

論文 NOx触媒制御用触媒温センサの開発*

Development of High Performance Catalyst Temperature Sensor for NOx Catalyst Control

倉野 敦

Atsushi KURANO

葛岡 馨

Kaoru KUZUOKA

高橋 外雄

Sotou TAKAHASHI

緒方 逸平

Itsuhei OGATA

In order to meet each country's low emission vehicle regulations (LEV, ULEV, STEP3, STEP4) and OBD-II regulations, a new emission gas control system is under examination and development. And we developed a thermistor type catalyst temperature sensor with high accuracy, wide temperature detection range, high heat resistance, and quick response, in order to meet such emission gas purification systems.

The key technologies for the newly developed catalyst temperature sensor are;

1. High accuracy (within +/-10deg. Cel.): Making thermistor materials finer and uniform mixing.
2. Wide temperature detection range: Forming the thermistor composition by the network structure of a new Y-Cr-Mn-O type Perovskite crystal structure semiconductors and non-conductors.
3. High response (thermal time constant[†] = 8 s⁻¹): Making the thermistor element into a micro chip.

Key Words : Catalyst , Temperature sensor , Thermistor , NOx

1. まえがき

世界的な環境保全への気運の高まりから、近年、地球の温暖化やオゾン層の破壊等の地球環境問題がクローズアップされてきており、自動車もより一層の環境保全へ努力している。このような中、ULEV(Ultra Low Emission Vehicle)、SLEV(Supper Low Emission Vehicle)の排出ガス規制¹⁾²⁾に対応するため、エンジン処理システムと新触媒技術³⁾が必要である。この新触媒技術には、直噴ガソリンエンジン向けリーンNOx(NOx:窒素酸化物、以下NOxと表記)触媒システム、OBD(on board diagnostic:車載診断、以下OBDと表記)触媒システム、ディーゼルエンジン向けリーンNOx触媒システムが含まれる。

これらのシステムには、高応答でしかも低温から高温まで精度よく検出できる高性能な触媒温センサが求められている。当社でも高温下で使用できる温度センサとして、日本の1975年排出ガス規制に対応した、サーミスタ式の排気温センサを実用化している。この排気温センサは、自動車用触媒の異常高温を検知してドライバーに警告するシステムに使用され、800 から950 の高温領域を検出するサーミスタを使用している。また、システム面から特に応答性が要求されないことから、構造的には感温部の熱容量が大きく、けっして応答性のよい構造とはなっていなかった。

なお、サーミスタ以外の検知方法として、熱電対と

白金抵抗温度検出器がある。熱電対は、増幅器を含む検出回路と補償導線が必要なため、自動車用ではコストと信頼性より多くは採用されていない。また、白金抵抗温度検出器は、抵抗温度係数が小さいことから回路誤差を含む精度が悪く、かつ素子自体が構造的に大きくなるため、感温部の熱容量が大きくなり応答性も悪い。また、コストは非常に高価である。

今回、直噴ガソリンエンジン向けリーンNOx触媒システム、OBD触媒システム、ディーゼルエンジン向けリーンNOx触媒システムに適応可能な高応答・高精度・高耐熱・ワイドレンジ検出のサーミスタ式触媒温センサを開発したので、以下に述べる。

2. センサの基本構造

今回新たに開発した高性能触媒温センサの開発目標は4点である。

- 検出温度幅 400 以上のワイドレンジ検出
- 高応答性 = 10秒以下
- ± 10 以下の高精度
- 1000 の耐熱性確保

これらを達成するために、ワイドレンジで安定な高温サーミスタを開発するとともに、センサ感温部の熱容量を小さくし、外部からの熱伝達をできるだけ良くするセンサ構造を開発した。センサの構造をFig. 1に、感温部の構造をFig. 2に示す。センサは、触媒ケース

* SAEの了解を得て、SAE1999-01-0615を和訳し加筆転載

Reprinted with permission from SAE paper number 1999-01-0615

(© 1999 Society of Automotive Engineers, Inc.)

