

特集 高感度O2センサの開発*

Development of a Highly Sensitive Oxygen Sensor

伊藤 誠
Makoto ITO

小林清美
Kiyomi KOBAYASHI

度会武宏
Takehiro WATARAI

加山竜三
Ryouzou KAYAMA

佐々木敬規
Takanori SASAKI

Emission regulations have become stricter due to increased concern for environmental protection. The O₂ sensor installed behind the three-way catalyst is required to detect changes of exhaust emissions from the catalyst due to air/fuel ratio changes at an early stage. Specifically, the O₂ sensor is required to detect NO_x at an early stage, because NO_x is not easily purified by the catalyst and exhausted rapidly by any air/fuel ratio change. Therefore, we developed a new Oxygen sensor which has a high sensitivity for NO_x. This paper shows the catalyst layer development of the Oxygen sensor as the key point of the new Oxygen sensor.

Key words : (Standardized) exhaust system, sensor, ceramic (Free) O₂ sensor, high sensitivity

1. まえがき

近年の環境保護への関心の高まりから、排ガス規制が年々厳しさを増してきている。これら排ガス規制に対応するため、カーメーカ各社は、排気ガスからエンジンの空燃比を検知可能なA/FセンサやO₂センサを用いて、燃料噴射量を理論空燃比近傍に精密制御する。Fig. 1のシステムにて対応している。このシステムにおいて、O₂センサは三元触媒の後方に取り付けられ、三元触媒で浄化された後の微量な排気ガスを検出する役割を担っている。したがって、O₂センサには、高精度はもちろん、高感度であることが重要とされている。

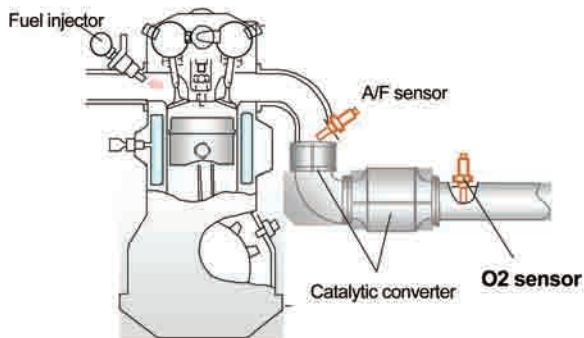


Fig. 1 Schematic of Emission Control System Equipped with O₂ sensor

今回、我々はこの要求に対応するため、高感度を狙った新型O₂センサの開発に成功した。高感度を達成する為には、センサ素子表面に設置する新規触媒層の開発が重要なポイントであった。新規触媒層の開発にあたっては、注目したガス種に対して適正な材料を用い

る必要があり、その材料を理論的なモデル計算により導出し、新規触媒層開発を行った。本報告においては、新規触媒層の開発技術を中心に報告する。

2. O₂センサの出力特性と構造

O₂センサは、ジルコニアを用いた酸素濃淡電池の一種であり、酸素濃度の高い気体側から低い気体側へ酸素イオンが移動し、両電極間に発生する起電力を信号として出力する。一般的なO₂センサは、ジルコニアの排気極、大気極に触媒作用のあるPtの電極を配しており、排気側のPt電極で排気中の未燃ガス成分がほぼ化学平衡に達するまで反応するため、理論空燃比 ($\lambda = 1$) の近傍で酸素濃度が急変する。そのため、O₂センサは、Fig. 2のように酸素濃度と同様に理論空燃比の近傍で急変する特性を持つ。前述のシステムではこの起電力急変特性を利用し、理論空燃比からのずれを判定している。

