

特集 触媒付き積層A/Fセンサの開発*

Development of Highly Accurate A/F Sensor with Catalyst Layer

山本真宏 Masahiro YAMAMOTO 鈴木康文 Yasufumi SUZUKI 板倉智也 Tomoya ITAKURA 佐々木敬規 Takanori SASAKI

To improve the air fuel ratio (A/F) sensor accuracy, a catalyst layer is used to reduce the sensor output shift induced by unburned hydrogen in the exhaust gas. However, this is a technical challenge because in the A/F sensor environment, conventional catalyst materials deteriorate significantly over the sensor life. This challenge was overcome with a new catalyst material, which has stable characteristics over the sensor life. While developing this catalyst, we discovered that it is important to control the precious metal particle size and alloy by using theoretical analysis and experimental study.

Key words : gasoline engine, exhaust system, sensor, ceramic, air fuel ratio sensor, high accuracy

1. まえがき

近年の環境保護への関心の高まりから、日米欧を中心に世界中で排ガス規制が年々厳しさを増してきている。カーメカ各社は理論空燃比からのずれを定量的に検知するA/Fセンサを用い、排気ガス中の空燃比をモニタリングすることで、その信号をエンジンコンピュータにフィードバックし、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^{1) 2)}。

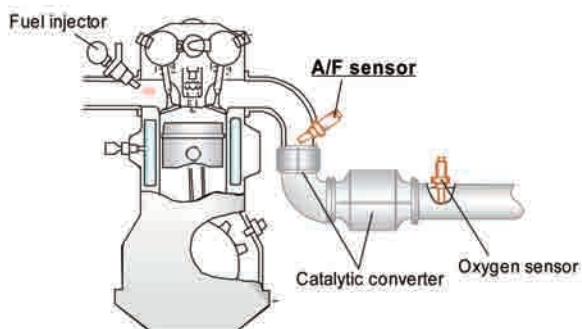


Fig. 1 Schematic of Emission Control System Equipped with A/F sensor

今回、我々は将来の排ガス規制に対応するため、早期活性や高精度化を狙った新型積層A/Fセンサの開発を達成している^{3) 4)}。その中で高精度化の為に、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。本報告においては、理論的な解析手法を材料開発に用いて、耐久安定性に優れた新規触媒層を開発し、A/Fセンサの高精度化を達成した新技術を中心に報告する。

2. A/Fセンサの構造と出力特性

今回開発した1セル限界電流式積層A/Fセンサのアッセンブリ及びエレメント構造をFig. 2に示す。検知部であるジルコニア固体電解質の両面に白金電極を付与した構造となっており、電極表面へのガスの拡散を制限するための拡散抵抗層が設けられる。

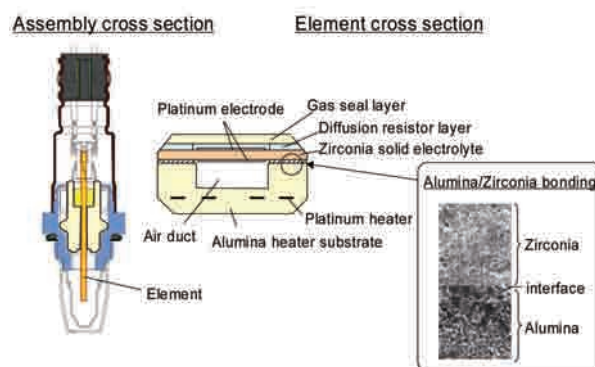


Fig. 2 Sectional Views of A/F sensor

拡散抵抗層により排ガス成分の拡散が制限されるため、センサ電極間の印加電圧を増加させてもセンサ電流は増加せずに飽和する特性（限界電流 I_L ）となる。以上のことから、Fig. 3に示すようにA/Fと限界電流 I_L がリニアな関係をもち、A/F10程度～大気に至る広い範囲で高精度な検出が可能となる。

