率も反応特性の評価指標とする。これらの定義を下記に示す。

「NO_x 転化率」 : $[(\text{NO}_x)_{\text{inlet}} - (\text{NO}_x)_{\text{outlet}}] / (\text{NO}_x)_{\text{inlet}} \times 100(\%)$

「NH₃ 転化率」 : $[(\text{NH}_3)_{\text{inlet}} - (\text{NH}_3)_{\text{outlet}}] / (\text{NH}_3)_{\text{inlet}} \times 100(\%)$

「N₂O への転化率」 : $[2 \times (\text{N}_2\text{O})_{\text{outlet}}] / (\text{NO} + \text{NO}_2)_{\text{inlet}} \times 100(\%)$

一例として、SCR 触媒のモデル触媒の新品と、これを 800℃、30%水蒸気中 5h 処理した模擬劣化品の Standard-SCR 及び Fast-SCR 反応を行った結果をそれぞれ、図 2-8、2-9 に示す。モデル触媒の調製方法やそのキャラクタリゼーションの詳細については付録 5.1.2 に記載する。いずれの反応も、温度上昇とともに NO_x 転化率はいったん増加するが、より高温では NH₃ と共存酸素の反応(NH₃ 酸化)による NO_x 生成が起こるため NO_x 転化率は減少に転じる。一方、NH₃ 転化率は温度上昇と共に増加する。これらの反応において、導入した NO_x や NH₃ の一部は N₂O に転化する。これらについて、NO_x 転化率が 50%を示す低温側の温度(T50)と、通常の車両走行での主要な温度範囲である 150℃から 300℃における NO_x および NH₃ の平均転化率、さらに N₂O への平均転化率を活性評価指標とする。なお、NO_x 転化率 50%が得られない場合は、転化率が主に反応速度に依存する(反応律速となっている)、低転化率領域(概ね 30%以下)の所定温度(例えば 150℃)における NO_x転化率を代表的な指標として採用する。

Standard 及び Fast-SCR 反応の T50 の高温側へのシフト、NO_x 及び NH₃ の平均転化率の減少、N₂O への平均転化率の増加の傾向から、新品に対する模擬劣化品の劣化の度合いを相対評価する。

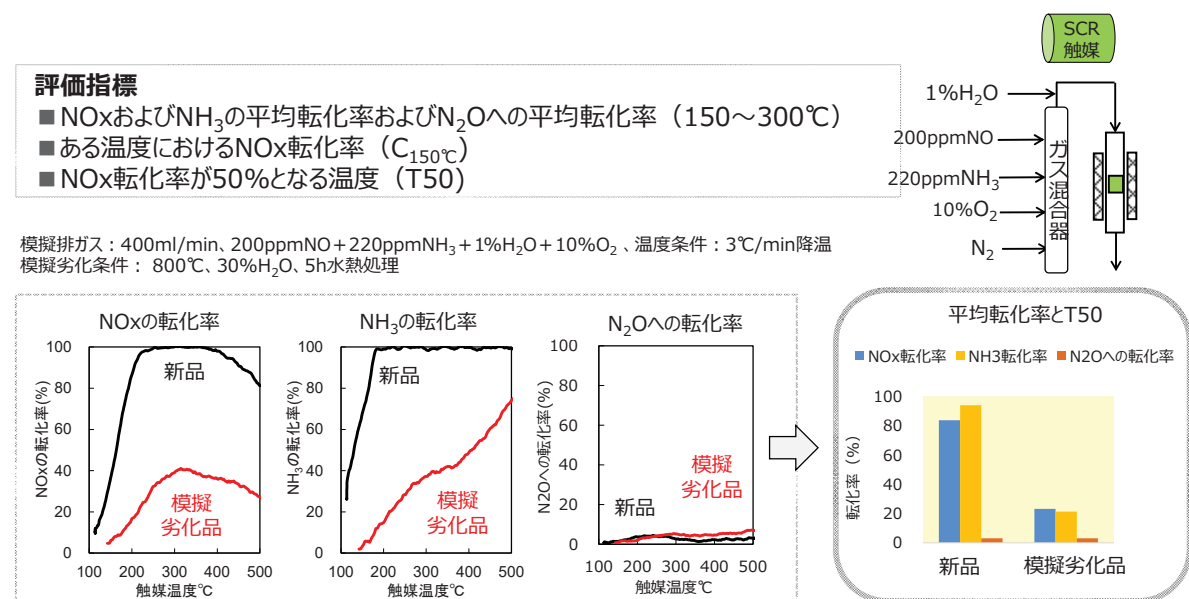


図 2-8 SCR 触媒の Standard-SCR 活性評価

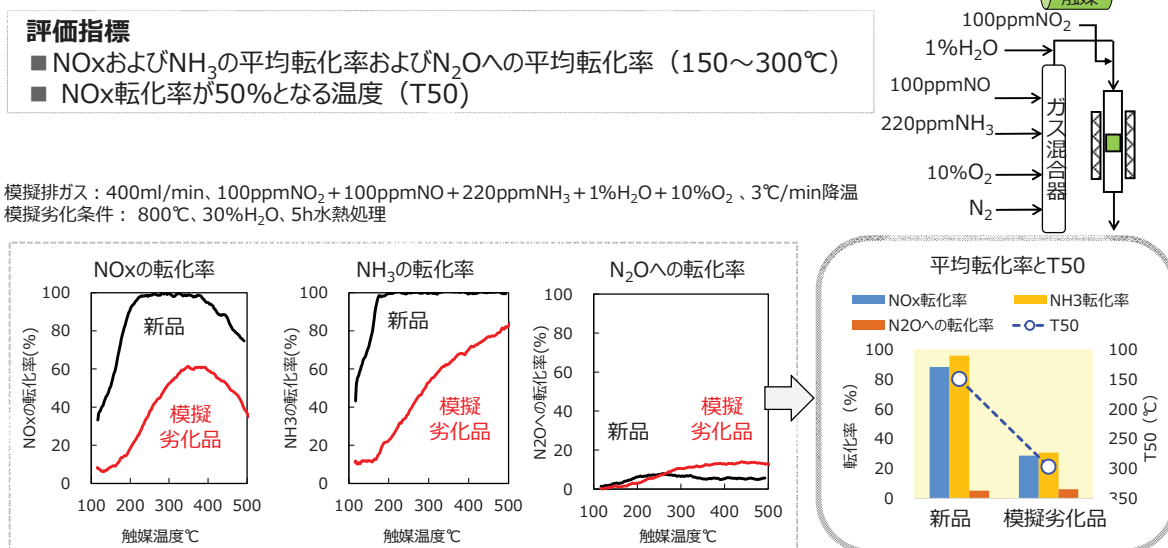


図 2-9 SCR 触媒の Fast-SCR 活性評価

2.4.3 ASC(NH₃酸化)

ASC の主な役割は、SCR 反応で使われず SCR 触媒から余分に排出された NH₃ を N₂ に転化して無害化することである ($4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$)。またその際、N₂O や NO_x が副生することがあるので、ASC については、NH₃ 転化率、N₂O 及び NO_x への転化率を活性評価指標とする。これらの定義を下記に示す。

「NH₃ 転化率」 : $[(\text{NH}_3)_{\text{inlet}} - (\text{NH}_3)_{\text{outlet}}] / (\text{NH}_3)_{\text{inlet}} \times 100 (\%)$

「N₂O への転化率」 : $2 \times (\text{N}_2\text{O})_{\text{outlet}} / (\text{NH}_3)_{\text{inlet}} \times 100 (\%)$

「NO_xへの転化率」 : $(\text{NO} + \text{NO}_2)_{\text{outlet}} / (\text{NH}_3)_{\text{inlet}} \times 100 (\%)$

一例として、ASC モデル触媒の新品と模擬劣化品の NH₃ 酸化性能を比較した結果を図 2-10 に示す。モデル触媒の調製方法やそのキャラクター化の詳細については付録 5.1.3 に記載する。NH₃ 転化率が 50%を示す温度 (T50)、通常の車両走行での主要な温度範囲 (150℃から 300℃)における NH₃ の平均転化率、N₂O への平均転化率を算出する。これらの指標により、NH₃ 酸化における T50 の高温側へのシフト、NH₃ 平均転化率の低下と N₂O への平均転化率の増加の傾向などから、新品に対する模擬劣化品の劣化の度合いを相対評価する。

評価指標

- NH₃の平均転化率、N₂Oへの平均転化率（150～300℃）
- NH₃転化率が50%となる温度（T50）

モデル触媒：3.7wt%Cuゼオライト+1.5wt%Pt0.5wt%Pd触媒（20：1で混合、全体で63mg）
模擬排ガス：400ml/min、220ppmNH₃+1%H₂O+10%O₂ 温度条件：3℃/min

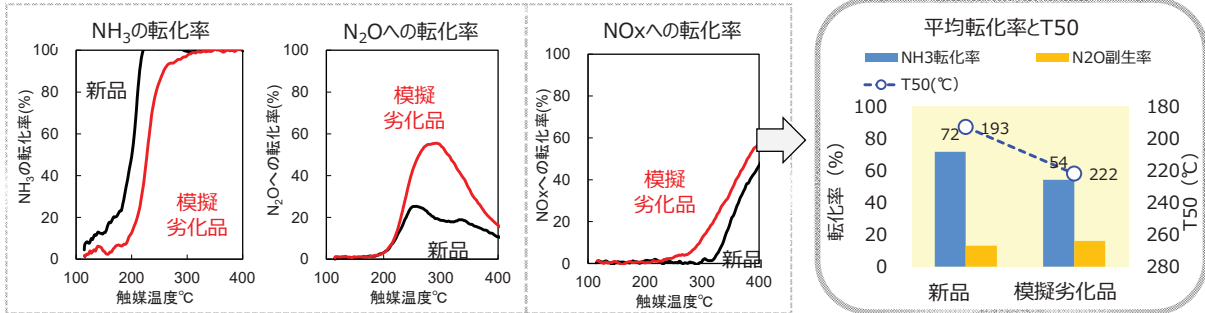
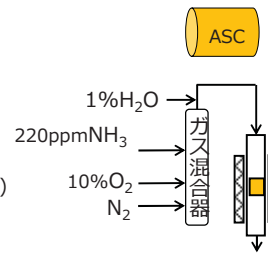


図 2-10 ASC の NH₃ 酸化活性評価

2.4.4 多段系（DOC+SCR 触媒、DOC+SCR 触媒+ASC）

DOC と SCR 触媒を直列に配置して組み合わせた 2 段系の活性評価の一例を図 2-11 に、これにさらに ASC を加えた 3 段系の活性評価の一例を図 2-12 に示す。これらの多段系の活性評価では、Standard-SCR と同じ模擬排ガスを流通させたときの NO_x と NH₃ の転化率、N₂O への転化率の温度依存性を測定する。活性評価指標としては、150～300℃での各々の平均転化率や NO_x 転化率が 50%となる温度 (T50) 等を採用する。

図 2-13 に SCR 触媒単段、これに DOC、ASC を組み合わせた 2 及び 3 段系における各平均転化率を比較した結果を示す。構成要素のすべての触媒劣化に伴って、NO_x 及び NH₃ 転化率の減少、N₂O への転化率の増加傾向等が数値的に表され、組み合わせにおける新品に対する模擬劣化品の劣化度合いを相対評価できる。また、SCR 触媒のみ、DOC+SCR 触媒、DOC+SCR 触媒+ASC 間での比較を行うことにより、SCR 触媒の NO_x 除去機能に対する DOC や ASC の影響、すなわち、DOC の NO 酸化能の低下による NO₂ 生成量低下の SCR 反応への影響や、劣化 ASC 上での NH₃ 酸化由来の NO_x 生成に起因する NO_x 転化率低下の程度を見積もることができる。さらに、SCR 触媒の劣化が進行すると、未反応の NO_x や NH₃ が大量に ASC に流入することにより N₂O 増加の原因となることから、ディーゼル排ガス浄化システムの中でも、特に、SCR 触媒の劣化がシステム全体の NO_x 浄化性能に大きく影響を及ぼす状況を把握することができる。

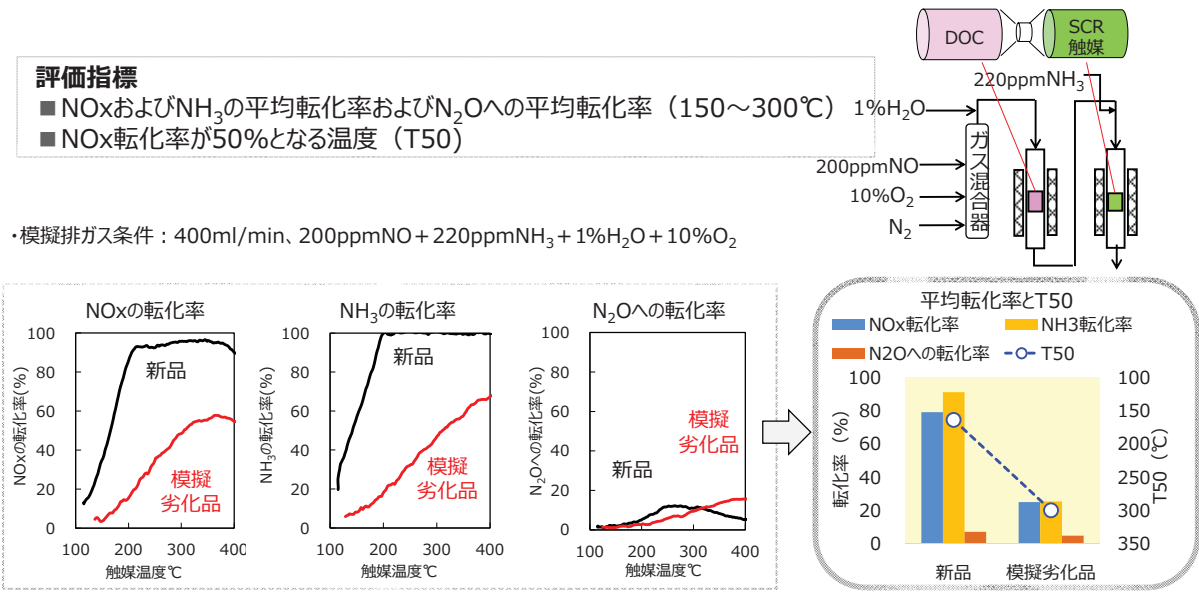


図 2-11 2 段系(DOC+SCR 触媒)の触媒活性評価

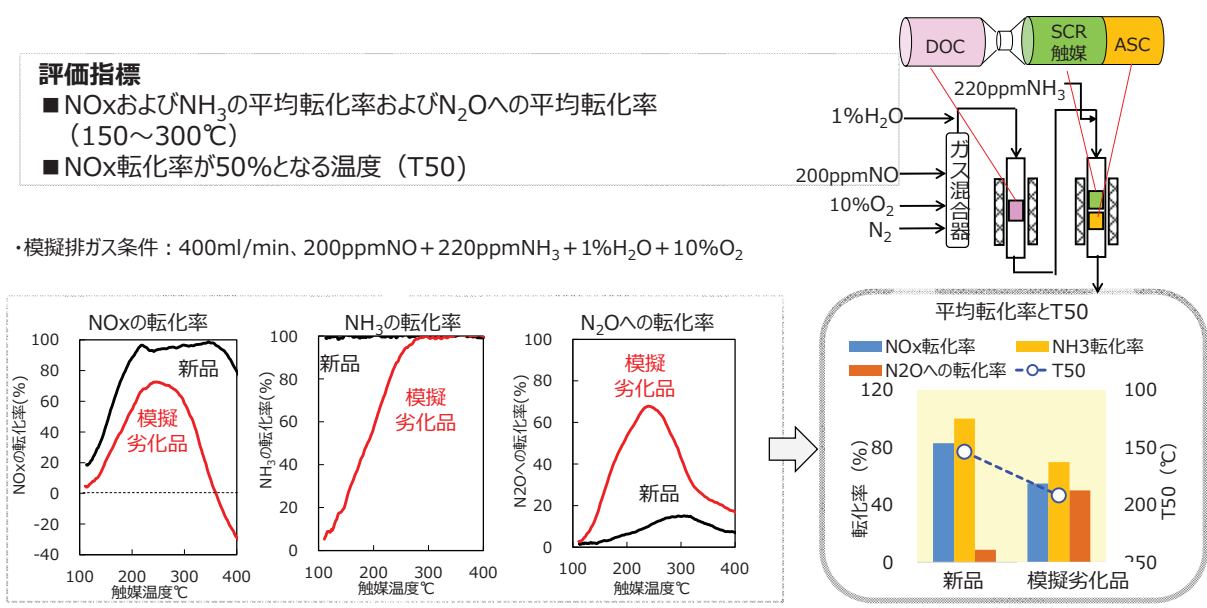


図 2-12 3 段系(DOC+SCR 触媒+ASC)の触媒活性評価

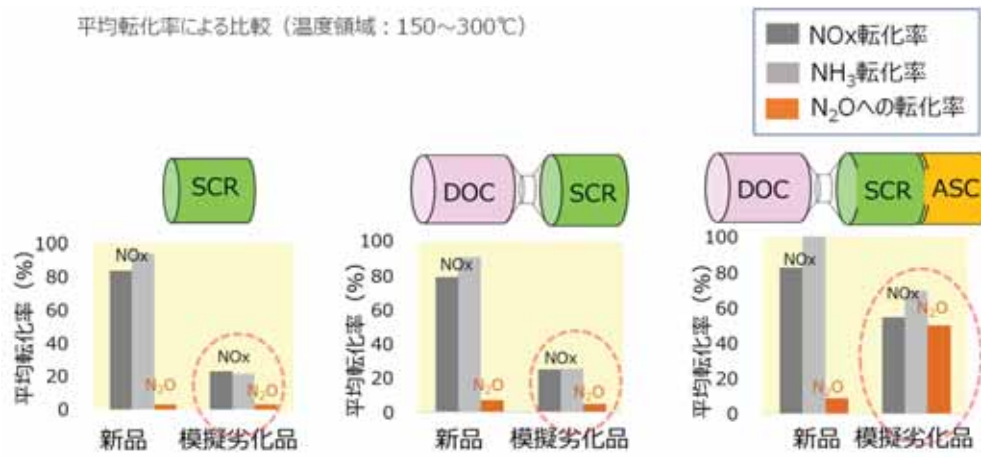


図 2-13 触媒活性評価の例(モデル触媒を使用)

3. 触媒耐久性評価(加速劣化処理条件)

自動車触媒の開発にあたっては、その耐久性を評価するために長距離走行における劣化状況を試験室内で再現する加速劣化試験が行われている。前述の通り、ディーゼル排ガス浄化システムの中でも特に SCR 触媒の劣化がシステム全体の NOx 浄化性能に大きく影響を及ぼすことから、より耐久性の高い SCR 触媒の開発が望まれている。このため本書では、SCR 触媒の耐久性評価方法について記載する。

SCR 触媒の劣化要因としては、高水蒸気濃度+高温、すなわち水熱条件による触媒の変性、および硫黄、リン、白金、Zn、Ca 等による被毒などが知られている。この中でも、最近の環境省調査の事例から、水熱変性と硫黄被毒が劣化の主な要因であることが明らかになっている(図 3-1)【2,3】。本書では、これら2つの要因に対する加速劣化処理手法について説明する。