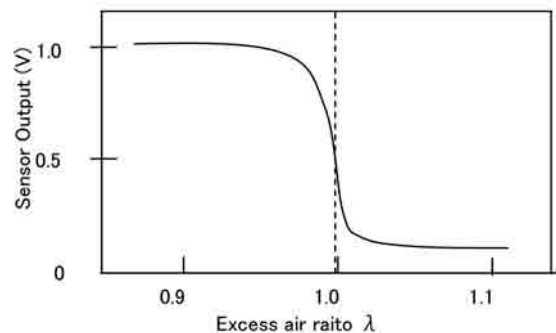


Fig. 2 Output Characteristics of O₂ sensor

* (社)自動車技術会の了解を得て、「2011年10月学術講演会前刷集」No. 95-11,21-20115655より、一部加筆して転載

一般的なコップ型O₂センサのアッセンブリ及びエレメント構造をFig. 3に示す。検知部であるジルコニア固体電解質の両面にPt電極を付与し、排気電極表面へのガスの整流化および電極を保護するため、ガスを透過できるスピネルのコーティング層が設けられる。また、近年では、排ガス中にH₂が含まれる場合、出力がシフトする事象が報告されている (Fig. 4)。H₂は分子量が小さく拡散速度が非常に速いため、電極に到達し易く、電極でのH₂の平衡化反応によって、出力がシフトする事象である。このH₂による影響を抑制するために、近年では、水素浄化（燃焼）能力の高いPt-Rh等の貴金属合金を付与した触媒層が一般的に設けてある。さらに最外層には、排ガス中の被毒物をトラップするためのトラップ層が設けてある。

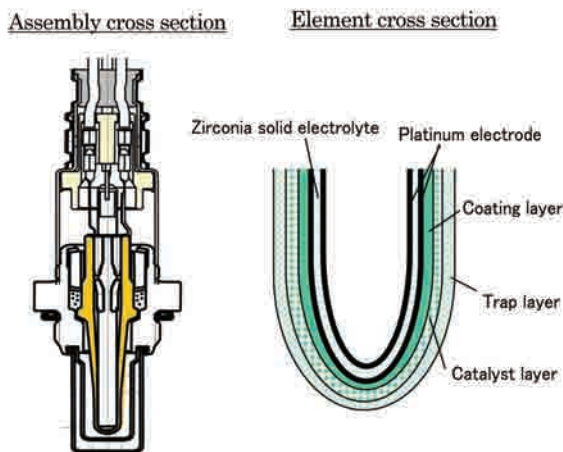


Fig. 3 Sectional Views of O₂ sensor

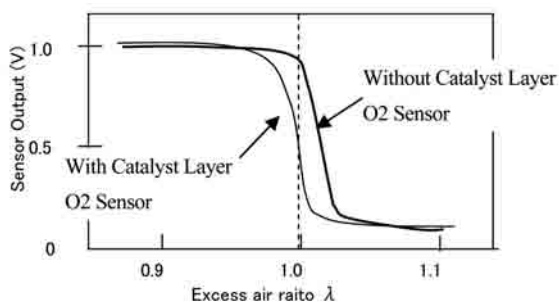


Fig. 4 Output Characteristics of O₂ sensor when H₂ exist

3. 高感度化

3.1 高感度化の要求

近年の排ガス規制強化が進む中で、排気系システムトレンドは、触媒貴金属低減等によるシステムコストである。そのため、更なるエミッションの低減技術が求められており、O₂センサには、空燃比変動によって触媒からの排出されるガスの変化に対し、早期に検出

する機能が求められている。特に触媒で浄化し難いNO_xに対しては、空燃比変動によって急激に排出され易いため、NO_xに対し高い感度を持ち、空燃比制御に反映できるO₂センサが求められている。

3.2 高感度化に対する課題

O₂センサのNO_x感度向上のためには、NO_xをいかに電極に到達させるかが重要なポイントである。しかしながら、一般的なO₂センサの素子の表面近傍には、ガス拡散速度の速いH₂による出力シフトを抑制するため、水素を燃焼し易い貴金属合金 (Pt-Rh) を付与した触媒層が付与されている。そのため、この貴金属により、NO_xが他のガスと反応し、電極への到達を阻害することが考えられる。特に、排ガス中に含まれ、反応性の高いCOとNO-COの反応が生じ、電極への到達を阻害することが推定される。実際、試験的に触媒層の有無のセンサを用いて、COガス雰囲気中に低濃度のNOを投入し、センサの応答性 (0.5V到達時間) を確認した (Fig. 5)。その結果、貴金属合金 (Pt-Rh) を付与した触媒層が付与されているセンサでは、触媒