* (社)自動車技術会の了解を得て、「2010年秋季大会学術講演会前刷集」No.133-10 177-20105542より、一部加筆して転載

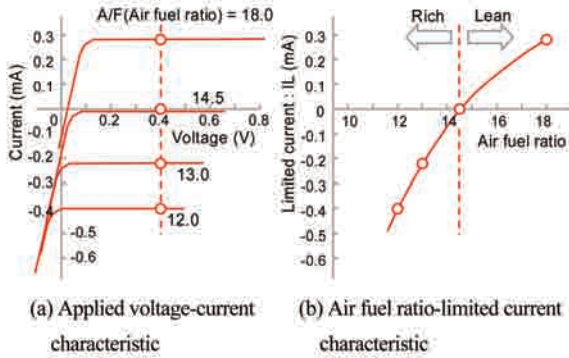


Fig. 3 Output Characteristics of A/F sensor

3. 高精度化

A/Fセンサの高精度化のためには、3元触媒の浄化能力が最も高いストイキ点を正確に検出する必要がある。しかしエンジン排ガス中に水素が含まれる場合、拡散速度の速い水素とその他排ガス成分との間のガス拡散差にて、水素が電極表面に先行到達し、排ガス雰囲気ガストイキにも関わらず、センサ電極表面がリッチ雰囲気になり、センサ出力がリッチ側にシフトする可能性がある。従来のA/Fセンサでは水素0.5%を含むストイキ雰囲気中で0.4ΔA/F程度のストイキズレが発生していた。

近年の低燃費、低エミッションシステムの開発においては、直噴エンジンシステムやエンジングダウンサイジングに伴う過給システムの増加が予測されている。燃焼が不均一となりやすいこれらのシステムでは排ガス中の水素濃度増加が発生するものと考えられ、水素に起因するこのストイキズレを対策する事がエミッション低減に重要なポイントであると考えた。

3.1 高精度化の対応技術と課題

排ガス中の水素に起因するストイキズレ低減（センサ高精度化）の為、排ガス中の水素のセンサ電極表面への到達低減を狙い、センサ素子ガス導入部へ触媒層を設置する手法にて対応する事が可能であると考えた。触媒層設置による水素燃焼の概略図をFig. 4に示す。

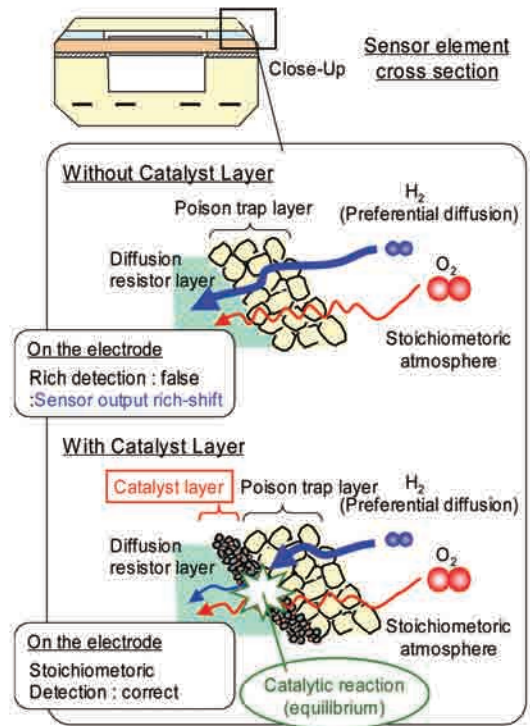
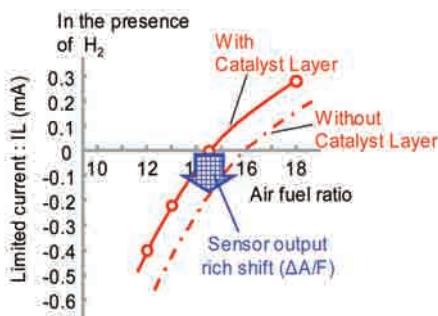


Fig. 4 Schematic of the Sensor Output Offset Mechanism in the Presence of H₂ & Improvement by Setting the Catalyst Layer on the Sensor Element

一般的に自動車用触媒に用いる触媒材料（高表面積セラミックに数十ナノオーダーの白金等の貴金属を担持した材料）でセンサ素子表面をコーティングしたサンプルを作製し、水素0.5%を含むストイキ雰囲気におけるセンサ出力特性（ストイキ精度）を評価した。その結果、良好なストイキ精度が得られたので、このサンプルをエンジン実機にて耐久実施し、このストイキ精度の耐久変化を調査した。その結果、Fig. 5に示すように僅かな耐久時間にて、ストイキ精度の大幅悪化が確認された。