または排気管内部に挿入して温度を検出する感温部とセンサを固定するためのネジ部及びハーネス部から構成している。

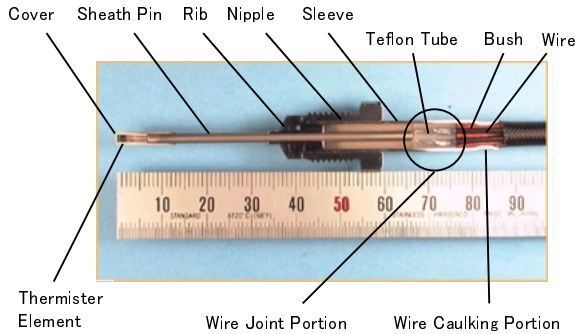


Fig. 1 Sensor structure

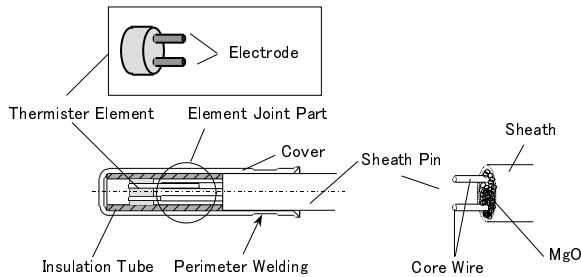


Fig. 2 Thermister element structure

2.1 サーマスタ素子構造

一般的なサーミスタの素子構造は、ディスク型・ロッド型・ガラス封入型がある。これらの素子は、サーミスタに電極材としてAg, Ptのペーストを塗布し、その後、焼き付け・モールドしている。しかし耐熱温度は500 程度であり、1000 での高温使用はできない。

従って、サーミスタの素子構造は、サーミスタと電極となる白金線を一体焼結した焼きばめ構造とした。製造方法は、サーミスタの造粒粉を2穴式金型で乾式成形した後、2本の白金線を挿入し約1600 の高温で焼成する。この焼成時に、サーミスタは収縮し白金線の外周部と密着し堅牢に保持され、電気的接続を確保している。

ここで素子の大きさであるが、応答性を上げるためには極力小さいほうが好ましい。反面、小さくなり過ぎると製造上及び取付環境から要求される強度面が満足できない。そこで白金電極の線径は、自動車への取付部振動を考慮した強度を確保できる最小径から0.3mmとした。素子外径は2本の0.3mm白金電

極を一体焼成したとき、素子に焼成収縮割れが発生しない最小径から1.6mmとした。また素子厚さは白金電極の焼きばめ強度を維持可能な最小長さより1.5mmとした。

2.2 感温部構造

高応答化にあたって、先に述べたサーミスタ素子を内蔵する感温部の最適設計を実施した(Fig. 2参照)。

感温部は、排気ガスと高温下にさらされるため、設計においては、細心の注意が必要である。まず構成はサーミスタ素子・シースピン・アルミナ罫子管及びカバーの4つの部品よりなっている。シースピンは、シース管と2本の芯線及びMgO粉末で構成する信号伝達部材で、シース管と2本の芯線は高耐熱部材であるSUS310Sからなる。サーミスタ素子の白金電極はそのシースピンの芯線とレーザ溶接にて接合される。

カバーもSUS310Sを使用しており、サーミスタ素子が外部の排気ガスの影響を受けないようにカバー中にサーミスタを内蔵し、シースピンと全周レーザ溶接にて密閉している。また、カバー中にはサーミスタ素子とカバーを絶縁し、かつカバーと素子間の熱伝導を向上させるためアルミナ罫子管を配置している。

ここで高応答化を達成するため、アルミナ罫子管及びカバーの肉厚は、耐熱強度を確保するための最低限の肉厚設定としている。またサーミスタ素子の白金電極とシースピン芯線の接続においても、素子とシースピンとの距離を一定に確保し、熱伝導による損失を防ぐことにより高応答化を達成している。

2.2 センサ取り付け部

排気管から外部への排気ガスの漏れを防ぐためリブとスリーブを設け、シースピンとリブ、リブとスリーブを全周レーザ溶接にて密閉している。また、ニップルでリブを排気管に締め付けて、固定する構造をとっている。ニップルは、スリーブの外周を自由に回転できるためセンサを簡単に取り付けることができる。

また、ハーネス部との接続についても、ワイヤをゴムブッシュを介してスリーブでかきめることにより防水性を確保している。

3. 新サーミスタ材料

高性能触媒温センサを開発する上で、最も重要なもう一つのポイントがワイドレンジで安定かつ高精度なサーミスタ素子材料⁴⁾を開発することである。

その開発目標は、De・NOx触媒制御用、ガソリン直噴エンジン向けNOx触媒制御用及び今後の新たな

用途にも対応するために、検出温度範囲が従来よりも広いワイドレンジタイプで、かつ抵抗温度特性を任意に設定可能なサーミスタ素子を開発することである。

3.1 開発の考え方

開発目標を達成するために検討した結果、従来のサーミスタ材料とは異なった、新規な複合型サーミスタ材料を考案した。

その特長の一つとして、サーミスタ材料は、サーミスタ半導体と絶縁体の2種の材料からのネットワーク構造を構成している。それ故、サーミスタ半導体は主にB値(抵抗温度特性の傾きを示す定数)の調整を、絶縁体は抵抗値の調整を担うことで、要求仕様に容易に適合させることができると考えた。従って、本材料組成を用いれば検出温度範囲を任意に設定可能となる。