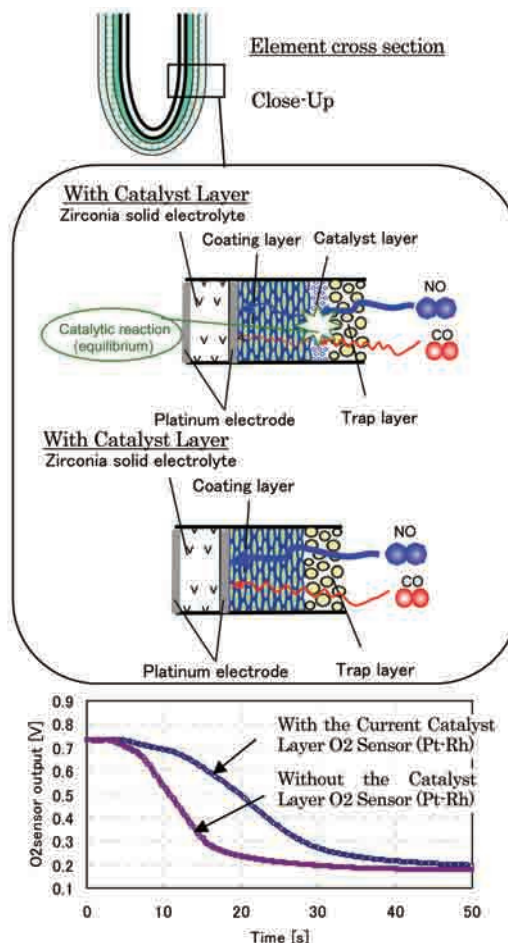


Fig. 5 Influence of catalyst layer

層無しのセンサに比べて、応答が大きく遅延した。従って、今回NO_x感度向上に対しては、触媒層開発が重要なポイントであると考えた。具体的には、先述の通り、元々の機能である水素燃焼の能力を確保しつつも、電極へのNO_x到達を阻害し難い触媒層を開発することを課題とした。

3.3 NO_x感度向上のための触媒層開発の考え方とアプローチ

NO_x感度向上のための触媒層開発においては、上記推定メカニズムから触媒層に用いる貴金属の選定が重要なポイントであると考えた。具体的には、NO_x感度向上のために①NOに対しては低活性、特にNOとCOの反応性が低いこと、また元々の触媒層の機能である水素浄化能力を確保するために、②H₂に対しては高活性であることの2つ要件を満たす貴金属を選定することが、この開発において重要なポイントである。貴金属材料の選定に当たっては①については、反応性の高いCOとの反応が影響が高いと考えられるため、NO-CO反応モデルにより、反応速度を計算した上で、活性を考慮した。②については、H₂-O₂の酸化活性の傾向により考慮した。

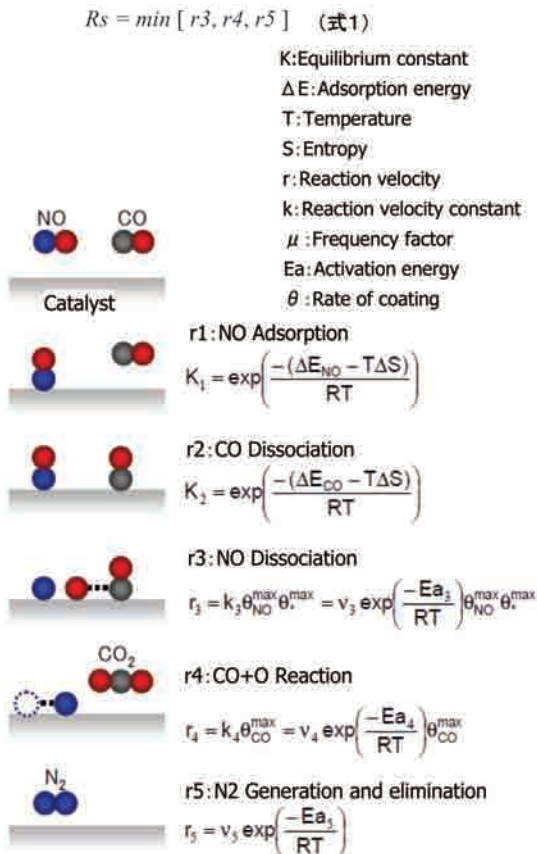


Fig. 6 NO-CO Reaction Model

①の今回のNO-COの反応モデルは、触媒貴金属表面での素反応へ分解し、触媒反応速度を計算した。具体的な反応のモデルをFig. 6に示す。反応1, 2は吸着反応であり、吸脱着平衡を想定した。反応3~5は原子間の結合の解離・生成を伴う反応であり、各活性化エネルギーEa3~Ea5を用いた反応速度式r3~r5を考慮した。NO-CO反応のトータルの反応速度Rsは、化学量論比を考慮したr3~r5のうち最も速度の低いものとなる。(式1)