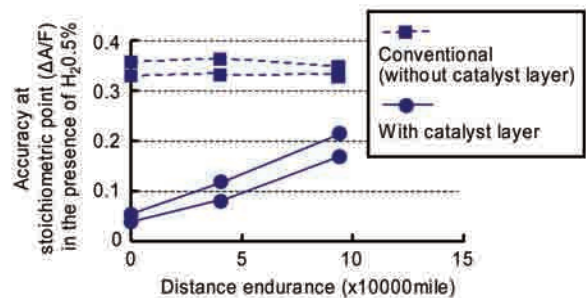


Fig. 5 The Results of the Accuracy Stability at the Stoichiometric Point in the Engine Endurance

3.2 高精度化の取り組み

(1) 耐久劣化メカニズムの解明

この耐久劣化メカニズムを明確にするため、種々の劣化要因を推定し、それに沿った耐久劣化品精査を実施した。その結果より貴金属量の減少、貴金属粒径の増大が確認された。

次に各雰囲気における加速再現耐久を実施したところ、リッチリーンの繰り返し雰囲気下において、エンジン実機耐久の劣化レベルを再現した。また、リーン雰囲気下での耐久において、貴金属量の顕著な減少が見られた。以上のことから、触媒層の耐久劣化はセンサの過酷な使用温度環境下（ $\geq 700^\circ\text{C}$ ）において、

- ・ エンジン燃料カット時等のリーン雰囲気に晒される事で触媒貴金属が酸化され、蒸気圧が増し貴金属が蒸散する。
- ・ リッチ、ストイキ雰囲気において系内に残った貴金属が凝集する。

といった過程を繰り返す事で発生していると考えられる。

(2) 対策の考え方

この劣化メカニズムより、①貴金属の蒸散抑制、②貴金属の凝集抑制が本触媒層開発の重要なポイントであるが、センサの過酷な温度環境を考えると、一般的な自動車用触媒における耐久性向上技術（担体の改良等）では達成が困難であると考え、我々は次に示すアプローチにてセンサ用触媒層材料の開発を進める事とした。①貴金属の蒸散抑制に関しては量子化学計算を用いた低蒸気圧材料の選定を、②貴金属の凝集抑制に関しては貴金属粒子の表面エネルギーを低減する必要がある為、初期より耐久劣化後粒径（ $0.3\mu\text{m}$ ）を有する貴金属粒子を選定する事とした。

(3) 対策のアプローチ

貴金属の蒸散を抑制する材料選定を行なうにあたって、蒸散が起りにくい材料を選定する事が重要であるが、合金系を含む種々の材料について、酸素共存下で蒸散量を特定する事は非常に困難であった。そこで本開発においては、材料の本質的な蒸散のし易さを示す蒸気圧を量子計算科学にて理論的に導出する手法を用いる事とした。

本手法を用い、センサに用いる触媒材料の最適化を実施した。はじめに、蒸散抑制の考え方をFig. 6に示す。蒸散抑制の為には酸化物の蒸気圧低減が必要であり、その為には気体-固体間の自由エネルギー差 ΔG

を大きくする必要がある。その為には固体の自由エネルギー G を低減する必要があり、固体の結合エネルギーの強化が必要であると考えた。結合エネルギーを強化する為、結合に関与するd電子のうち、結合を不安定にする反結合性電子をd電子状態の異なる異種金属と合金化することにより低減することとした。白金のd電子を低減するための元素としては、電子のエネルギー準位が白金のそれに近く、空軌道が多い元素が好ましいと考えた。そこで元素周期表で白金に近い元素でかつ空軌道を白金以上有する各種元素を用いて結合状態（合金化状態）における白金のd電子密度を計算