もう一方の特長は、出発原料の酸化物材料を微粒化することで、原料の均一混合したことである。この製法により組成の均一化が図られ、抵抗バラツキが低減でき、高精度化の目標を達成できる。

3.2 開発の進め方

次の手順で開発を進めた。

サーミスタ半導体の開発

高抵抗材料の選定

微粒化・均一混合工程の採用

3.3 サーミスタ半導体の開発

種々サーミスタ半導体の中から、(1)高温安定性、(2)B値調整の自由度、を検討した結果、結晶構造としてペロブスカイト(ABO₃)を選定した。ペロブスカイトはFig. 3のようにAサイト及びBサイトに種々の元素を配置することができ物性的に興味深い結晶である。今回は、高温安定性からAサイトにYを配置したY系ペロブスカイト系を選定した。

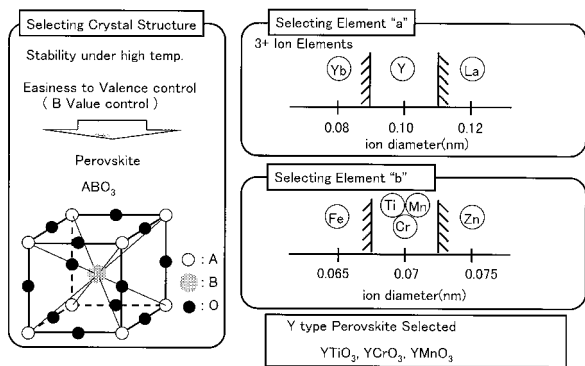


Fig. 3 Semiconductor development

次に、Bサイト元素を選定した。その必要な要件としては、(1)使用温度域で結晶変態が無い、(2)AサイトのYと安定な結晶を構成するため、イオン半径からCr, Mn, Ti³⁺を選択し、抵抗温度特性を評価した。その結果をFig. 4に示す。

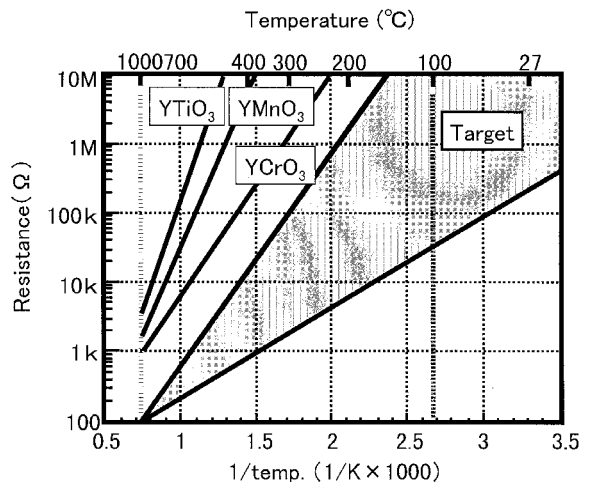
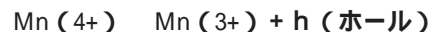
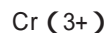


Fig. 4 Resistance -temperature characteristics

その中で、最も目標値に近いYCrO₃を選定した。次いで、目標のB値に調整するため原子価制御メカニズム手法を用いた。YCrO₃のBサイトCrの一部をMnに置換すれば



となり、原子価制御が可能となると考え検証した。検証の結果、Fig. 5に示すようにYCrO₃にMnを置換・固溶することによりB値を低減する効果がある。

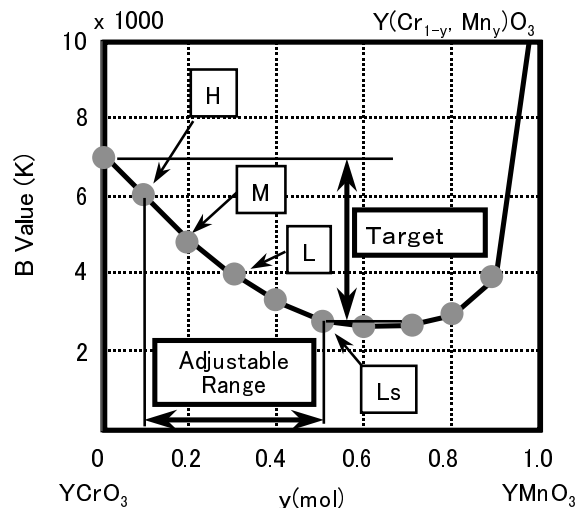


Fig. 5 Determining Cr, Mn ratio

これは、 $YCrO_3$ 半導体において、Mnを添加することによりBサイトで発生したホール(正孔)がホッピング伝導すると考えられ、予測のとおり伝導担体のホールが増加して導電性が増加することで、B値が下がったと解釈した。(6) (7) (8) (9)