Fig. 7にNO-COの計算結果を示す。今回、計算には、耐久性および触媒能力を考慮し、一般的なRh,Pt,Pdの3貴金属を用いた。今回、計算するにあたり、吸着エネルギー(ΔE)と活性化エネルギーの間には比例の相関が成り立つことが報告されており(Bronsted-Evans-Polanyi則)、文献調査により今回考慮する反応3~5に対しての相関式を導出し、用いた。用いた値は、すべて第一原理計算による理論値である。また、計算の前提条件としては、表面酸素原子からO₂が脱離するより、COによる還元の方が速く、また触媒表面の酸化などによる反応性の変化およびN₂Oなどの副反応は考慮しないこととした。その結果、3貴金属ともに、CO+Oの酸化反応に比べNOの解離反応が遅く、全体としてはNOの解離反応がトータル反応速度として律速となった。また、そのNOの解離反応で比較すると、Pt,PdがRhに比べて遅いことが判る。すなわち、NO-COの反応速度は、Rhに対して、Pt, Pdが遅く①のNOに対する低活性に対しては、PtもしくはPdが優位であることが判明した。

②のH₂に対する活性については、H₂とO₂が混在した場合に、H₂+1/2O₂=H₂Oの水素酸化反応のし易さ

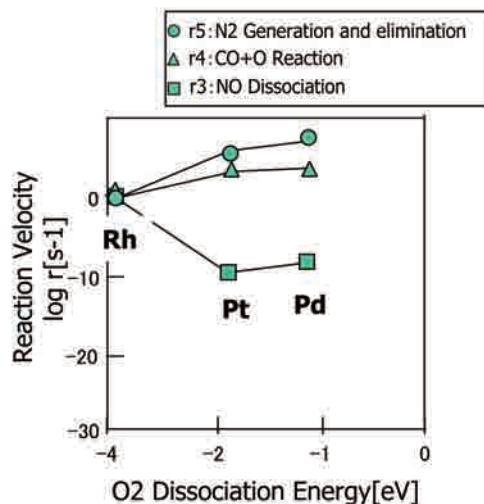


Fig. 7 The Reaction Velocity of Rh, Pt and Pd

(浄化開始温度)を指標とした。Fig. 8にH₂の浄化開始温度を示す。こちらは、Ptが最もH₂浄化開始温度が低く、すなわち②のH₂に対する高活性に対して、優位であることが判る。

以上より、今回、①のNOに対する低活性に対しては、Pt, Pd. ②のH₂に対する高活性に対しては、Ptであることから、両方を兼ね備えている貴金属はPtであると判断。新触媒層に付与する貴金属をPtに選定することとした。また、今回Ptの粒子径は、耐久による蒸散を考慮して、200nmとした。その他、熱による凝集を抑制するため、Ptの付与の仕方は、従来どおり、Al₂O₃に担持する手法を選定した。