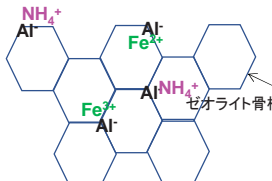
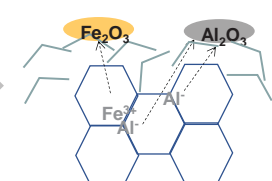
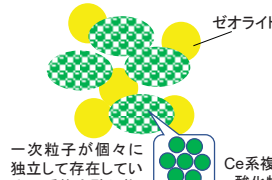
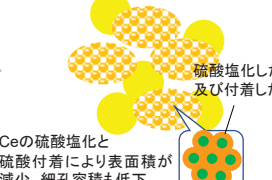
| | 初期(新品) ⇒ | 長期走行後(使用過程品) | 劣化の主な要因 |
|---|---|--|---|
| Feゼオライト (2016、2018年度調査) ・ポスト新長期規制車両搭載 ・32万km走行 ・NOx排出量 = 1.22g/kWh |  <p>・規則的なゼオライト結晶構造 ・ゼオライトの細孔内に孤立Feイオンが均一分散</p> |  <p>ゼオライト構造が破壊、Feイオンが凝集、脱Alの進行 ⇒ NH₃吸着サイト、活性サイトの減少</p> | 水熱劣化 ・ゼオライト構造の壊変 ・NH ₃ 吸着サイトと反応活性点の減少 |
| Ce系複合酸化物 (2017年度調査) ・ポスト新長期規制車両搭載 ・50万km走行 ・NOx排出量 = 1.70g/kWh |  <p>一次粒子が個々に独立して存在しているCe系複合酸化物</p> |  <p>Ceの硫酸塩化と硫酸附着により表面積が減少、細孔容積も低下</p> | 硫黄被毒 ・活性成分であるCeの硫酸塩化による活性点の減少 |

図 3-1 SCR 触媒の劣化要因(環境省調査業務)

3.1 水熱処理

実際の車両走行時のディーゼルエンジン排ガスの水蒸気濃度は 5~12%、SCR 触媒温度は通常 300℃以下、DPF 再生時でもたかだか 500℃程度である。耐久性を評価するための加速劣化処理方法として、たとえば米国 USDRIVE (Driving Research and Innovation for Vehicle Efficiency and Energy Sustainability) プロトコル【5】では、800℃、5% H₂O、16h 処理が提案されている。これ以外でも、水蒸気濃度として 5%【6、7】、7%【8、9】、10%【10、11、12、13、14、15、16】、12.5%【17】など、ほとんどの場合において実用範囲内の濃度条件が水熱劣化処理に適用されている。

短い時間で耐久性を評価できれば、劣化予測や触媒開発の工程期間をその分短縮できる。本節

では、水熱劣化の原因である脱アルミ(ゼオライト骨格から Al が脱離する現象)を促進することが知られているスチーミング処理【18】を参考にした、高濃度水蒸気を利用した加速劣化方法について記載する。

3.1.1 水熱処理条件

水熱処理は電気炉を用いたガス流通方式で行う(図 3-2a)。たとえば、新品試料 0.5g をアルミナ製ポートにのせ、横置き石英管中央部に配置する。これに、MF で流量制御した空気と、石英管へ導入する直前に気化器で蒸発させた水蒸気を添加し、総流量 $500\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ のガスを流通させる。このとき、配管途中で結露しないように、添加した水蒸気濃度の露点以上に配管温度を保つ。図 3-2b に温度と飽和水蒸気濃度の関係を示す。たとえば 50%水蒸気濃度で処理を行うためには気化器から石英管入口までをリボンヒータなどで 90°C 以上に保つ必要がある。

具体的な水熱処理条件例を図 3-2c に示す。水蒸気濃度と温度と時間をパラメータとして適当な水熱処理条件を選定する。一例として、水蒸気濃度 10%から 75%、温度 650°C から 850°C 、時間は 5 から 168h(一週間)の範囲で処理を行った。劣化試料名は、「 800°C -10%-5h」のように水熱処理時の温度、水蒸気濃度、時間で表記する。

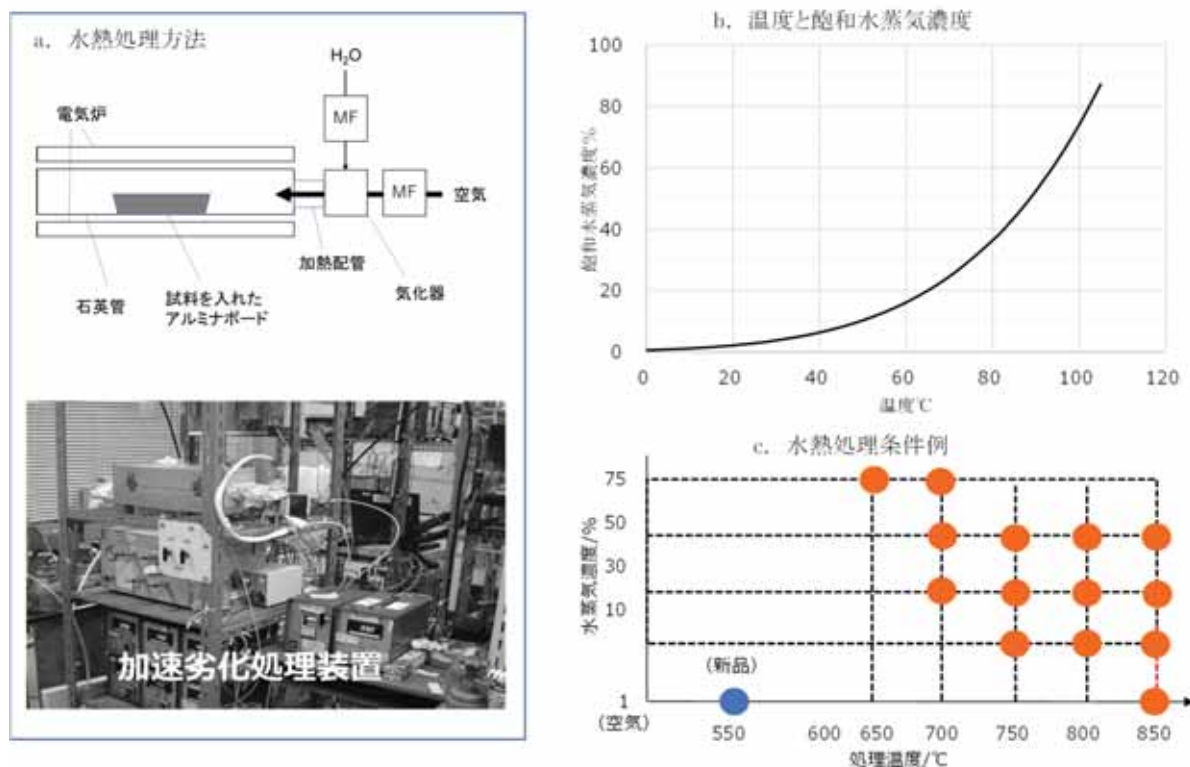


図 3-2 SCR 触媒の水熱処理条件

3.1.2 水熱処理試料の活性評価例【19】

触媒活性試験は、2.4.2 で示した Standard-SCR 反応を行い、「NO_x 転化率」、「NH₃ 転化率」、

「 N_2O への転化率」の温度依存性のデータを得た。

一例として、モデル触媒としての Cu-SSZ-13 の新品と、これを 800°C 、水蒸気濃度 10、30、50% で 5h 処理を行った 4 試料の Standard-SCR 反応における NO_x 転化率の温度依存性を示す (図 3-3)。水蒸気濃度が高いほど、活性が著しく低下した。図 3-4 に、一連の 20h 水熱処理品について、水蒸気濃度と温度の効果を 150°C における NO_x 転化率の相対活性 (新品を 1) で比較した結果を示す。このモデル触媒の場合、 850°C では水蒸気濃度 10% でほぼ完全に失活したのに対し、 800°C では 30%、 750°C では 50% で失活した。図 3-5 に処理時間の効果を示す。 700°C 10% では 168h 処理で相対活性が 0.73 となった。同じ温度で水蒸気濃度を 30% に上げると 20h、さらに温度を 750°C に上げると 5h で同程度の劣化度となった。本結果は、モデル触媒を用いた一例ではあるが、このように高濃度水蒸気条件を適用することにより、水熱条件に対する耐久性を比較的短時間で見極めることができると考えられる。

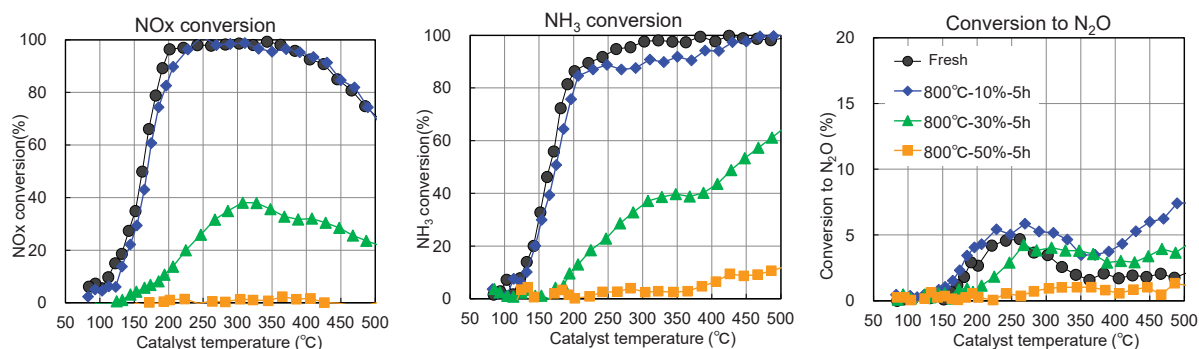


図 3-3 水熱処理した SCR 触媒の活性

反応条件 = Standard-SCR; 400 mL min^{-1} , $200\text{ ppm NO}_x + 220\text{ ppm NH}_3 + 1\% \text{ H}_2\text{O} + 10\% \text{ O}_2$

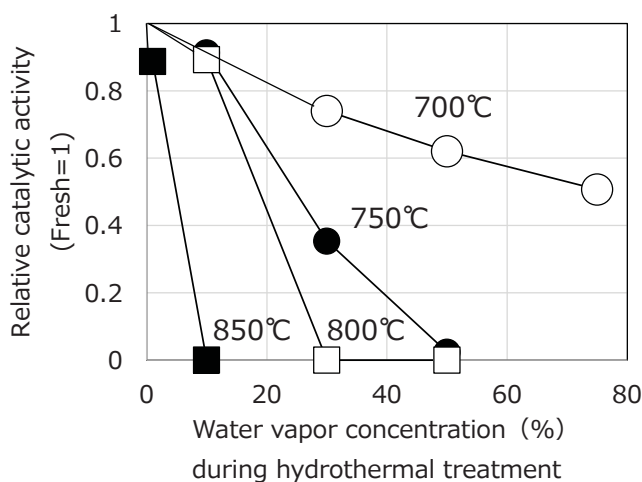


図 3-4 水熱処理条件と触媒相対活性の関係

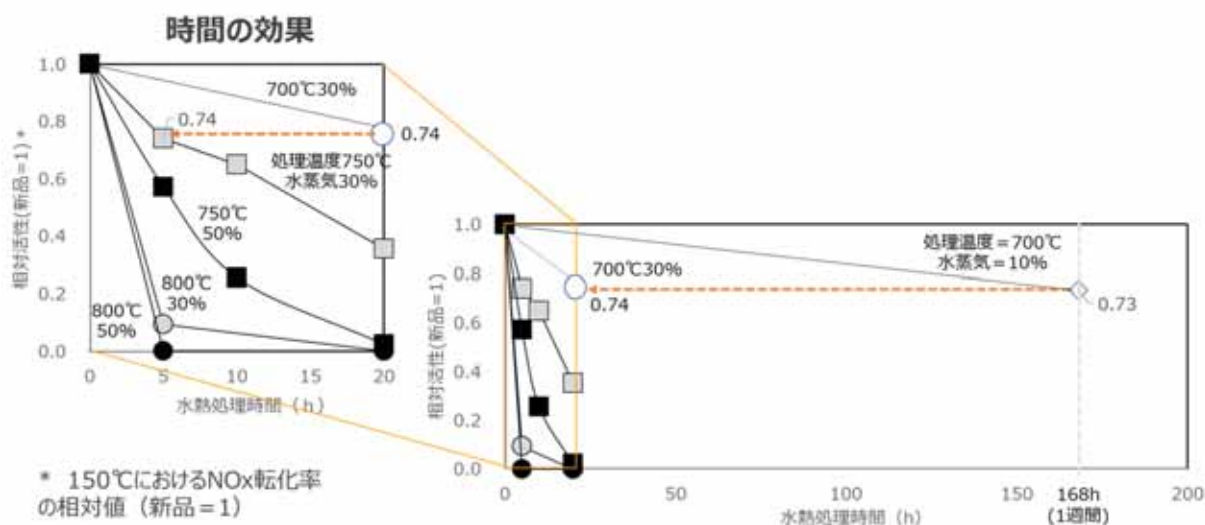


図 3-5 水熱処理条件(水蒸気濃度、温度、時間)と触媒相対活性の関係

3.2 硫黄処理

ディーゼル車の燃料(軽油)中には硫黄(S)分が微量含まれており、長距離走行中にエンジン燃焼を経てこれから生成した二酸化硫黄(SO_2)や、さらに水と反応して生成した硫酸(H_2SO_4)により触媒が被毒する可能性がある。このため、硫黄による SCR 触媒の劣化を再現する加速劣化処理条件について記載する。

3.2.1 硫黄処理条件

実際の排ガス浄化システムでは、上流側に配置されている DOC による酸化により、 SO_2 そのものではなく主に SO_3 もしくは硫酸(H_2SO_4)が SCR 触媒に導入されると推察される。この状況を模擬するため、図 3.6 に示すように、1 本の石英製反応管内に DOC と SCR 触媒をこの順番で直列に配置する。DOC に含まれる貴金属成分による SCR 触媒の汚染を防ぐため、内径 9mm、長さ 360mm の反応管に対して DOC は上流側から、SCR 触媒は下流側から入れるようにし、さらに互いに接触しないように石英ウールで隔てる。また、石英管の下流側から熱電対を挿入し、SCR 触媒の温度を測定する。高濃度(100ppm)の SO_2 を含む模擬排ガスを流量 $400\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で流通させ、DOC 上での酸化反応を経て SCR 触媒に 5h 流通させる。このときの S 通過総量は、ディーゼル車の燃費 $4\text{km}\cdot\text{L}^{-1}$ 、軽油中の S 濃度 $10\mu\text{g}/\text{g}$ (10ppm)、軽油比重 0.82 を仮定した場合、走行距離約 150 万 km に相当する。

3.2.2 硫黄処理試料の活性評価例

触媒活性試験は、2.4.2 で示した Standard-SCR 反応を行い、「NOx 転化率」、「 NH_3 転化率」、「 N_2O への転化率」の温度依存性のデータを得る。

硫黄処理したモデル触媒の活性評価の一例を図 3-8a に示す。活性評価指標として、Standard-SCR 反応における 150~250℃の平均 NOx 転化率を用いた。300℃処理で最も活性が低下している。この 300℃処理品について、参考までに空气中 2h 酸化処理による活性回復を試みた(図 3-8b)。酸化処理温度が高いほど活性が回復し、500℃では新品同様の NOx 転化率となった。このことから、Cu-SSZ-13 における硫黄処理の影響は SO₃ や硫酸の付着による一時的な劣化であることが示唆された。

本結果は、モデル触媒を用いた一例ではあるが、高濃度の硫黄条件を適用することにより、硫黄に対する耐久性を比較的短時間で見極めることができると考えられる。

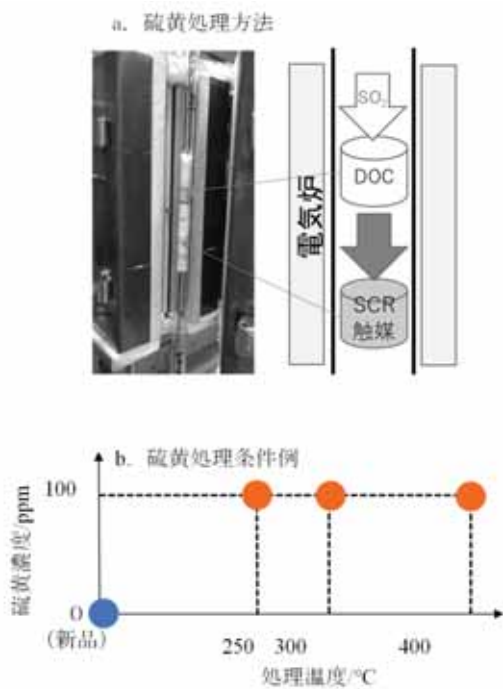


図 3-6 SCR 触媒の硫黄処理による加速劣化条件

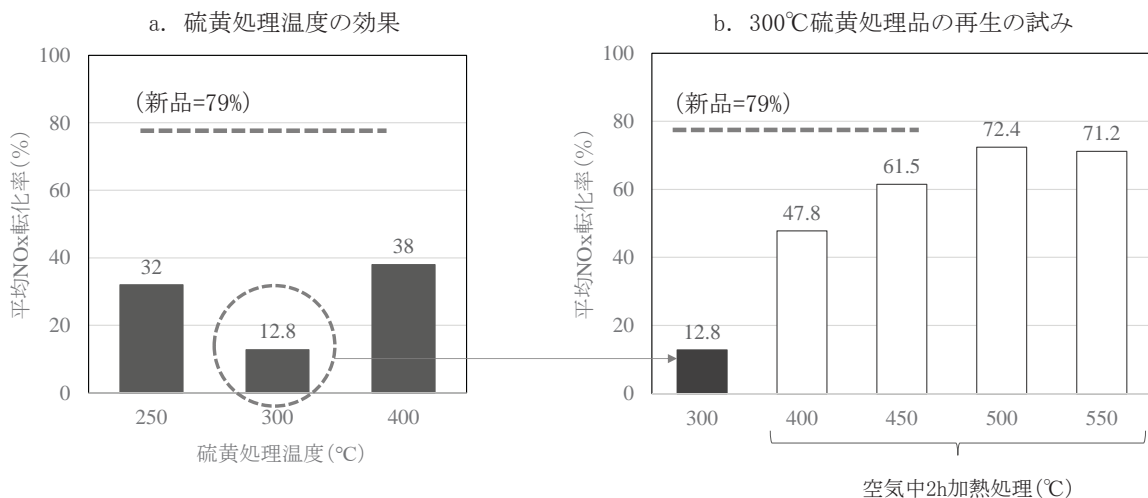


図 3-7 SCR 触媒の硫黄処理による加速劣化結果例

4. 触媒のキャラクタリゼーション

自動車触媒の性能は、触媒活性成分である貴金属(Pt、Pd)や Cu の状態、これらを担持する担体の状態、さらには被毒物質の種類や量などにより大きく影響を受ける。これらを明らかにすることで、劣化の状況や原因を把握することができる。触媒のこれらに関する分析を行うことをキャラクタリゼーションと呼ぶ。ディーゼル触媒の評価としては、これまで解説した活性評価と合わせて、キャラクタリゼーションによる状態分析を行うことが必要である。表 4.1 に、ディーゼル触媒のキャラクタリゼーションとして重要な分析項目を示す。さらに各分析項目の測定原理、分析方法、分析結果の一例について説明する。