以上、Y系ペロブスカイト半導体において、BサイトのCr, Mnの組成比を変えFig. 5のようにB値を任意に設定できる手法を確立した。

3.4 高抵抗材料の選定

サーミスタ材として選定した $Y(CrMn)O_3$ と高抵抗材である絶縁体との複合化により狙いの抵抗値に任意に制御する手法を開発した。絶縁体は、(1) 高温安定性、(2) 絶縁材料^{(10) (11)}、(3) $Y(CrMn)O_3$ との結晶配列の整合性から、 Y_2O_3 を選定した。

構造はFig. 6のようである。そこで、 $Y(CrMn)O_3$ と Y_2O_3 の抵抗値を基に各組成比を調整しFig. 7のように目標を達成した。また、 $Y(CrMn)O_3$ と Y_2O_3 の組成割合を変えた700 の抵抗値はFig. 8のようになることがわかった。

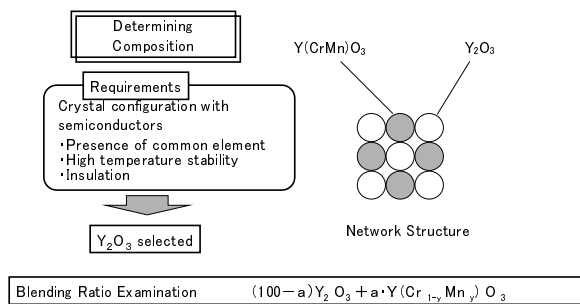


Fig. 6 Insulator selection & blending ratio

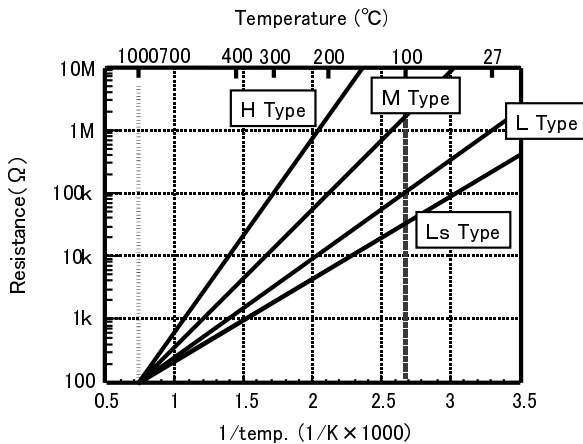


Fig. 7 Resistance-temperature characteristics

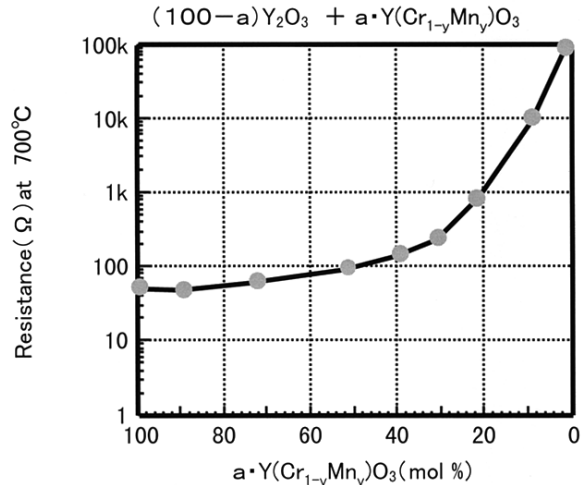


Fig. 8 Resistance characteristics

3.5 微粒化・均一混合

高精度化を図るためには、サーミスタ素子の材料組成をいかに均一にするかが重要なポイントである。組成の均一化は、出発原料の微粒化により行い、従来の1 μmから0.3 ~ 0.5 μmに微粒化した(Fig. 9参照)。

そこで、サーミスタ素子(焼成体)の組成の均一性を確認するためにEPMAで成分元素のY, Cr, Mnについて定量分析した。その結果、組成バラツキが低減していることがわかった(Fig. 10参照)。

また、素子表面の面分析からも、特定成分の偏析、偏在がなくなり組成バラツキが低減していることが確認できた(Fig. 11参照)。上記より、±10 以内の目標を達成した(Fig. 9)。