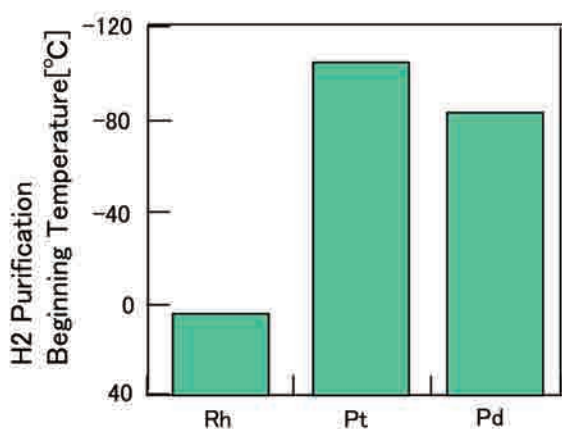


Fig. 8 The Initial H₂ Purification Temperature of Rh, Pt and Pd

4. 効果検証

今回、NO-COモデル計算により選定した材料(貴金属:Pt, 貴金属粒径:200nm)で形成した触媒層を有するセンサに対し、NOの応答性の確認結果をFig. 9に示す。NOの応答性は、Fig. 5で示す条件と同様に、COガス雰囲気の中に低濃度のNOを加えたときに、センサ出力が0.5Vに達するまでの応答時間である。その結果、本新規触媒層を用いた場合、従来のPt-Rh系触媒層に対して、NOの応答性が向上し、予想通りNOに対して高感度なO₂センサであることが確認できた。すなわち、上記で立案した推定メカニズムは適正であると言える。また、H₂の浄化に対しては、ガラス管に触媒層の粉末を挿入し、H₂とO₂のガスを流して、排出されたH₂の濃度を測定することにより、H₂の浄化能力を調査した。その結果、従来触媒層と同等の能力であった。

また、今回の新規触媒層を付与したセンサにて、15万マイル相当の加速耐久を実施したが、NOの応答性

およびH₂の浄化能力に大きな悪化傾向は無く、耐久後も良好なセンサ特性を維持できることが判明した。

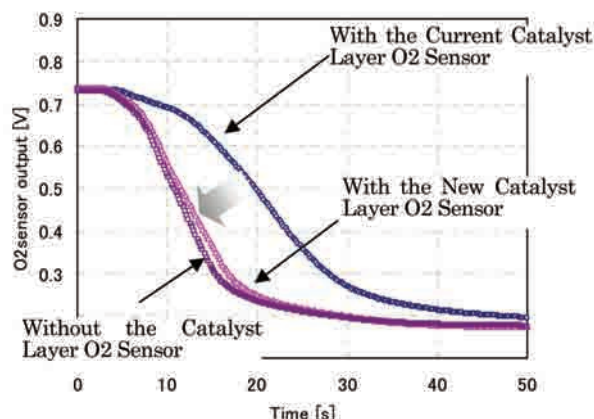


Fig. 9 Effect of The New catalyst

本新規触媒層を付与したセンサを搭載した車両にて、LA#4モードで走行した場合、従来の触媒層付きセンサに対して、触媒後のNO_xエミッションに対し、俊敏に反応し、エンジンコンピュータに早期に信号をフィードバックしていることを確認した。トータルのNO_xエミッションとしては、約20%低減できるセンサであることを確認した。また、前述のように、15万マイル相当の加速耐久後も良好なセンサ特性を維持できるため、耐久後も同様にNO_xエミッションを低減できることが考えられる。

5. まとめ

- ・ 触媒の反応モデルを用いる事で、狙いとしていたNOに対して低活性な貴金属を選定でき、新規触媒層を開発することで、NOに対して高感度なO₂センサを作り上げることができた。
- ・ 本新規触媒層を付与したO₂センサを用いる事で従来の触媒層付きO₂センサを用いた場合と比較し、初期・耐久後もNO_x低減が期待できる。

<参考文献>

- 1) K. Mizusawa et al.: SAE 970843 (1997)
- 2) K. Aoki et al.: 6th EAEC International Congress (1997)
- 3) S. Naito et al.: SAE 2001-01-0228 (2001)
- 4) M. Nakae et al.: SAE 2002-01-0474 (2002)
- 5) T.Sasaki et al.: SAE2003-01-0817 (2003)
- 6) T. Sasaki et al.: JSAE 20095724 (2009)
- 7) M.Yamamoto et al.: JSAE 20105542 (2010)

<著者>



伊藤 誠
(いとう まこと)
セラミック技術部
排気センサの設計開発に従事



小林 清美
(こばやし きよみ)
セラミック技術部
排気センサの設計開発に従事



度会 武宏
(わたらい たけひろ)
セラミック技術部
排気センサの設計開発に従事



加山 竜三
(かやま りょうぞう)
パワシス開発部
トヨタ向けシステム開発



佐々木 敬規
(ささき たかのり)
トヨタ自動車(株)
排気システムの設計開発に従事