表 4.1 分析項目一覧

| 目的 | 分析手段 | 分析項目 |
|-----------|----------------------|-----------------------------|
| 元素の種類・分布 | ICP | 元素の種類および平均濃度 |
| | XPS | 元素の化学状態 |
| | SEM-EDX | マクロスケール(100nm~1mm)の形状及び元素分布 |
| | TEM-EDX | メソスケール(1~100nm)の形状及び元素分布 |
| 触媒の構造 | BET | 担体の比表面積、細孔分布 |
| | XRD | 触媒の結晶構造 |
| | 固体 NMR | Al や Si の配位状態 |
| | NH ₃ -TPD | 酸点の状態(数、強度) |
| 触媒活性成分の状態 | パルス吸着 | 触媒活性成分(Pt 等)の粒径や表面の清浄度 |
| | H ₂ -TPR | 触媒活性成分(Cu)の化学状態(価数、化合物形態) |

4.1 組成分析(ICP)

4.1.1 測定原理

組成分析には、高周波誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma; ICP)を励起源とする発光分光分析法を用いる場合が多い。試料溶液を霧状にしてアルゴン(Ar)プラズマに導入し、これにより励起された成分元素が基底状態に戻る際に放出される光を分光して、波長から元素の定性、強度から定量を行う。

4.1.2 分析方法

濃度既知の元素標準液により検量線を作成し、検量線法により定量を行う。自動車触媒などの固体試料は 60mesh以上(0.15mm以下)にするなど細かく粉碎し、王水やフッ酸を用いて完全に

溶解させるなど、適切な前処理により溶液化し、測定に供する。

4.1.3 分析結果の一例【3】

ポスト新長期規制適合ディーゼル車(19万および32万km走行品)に搭載されていたDOCハニカムについて、被毒物質の可能性のあるS及びPの含有量を調べた結果を図4-1aに示す。使用過程品の入口側でSが0.3wt%、Pが1.1~1.3wt%と、比較的多く付着していたが、走行距離増大による各場所の含有量に大きな違いは見られなかった。このことから、S及びPの付着量はハニカム内の場所によって異なるが、ある程度以上の使用によりそれぞれの場所でほぼ一定値に落ち着くことが示唆された。一方、同32万km走行品に搭載されていたSCR触媒ハニカムへの付着量は、最大でSが0.007wt%、Pが0.002wt%と極めて少なく、これらの物質がSCR触媒へ与える影響はほとんどないと推察された。

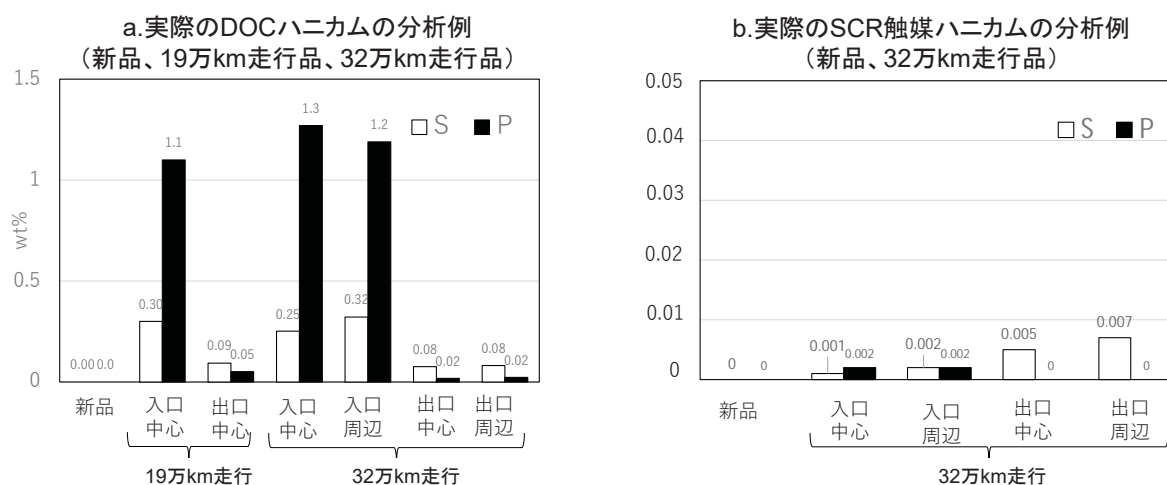


図 4-1 元素分析(ICP)の結果例

4.2 含有元素の化学状態(X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS))

4.2.1 分析原理

原子にAl K α ($h\nu=1487$ eV)などのX線を照射すると、X線のエネルギーを吸収した核外電子が原子の外に放出される。これは光電子と呼ばれ、その運動エネルギー E_k は、照射X線のエネルギー $h\nu$ 、下の電子の結合エネルギー E_b とすると、

$$E_k = h\nu - E_b$$

となり、この放出電子の E_k と放出量の関係を調べることにより、原子内の電子の結合エネルギー分布を求めることができる。X線による光電子のエネルギーは20~1000eVであり、この範囲の電子の固体中の平均自由行程は約1nmに過ぎない。従って、光電子は原子層にして数層以内の表

面付近の情報(組成や濃度)を与える。ただし、光電子になる確率(衝突断面積)は、照射 X 線、原子、その電子軌道によって大きく異なるので、定量の際には補正が必要である。化学結合に直接関与しない内殻電子であっても、その電子が属する原子の原子価や配位子によってわずかながら(数 eV 以内)結合エネルギーが変化する。これは化学シフト(chemical shift)と呼ばれ、これにより対象とする元素がどのような結合状態にあるかを推定することができる。

4.2.2 分析方法

試料粉末を金属 Mo 板上に圧着固定し、Al K α 線あるいは Mg K α 線($h\nu=1254$ eV)により測定する。ハニカム壁上の触媒コート層を分析する場合にはコーゼライト粉末が混入しないように留意する。光学顕微鏡などで試料が均一であることを予め確認することが望ましい。

4.2.3 分析結果の一例【3】

ポスト新長期規制適合ディーゼル車(19万および32万 km 走行品)に搭載されていた DOC ハニカムに含まれる S、P、Ca の XPS スペクトルを図 4-2 に示す。使用過程品には新品には含まれていない S、P、Ca が検出されており、ピーク位置(化学シフト)から S は全て硫酸塩(+6 価)として存在、P は主にリン酸塩であることが示唆された。Ca のピーク位置からは硫酸塩(CaSO₄)あるいは炭酸塩(CaCO₃)に近い状態で存在していることが示唆された。

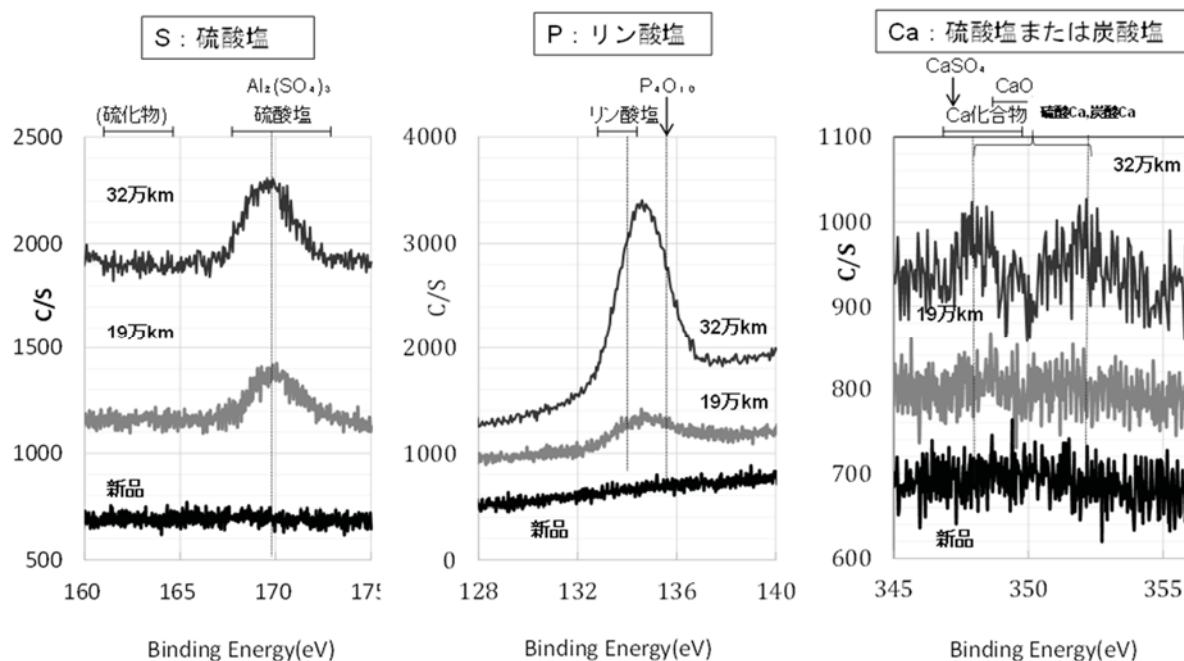


図 4-2 元素の化学状態分析(XPS)の結果例

4.3 マクロスケールの観察(走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光法、Scanning Electron Microscopy –Energy Dispersive X-ray microscopy; SEM-EDX)

4.3.1 測定原理

電子線を局所的に走査して試料に当たった際に放出される二次電子、反射電子、あるいは試料を透過した電子の強度情報などを基に、微視的な試料の凹凸や組成の違いによるコントラストを得ることができる手法である。EDX 検出器により、分析対象領域に電子線照射した際に発生する特性 X 線のエネルギーと発生強度が計測できる。特性 X 線のエネルギーは元素固有のため、試料を構成する元素の同定が、また強度から含有率に関する情報が得られる。

4.3.2 分析方法

試料を導電性カーボンテープを貼った試料台の上に付着させる。ハニカムを観察する場合は、切削用の水等を用いずに乾式で 3 セルx5 セルxL12.5mm の直方体に切り出し、さらにこれをハニカム流路に対して直角方向に割って得られる断面について、触媒コート層の深さ方向(30~60 μ m 厚)の元素分布を分析する。

4.3.3 分析結果の一例

ポスト新長期規制適合ディーゼル車(32 万 km 走行品)に搭載されていた DOC ハニカムの入口付近の分析例(測定装置:日本電子製 JSM-7400F)を図 4-3a に示す【3】。ハニカム基材(コーゼライト; $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$)の表面に触媒層が平均約 50 μ m の厚さでコートされており、触媒層は主に Al_2O_3 で構成されていることがわかる。触媒活性成分である Pt や Pd 粒子は、この倍率(200 倍)では観測できなかった。約 100 μ m の厚さでススが堆積しており、S は触媒層全体に均一に分布、P は触媒層表面付近に分布していた。なお、ススの内部に Al、Si、Mg が分布しているが、これは試料作成時にコーゼライトの破片が混入したためと考えられる。

上述の DOC と同じ車両に搭載されていた ASC ハニカムの入り口付近の分析例を図 4-3b に示す【3】。ASC はハニカム基材に厚さ約 50~100 μ m の触媒層がコートされており、触媒層はさらに二層になっている。ハニカムの流路に面する上層は SCR 触媒と同じ Fe ゼオライト、ハニカム基材に接する下層は PtPd 担持アルミナである。DOC で観測された S や P は、ASC には観測されなかった。

もう一例として、平成 28 年規制適合ディーゼル車用の SCR 触媒ハニカム(市販の新品)の分析例を図 4-3c に示す。コーゼライトハニカム基材に厚さ約 50~100 μ m の触媒層(Cu ゼオライト)がコートされており、この倍率では、触媒活性成分である Cu はゼオライト層の中で均一に分散していることがわかる。

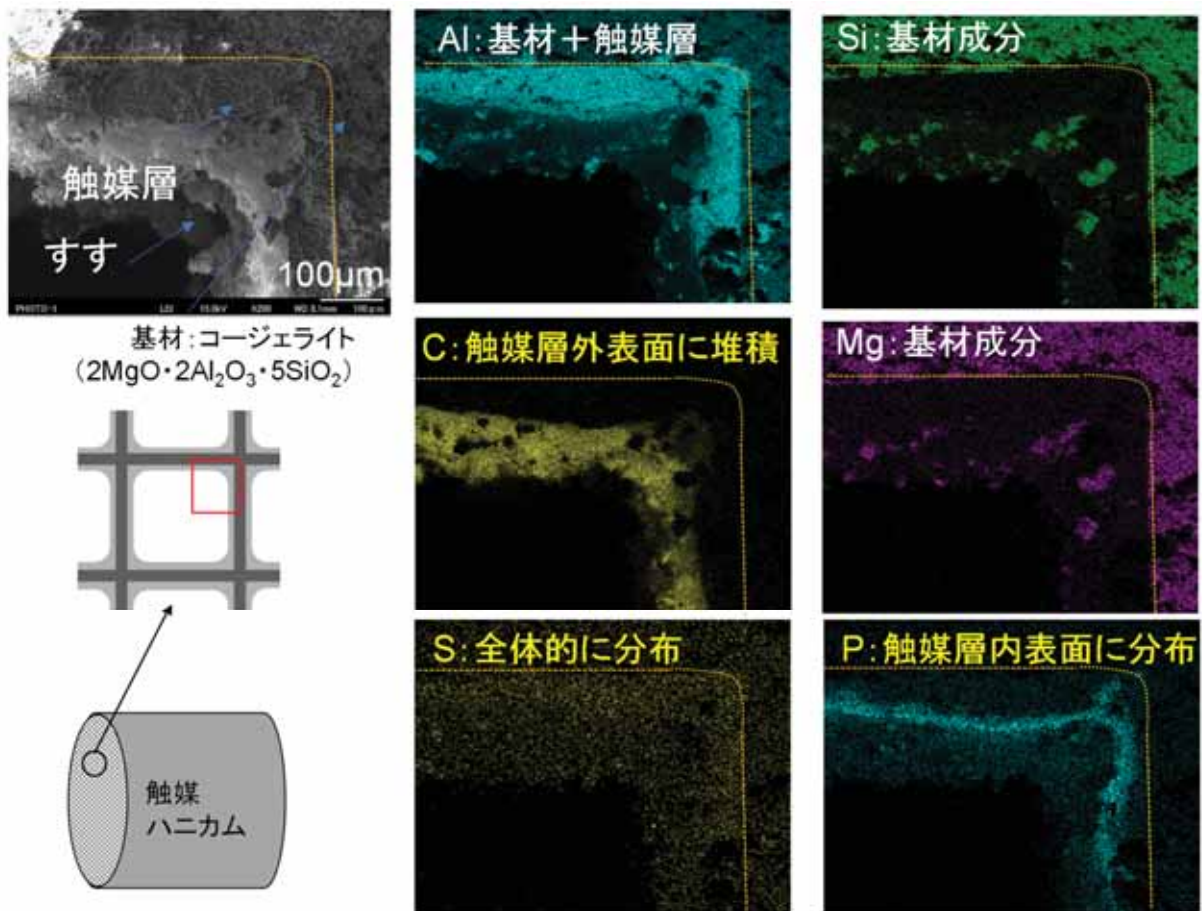


図 4-3a 電子顕微鏡観察(SEM-EDX)の結果例: 実際の DOC ハニカム (32 万 km 走行品)

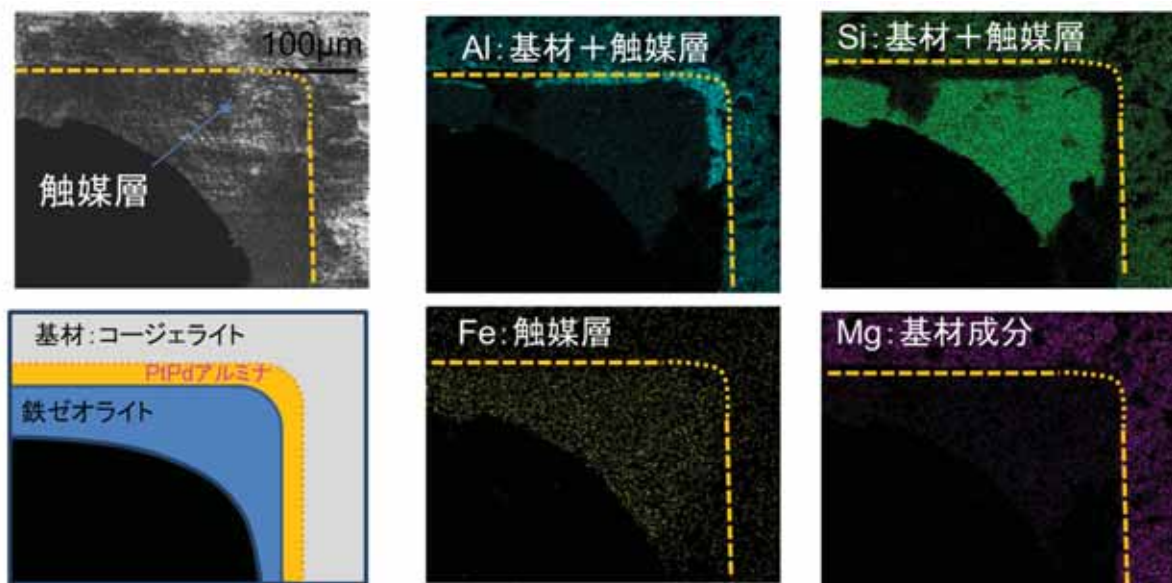


図 4-3b 電子顕微鏡観察(SEM-EDX)の結果例: 実際の ASC ハニカム (32 万 km 走行品)

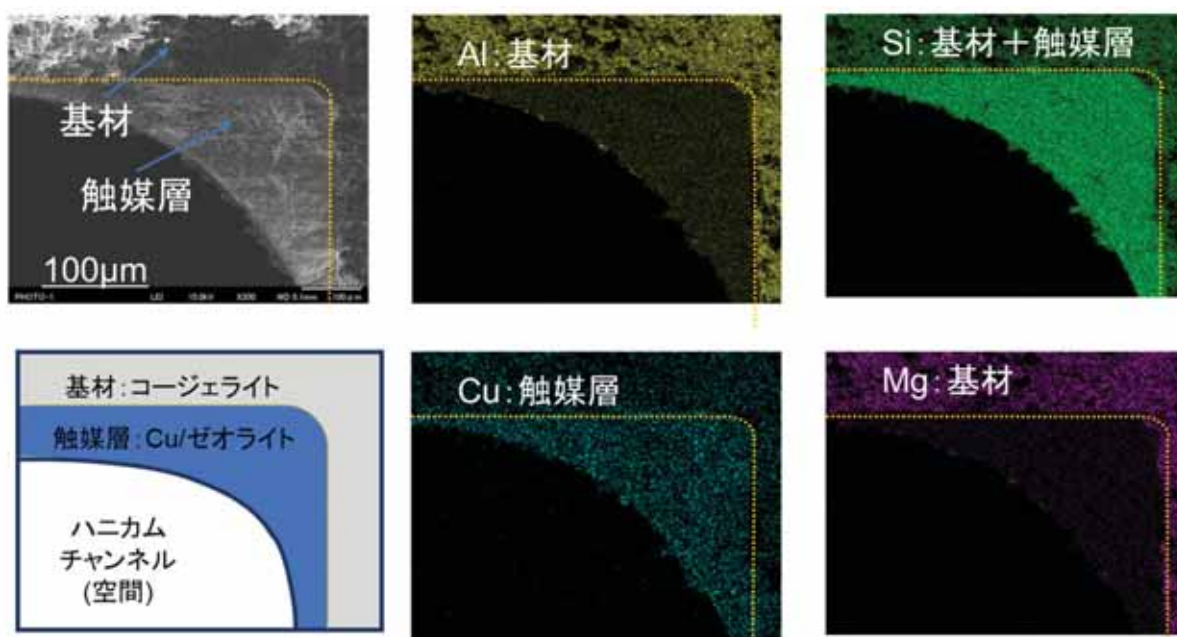


図 4-3c 電子顕微鏡観察(SEM-EDX)の結果例:実際の SCR 触媒ハニカム (新品)