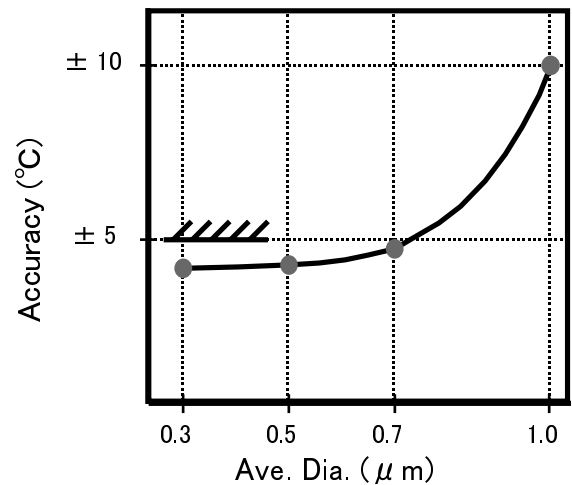


Fig. 9 Micronizing and accuracy

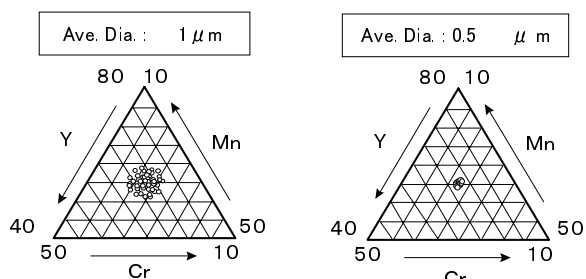


Fig. 10 Element uniformity(EPMA analysis results)

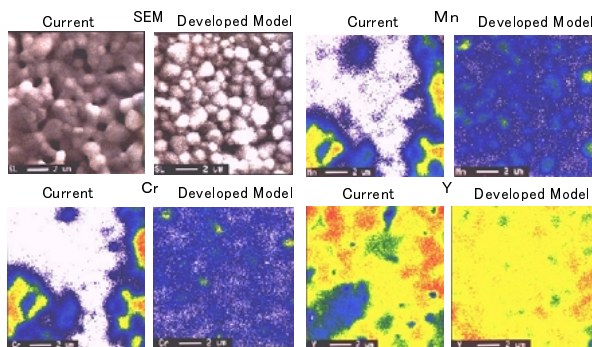


Fig. 11 Confirmation of particle size and uniform mixing (SEM, EPMA analysis)

3.6 微構造観察

抵抗値、B値を任意に設定可能なサーミスタ素子(焼成体)をTEM(透過型電子顕微鏡)で観察した。TEM観察からサーミスタ素子は、 $Y(CrMn)O_3$ と Y_2O_3 の結晶のみで構成し、不純物・析出物、副生成物は存在しない。また、明確な粒界はなく、 $Y(CrMn)O_3$ と Y_2O_3 の結晶が密に接した構造であることを確認した(Fig. 12参照)。

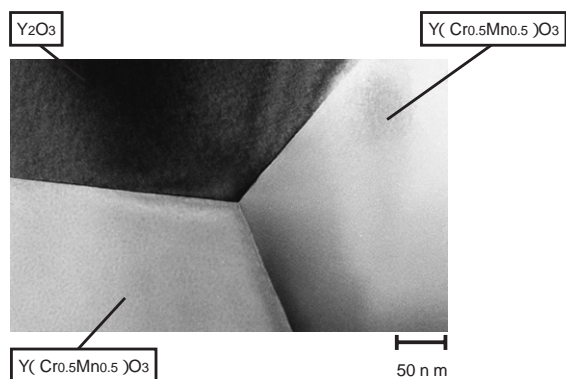


Fig. 12 Thermister element TEM analysis

4. センサ性能

触媒温センサの性能は、サーミスタ素子の抵抗温度特性とセンサ・アセンブリの機械的性能である。前述の触媒システムでは、触媒温センサの性能すべてを要求されている。すなわち、精度・高応答性・耐熱性及び振動・衝撃・腐食についてである。まず、抵抗温度特性について述べる。

4.1 抵抗温度特性

新サーミスタ材料の抵抗温度特性はFig. 7に示したとおりである。我々は、4種類を標準特性として開発した。精度±10以内を確保する検出温度範囲は

LSタイプ：50 ~ 600

Lタイプ：100 ~ 600

Mタイプ：200 ~ 700

Hタイプ：600 ~ 1000

主に、LSタイプはDPF制御用に、LタイプはディーゼルNOx触媒システム制御用に、Mタイプは直噴NOx触媒システム制御用に、Hタイプは高速燃費の低減や失火検出システムに使用される。

