

18. 車載型NOxセンサの実用化とその利用技術に関する研究

研究開発代表者 野田 明(国土交通省 独立行政法人 交通安全環境研究所)

技術分野 環境監視計測・高度情報化(大気環境)

研究期間 平成13年～平成15年度

研究予算総額 103,493千円

研究の背景と目的

大都市部では沿道NO₂濃度の環境基準の未達成地域が依然として多く、自動車排出ガス中のNO_xの低減対策は緊急課題である。一方、地球温暖化防止のために、省エネルギー化によるCO₂の低減対策も進める必要がある。NO_xとCO₂の低減対策は技術背反の関係があり、両者を共に大きく改善するには、ブレークスルーとなる技術要素の開発が待たれている。車の排気管に直接挿入できる信頼性の高い小型NO_xセンサが実用化されれば、これまで困難とされた実走行中のNO_x計測や触媒劣化検知が可能になり、また、同センサの信号をエンジン制御に利用して、NO_xとCO₂の同時低減をはかる道も開けるなど、環境対策上極めて有望な要素技術となる。そこで本研究では、NO_xセンサの実用化上の技術課題(測定範囲、精度、耐久性、アンモニア干渉等)を解決した上で、自動車排出ガス対策、燃費対策への具体的な応用展開を図る方法を提示する。

研究の成果

(1) NO_xセンサの実用化に係る問題点の解明と対策技術に関する研究

交通安全環境研究所と日本碍子が共同で取り組んでいる車載用NO_xセンサは、ジルコニア(ZrO₂)の酸素イオン伝導性を応用したセンサ基板で構成され、図1に測定原理を示す。NO_xセンサはジルコニア固体電解質の積層構造体であり、2つの内部空間、3つの酸素ポンプで構成される。第1空間には第1酸素ポンプとして一對の電極が配置され、この電極間に調整した電圧を印加することで酸素を内部空間から汲み出したりは汲み入れることにより、可燃性ガスを燃焼させ数ppmの酸素濃度レベルに常に保持する。この原理から、同センサでは第1ポンプの酸素ポンプ量からエンジンの空燃比も検出可能である。奥に配置された第2空間には、第2酸素ポンプと測定ポンプが配置され、第2酸素ポンプで排ガス中の酸素を更に汲み出した上で、NO_xをO₂とN₂に分解してそのO₂分圧を検出する。この検出値と、第1ポンピングセルの余剰O₂分の補正から、排ガス中のNO_x量に比例した出力信号を取り出す。表1にセンサの基本性能を示す。

本研究ではNO_xセンサの自動車への適用性を、排気を模擬したモデルガスやディーゼルエンジン、ガソリンエンジンの実ガスを使って検証した。ガソリンエンジンでの実験では、最初に三元触媒非装着の条件、即ち排気ガス中にNH₃が存在しない条件で、NO_xガス濃度に対するセンサの出力特性を測定した。NO_xセンサを排気ポートの1.2メートル下流に取り付け、排気ガス温度が約300℃のもとで、空燃比(A/F)を12から17.2の間で変化させてCLDガス分析計の計測値とNO_xセンサ出力とを比較した。測定結果を図2に示す。開発したセンサはA/Fが17のリーン状態からA/Fが12のリッチ条件まで、NO_x濃度が300ppmの点で±15ppm、即ち±5%の精度を有している。またセンサの応答性においても問題がないことを確認した。さらに10万km走行相当でも耐久性が得られたことを確認した。

ガソリン車では三元触媒の反応で排気中にNH₃が含まれる場合があり、これがセンサの第1ポンピングセルのPt属系電極において酸化されてNOに変わると、排出ガス中のNO_x濃度を正しく検出できなくなる。

NO_xセンサのこのNH₃干渉性を改善するために、NO_xセンサ素子のガス導入口部分にNH₃を分解する触

媒を配置した NH₃ 対策センサを試作し、モデルガスにて NH₃ 干渉抑止の効果を調べた。測定ガスは、酸素0.5%、水3%を含んだ窒素ガスをベースに、NO もしくは NH₃ を 0、150、300、500ppm に設定した。実験結果を図 3 に示す。オリジナル標準品は、NO 感度に対し NH₃ 感度約85%を示すのに対し、対策品では NH₃ 感度は30%で約1/3まで低減できた。ただし図 4 に示すように NO_x の検出感度が低下する問題も発生し、構造上の制約から 1 本の NO_x センサの中での対応にも限界があることが判明したので、本研究では特性の異なる 2 つのセンサを組み合わせて使い、両者の信号を演算処理して NH₃ の影響を排除するデュアルセンサ方式を提案した。