4.4 メソスケールの観察(透過型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光法、Transmission Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Microscopy; TEM-EDX)

4.4.1 測定原理

TEMでは薄片化した試料の極めて小さい範囲(最小~0.1nm)に電子線を照射し、透過あるいは散乱した電子を結像し、10 万倍以上の高倍率で観察する。EDX 検出器により、分析対象領域に電子線照射した際に発生する特性 X 線のエネルギーと発生強度が計測できる。特性 X 線のエネルギーは元素固有のため、試料を構成する元素の同定が、また強度から含有率に関する情報が得られる。

4.4.2 分析方法

ハニカム壁上の触媒コート層を観察する場合には、スパチュラなどでコート層を掻き取る。このとき基材のコージェライト粉末が混入しないように留意する。得られた粉末を乳鉢でよく粉砕した後、エタノール溶媒に分散させ、電顕用の金属メッシュに滴下し、分析試料とする。

4.4.3 分析結果の一例

ポスト新長期規制適合ディーゼル車(19 万および 32 万 km 走行品)に搭載されていた DOC ハニカムの触媒分析例を図 4-4a に示す【3】。触媒活性成分(PtPd)の粒径を調べたところ(Pt と Pd を区別せずに測定)、新品では平均粒径が 7nm と均一に高分散しているのに対して、19 万 km 及

び 32 万 km では、いずれも入口側で 10~14nm、出口側で約 50nm へと増大しており、出口に近いほど、DPF 再生時の昇温の影響を受けているとみられた。走行距離増大による凝集の度合いに違いがみられないことから、凝集する粒子の大きさは到達温度で主に決まることが示唆された。なお、この場合の平均粒径(d nm)は次の式による幾何平均面積から算出した。

$$d = [(\sum r_k^2)/n]^{0.5}$$

即ち、観察された n 個の粒子の画像から最も長い部分(r_a)とそれの垂直方向における最も長い部分(r_b)の幾何平均値($(r_a r_b)^{0.5} = r_k; k=1, 2, \dots, n$)を個々の粒子の粒径とし、これを 2 乗して積算したものを全体個数で割り、さらにその平方根をとって、平均粒径とした。これ以外にも数平均粒子径($d_n = (\sum n_k d_k) / \sum n_k$)、表面積平均粒子径($d_s = (\sum n_k d_k^3) / \sum n_k^2$)、容積平均粒子径($d_v = (\sum n_k d_k^4) / \sum n_k^3$)などがある【20】。容積平均粒子径は、CO パルスで求める分散度から推定される粒径と同等のものとなる。

もう一例として、SCR モデル触媒(Cu-SSZ-13)の新品および水熱処理による模擬劣化品の分析結果を図 4-4b に示す【19】。新品では、触媒を構成する Cu、Al、Si のいずれも比較的均一に分布していたのに対し、水蒸気処理条件が厳しくなるほど Cu および Al の分布が不均一化している様子がみられた。このことから、もともとゼオライト骨格中に原子単位で均一に分散していた Cu や Al が水熱処理により骨格内から抜け出して凝集していくと推察された。

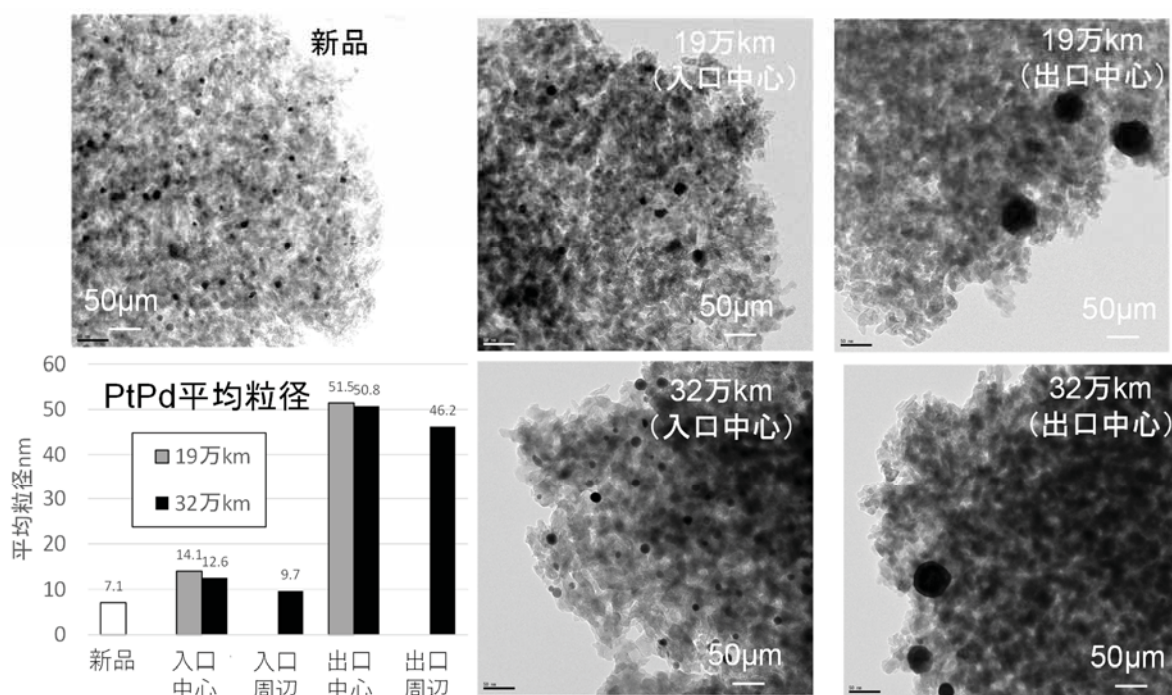


図 4-4a 電子顕微鏡観察(TEM-EDX)の結果例:実際の DOC(新品、19 万 km 及び 32 万 km 走行品)

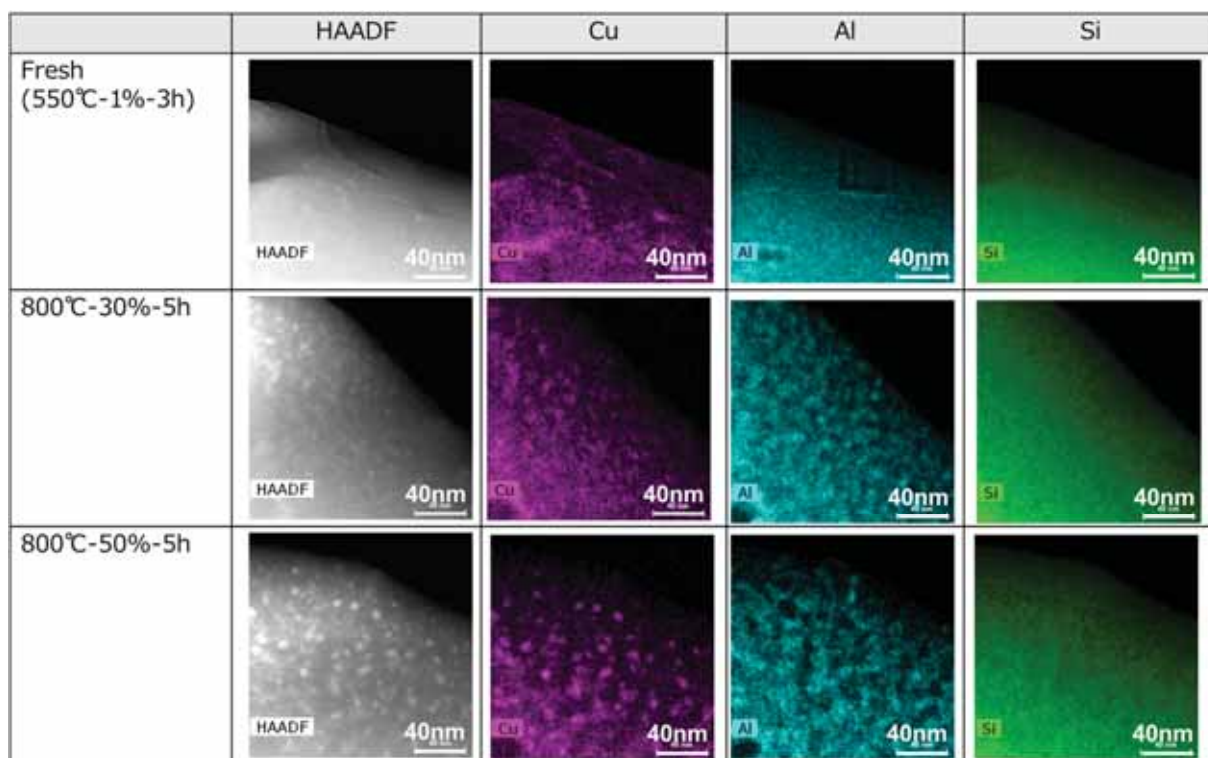


図 4-4b 電子顕微鏡観察(TEM-EDX)の結果:SCR モデル触媒の分析例(新品及び模擬劣化品)

4.5 比表面積測定

4.5.1 測定原理

自動車触媒などの固体試料に対して一定温度の下、気体の圧力を変化させて当該気体成分の吸着量を測定し、横軸に相対圧(当該気体成分の飽和蒸気圧に対する吸着平衡状態の圧力)、縦軸に吸着量をプロットしたものを吸着等温線と呼ぶ。固体試料表面への 1 層目の吸着の状況は、表面と気体の化学親和性によりさまざま変化するが、1 層目の吸着気体にさらに当該気体が物理的に何層にもわたって吸着する多層吸着の状況は、気体の蒸気圧と固体試料の細孔の有無や大きさによって決まる。

多層吸着理論の式の一つに BET (Brunauer-Emmett-Teller) 吸着式があり、この理論式を利用することにより、吸着等温線から逆に固体試料の比表面積(単位重量当りの表面積)や細孔分布を求めることができる。BET1 点法は相対圧(吸着平衡圧/飽和蒸気圧)が約 0.3 の 1 点の吸着量から、BET 多点法は相対圧 0.05~0.35 間の数点から比表面積を求める方法である。

4.5.2 分析方法

ここでは、より簡便な BET1 点法について述べる。0.1g 程度の粉末状試料を N₂ 流通下、300°C で 10 分前処理して H₂O 等の吸着物を除去した後、液体窒素温度(77K)まで冷却し、その温度で

約 30% N_2/He を流通させた際の N_2 吸着量から比表面積(単位重量あたりの表面積)を測定する。

4.5.3 分析結果の一例【3、19】

ポスト新長期規制適合ディーゼル車(19 万および 32 万 km 走行品)に搭載されていた DOC ハニカムの分析例を図 4-5a に示す。走行距離増大に伴い比表面積が減少していく傾向が示された。

SCR モデル触媒について、水熱処理による模擬劣化品の比表面積と触媒活性(150℃における NO_x 転化率の新品に対する相対値)の相関を図 4-5b に示す。比表面積が 8 割程度保持されている状態(新品の $415m^2/g$ に対して約 $350m^2/g$)でも劣化処理の強化により相対活性が 0.9 から 0.6 まで減少し、その後、比表面積のさらなる減少に伴い相対活性がさらに減少する傾向が認められた。

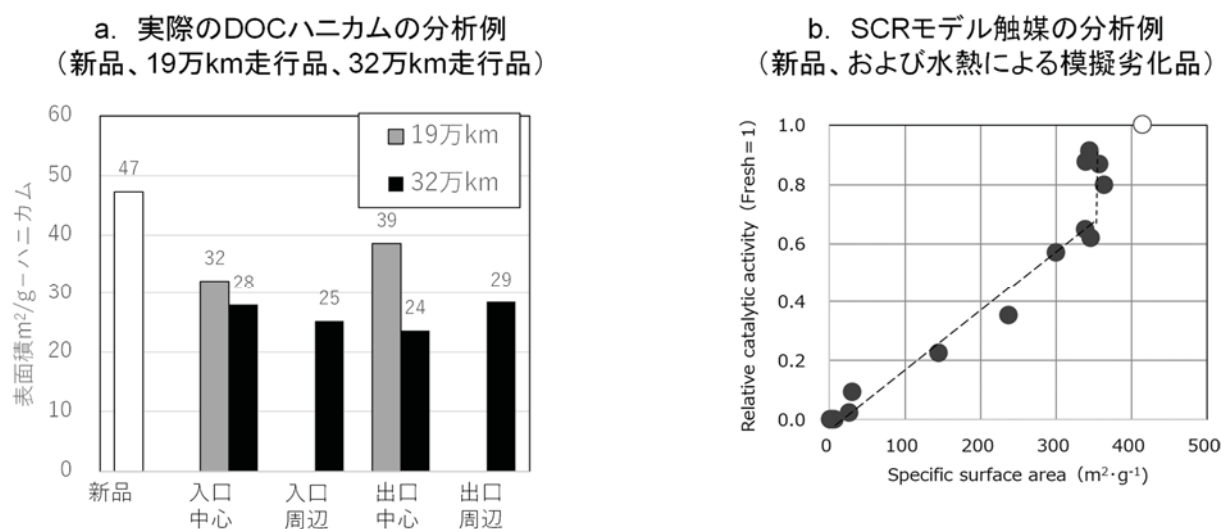


図 4-5 比表面積分析(BET 一点法)の結果例

4.6 結晶構造(X線回折、X-ray diffraction; XRD)

4.6.1 測定原理

ゼオライトなどの結晶性の固体試料に結合原子間距離と同程度の単一波長のX線を照射した際、X線が原子の周りにある電子によって散乱し、さらに多数の原子により散乱したX線が干渉した結果起こる回折強度の角度分布を解析することを測定原理とする。この回折情報より、構成成分の同定や定量、結晶サイズや結晶化度などを知ることができる。

4.6.2 分析方法

粉末試料を 0.5 mm 程度の凹みをつけた平板状のガラス製試料ホルダーに充填し、Cu K α 特性 X 線(波長 $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)を 40kV/30mA、ステップ幅 0.01° 、 2θ 範囲 $5 \sim 70^\circ$ 、走査速度 $12^\circ \cdot \text{min}^{-1}$

などの条件で当てて、回折角度(2θ)と回折線強度の関係のデータ(XRD プロファイル)を取得する。

4.6.3 分析結果の一例【19】

図 4-6 に SCR モデル触媒(Cu-SSZ-13)の新品および水熱による模擬劣化品の XRD プロファイルを、Cu 非担持ゼオライト(H-SSZ-13)単体とあわせて示す。最も鋭い回折ピーク 20.90° ($hkl=211$)に着目すると、水熱処理条件が厳しくなるほど小さくなり、また同時に、 $15 \leq 2\theta \leq 30^\circ$ 付近にアモルファス(非晶質)状であることを示すハロー(連続的な回折パターン)が現れてくることから、ゼオライト結晶構造の壊変が進行していることが示唆される。

結晶化度の定量的な評価を行うために、相対強度法【21】を参考にして、触媒試料と α アルミナ(コランダム型、和光純薬製、粒径 $1 \sim 2\mu\text{m}$)を重量比 1:1 で乳鉢を用いて均一混合した試料の XRD を測定した(図 4-7a)。得られた XRD プロファイルにおける α アルミナのピーク($hkl=113$ 、 $43.2 \leq 2\theta \leq 43.5^\circ$)に対するチャバサイトピーク($hkl=211$ 、 $20.7 \leq 2\theta \leq 21.0^\circ$)の面積比について新品を 1 とする相対値を算出し、これを結晶化度と定義した。定量評価の一例を図 4-7b に示す。NO_x転化率の相対活性との相関性を調べたところ、比表面積の場合と同様に、水熱劣化初期の状態では結晶化度が 0.8 のまま相対活性が 0.9 から 0.6 まで減少し、その後結晶化度の減少に伴い活性がさらに減少する傾向を示した。

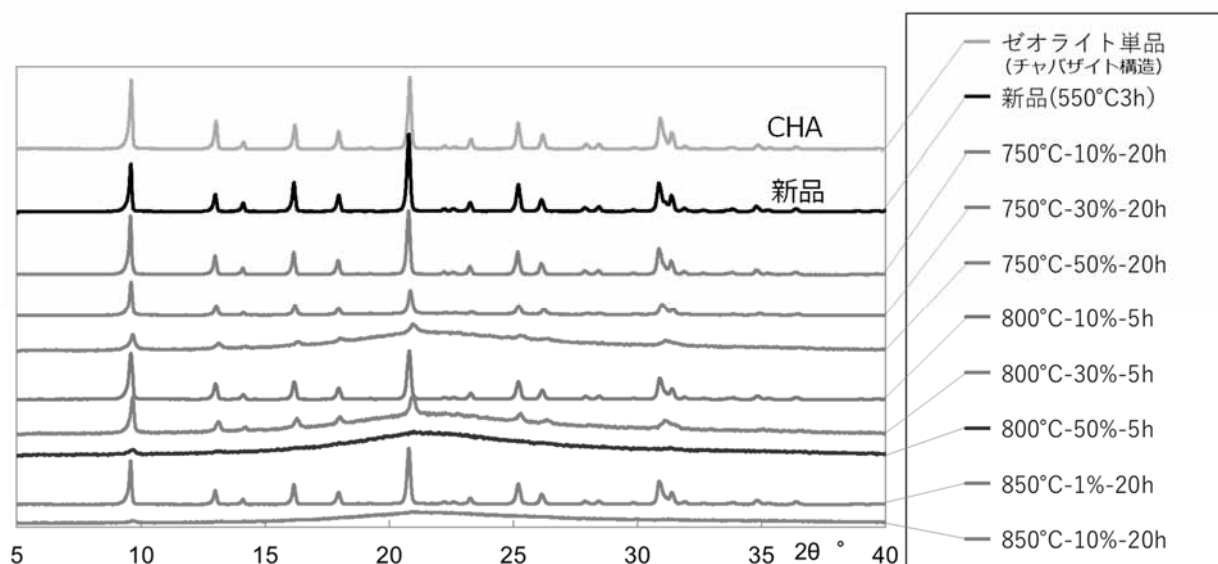


図 4-6 結晶構造解析(X線回折)の結果例:SCR モデル触媒(新品、および水熱処理による模擬劣化品)