4.2 応答性

2.2感温部構造で述べたように、感温部の熱伝達構造と材質及び寸法の最適設計により応答性を向上した。

応答性について、各種熱電対と開発センサを比較した結果をFig. 13とFig. 14に示す。Fig. 13は、常温から1000の高温炉中に挿入した熱応答性であり、Fig. 14は、エンジン実機で、アイドル回転から3000r/minに運転状態を変化させたものである。この結果から、開発センサは、熱時定数 = 8秒で、2.3熱電対と同等の応答性を有することがわかる。

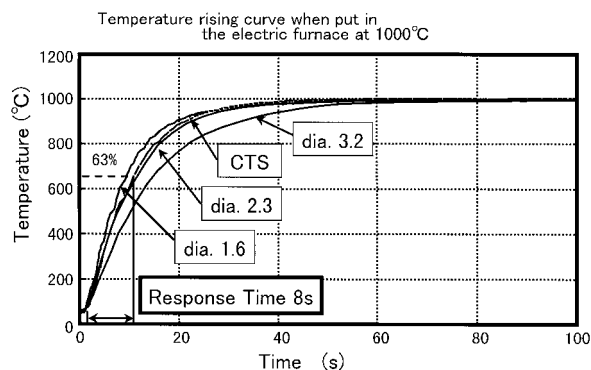


Fig. 13 Response in electric furnace of CTS and thermocouple (dia. 1.6, 2.3, 3.2)

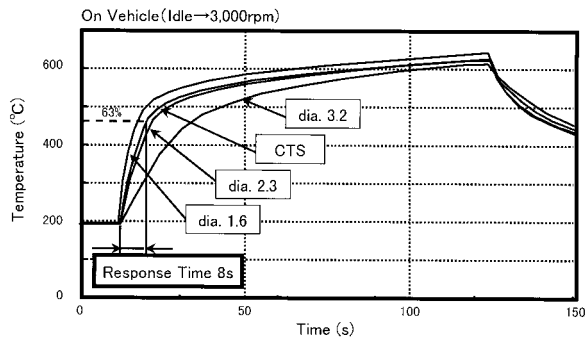


Fig. 14 CTS and thermocouple (dia.1.6 , 2.3 , 3.2) reaction comparison

4.3 センサの精度

センサの高精度化はサーミスタ原料の微粒化と均一混合により達成している。Fig. 15は例としてMタイプセンサの抵抗値精度を温度精度に換算したもので検出温度範囲200～700 の目標±10 以内に対し±8 と優れた精度を有している。

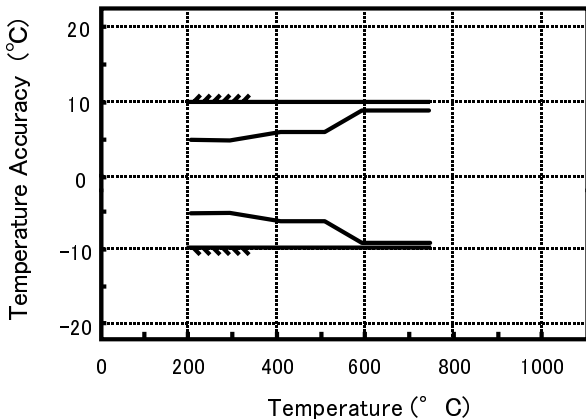


Fig. 15 Temperature accuracy

4.4 耐久性性能

信頼性の面においては今回開発した高温で安定な高性能サーミスタ素子を含む感温部の耐熱・耐振設計により高耐久性を確保した。

Fig. 16に、高温耐久性と振動試験の結果を示す。最高使用温度の1000 高温放置試験においては、300 時間後における温度ドリフトが、ばらつきを含めても5 以下であり、触媒が燃焼するような異常事態でも大きな特性劣化はない。

また、900 高温放置試験においても、1000時間後における温度ドリフトが、平均5 であり、ばらつきを含めても7 以下であり優れた安定性を有してい

る。

さらに、熱衝撃試験・振動試験・振動冷熱複合試験とも、センサ感温部に異常の兆候は認められず高信頼性を有している。

ITEMS	TEST METHOD	CRITERIA
Durability under High Temperature	1000 °C	300h
	900 °C	1000h
Thermal Shock	RT (6min) ↓ 900 °C (6min) ↑	2000 cycles
Vibration	Acceleration: 392m/s ² Frequency: 50 ~ 500Hz	1.5 × 10 ⁷
Composite Environmental	Acceleration: 88m/s ² Frequency: 200Hz Temperature: RT (6min) ↓ 900 °C (6min) ↑	2000 cycles