(2) 車載型 NO_x センサの利用技術に関する研究

燃費性能に優れた希薄燃焼エンジンは、CO₂ の排出低減に役立つとして期待されている。しかし希薄燃焼では排気が酸素過剰となり、三元触媒による NO_x 低減ができないため、希薄燃焼時に NO_x を吸蔵し、吸蔵量が増加するとエンジンにリッチスパイクを発生させて、一時的に増加した還元成分と NO_x を反応させて浄化する NO_x 吸蔵還元触媒が実用化された。しかし現状の技術は、エンジン使用域マップから NO_x の吸蔵量をモデル演算で推計しリッチスパイクの付加タイミングを与える方式である。これが各種の実用運転条件下でも適切に機能しているか検証が必要であり、また今後の技術としては、NO_x センサを用いて刻々の吸蔵量を検出し、最低限必要なリッチスパイクのみを与えて燃料節約する対策も重要である。本研究では、筒内直接燃料噴射型ガソリン車の NO_x 吸蔵還元触媒の前後に NO_x センサを取り付けて、シャシダイナモメータ上で各種走行条件を運転した時に、同センサが検出した NO_x 濃度や A/F の信号、その他の計測データから、NO_x 吸蔵状態の推移やリッチスパイク直後の NO_x 還元反応特性、触媒劣化時の吸蔵量等について検討した。

実験装置の概略を図 5 に示す。試験車両をシャシダイナモメータ上に設置し、各種走行条件（11モード、10・15モード、実走行条件（CD34モード等）及び定常走行条件）で運転した。供試車両は排気マニホールド直後に三元触媒を、また車両の床下位置に NO_x 吸蔵還元触媒を装備しており、その主要諸元を表 2 に示す。図 5 のように、NO_x 吸蔵還元触媒の前後に NO_x センサと、2 台の高速応答型 NO_x 計（CLD 方式）を取り付けて、運転時の触媒前後の NO_x 濃度変化を連続計測した。また NO_x センサによる NO_x 吸蔵還元触媒の車上劣化診断の可能性を検討するために、車両床下の触媒装着位置に、新品触媒並びに迅速触媒劣化試験によって短期間に劣化させた 5 種類の劣化触媒を各々付け替えて、各種のモード試験を行い特性を比較した。

NO_x 吸蔵還元触媒の場合、2 つのリッチスパイクに挟まれた区間（以下、NO_x 吸蔵区間と記す）では、リーン状態での排出ガス中 NO_x を吸蔵していくが、吸蔵量の限界に達する前にリッチスパイクを与えて吸蔵 NO_x を還元し、触媒上の吸蔵点を開放する必要がある。そのため NO_x 吸蔵区間の間隔すなわちリッチスパイクのタイミングを適切に制御する手法について検討した。図 6 に示すように、運転中の NO_x 吸蔵区間は、NO_x センサの A/F 出力信号が示す 2 つのリッチスパイクで挟まれた区間となるので、容易に検出できる。NO_x 吸蔵区間での NO_x の吸蔵量とリッチスパイクによる再生量がほぼ一致すれば、触媒の NO_x 吸蔵能は保持される。しかし、再生量が吸蔵量を下回れば、次の吸蔵区間に繰り越される NO_x が残るので、吸蔵能が低下していく。このことから、NO_x センサで区間内での NO_x 吸蔵状態を常時モニターして、適切なリッチスパイクのタイミング制御を行えば、どのような運転条件でも NO_x 吸蔵能は常に保持できることになる。本研究では、NO_x 吸蔵能の指標として、「区間 NO_x 吸蔵率」を用いた。これは、触媒前後に取り付けた 2 本の NO_x センサの NO_x 濃度出力と排出ガス流量によって算出される値で、以下の式により定義される。