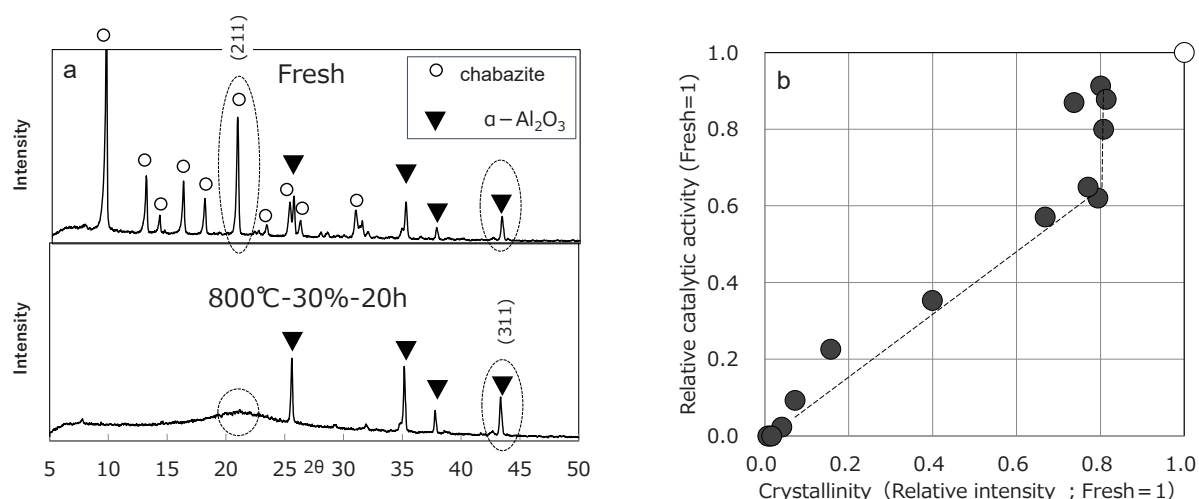


図 4-7 XRD ピークの相対強度比による結晶化度の見積もりの結果例

4.7 触媒の化学構造(固体核磁気共鳴測定、Solid-State Nuclear Magnetic Resonance ; 固体 NMR)

4.7.1 測定原理

固体 NMR は、磁場中での原子核の共鳴現象を利用して、対象とする原子の化学結合(配位)状態を解析できる手法である。試料を溶媒に溶かさずに測定するため、固体状態そのままの化学結合情報が得られる。

4.7.2 分析方法

静磁場強度 14.1T、 ^{27}Al と ^{29}Si の Larmor 周波数は、各々、156.44 と 119.28MHz、反復時間は 1 秒、スキャン回数は 3600 回とする。シフトスケールは ^{27}Al と ^{29}Si について、各々、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 ($1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) とテトラメチルシランを基準にする。

4.7.3 分析結果の一例【19】

SCR モデル触媒 ((Cu-SSZ-13; 新品および水熱処理による模擬劣化品) のゼオライト骨格内の Al 及び Si の配位状態を調べた結果を図 4-8 に示す。 ^{27}Al -NMR の新品にみられる 60ppm 付近の鋭いピークはゼオライト骨格内の 4 配位 (tetrahedral) の Al、0ppm 付近のピークは骨格外の 6 配位 (Octahedral) の Al に帰属される【22】。水熱処理時の水蒸気濃度が高く劣化が進行したもののほど、4 配位の Al が減少する一方、6 配位の Al が増加し、さらに、ゆがんだ 4 配位【23】に帰属される 45ppm 付近のブロードなピークも観測された。このことから、ゼオライト骨格内部に配位していた Al が水熱処理により移動し一部は骨格外に抜けたことが示唆された。

一方、 ^{29}Si -NMR についてみると(図 4-8b)、新品では二つの鋭いピーク(-105、-110ppm)が観測されており、前者は Al が一つ結合している Si、後者は Al が結合していない Si に帰属される。前者に着目すると、水熱劣化が進行したもののほどピーク強度が減少していることから、ゼオライト骨格内部に配位している Al 量が減少したことを示しており、 ^{27}Al -NMR の傾向と一致した。

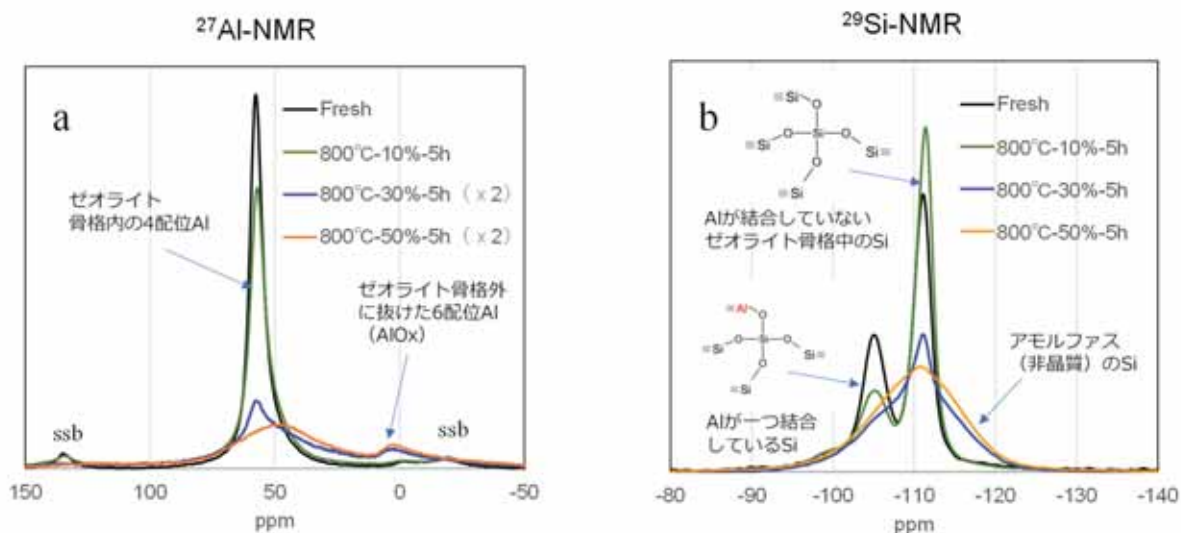


図 4-8 Al 及び Si の配位状態分析(固体 NMR)の結果例
SCR モデル触媒の分析例(新品、および水熱処理による模擬劣化品)

4.8 酸点の状態(アンモニア昇温脱離; NH_3 -TPD)

4.8.1 測定原理

固体表面の吸着点のうち、 NH_3 やピリジンなどの塩基性物質を吸着させやすいものを固体酸点という。SCR 触媒の担体として使われているゼオライトは、固体酸点を多く持つ。むしろこの性質を有することにより、 NO_x の還元剤となる NH_3 を多く保持するでき、優れた SCR 活性が発揮されている。従って、触媒試料の酸点の量や強度を調べる事が重要である。このような酸点の状態を明らかにするには、 NH_3 を塩基プローブ(探査)分子として触媒に吸着させ、温度を連続的に上昇させることによって脱離する NH_3 を分析する。弱い酸点に吸着している NH_3 は低温で脱離し、強い酸点に吸着している NH_3 は高温で脱離することから、酸点の強度と量がわかる。

4.8.2 分析方法

触媒試料 0.04~0.1g に石英砂 0.8g を添加混合したものを 20% O_2/N_2 流通下、500°C、0.5h 処理後、 N_2 中 100°C まで冷却、0.2% NH_3/N_2 を 0.5h 暴露後 N_2 パージし、300 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ の N_2 流通

下、 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の速度で 600°C まで昇温し、その間に脱離する NH_3 をガスセル付 FT-IR(付録 5.3)により分析する。

4.8.3 分析結果の一例【19】

SCR モデル触媒(新品および水熱処理による模擬劣化品)の分析例を図 4-9a に示す。H-SSZ-13 では 200°C 以下と 350°C 以上にピークを持つ NH_3 -TPD プロファイル、新品では高温ピークが減少する一方、 300°C 付近に新たなピークが出現した。 800°C -10%-5h では 250°C 付近に大きいピークを有する一方、 400°C 以上の高温ピークは大幅に減少した。さらに処理条件が厳しくなるほど全温度で著しく減少し、 800°C -50%-5h では NH_3 を全く吸着しなかった。新品でみられる三つのピークは、高温側から、ゼオライト骨格[Si-O-Al]に結合しているブレンステッド酸(H^+)、骨格内の近接した 2 つの[Si-O-Al]に結合した Cu^{2+} によるルイス酸、そして反応に関与しない物理吸着 NH_3 に帰属される【24】。

さらに上記分析例において、いずれのピークの形もガウス分布であると仮定し、市販ソフト PeakFit(Hulinks 製、ver.4.12)によりピーク分離を行った(図 4-9b)。触媒反応に関与すると考えられる二つのピークを高温側から各々、peak1、peak2 とした。peak1、peak2(図 4-9c)、peak1+peak2(図 4-9d)の各々の強度(NH_3 脱離量)に対する相対活性(150°C における新品の活性を 1)をプロットした。その結果、両酸点の合計値(peak1+peak2)と相対活性との間で高い正の相関性が得られた。このことから、活性低下の度合いを評価する物性値として、この NH_3 脱離量合計値が適していると判断された。

さらに、物理吸着 NH_3 を排除するために、 NH_3 より水素結合力の強い水蒸気による前処理が有効である(図 4-10)。この場合は NH_3 暴露後 N_2 パージの前に 1%水蒸気で 1h 処理して TPD を行った。

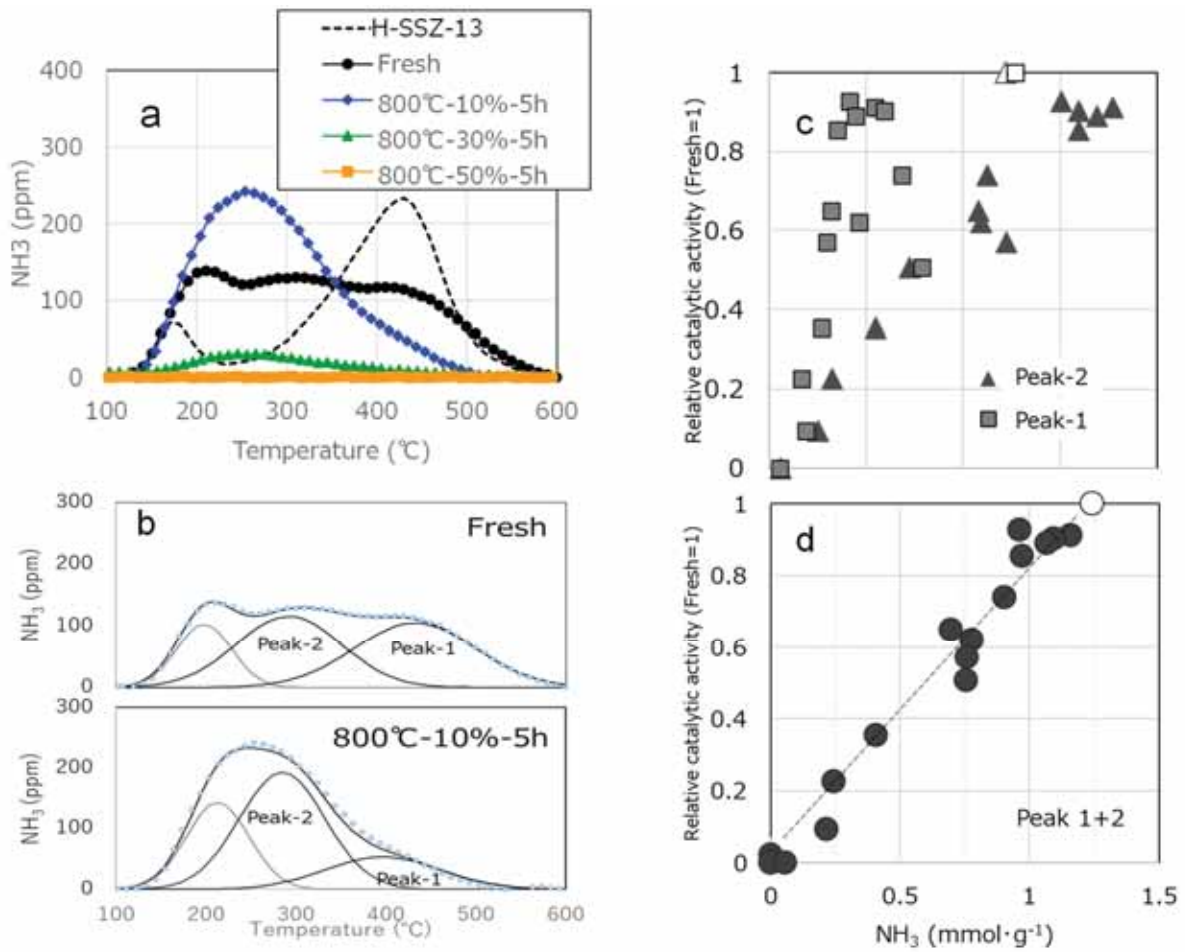


図 4.9 NH₃ 昇温脱離 (NH₃-TPD) の結果例
SCR モデル触媒の分析例 (新品、および水熱処理による模擬劣化品)

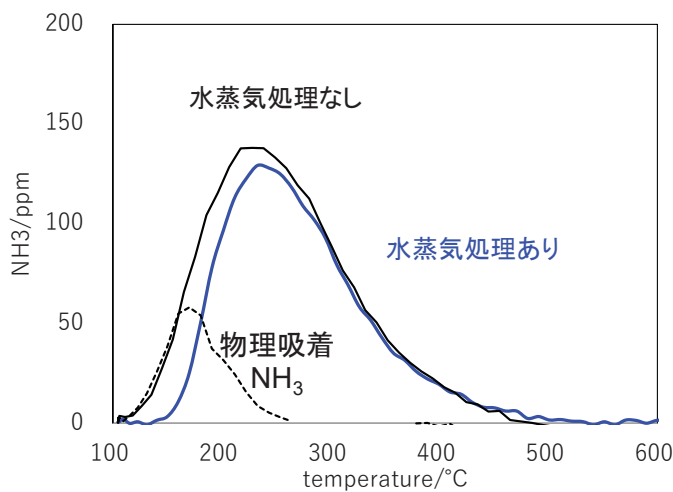


図 4-10 NH₃-TPD における水蒸気前処理の効果
試料: Cu-SSZ-13 (水熱による模擬劣化品: 750°C、水蒸気濃度 30%、10 時間)

4.9 貴金属成分の分散度(パルス吸着法)

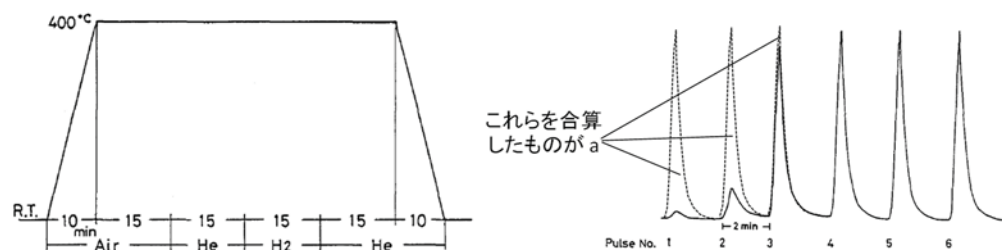
4.9.1 測定原理

DOC や ASC には貴金属の活性成分(主に Pt、Pd)が通常 1~100nm オーダーの微粒子として γ アルミナ等の担体上に担持されている。触媒として作用できるのは排ガスと接する微粒子の表面原子だけである。活性成分原子の総数に対する表面原子数の比を分散度(0~1)と呼ぶ。これが大きいほど、一般に触媒活性が高くなるので、触媒物性評価の重要な指標となる。パルス吸着法は分散度測定の方法のひとつである。

4.9.2 分析方法

予め 400°C 位で酸素による酸化、水素による還元前処理を行った後、50°C 程度で触媒活性成分の表面原子一つに 1 対 1 対応で化学吸着するガス(通常は CO あるいは H₂)を、触媒試料に対して少量(0.02~1cm³STP)のパルスとして複数回供給して吸着させる。すべての吸着点がふさがり、これ以上吸着しないときの最終的なパルスの大きさから、それまでの吸着パルスの大きさを差し引いた値の総和より、全吸着量を求める(a mol)(図 4-11a)【25】。これと触媒試料中の活性成分量(b mol)との比より、分散度 $D(= a/b)$ を見積もる。なお、H₂ 吸着の場合は通常、解離して原子状で表面原子に吸着するので、吸着モル量は H 原子としての値(H₂ の 2 倍)とする。

a. パルス吸着のための前処理条件例と得られたパルスからの吸着量の算出方法



b. 実際のDOCハニカムの分析例 (新品、および63万km走行品の入口側と出口側)

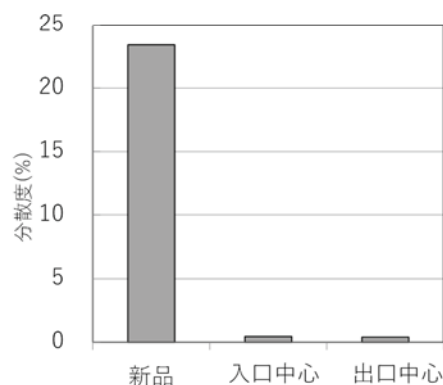


図 4-11 金属分散度分析(CO パルス吸着)の結果例

4.9.3 分析結果の一例【1】

新長期規制適合ディーゼル車(63万 km 走行品)に搭載されていた DOC ハニカムの分析例を図 4-11b に示す。新品と比較して分散度が激減しており、劣化が著しく進行していることが示唆された。

4.10 触媒活性成分の酸化還元特性(プログラム昇温水素還元; H₂-TPR)

4.10.1 測定原理

試料に水素を含むガスを流通させながら連続昇温し、その間に消費される水素の量を連続的に測定したプロファイルから Cu などの触媒活性成分の酸化還元特性を評価する手法である。

4.10.2 分析方法

試料 0.2g に石英砂を 1g 添加混合したものを 20%O₂/N₂ 雰囲気で 500°C 0.5h 前処理後 50°C まで冷却、N₂ パージ後、2%H₂/N₂ を 500mL・min⁻¹ 流通下、10°C・min⁻¹ の速度で 750°C まで昇温する。出口ラインに 1.1%O₂/N₂ を添加し、その後段に設置した白金触媒上での反応(200°C、2H₂+O₂→H₂O)後の残存 O₂ 量をジルコニア式酸素センサー(1000ppm レンジ)で分析し、この温度プロファイルから試料の還元で消費された H₂ 量を算出する。

4.10.3 分析結果の一例【19】

SCR モデル触媒中の Cu の還元で消費される H₂ 量の温度プロファイルを図 4-12a に示す。新品では 250°C にピークを一つ持つのに対し、800°C-10%-5h ではピークが 400°C 付近にシフトした。800°C-30%-5h、800°C-50%-5h では 400°C 付近のピークが高くなるとともに、さらに高温側の 550°C 付近に二つ目のピークが出現した。250°C 付近のピークはゼオライト骨格に結合している [Cu(OH)]⁺-Z (Cu は II → I 価に変化) (Z は負に帯電した [Si-O-Al] 骨格)、400°C 付近のピークは、Cu²⁺-Z₂ (骨格内の近接した 2 つの Al に結合している O に配位した Cu²⁺) やクラスター状の CuO_x (同 II → I)、550°C のピークは CuO_x (同 I → 0) に帰属される【14】。即ち、Cu の状態は、新品では元々の 2 価から 1 価までしか還元されない孤立イオン状態、最も劣化が進行している触媒中では、かなりの割合が 2 価から 0 価、つまり金属状態にまで比較的簡単に還元されてしまう酸化銅(CuO)になっていると推察された。