Fig. 16 Confirmation items for reliability

5. 触媒温センサの応用展開

前述のように、触媒温センサに対する要求は、近年急速に増大している。その用途は、直噴ガソリンエンジン向けリーンNOx触媒システム、OBD触媒システム、ディーゼルエンジン向けリーンNOx触媒システムへの適応である。触媒温センサは、触媒システムをもっとも効果的に稼働させるため、非常に重要な役割を果たす。さらに、精度のよい監視機能があり、触媒の損傷を未然に検出して防止することにより、触媒保証コストの低減が可能となる。

5.1 NOx触媒技術

NOx触媒技術について概要を示す。直噴ガソリンエンジン向けリーンNOx触媒システムでの使用目的は、三つある (Fig. 17参照)

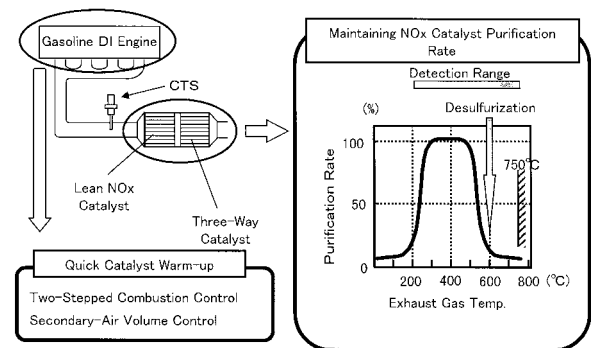


Fig. 17 Lean NOx catalyst purification rate control

一つ目は、トラップ吸着能を計算すること、二つ目は、吸着したイオウを脱硫すること、三つ目は、触媒

の耐熱温度が低いので過熱防止のための温度監視することである。ディーゼルエンジン向けリーンNOx触媒システムでは、特定の温度ウィンドを持ち、HC(ハイドロカーボン)などの還元剤の助けにより、NOxが浄化される。そのため、触媒の正確でかつ高応答温度測定が必要である(Fig. 18参照)。現在これら用途の多くは熱電対、若しくは白金抵抗体で検出しているが、性能と低コストから、サーミスタ式触媒温センサに切り替えられつつある。

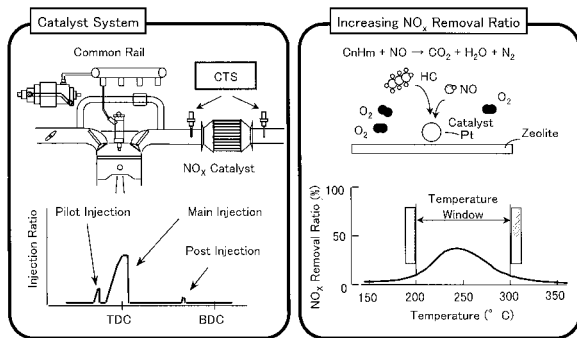


Fig. 18 Active De-NOx catalyst purification rate control

5.2 OBD 触媒システム

OBD 触媒システムについて、Fig. 19に示したので、概要を説明する。

排出ガス規制がLEV・ULEVと厳しくなるに伴い触媒の劣化状態を高精度に検出することが必要になってくる。従来の触媒劣化判定システムでは、スタート触媒の前後に設置した二個の酸素センサを用いて触媒の活性領域(Fig. 19のA部)を判定時期として触媒の劣化判定をしている。しかしこのシステムにおいては、ULEVに対応できるような高精度の判定を行うには限界がある。

また、触媒の活性過程の領域(Fig. 19のB部)を判定時期とすれば、新品触媒と劣化触媒のHC浄化率の差が明確にわかるが、この判定時期を精度よく推定することはこれまで困難であった。例えばエンジン回転や車速・水温・エンジン始動後の経過時間等からこの触媒活性過程の温度を推定しようとすると、その検出精度は±100にもなる。

そこで今回開発した高性能触媒温センサで直接触媒の温度を検出すれば、センサ単体での耐久後精度と、プルアップ抵抗及びA/D変換より構成される一般的なセンサ入力回路の精度を含めても±10以内の検出精度が達成できる(Fig. 20, Fig. 21参照)。

従って、今回開発した触媒温センサによる触媒活性過程の温度検出と酸素センサによるHC濃度の検出との組み合わせにより、ULEVにも充分対応可能な触媒劣化判定システムが可能となる。