区間 NO_x 吸蔵率 = NO_x 吸蔵区間での NO_x 吸蔵量 (g) / NO_x 吸蔵区間での触媒への NO_x 流入量 (g)

図 7 は、30km/h ~ 80km/h の定常走行時に測定した区間 NO_x 吸蔵率を、吸蔵区間の順番にプロットした結果である。同図より、80km/h では、NO_x 吸蔵区間のカウントが増えるとともに、すなわち吸蔵と再生を繰り返すごとに、区間 NO_x 吸蔵率が減少していることがわかる。これは、車両が与えるリッチスパイクのタイミングがこの走行条件にうまく対応していないためと考える。この対策は、NO_x センサの信号に基づいて区間時間

を短縮する等の修正制御を行えば、NO_x吸蔵率の低下が回避できるものとする。次に、検出した「区間NO_x吸蔵率」を、NO_x吸蔵還元触媒の車上劣化診断(OBD)の指標に適用できるか検討した。6種類の供試触媒を供試車両に順次装着して、10・15モード、LA4モード(本研究用に編集)及びCD34モードを運転し、触媒毎に、それぞれの試験モードの全ての区間NO_x吸蔵率を算出した。これらの区間NO_x吸蔵率の平均値を「平均区間NO_x吸蔵率」として、触媒毎に算出した。それらの結果を、図8に示す。同図より、劣化触媒B、D、E、Fの平均区間NO_x吸蔵率が低下していることがわかる。特に、劣化触媒Dの吸蔵率の低下は顕著である。この傾向は、触媒劣化に起因した触媒通過後のNO_x排出量の増加傾向と一致した。このことから、直挿型NO_xセンサをNO_x吸蔵還元触媒の前後に装着して、実走行中の平均区間NO_x吸蔵率の変化をモニターしていけば、同触媒の車上劣化診断を実現できる可能性が確認された。

次にNO_xセンサによる三元触媒の車上劣化診断への適用を検討した。従来の三元触媒のOBD技術では、触媒の上流と下流に設置したO₂センサの信号挙動を対比して触媒のO₂ストレージ効果の変化を捉えて診断を行っていたが、診断の運転域に限られる問題があった。本研究では、前後の2本のNO_xセンサが出力するA/F信号とNO_x濃度信号を使って、加速運転域も含む広範囲な運転条件下において劣化診断が可能な方法を提案し、劣化触媒を用いたエンジン試験によりその有効性を確認した。図9は、10・15モード運転時において三元触媒の入口側と出口側の2本のNO_xセンサのA/F検知信号を示す。触媒入口側のA/Fは、フィードバック制御の影響を受けてリーンとリッチの間を激しく変動している。一方、正常な三元触媒は、リーン域に振れたときは酸化性物質(O₂、NO等)を、リッチ域に振れたときは還元性物質(CO、HC等)を触媒層に吸着する性質があるため、結果として触媒出口側のNO_xセンサのA/F信号は入口側センサに比べて、変動量が少なくなる。触媒が劣化すると、酸化性物質、還元性物質の吸着能が低下していくので、触媒によるA/F変動の減衰効果をNO_xセンサで検知して定量化すれば、三元触媒の劣化診断が可能となる。診断の方法として、触媒入口側と出口側のA/F信号の動きの関連性を相互相関係数(両者のA/F信号波形の類似度を示す)で表し、触媒によるA/F変動の減衰効果を定量化する。図10は、新品触媒及び各種劣化触媒装着時の10・15モード運転全域に渡るA/F測定データを基に、それぞれの相互相関係数を算出してプロットした結果である。相互相関係数の値が大きくなるほど触媒劣化が進行しているといえる。図中のモード運転全体での平均遅れ時間0.2秒における各種触媒の相互相関係数が、新品触媒、3万km走行相当劣化触媒、その他の劣化触媒、触媒無しの順に増加しており、この空燃比信号相互相関法は触媒劣化診断法として有効であるとする。

研究のまとめ

大都市部での大気環境を改善するため、自動車排出NO_xの低減対策は急務の課題である。一方、地球温暖化防止のため省エネルギー化によるCO₂抑制の取り組みも重要である。NO_xとCO₂の低減技術はトレードオフの関係にあるので、両者を共に改善する上でキーテクノロジーとなる要素技術として、車載型の小型NO_xセンサの実用化とその利用技術に関する研究に取り組んだ。