一連の水熱処理品について、750°C までの H₂-TPR で得られたプロファイルの面積から H₂ 総消費量を求めて Cu に対する量比 (H/Cu; mol/mol) を算出し、これに対する NO_x 転化率の相対活性をプロットした(図 4-12b)。劣化の初期状態では劣化処理の強化とともに、H/Cu が新品と同じ 1 のまま相対活性が 1 から 0.6 まで低下した。さらに劣化処理を強化すると、H/Cu の増加とともに相対活性が 0.6 から直線的に減少し、H/Cu が 2 になると 0 となった。新品と同じ 1 価までしか還元されないものでも活性が低くなるのは、[Cu(OH)]⁺-Z から、より還元されにくい Cu²⁺-Z₂ へ変化したため

であり、また CuO にまで変性すると活性を全く示さなくなることが示唆された。

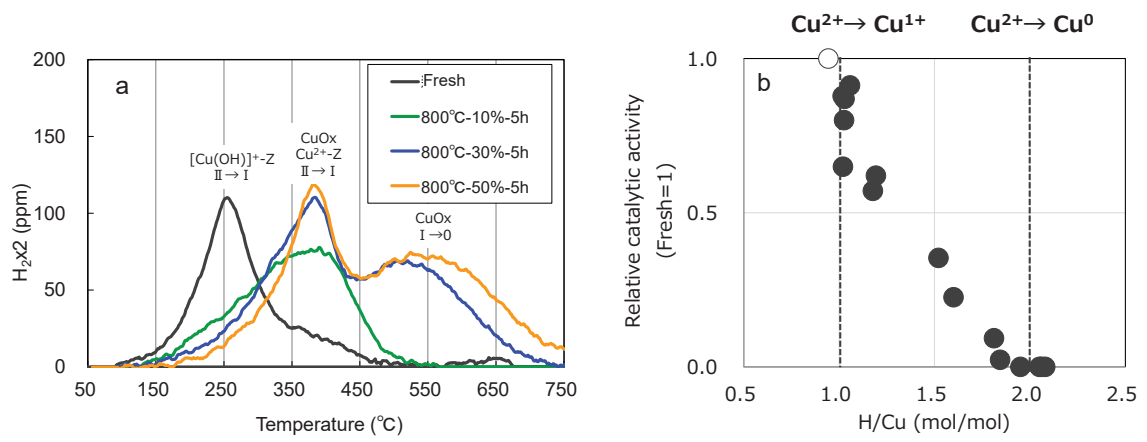


図 4-12 水素昇温還元(H₂-TPR)の結果例

5. 付録

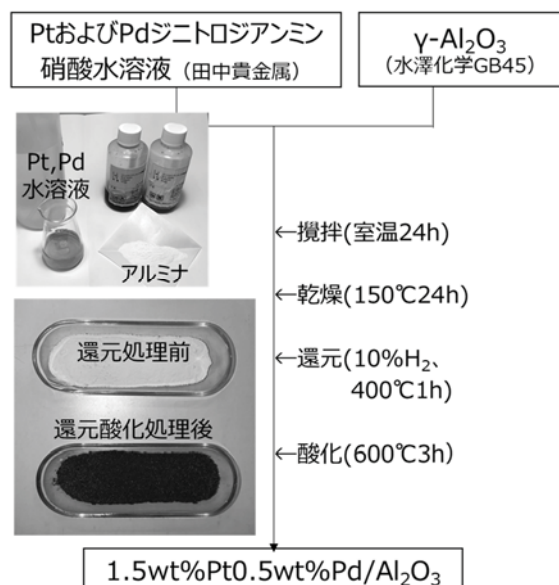
5.1 モデル触媒の調製方法

本書で使用した各モデル触媒の調製方法を以下に記す。

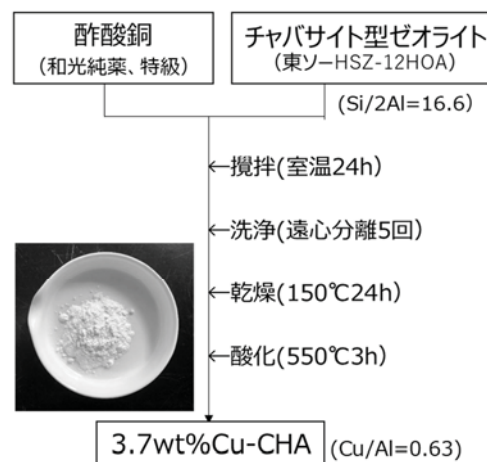
5.1.1 DOC

DOC のモデル触媒 ($\text{PtPd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) は、触媒活性成分となる Pt 及び Pd の出発物質としてジニトロジアンミン錯体硝酸溶液 (田中貴金属製) を、触媒担体としてガンマアルミナ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 水澤化学工業製、GB45) を用い、含浸法により調製した (図 5-1a)。具体的には、アルミナ粉末 4g を 20g の水に分散し、これに 1%Pt ジニトロジアンミン硝酸溶液 6g と 1%Pd ジニトロジアンミン硝酸溶液 2g を混合したものを滴下して少しずつ加えた後、常温にて 24h 攪拌、 150°C で 16h 乾燥後、10% H_2 中 400°C で 1h 還元処理、引き続き空気中、 600°C で 3h 酸化処理した。これにより、[1.5wt%Pt+0.5wt%Pd]担持 Al_2O_3 を得た。模擬劣化品は、これをさらに 800°C 、空気中で 6h 処理して得た。新品と模擬劣化品のキャラクタリゼーションの比較を表 5-1 に示す。

酸化触媒 (DOC)



NOx選択還元触媒 (SCR)



アンモニアスリップ触媒 (ASC)

DOCとSCRの物理混合品 (混合比1:20)

図 5-1 モデル触媒の調製方法

表 5-1 モデル触媒のキャラクタリゼーション

| 触媒 | 組成 | 状態 | 表面積 m ² ・g ⁻¹ | PtPd分散度 CO/(Pt+Pd) | NH ₃ 吸着量 mmol・g ⁻¹ |
|----------------------|---|-------|--|-----------------------|---|
| DOC (酸化触媒) | 1.5wt%Pt0.5wt%Pd/Al ₂ O ₃ | 新品 | 132 | 0.47 | - |
| | | 模擬劣化品 | 126 | 0.20 | - |
| SCR触媒 (NOx選択還元触媒) | 3.7wt%Cu-ssz-13 | 新品 | 415 | - | 1.24 |
| | | 模擬劣化品 | 31 | - | 0.22 |
| ASC (アンモニアスリップ触媒) | DOCとSCRの混合物(1:20) | 新品 | 401 | - | - |
| | | 模擬劣化品 | 35 | - | - |

モデル触媒の妥当性を確認するため、市販の DOC 触媒から切り出したマイクロハニカム及びこれの粉碎品との比較を NO 酸化及び HC 酸化反応について行った(図 5-2)。いずれの反応についても、モデル触媒は市販品のマイクロハニカム及びその粉碎品とほぼ同等の温度依存性を示したことから、その妥当性が確認された。また、触媒形態としてはマイクロハニカム状でも粉碎状でも発現する性能に大きな違いはないことを確認した。

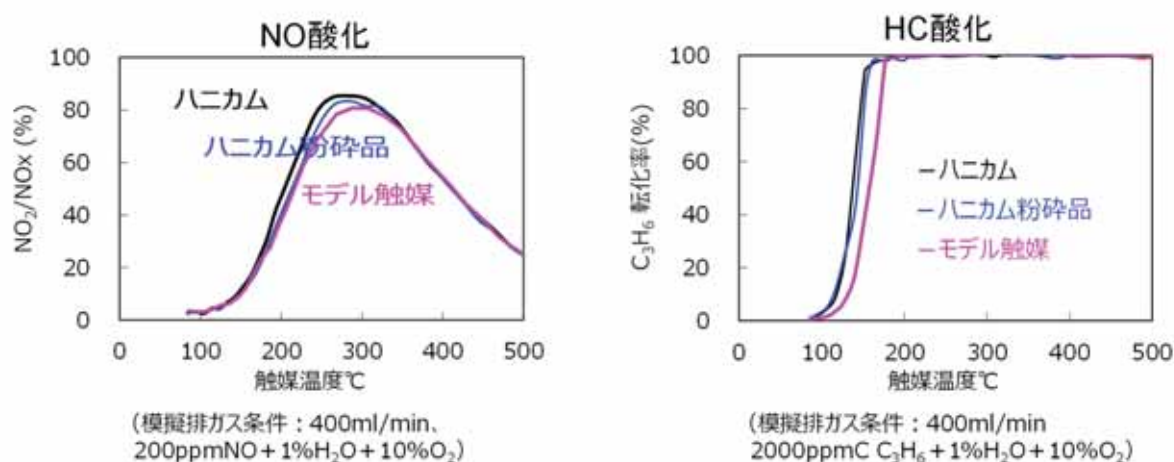


図 5-2 モデル触媒の活性の妥当性評価(DOC)

5.1.2 SCR 触媒

SCR モデル触媒(Cu ゼオライト)は、酢酸銅(和光純薬、特級)の水溶液とチャバサイト型ゼオライト(東ソー製 H-SSZ-13、HSZ-D12HOA、Si/2Al=16.6)を出発物質として、イオン交換法により調製した(図 5-1b)。具体的には、0.05mol・L⁻¹酢酸銅水溶液 1L に H-SSZ-13 粉末 25g を混合し、24h 攪拌した(ゼオライトのイオン交換サイト数に対する Cu 仕込み量は 210%)。その後、上澄み

液の pH が 6 付近(大気中 CO_2 濃度と平衡となる弱酸性)で安定化するまで遠心分離機を用いて蒸留水で 5 回洗浄した。その後、 150°C で 24h 乾燥させた後、空气中 550°C で 3h 処理した。これにより、3.7wt%Cu-SSZ-13 (Cu 担持率はイオン交換率換算で 60%)を得た。模擬劣化品は、これをさらに 30% H_2O 中 800°C 、5h 水熱処理して得た。新品と模擬劣化品のキャラクターゼーションの比較を表 5-1 に示す。

モデル触媒の妥当性を確認するため、市販の SCR 触媒から切り出したマイクロハニカム及びこれの粉碎品との比較を Standard-SCR 反応について行った(図 5-3)。 NO_x 転化率、 NH_3 転化率、 N_2O への転化率とも、モデル触媒が市販品のマイクロハニカム及びその粉碎品とほぼ同等の温度依存性を示したことから、その妥当性が確認された。また、触媒形態としてはマイクロハニカム状でも粉碎状でも発現する活性に大きな違いはないことを確認した。

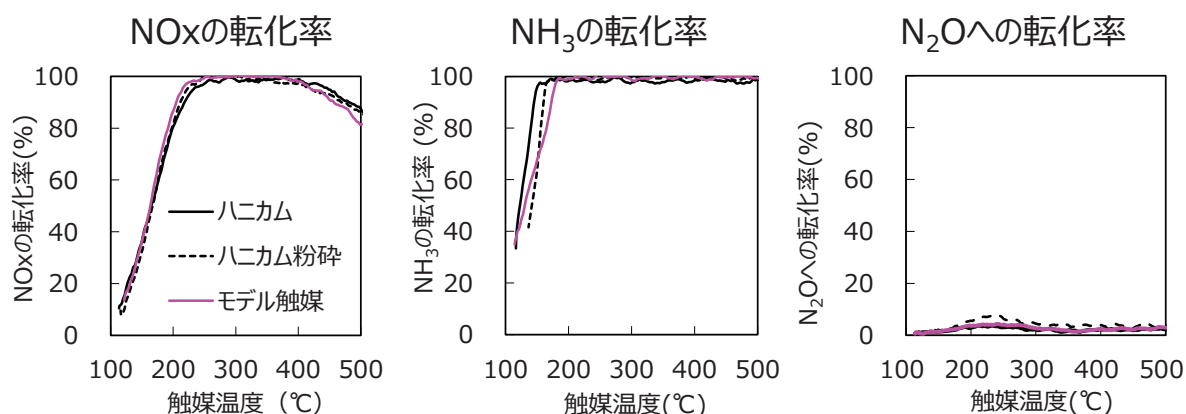


図 5-3 モデル触媒の活性の妥当性評価(SCR 触媒)

(模擬排ガス条件: 400ml/min、200ppm NO + 220ppm NH_3 + 1% H_2O + 10% O_2 、温度条件: 3°C /min 降温)

5.1.3 ASC

ASC のモデル触媒は、上述の DOC 及び SCR モデル触媒粉末の混合物として得た(図 5-1c)。混合割合は 1:20 とした。この妥当性を確認するため、市販触媒から切り出したマイクロハニカム及びこれの粉碎品との比較を NH_3 酸化について行った。その結果(図 5-4a)、 NH_3 転化率と N_2O への転化率については、モデル触媒と市販触媒のマイクロハニカム及びその粉碎品でほぼ同等の性能を示した。一方、 NO_x への転化率はモデル触媒と市販触媒の粉碎品の方がマイクロハニカムよりも高い傾向を示した。

ASC ハニカムは 4.3.3 で述べたように、一般的に SCR 触媒が上層、酸化触媒が下層となる二層構造になっている(図 5-4b 左)。これにより、当ハニカムに到達した NH_3 は一部が上層に吸着、一部が下層で NO_x にまで酸化、さらにこれらの 2 成分が上層中で反応して N_2 への無害化反応が進行する。これに対し、ハニカム粉碎品とモデル触媒は、図 5-4b 右に示すように、酸化触媒と SCR

触媒の物理混合のため、実際の二層構造の場合より NH₃ が酸化触媒と接触しやすくなり NO_x への酸化が起こり易くなると推察される。このことから、物理混合では NO_x への転化率については正しく評価できないと判断された。ただし、NO_x への転化は、マイクロハニカム、モデル触媒とも 300℃ 以上で発現していることから、それ以下の温度領域における NH₃ 転化率と N₂O への転化率は活性評価指標として活用できると考えられる。

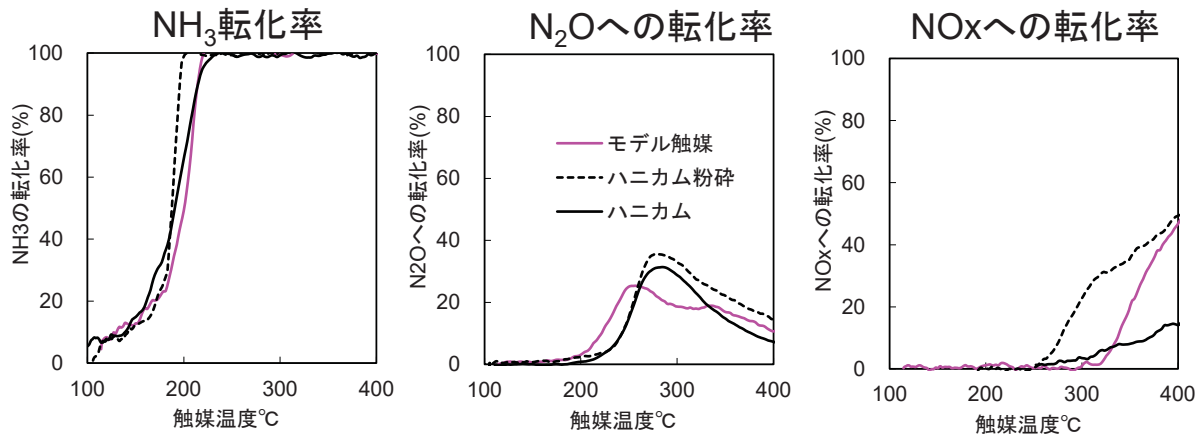
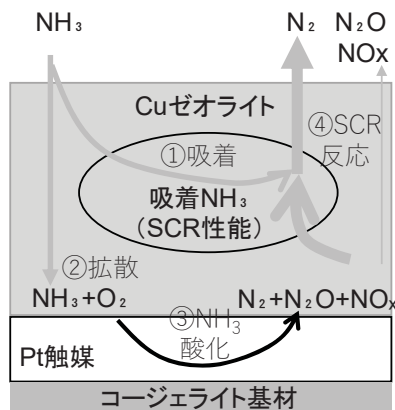


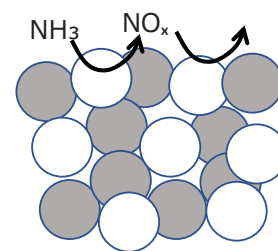
図 5-4a モデル触媒の活性の妥当性評価(ASC)

(模擬排ガス条件:400ml/min、220ppmNH₃+1%H₂O+10%O₂、温度条件:3°C/min 降温)

実際ハニカム触媒
(SCR触媒とPt触媒の二層構造)



粉碎品およびモデル触媒
(SCR触媒とPt触媒の混合物)



- 上層 (SCR触媒 : Cuゼオライト)
- ①NH₃が上層に吸着
 - ②一部のNH₃がCuゼオライト層を拡散し下層に到達
 - ④下層で発生したNO_xと上層内の吸着NH₃のSCR反応が進行
- 下層(Pt触媒)
- ③下層に到達したNH₃が酸化され、N₂、N₂O、NO_xを生成

一部のNH₃がPt触媒に優先的に接触しやすくなり、酸化反応が促進されてしまう

図 5-4b ASC の構造の違いによる反応メカニズムの違い

5.2 模擬排ガス組成設定のための検討内容

実際のディーゼルエンジン排ガスには、ベースとなる N_2 と O_2 に対して、 $NO_x (=NO+NO_2)$ が平均して 200ppm、水蒸気と CO_2 が大凡 5~12.5%、 SO_2 が 0~1ppm 程度含まれている。さらに、低級から高級、飽和や不飽和、鎖状や芳香族等、多岐にわたる HC 種が概ね 10~20000ppmC (高濃度は DPF 再生時の値) の範囲で含まれている。このような排ガス組成の実条件をラボ室で忠実に再現しようとする、多種類の標準ガスが必要となり、また水蒸気や高沸点 HC が凝縮しないよう配管の加熱保温制御も必要になるなど、活性評価システムが著しく複雑化する。相対活性評価値 (新品に対する使用過程品の劣化、市販品に対する開発品の性能向上の度合いなど) にそれほど大きな影響を与えないのであれば、模擬排ガス組成をできるだけ簡素化した方が汎用的な評価手法として望ましい。このような意図の下、種々の模擬排ガス組成が触媒活性に与える影響について調査を行い、評価手法に適用する模擬排ガス組成を決定した。

5.2.1 DOC

HC 酸化活性の評価に使用する HC 種を選定するため、6 種類の炭化水素、即ち、メタン (CH_4 ; 常温で気体)、エチレン (C_2H_4 ; 気体)、プロピレン (C_3H_6 ; 気体)、プロパン (C_3H_8 ; 気体)、デカン ($C_{10}H_{22}$; 液体)、デカン+1-メチルナフタレン ($C_{11}H_{10}$) (混合比 9:1; 液体) の酸化反応を行った。その結果を図 5-5 に示す。HC 種により反応率の温度依存性が大きく異なり、メタン及びプロパンの酸化が $300^{\circ}C$ 以上で開始する一方、それ以外の HC では $200^{\circ}C$ 付近で転化率 100% に到達した。産総研では以前、DOC 開発研究を実施した際、デカン+1-メチルナフタレン混合物を模擬的な HC として使用していた【26】。しかし、これは常温で液体のため、その導入には液体 MF と気化器の設置が必要であった。反応ガスへの添加が容易な常温で気体のプロピレンがこれと近い反応性 (ライトオフ温度) を示していることから、プロピレンを DOC の酸化活性評価用 HC として選定した。

