

汽车尾气颗粒捕捉器载体和壁面涂覆层的电子探针表征

EPMA-054

摘要：悬浮在空中的细小颗粒污染物对环境和人类健康有着很大的危害，随着国六 b 阶段的推进，汽车尾气中颗粒物的排放限值也有了一定的要求。汽车尾气排放管道中放置颗粒捕捉器（Gasoline Particle Filter，GPF）是减少颗粒排放行之有效的技术手段。本文使用岛津电子探针对某类商用 GPF 进行了测试，发现其载体基体为镁铝硅酸盐陶瓷材料，壁面两侧涂覆少量 Rh、Pd 等贵金属活性成分和 La、Ce 等稀土元素。普通 GPF 涂覆尾气催化材料，具有部分三元催化（Three Way Catalyst）效用是一个很好的设计。

关键词：国六 b 颗粒捕捉器（GPF）三元催化剂（TWC）电子探针（EPMA）

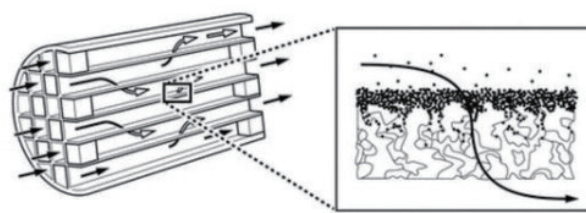
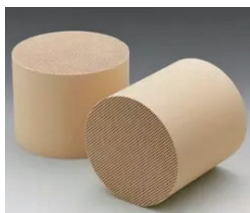
2020 年 7 月 1 日起，全国已全面实施国六标准 a 阶段，国六 b 阶段预计 2023 年开始正式实施，车企最后阶段的升级改造迫在眉睫。国六 a 相比国五，气体排放污染物（CO、CH、NOx 等）排放限值相当，仅取其最严值。国六 b 相对国六 a，各气体排放限值提高了 50% 左右，并增加了细小颗粒物排放的要求。同时提出了技术中性，即轻型车不分燃料种类和发动机技术路线，都需要满足相同的气态污染物和颗粒物排放要求。最后还引入了实际驾驶排放（Real Driving Emission，RDE），对车辆污染物在实际工况下的排放水平也进行了监管和限值要求。可以说国六 b 阶段才是真正意义的新标准。

细小颗粒物能够进入人体呼吸循环系统，给人类的健康造成可累计的、持续性的伤害。

■ GPF 的原理和配置

GPF 技术过滤机理与 DPF 基本相同，由蜂窝状陶瓷组成，通过交替封堵蜂窝状多孔陶瓷过滤体，使排气气流从孔道壁面穿过，通过扩散、碰撞和拦截等方式过滤和减缓颗粒物排放，使之有时间能够在高温 GPF 中进一步燃烧分解。

长时间市区低工况行驶，可能会使得 GPF 过早老化，出现 GPF 壁面上沉积大量颗粒物，导致车辆出现“怠速抖动，油耗上升，动力下降”等问题，这就是被国六车主吐槽的 GPF 报警问题。再生过程也不复杂，只需要高速行驶并滑行交替，使 GPF 核心温度高于 650℃，有了足够的氧气，就会燃烧沉积的颗粒物，自动再生。



GPF 排气示意图

另外，在国五 GDI 车辆升级国六过程中，仅升级 GPF 可能会引起其他污染物排放的恶化，有研究发现，安装 GPF 影响了 RDE 行程中催化器温度，最终导致总行程 NO_x 排放的上升。所以在设置上，需搭配改进的三元尾气催化剂（TWC）同时使用。

当前主流是将 GPF 配置耦合于 TWC 之后，以避免 GPF 的过快老化，同时保证尾气有足够的高温可使 GPF 有效再生，然后再在底盘布置一个 TWC，保证劣化后 NO_x 的排放控制。采用涂覆的 GPF 产生部分的三元催化效果是一个很好的设计，但涂覆层也会增加发动机排气系统背压问题。