検証実験の結果、開発したセンサのNO_x濃度と空燃比の検知能力は、出力精度、応答性において自動車への適用性があること、10万km走行相当の耐久性があることを確認した。一方、三元触媒ガソリン車の排気中に存在するNH₃のNO_xセンサ出力への干渉性を改善するために、センサ素子のガス導入口部分にNH₃分解触媒を配置した対策品センサを試作した結果、NH₃の干渉性を低減できた。ただし干渉抑止対策を強めるとNO_xの検出感度も低下する問題があったので、デュアルセンサ方式での対策を提案した。NO_xセンサの利用技術としては、希薄燃焼エンジンで利用されるNO_x吸蔵還元触媒のNO_x吸蔵状態を同センサで直接検知し、還元剤投入制御の最適タイミングを与える方法や、同触媒の劣化を車上で診断する方法を開発した。また三元触媒の劣化診断技術として、触媒前後のセンサのA/F信号の相互相関係数で判定する方法を提案した。

測定原理：(酸素ポンプ機能と触媒性を利用)

1. O₂を除去し、NO N₂ + O₂平衡反応でのNO分解(還元)を促進。
2. NOの分解で、O₂が生成。
3. 生成したO₂を測定。
(生成したO₂は排ガス中のNO濃度に対応。)



<センサ素子構成図>

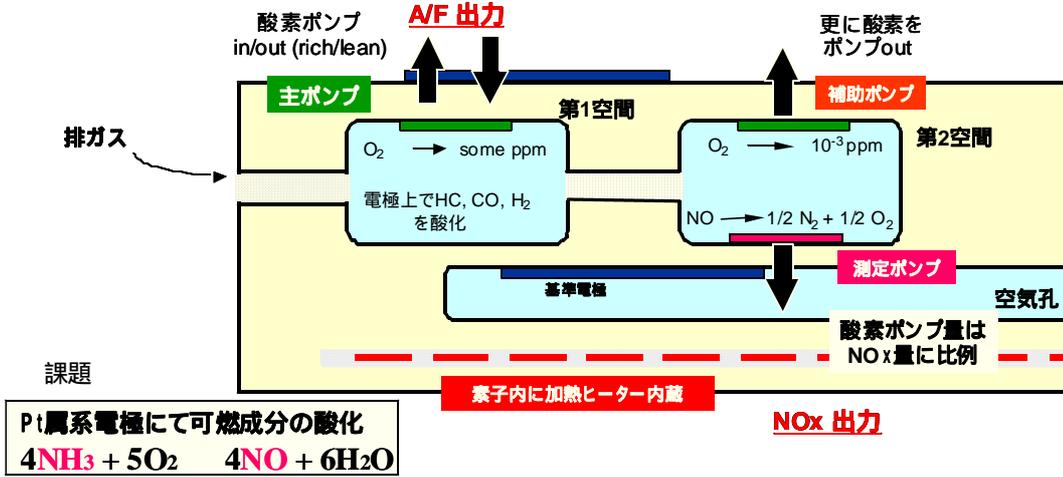


図1 NOx センサの測定原理図

表1 供試NOx センサの主要諸元

測定原理	ZrO ₂ 素子のO ₂ ポンプ機能を利用
NOx出力レンジ	NO: 0 ~ 1000ppm 出力: 0.3 ~ 4.8V 応答性: <400mSec
A / F出力レンジ	A/F=10 ~ 14.7 出力: 0 ~ 2.5V O ₂ =0% ~ O ₂ =Air 出力: 2.5 ~ 5V 応答性: <200mSec

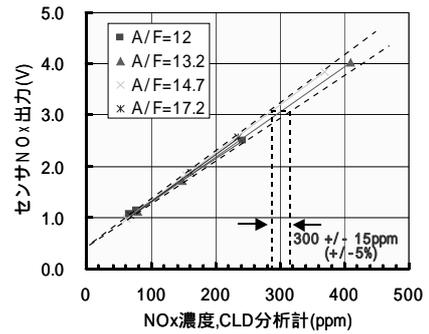


図2 NOx センサによる出力精度 (ガソリン排気による測定結果)