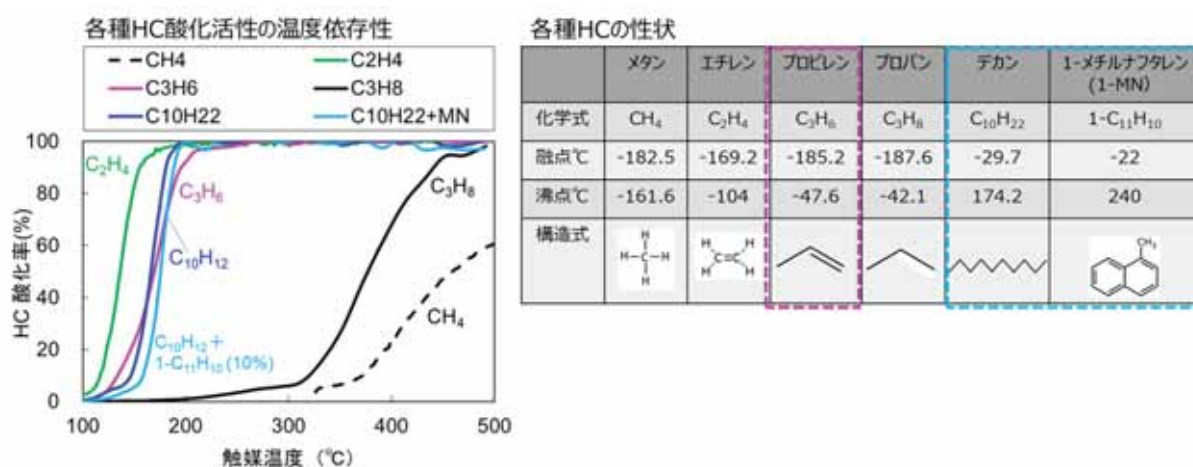


図 5-5 模擬排ガス組成の検討:DOC (HC 種の選定)

模擬排ガス: 2000ppmHC + 1% H_2O + 10% O_2/N_2 ; 400ml/min

さらに NO 及び HC(プロピレン)酸化における水蒸気、CO₂ 及び SO₂ 共存の影響を検討した結果を図 5-6 に示す。CO₂ と SO₂ 非共存下、水蒸気濃度の影響を調べたところ、水蒸気濃度増加に伴い NO 酸化活性がやや減少する一方、HC 酸化についてはほとんど差がなかった。また水蒸気 1%共存条件で CO₂ と SO₂ 有無の影響を調べたところ、共存の影響はほとんどなかった。以上の結果から、DOC の活性評価のための模擬排ガスに添加する水蒸気濃度は 1%とし、CO₂ や SO₂ は添加しないこととした。この水蒸気濃度での露点温度は 8℃であり、反応ガス経路の加熱保温は不要である。

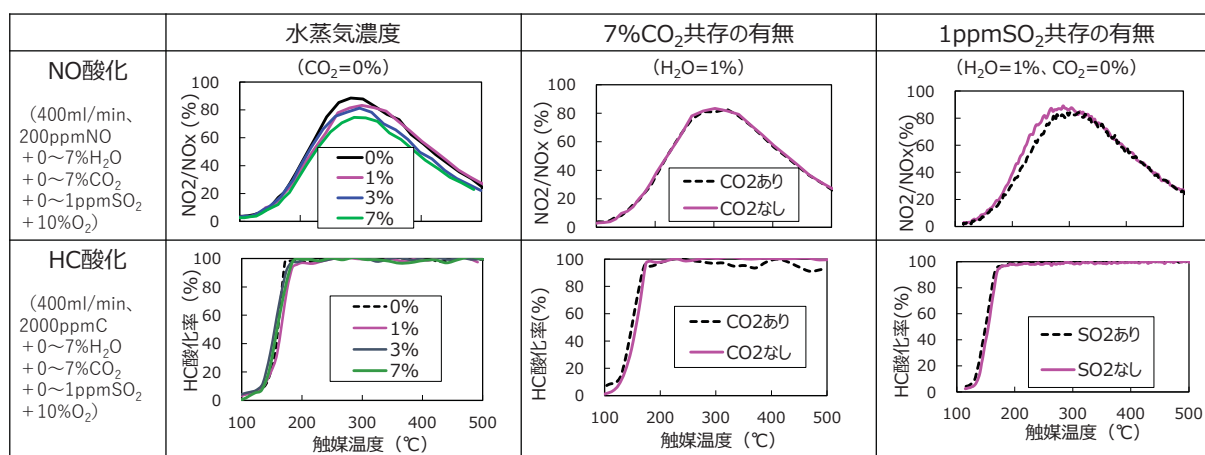


図 5-6 模擬排ガス組成の検討:DOC (H₂O、CO₂、SO₂ の影響度)

5.2.2 SCR 触媒

Standard-SCR 反応における水蒸気及び CO₂ 濃度の影響を調べた結果を図 5-7 に示す。CO₂ 非共存下では、水蒸気濃度 0~7%の範囲で NO_x、NH₃ 転化率への影響は小さかった。一方、CO₂ を共存させると、NO_x 転化率への影響は殆ど見られなかったが、水蒸気濃度増大に伴い低温側での NH₃ 転化率の増加が認められた(図中 2 列目下)。ただし、反応管下流に設置した凝縮器に貯まった水分中の CO₂ と NH₃ の濃度を分析したところ、炭酸アンモニウム((NH₄)₂CO₃; 炭酸水素アンモニウムとカルバミン酸アンモニウムの混合物)が生成していたことが判明した。このことから、水蒸気と CO₂ 共存下における NH₃ 転化率の増加は、NH₃ が凝縮水に吸収されることによる見かけのものであることが明らかになった。これより、SCR 触媒評価のための模擬排ガスに添加する水蒸気濃度は室温条件で結露しない 1%とし、CO₂ は添加しないこととした。

さらに Standard-SCR 反応における NO_x に対する NH₃ の比率(NH₃/NO_x)の影響を調べた結果を図 5-8 に示す。NH₃/NO_x が化学反応式(4NO + 4NH₃ + O₂ → 4N₂ + 6H₂O)における量論比 1 を下回ると、当然のことながら NO_x 転化率は低下した。また、NH₃/NO_x = 1 でも転化率 100%に到達しなかった。一方、比率が高すぎても(NH₃/NO_x = 1.3)、高温側で NO_x 転化率が比較的大きく低

下(余剰 NH_3 の酸化による NO_x 発生による)、低温側で NH_3 転化率が低下する傾向を示した。以上のことから、 NH_3 が若干過剰の条件 ($\text{NH}_3/\text{NO}_x=1.1$) で実施することを選択した。

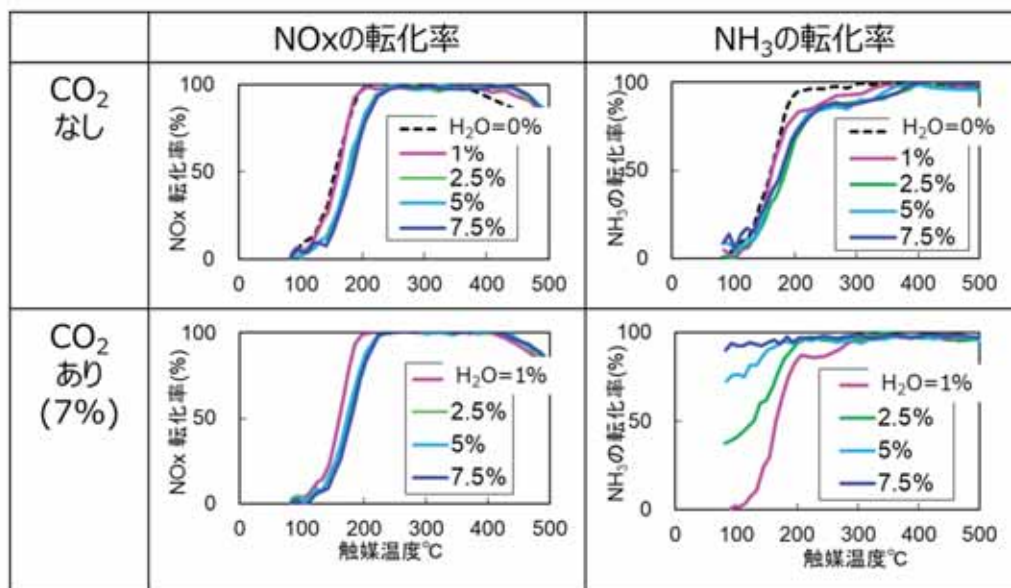


図 5-7 模擬排ガス組成検討:SCR 触媒 (H₂O、CO₂ の影響度)

模擬排ガス: 400ml/min、 200ppmNO + 220ppmNH₃ + 0 ~ 7.5%H₂O + 0 ~ 7.5%CO₂ + 10%O₂

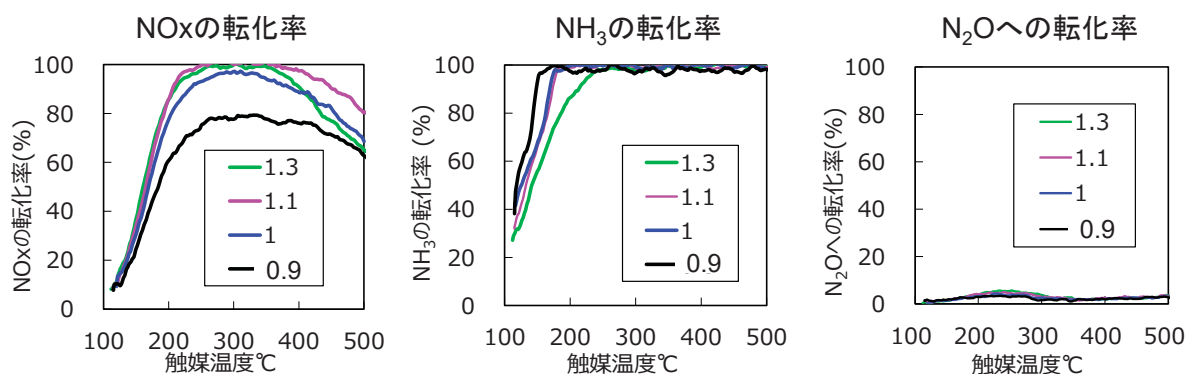


図 5-8 模擬排ガス組成の検討:SCR 触媒 (NH₃/NO_x 比の影響)

模擬排ガス: 400ml/min、 200ppmNO + 160~250ppmNH₃ + 1%H₂O + 10%O₂

5.3 FT-IR による反応ガスの分析方法

汎用型の赤外分光分析装置(FT-IR)に多重反射型長光路ガスセルを搭載したシステムを構築することにより、触媒活性評価を行うに当たって必要な反応ガス中の多成分の分析を同時、高感度、かつリアルタイムで分析できる。以下、この多成分ガス分析システムの構築方法や測定における留

意点などを記す。

5.3.1 分析対象および測定原理

分子を構成する原子間の伸縮や変角振動に共鳴して、殆どの分子はそれぞれ特定波数の赤外線吸収する。ただし、 N_2 や O_2 などの等核二原子分子は赤外吸収を示さない。特に、気体の赤外吸収スペクトルは、液体や固体の場合と比べて成分どうしの相互作用による影響が小さく、大気圧程度までの低圧力条件であれば、複数の成分が混合した状態でも個々の成分のスペクトルは単一の場合とほぼ等しい。それぞれの気体ごとに特徴的な位置、強度を持つ幅の狭い数十本の吸収線によってスペクトルができています。このため、分解能が十分高い FT-IR を用いれば、多数の成分が共存しても他の吸収線と重ならない目的成分のみに由来する吸収線あるいはその一部を選択することができる。気体の場合、ガス濃度と吸収線の吸光度の間には理論上は比例関係(Lambert-Beer 則; 図 5-9)が成り立っている。ただし、実際の取得データでは、検出器の直線性などの要因により原点を通る 2~4 次の多項式となっており、これに対応した高次の検量線の作成が必要となるが、多くの市販ソフトではこのような検量線作成が可能になっている。

実際の自動車排ガス分析においても、従来の非分散型赤外吸収分析計(対象成分: CO_2 、 CO)や化学発光式分析計(NO 、 NO_2)とともに、FT-IR 方式の自動車排ガス分析装置が併用されるようになってきている。さらに、未規制ではあるが排出が問題となってきている NH_3 や N_2O などの連続分析にも利用されている。

$$\log_{10}(I_0/I) = A = \epsilon cd$$

$$c = (1/\epsilon d)A$$

I_0 : 入射光の強度

I : 透過光の強度

A : 吸光度

ϵ : 吸光係数

c : 吸光物質の濃度

d : 吸光物質の厚さ

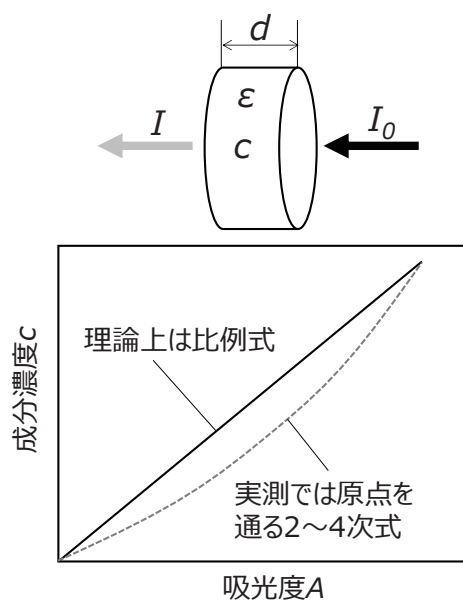


図 5-9 成分濃度と吸光度の関係(Lambert-Beer の法則)

5.3.2 分析システム

5.3.2.1 構成

図 5-10 に本評価方法で使用した反応ガス分析システムの構成を示す。二原子分子の回転に由来する個々の吸収線を分離するため、スペクトル分解能は 0.5 cm^{-1} で使用する。本書で定めた評価方法では秒単位の高速分析を必要とせず 10sec 程度の分析時間が取れるので、検出器としては、高感度の MCT (HgCdTe; テルル化カドミウム水銀、液体窒素冷却) ではなく TGS (トリグリシン硫酸、常温使用) を用いている。空気中の H_2O 及び CO_2 によるスペクトルの重なりをなくすため、これらを予め除去した乾燥空気または N_2 により本体内部をパージすることが不可欠である。

使用している多重反射型ガスセルには内容積 100mL、総光路長 2.4m、窓材 KBr のものを使用している。ガスセル選択の留意点としては、まず、ppm オーダーの分析を可能とするため 2m 程度の光路長は必要である。第 2 に、ガス置換を 1 分間程度のインターバルで行えるようにするため、毎分のガス流速より十分小さい容量のガスセルを用いる必要がある。IR 測定はガスを流したままの状態で行える。ただし、この場合、測定結果は測定開始から終了までの平均組成のものとなるので、組成が変化しない反応条件 (例えば温度一定) で測定することが望ましい。さらに、温度を一定に保ったり内壁へのガス付着や水蒸気を含むガス分析における水凝縮を防止したりするため、加熱温調 ($80\sim 200^\circ\text{C}$) できることが必要である。なお、本研究で設定したガスセル温度は、使用するガス成分がプロピレンなどの比較的沸点の低い分子であるため、便宜上、ガソリン車排ガス試験分析装置で指定されている 113°C を適用している。ディーゼル車排ガス分析に指定されているガスセル温度は 191°C であるが、そこまでの高温は必要がないと判断した。また、厳密には温度だけでなく、ガスセル内部の圧力も一定に保つ必要がある。しかし大気圧変動による 1% 程度の誤差を許容するならば、調圧機構は設けず、出口側を大気圧開放した状態で使用することもできる。

5.3.2.2 各成分におけるスペクトル強度の定量範囲

図 5-11 に触媒活性評価に関係する一連のガス成分のスペクトルを示す。 0.5 cm^{-1} 程度の高分解能をもってしても、多数成分の混合ガス中で互いに干渉しない (重なり合わない) 波数範囲は実際上、限られている。一例として、図 5-12 に NO のスペクトルの拡大図を示す。N 原子と O 原子間の伸縮振動に加えて、多数の回転準位が重なることにより、 $1750\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ の範囲に多数の吸収ピークが出現する。ちょうどこの範囲は水の吸収ピークが重なっており (図 5-13)、この例では、それと重ならない範囲となる $1899\sim 1901\text{ cm}^{-1}$ の 1 ピークを定量に使っている。同じように、 N_2O と CO 、 NH_3 と H_2O など、互いに近い領域に吸収スペクトルである場合に、互いに重ならない領域を定め、定量に用いている。表 5-2 に触媒活性試験で使用した各成分に対するスペクトルの定量波数範囲を示す。

5.3.2.3 定量計算処理

スペクトル中の吸収線の強度から濃度へ換算するためには、強度 (面積あるいは高さ) 読みとりと検量線作成並びに定量計算を行うソフトが必要である。さらに、自動測定を行うためには、スペク

トルの測定、定量計算、結果の表示、これら一連の動作の繰り返しなどを行うための専用ソフトが必要であるが、多くの FT-IR メーカーで対応が可能である。本システムにおけるソフトの仕様は以下の通りである。

- ・測定時間間隔指定による繰り返し測定、キー入力による測定開始に加え開始時刻、終了時刻（あるいは測定回数）指定によるプリセットスタート、および外部トリガー（接点信号）による測定スタート／データ取り込み→スペクトル保存→データの多成分定量計算→濃度値のテキスト形式による保存→最新測定結果を含む一連の濃度値を表形式で表示→次のデータ取り込みのための待ち状態、の一連の処理をルーチンとして行えること

- ・測定繰り返し回数 9000 回以上
- ・一連の定量計算結果が一つのテキスト(CSV)形式のファイルとして作成されること
- ・保存した既存の一連のスペクトルを一括して再度定量計算できること。

5.3.3 分析例

図 5-14 に、使用した FT-IR と多重反射型ガスセルシステムの外観(写真)及び SCR 触媒の活性評価試験で取得したリアルタイムで表示される各成分の定量計算結果(濃度換算値)の一例を示す。