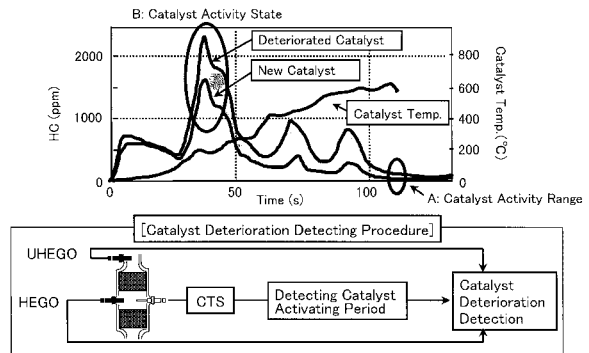


Fig. 19 Detecting catalyst deterioration (for gasoline engines)

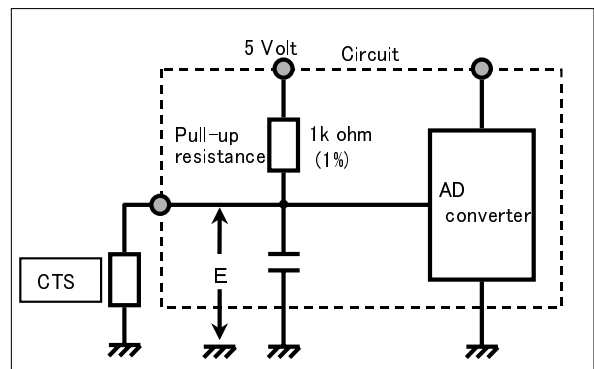


Fig. 20 Sensor circuit

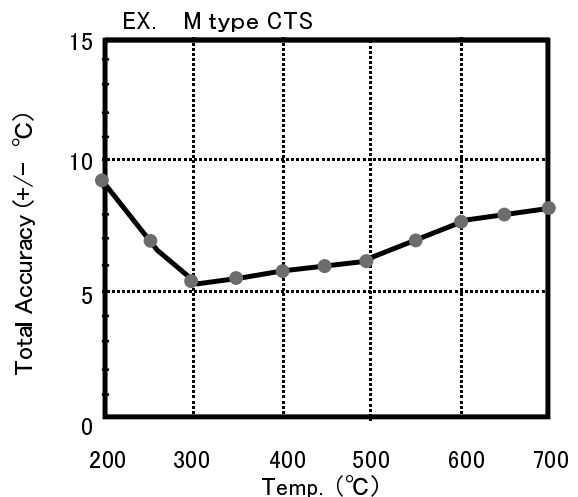


Fig. 21 Sensor circuit accuracy

6. むすび

NO_x 触媒システムに適応可能な高性能サーミスタ式触媒温センサを開発した。

今回、新規に開発した触媒温センサの性能は、

(1) 精度：±10 以内

(2) 検出範囲：温度範囲を任意に設定可能な 6 タイプを開発(精度 ±10 以下)

LS タイプ：50 ~ 600

L タイプ：100 ~ 600

M タイプ：200 ~ 700

H タイプ：600 ~ 1000

(3) 応答性：熱時定数 = 8 秒

(4) 信頼性：信頼性試験後温度変化 ± 5 以内

本センサは、1999 年(日本, EU)車両に搭載された。

<参考文献>

- 1) CODE OF FEDERAL REGULATION TITLE40
- 2) 70/220/EEC
- 3) M.IWAMOTO JSAE 9302097 P205
- 4) 柳田博明編著：セラミックスの化学，丸善(1982) P125
- 5) サムソノフ：酸化物便覧，日ソ通信社(1969)，P18
- 6) 津田惟雄：セラミックス，12(1977)No 8，P646
- 7) 松尾嘉浩：セラミックス，25(1982)No 11，P951
- 8) 津田惟雄，柳瀬 章，白鳥紀一：
電気伝導性酸化物，葦華房(1983)，P38
- 9) 丸山俊夫：セラミックス，25(1990)No11，P1026
- 10) 足立吟也：セラミックス，23(1988)No 5，P430
- 11) 佃 康夫：セラミックス，23(1988)No 5，P456

<著 者>



倉野 敦
(くらの あつし)

セラミック技術部
セラミック製品の開発・設計に従事。



葛岡 馨
(くずおか かおる)

セラミック技術部
セラミック製品の開発・設計に従事。



高橋 外雄
(たかはし そとお)

セラミック技術部
セラミック製品の開発・設計に従事。



緒方 逸平
(おがた いつへい)

(株)日本自動車部品総合研究所
研究1部 第4グループ
セラミック材料および製造技術に関する研究に従事。