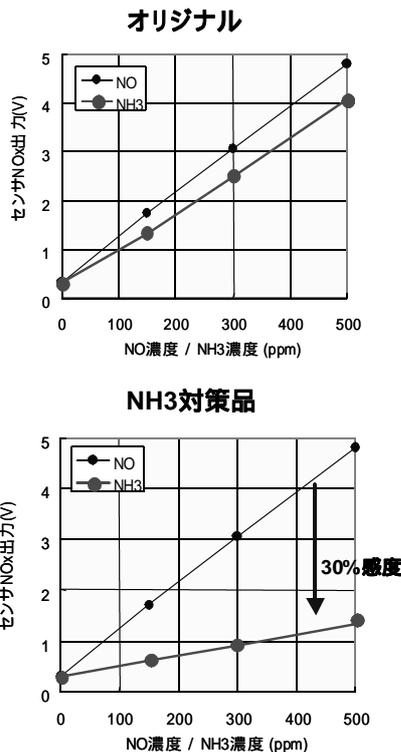


図3 NOx センサのNH3干渉性改善効果 (モデルガス測定)

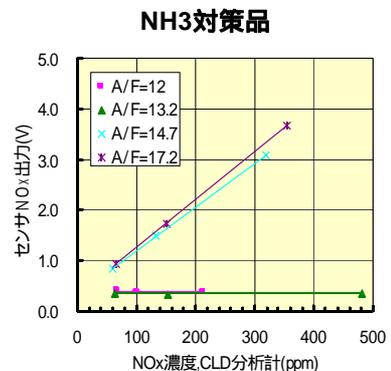


図4 A / Fリッチ側でのNOx感度低下 (ガソリン排気による測定結果)

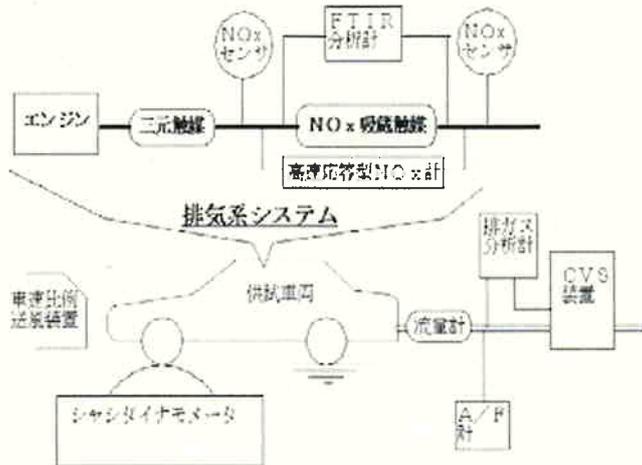


図5 実験装置の概略

表2 供試車両の主要諸元

エンジン型式	4サイクル、直列6気筒、DOHC
使用燃料	無鉛プレミアムガソリン
総排気量 mL	2997
燃料供給装置	筒内直接燃料噴射式
排気対策方式	TWC+NOx吸蔵還元触媒、EGR