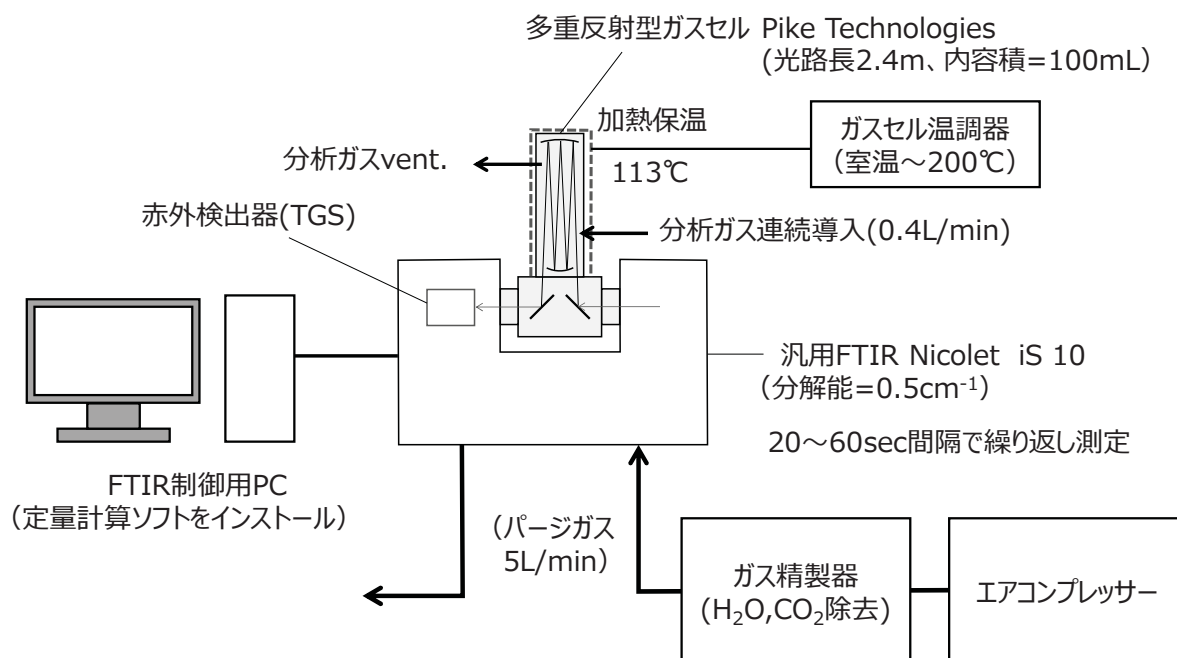


図 5-10 FT-IR を用いた反応ガス分析システムの構成

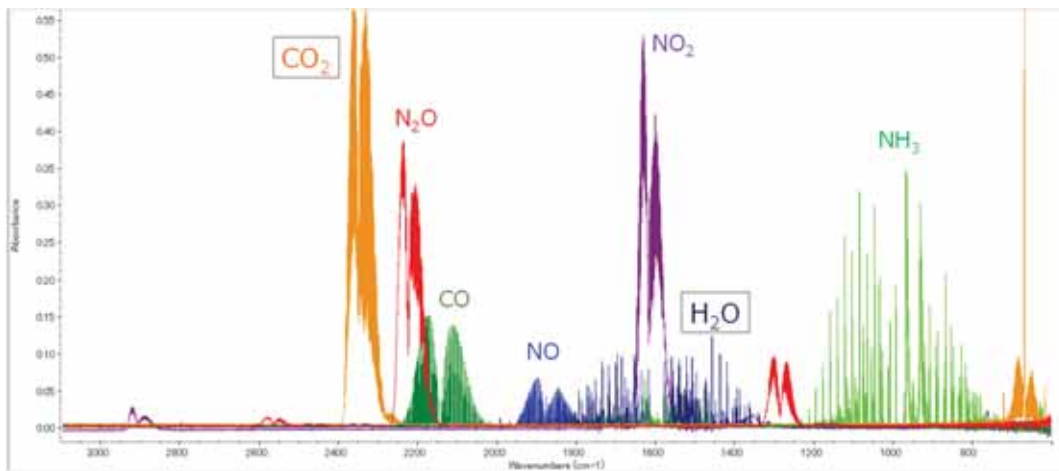


図 5-11 共存 CO2 および H2O の標準スペクトル(200ppm)

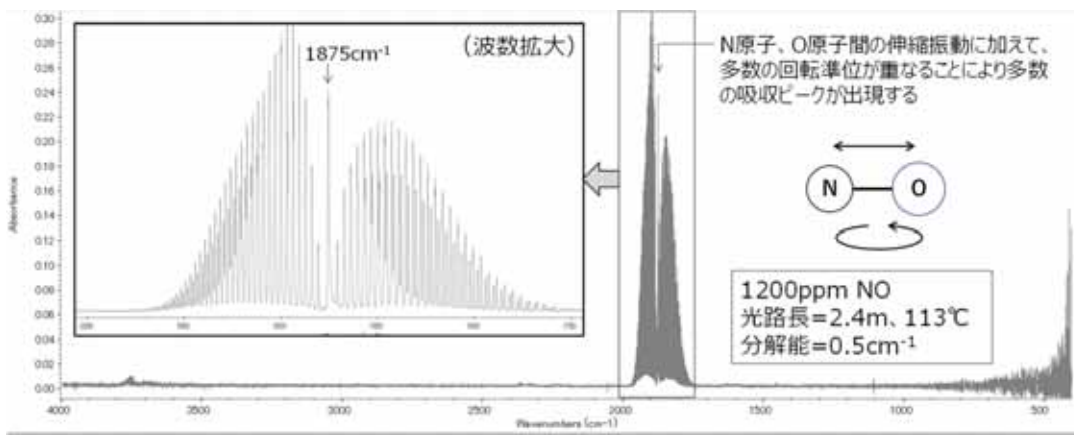


図 5-12 一酸化窒素(NO)ガスの赤外吸収スペクトル

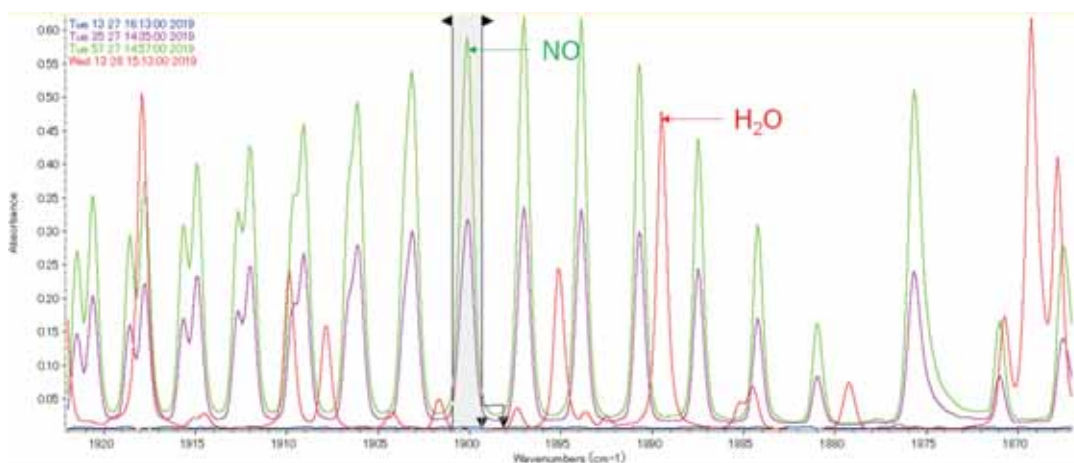


図 5-13 NOとH2Oが共存する場合のNO定量位置例

表 5-2 FT-IR によるガス成分の定量条件例

| ガス成分 | 積算手法 | ピーク位置 | ベースライン | Point 1 | Point 2 | 備考 |
|-------------------------------|------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|
| | | cm ⁻¹ | | cm ⁻¹ | cm ⁻¹ | |
| NO | Area | 1913.24 | Two points | 1913.24 | 1911.19 | |
| | | 1911.43 | Average in range | 1913.72 | 1911.43 | |
| NO ₂ | Area | 1585.92 | Two points | 1585.80 | 1584.84 | |
| | | 1584.96 | Average in range | 1586.04 | 1585.08 | |
| N ₂ O | Area | 2214.64 | One point | 2141.48 | | |
| | | 2213.68 | Average in range | 2143.04 | | |
| H ₂ O | Area | 3445.81 | Two points | 3443.76 | 3450.99 | |
| | | 3447.98 | Average in range | 3444.36 | 3452.20 | |
| NH ₃ | Area | 994.77 | Two points | 995.01 | 984.76 | |
| | | 990.31 | Average in range | 997.42 | 987.06 | |
| CO | Area | 2104.20 | Two points | 2104.20 | 2101.31 | |
| | | 2102.27 | Average in range | 2105.28 | 2102.27 | |
| CO ₂ -H | Area | 2381.29 | Two points | 2381.90 | 2381.05 | 高濃度用 (500~10000ppm) |
| | | 2381.90 | Average in range | 2382.14 | 2381.29 | |
| CO ₂ -L | Area | 2361.90 | Two points | 2361.90 | 2361.00 | 低濃度用 (0~500ppm) |
| | | 2361.00 | Average in range | 2362.30 | 2360.60 | |
| C ₃ H ₆ | Area | 913.25 | Two points | 913.49 | 910.00 | |
| | | 911.44 | Average in range | 914.70 | 911.32 | |

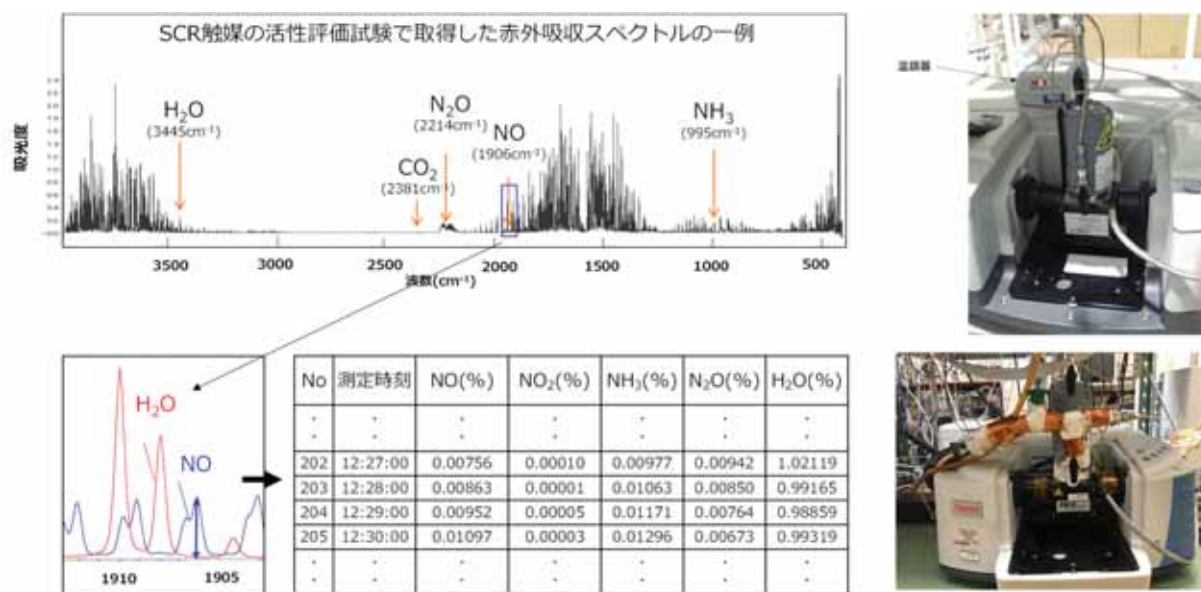


図 5-14 多重反射ガスセル付 FT-IR によるガス分析例

(参考文献)

- ¹ 平成 26 年度排出ガス後処理装置の性能低下メカニズムに関する原因究明並びに触媒活性評価試験委託業報告書
- ² 平成 29 年度排出ガス後処理装置の性能低下メカニズムに関する原因究明並びに触媒活性評価試験委託業報告書
- ³ 平成 30 年度尿素 SCR システム搭載車の排出ガス性能評価調査及び排出ガス後処理装置の性能低下メカニズムに関する原因究明並びに触媒活性評価試験委託業報告書
- ⁴ Uchisawa, J.; Obuchi, A.; Yamamoto, A.; Suzuki, S.; Mizushima, N. Total Performance Evaluation of a Diesel Selective Catalytic Reduction Catalyst System through Laboratory-Scale Experiments. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, 59, 19185-19193. DOI: 10.1021/ACS.IECR.0C03513.
- ⁵ USDRIVE. The Advanced Combustion and Emission Control (ACEC) Technical Team Low Temperature Aftertreatment Group. Aftertreatment Protocols for Catalyst Characterization and Performance Evaluation: Low-Temperature NH₃-SCR Catalyst Test Protocol, 2019. https://cleers.org/wp-content/uploads/2019/05/2019_LTAT_SCR_test_protocol.pdf
- ⁶ Wei, L.; Yao, D.; Wu, F.; Liu, B., Hu, X., Li, X., Wang, X. Impact of Hydrothermal Aging on SO₂ Poisoning over Cu-SSZ-13 Diesel Exhaust SCR catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, 58, 3949-3958. DOI: 10.1021/ACS.IECR.8b04543.
- ⁷ Ma, L.; Cheng, Y.; Cavataio, G.; McCabe, R. W.; Fu, L.; Li, J. Characterization of commercial Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts with hydrothermal treatment for NH₃-SCR of NO_x in diesel exhaust. *Chem. Eng. J.*, 2013, 225, 323-330. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.078>.
- ⁸ Luo, J; Gao, F.; Kamasamudram, K.; Currier, N.; Peden, C. H. F.; Yezerets, A. New Insights into Cu/SSZ-13 SCR catalyst acidity. Part 1: Nature of acidic sites probed by NH₃ titration. *J. Catal.*, 2017, 348, 291-299. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.02.025
- ⁹ Luo, J; Kamasamudram, K.; Currier, N.; Yezerets, A. NH₃-TPD methodology for quantifying hydrothermal aging of Cu/SSZ-13 SCR catalysts. *Chem. Eng. Sci.*, 2018, 190, 60-67. DOI: 10.1016/j.ces.2018.06.015
- ¹⁰ Song, J.; Wang, Y.; Walter, E. D.; Washton, N. M.; Mei, D.; Kovarik, L.; Engelhard, M. H.; Proding, S.; Wang, Y.; Peden, C. H. F.; Gao, F. Toward Rational Design of Cu/SSZ-13 Selective Catalytic Reduction Catalysts: Implications from Atomic-Level Understanding of Hydrothermal Stability. *ACS Catal.*, 2017, 7, 8214-8227. DOI: 10.1021/acscatal.7b03020
- ¹¹ Usui, T.; Liu, A.; Igarashi, H.; Sasaki, Y.; Shiramata, Y.; Yamada, H.; Ohara, K.; Kusamoto, T.; Wakihara, T. Identifying the Factors Governing the Early-Stage Degradation of Cu-Chabazite Zeolite for NH₃-SCR. *ACS Omega*, 2019, 4, 3653-3659. DOI: 10.1021/acsomega.8b03409.
- ¹² Shan, Y.; Sun, U.; Du, J.; Zhang, Y.; Shi, X.; Yu, Y.; Shan, W.; He, H. Hydrothermal aging alleviates the inhibition effects of NO₂ on Cu-SSZ-13 for NH₃-SCR. *Appl. Catal. B, Environ.*, 2020, 275, 119105-119114. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119105>.
- ¹³ Ma, Y; Wu, X.; Cheng, S.; Cao, L.; Liu, L.; Xu, U.; Liu, J.; Ran, R.; Si, Z.; Weng, D. Relationship between copper speciation and Bronsted acidity evolution over Cu-SSZ-13 during hydrothermal aging. *Appl. Catal. A, General*, 2020, 602, 117650-117661. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117650>.
- ¹⁴ Kwak, J. H.; Tran, D.; Burton, S. D.; Szanyi, J.; Lee, J. H.; Peden, C. H. Effects of hydrothermal aging on NH₃-SCR reaction over Cu/zeolites. *J. Catal.* 2012, 287, 203-209.

-
- ¹⁵ Zhang, Y.; Peng, Y.; Li, J.H.; Groden, K. Probing Active Site Relocation in Cu/SSZ-13 SCR Catalysts during Hydrothermal Aging by in situ EPR Spectroscopy, Kinetic Studies, and DFT Calculations. *ACS Catalysis*, 2020, 10, 9410-9419. DOI: 10.1021/acscatal.0c01590.
- ¹⁶ Wang, J.; Peng, A.; Qiao, H.; Han, L.; Bao, W.; Chang, L.; Feng, G.; Liu, W. Influence of aging on in situ hydrothermally synthesized Cu-SSZ-13 catalyst for NH₃-SCR reaction, *RSC Adv.*, 2014, 4, 42403-42411. DOI: 10.1039/c4ra05140h
- ¹⁷ Schmieg, S. J.; Oh, S. H.; Kim, C. H.; Brown, D. B.; Lee, J. H.; Peden, C. H. F.; Kim, D. H., Thermal durability of Cu-CHA NH₃-SCR catalysts for diesel NO_x reduction, *Catal. Today*, 184, 2012, 252-261. doi: 10.1016/j.cattod.2011.10.034.
- ¹⁸ Sano, T.; Ikeya, H.; Kasuno, T.; Wang, Z. B.; Kawakami, Y.; Soga, K. Influence of crystallinity of HZS-5 zeolite on its dealumination rate. *Zeolites*, 19, 80-86, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(97\)00052-3](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(97)00052-3).
- ¹⁹ Uchisawa, J.; Obuchi, A.; Yamamoto, A.; Suzuki, S.; Mizushima, N. Effect of Water Vapor on the Accelerated Deterioration Treatment of Cu-SSZ-13 as Catalysts for Selective Catalytic Reduction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60, 15454 (2021).
- ²⁰ 触媒講座 3、固体触媒のキャラクタリゼーション、講談社、p.216(1985)。
- ²¹ Hubbard, C. R.; Snyder, R. L. RIR – Measurement and Use in Quantitative XRD. *Powder Diffraction*, 1988, 3, 74-77.
- ²² Palcic, A.; Bruzzese, P.C.; Pyra, K.; Bertmer, M.; Gora-Marek, K.; Poppitz, D.; Poppl, A.; Glaser, R.; Jablonska, M. Nanosized Cu-SSZ-13 and Its Application in NH₃-SCR. *Catalysis*, 2020, 10, 506. DOI: 10.3390/catal10050506
- ²³ Hayashi, S.; Hayamizu, K.; Yamamoto, O. Multinuclear Solid-State NMR study of dehydration of Na-Y Type Zeolite. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, 60, 105. <https://doi.org/10.1246/bcsj.60.105>
- ²⁴ Leistner, K.; Xie, K.; Kumar, A.; Kamasamudram, K.; Olsson, L. Ammonia Desorption Peaks Can Be Assigned to Different Copper Sites in Cu/SSZ-13. *Catal. Lett.*, 2017, 147, 1882-1890. DOI: 10.1007/s100562-017-2083-8
- ²⁵ 触媒学会参照触媒委員会「参照触媒を用いた測定法の標準化」、*触媒*、28、41 (1986)
- ²⁶ NEDO プロジェクト「希少金属代替材料開発プロジェクト」研究開発項目⑥「排ガス浄化向け白金族使用量低減技術開発及び代替材料開発／ディーゼル排ガス浄化触媒の白金族使用量低減化技術の開発」(2009～2013 年度)

謝辞

本冊子は、環境研究総合推進費「ディーゼル車排出ガス後処理装置の耐久性能評価手法及び機能回復手法の研究」(2019～2021 年度; JPMEERF20195004)の助成を受けて作成したものです。関係各位のご協力に厚く御礼申し上げます。

作成者

国立研究開発法人産業技術総合研究所
エネルギー・環境領域 省エネルギー研究部門
エンジン燃焼排気制御グループ

内澤 潤子 ・ 小淵 存 ・ 水嶋 教文 ・ 鈴木 俊介

本資料に関するお問い合わせ先

〒305-8564 茨城県つくば市並木 1-2-1 産総研東事業所
国立研究法人産業技術総合研究所
エネルギー・環境領域 省エネルギー研究部門 エンジン燃焼排気制御グループ

内澤 潤子

TEL 029-861-8716

e-mail: junko-uchisawa@aist.go.jp