■ 测试方法

测试仪器：岛津电子探针显微分析仪 EPMA-1720H。

制样方法：实验 GPF 样品使用低温冷镶嵌树脂材料进行镶嵌，不同粒度砂纸机械磨制，然后分别使用 9 μm、6 μm 和 3 μm 等粒径的金刚石悬浮抛光剂进行抛光。表面热蒸镀厚度约 20 nm 的碳膜以改善样品的导电和导热能力，放入样品仓进行测试。

测试方法：定性分析、面分析 Mapping。

测试条件：加速电压为定性分析 15 kV，面分析 20 kV、束流值 200 nA、束斑直径 MIN、测试点数 300×225 pixels、步距 1 μm（高倍小视场）、10 μm（低倍大视场）、测试时间 40 ms/point。

■ 实验结果分析

3.1 定性分析

针对蜂窝型 GPF 中的载体进行微区成分定性测试，结果（图 2）显示，基体为空隙状陶瓷，主要成分为镁铝硅酸盐，其中少量稀土元素可能是表面涂覆 TWC 过程中，通过陶瓷空隙渗入载体基体内部。

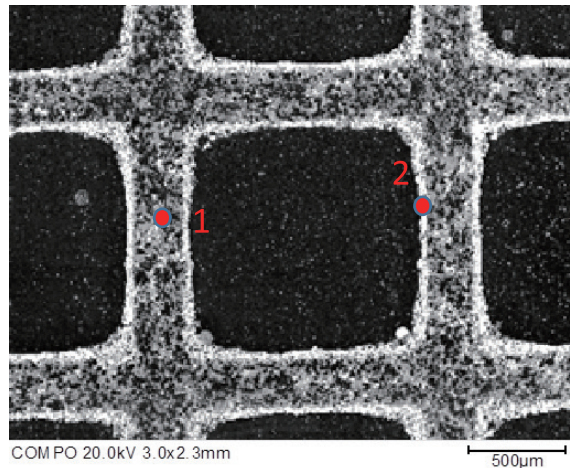


图 1 GPF 横截面

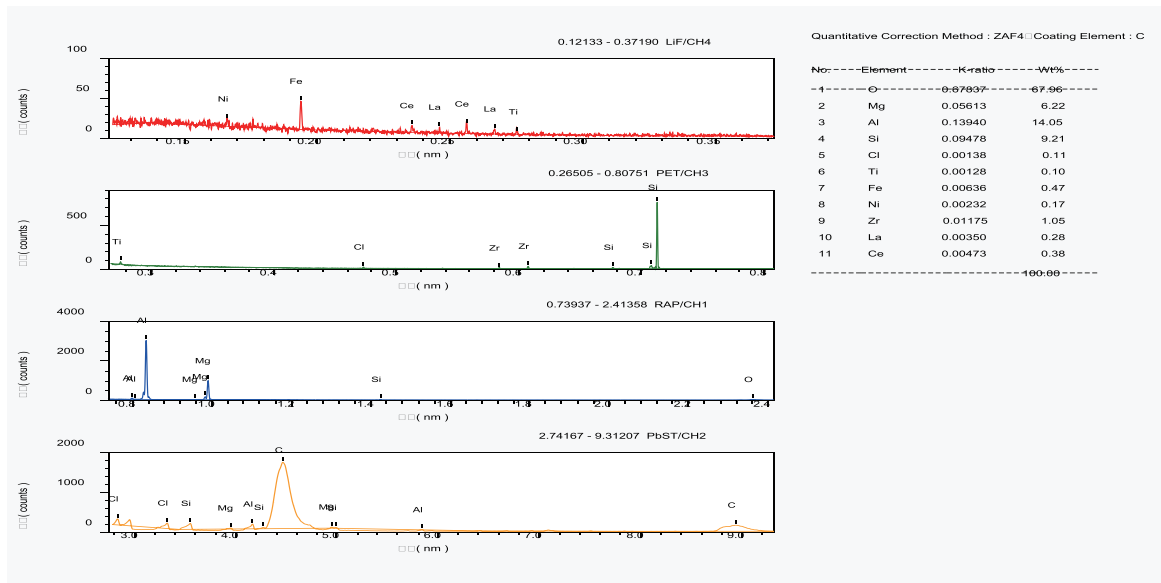


图 2 GPF 载体基体（位置 1）定性分析结果

随后对 GPF 外表面的涂覆层进行了定性测试(图3)，检出了 Rh、Pd 等贵金属活性催化成分，以及作为储氧剂、分散剂、稳定剂等作用的金属和稀土氧化物成分。一般来说，Rh 可对汽油车尾气中的 NO_x 进行还原催化，尾气体中的 HC 和 CO 可通过 Pd 催化氧化反应，改善尾气排放污染。