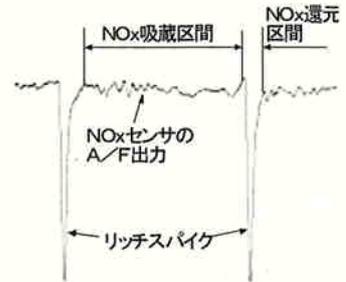


図6 NOx吸蔵区間の検出

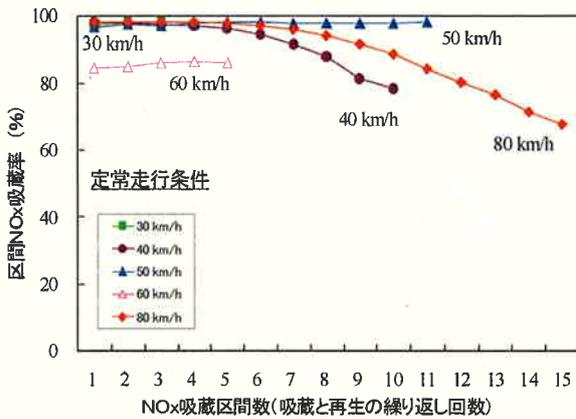


図7 定常走行条件での区間NOx吸蔵率の推移

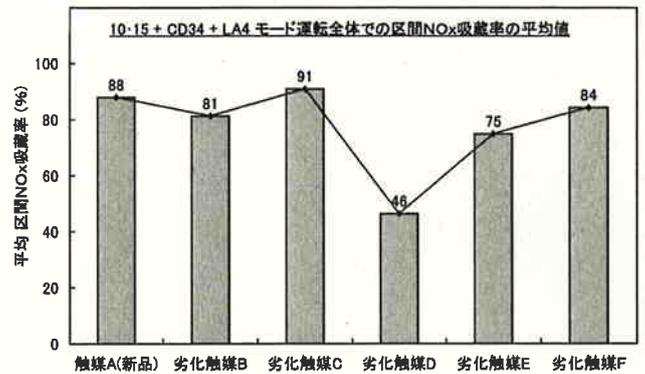


図8 各種供試触媒毎の平均区間NOx吸蔵率

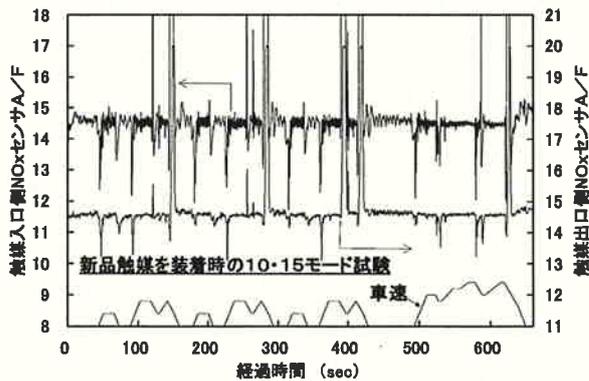


図9 触媒の入口及び出口側ガスのA/F変動

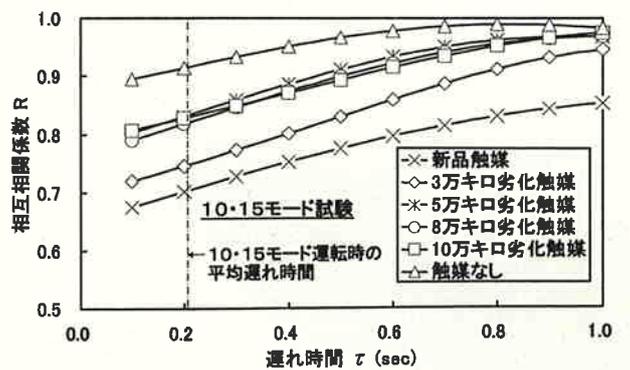


図10 供試触媒の相互相関係数

研究発表

発表題名	掲載法/学会等	発表年月	発表者
(誌上発表) ・ジルコニアNOxセンサとその応用	日刊工業新聞社「工業材料」	14.12	倉知、佐々木
・ Analysis of NOx Storage-Reduction Catalyst Performance under Various Operating Conditions	自動車技術会 Review of Automotive Engineering Vol.25 No.3	16.7	山本、野田、阪本
(口頭発表) ・ 各種運転条件下におけるNOx吸蔵還元触媒の反応特性の解析	(独)交通安全環境研究所研究発表会講演	14.11	山本、野田、阪本
・ 排気管直挿型NOxセンサによるNOx吸蔵還元触媒反応の解析	日本機械学会講演会	15.3	山本、野田
・ 各種運転条件下におけるNOx吸蔵還元触媒の吸蔵・還元過程の解析	自動車技術会学術講演会	15.5	山本、野田、阪本
・ 排気管直挿型NOxセンサによるNOx吸蔵還元触媒の劣化検知	日本機械学会講演会	16.9	山本、野田
・ 直挿型NOxセンサを用いた触媒劣化診断法の検討	自動車技術会学術講演会	16.10	山本、野田

工業所有権

特許等の名称	願書年月日	公告番号	公告期日	登録番号