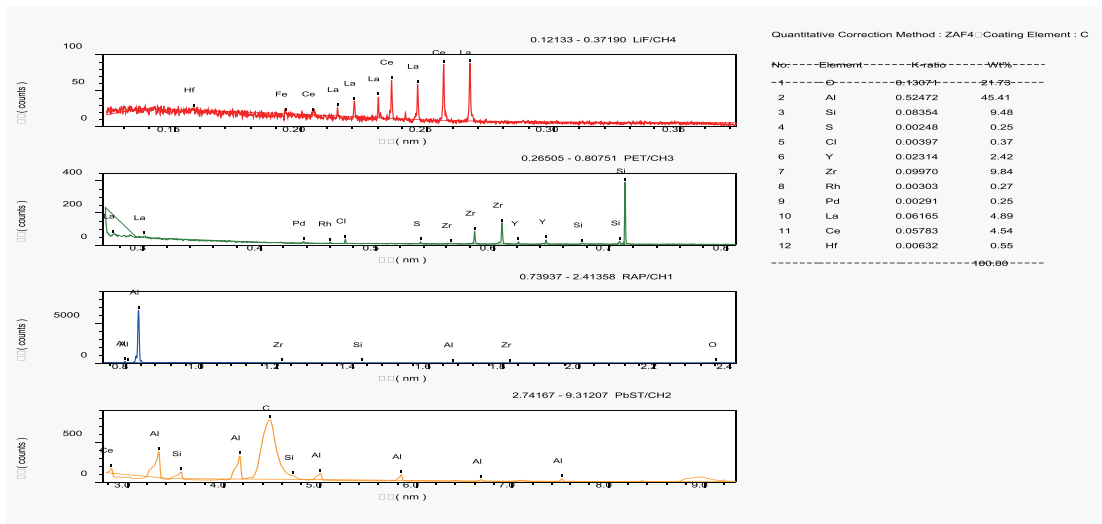


图 3 GPF 壁面涂覆层（位置 2）定性分析

3.2 元素面分析

对定性分析所检测到的主要元素进行了元素面分布特征表征，见图 4。结果显示 Mg、Al、Si、Fe 等硅铝酸盐成分主要分布于陶瓷载体基体，载体有一定的孔隙度，这是 GPF 的主体结构。在壁面两侧的涂覆层中，Al、Zr（一般是其氧化物）作为热稳定剂和分散剂，Rh、Pd 等是有效的活性催化贵金属，La、Ce 等稀土（一般是其氧化物）作为储氧剂使用，涂覆层可起到部分的三元催化效用。

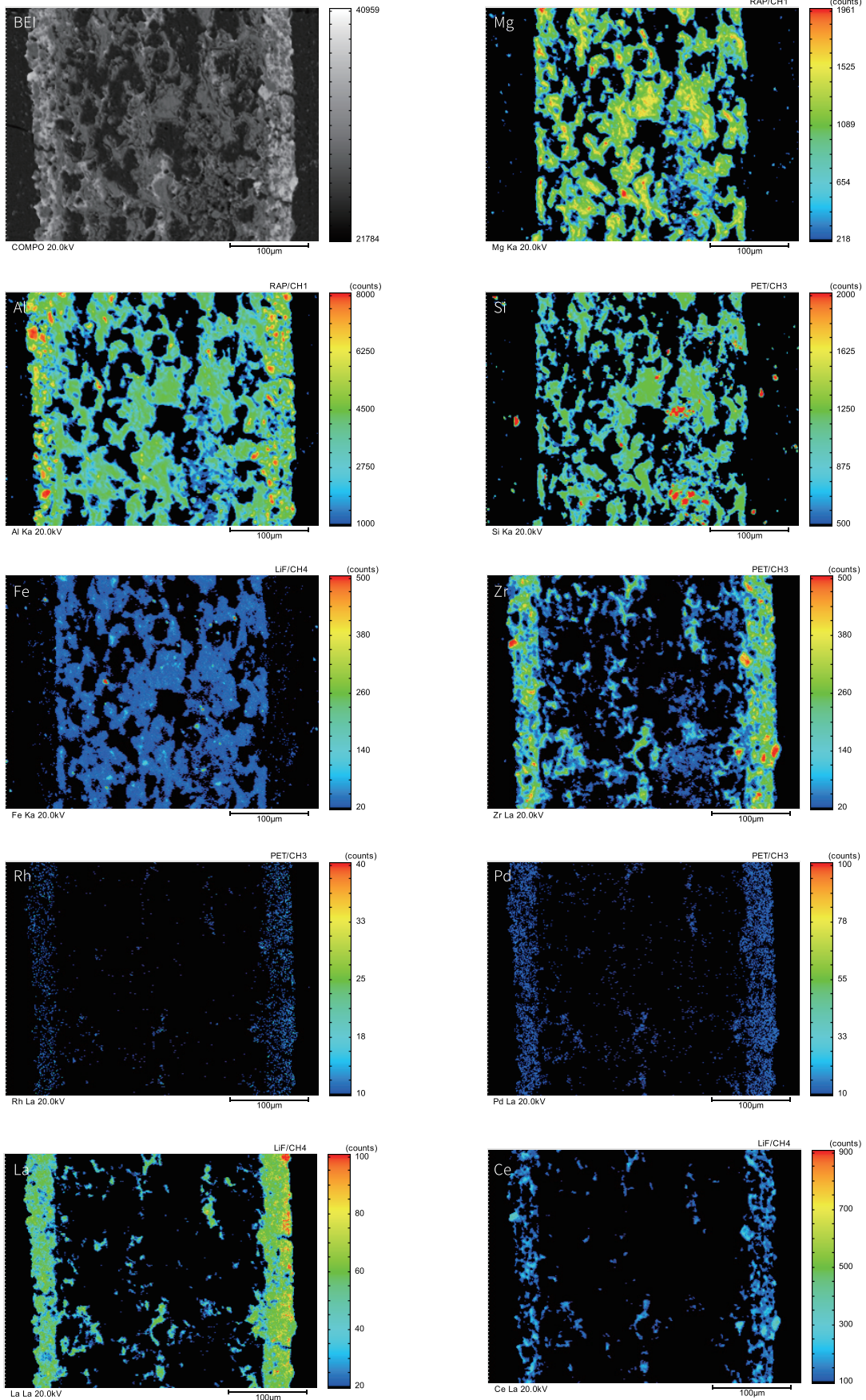


图 4 GPF 试样壁面横截面元素面分析

出于成本考虑，贵金属活性成分一般含量很低，所以在测试时对仪器的灵敏度要求较高，同时由于添加的稀土元素特征 X 射线峰位之间非常接近，一般的能谱仪（EDS）也不足以满足能量分辨率的需求，岛津电子探针对此类样品的测试有着足够的优势，同时满足灵敏度和分辨率的测试要求。详细的说明以及三元催化剂 TWC 的测试，可参考岛津电子探针应用报告 EPMA-018《汽车尾气催化剂中活性贵金属和稀土元素的电子探针表征》。

■ 结论

本文使用岛津电子探针对汽车尾气颗粒捕捉器 GPF 试样进行了载体基体和壁面涂覆层的定性分析和元素特征面分布表征，载体为有一定孔隙度的硅铝酸盐陶瓷材料，涂覆层含有 La、Ce 等稀土和 Rh、Pd 等贵金属活性成分，具有三元催化效用。

岛津电子探针通过配置 52.5°高取出角，可有效提高元素检测灵敏度；并以统一 4 英寸半径罗兰圆的全聚焦分光晶体兼顾了高灵敏度和高分辨率，可以获得理想的分析结果。

岛津应用云