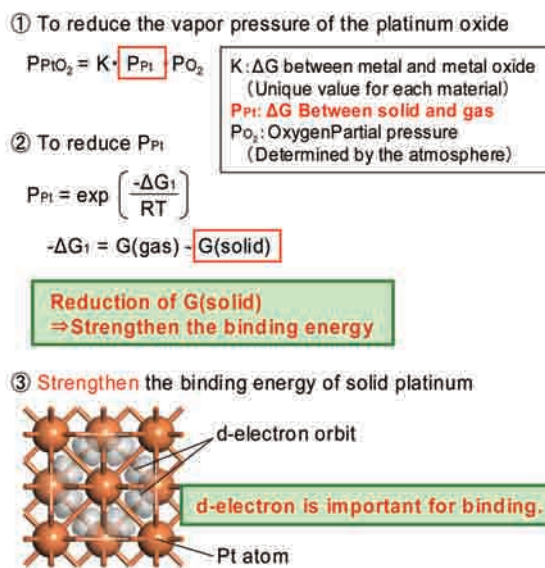


Fig. 6 Approach to Reduce Vaporization

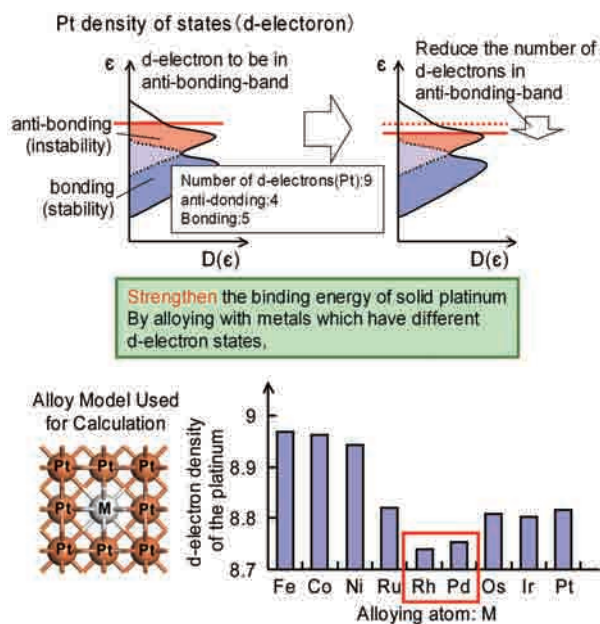


Fig. 7 Approach to Reduce the Vaporization at Surveyed the Effect of Reducing the Number of D-electrons Using a Quantum Calculation †

比較した。その考え方と計算結果をFig. 7に示す。白金単体に対し、パラジウムやロジウムと結合させる事で、白金のd電子密度を低減させる事ができ、結合エネルギー強化に効果があると考えた。

これより白金、パラジウム、ロジウムの3成分系にて合金を形成した際の蒸気圧計算を実施した。その結果をFig. 8に示す。ロジウム量の増加に伴い、白金成分の蒸気圧は低下するが、ロジウムの添加はセンサ応答性を極端に悪化させるため、応答性限度である10wt%とした。そのロジウム10wt%の系において、パラジウム量を増加させると白金成分の蒸気圧は低下するが、パラジウム成分の蒸気圧が増加する為、白金、パラジウム共に良好な蒸気圧を有するPt/Pd/Rh比45wt%/45wt%/10wt%を最も蒸散が抑制可能なポイントであると考えた。

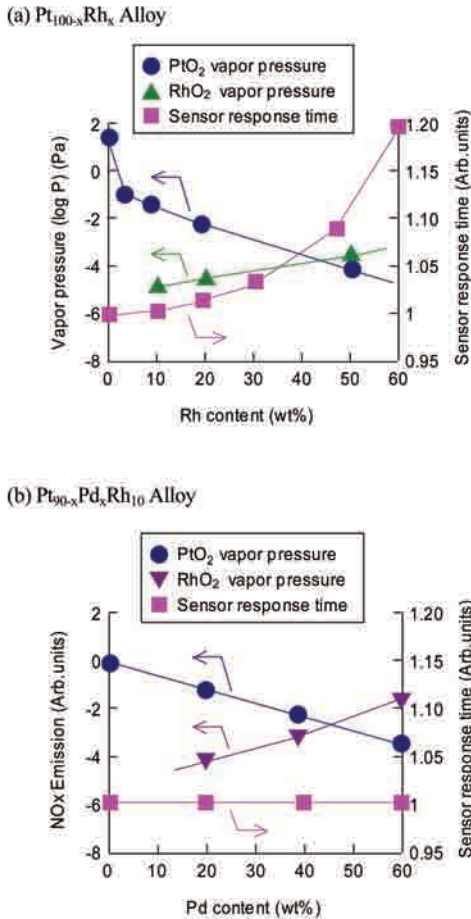


Fig. 8 Relationship between Vapor Pressure, Sensor Response and Content of Rhodium (Rh) or Palladium (Pd) included in the Precious Metals

4. 効果検証

改良した材料（貴金属組成Pt/Pd/Rh=45/45/10、貴金属粒径0.3 μm）を用いた触媒層を有するセンサの初

期、耐久後のセンサ出力精度（ストイキ精度）をFig. 9に示す。本触媒材料を用いる事で15万mile耐久後も良好なセンサ出力精度を維持する事ができるに至った。また、貴金属の蒸散抑制と凝集抑制ができていることを耐久品にて確認した。

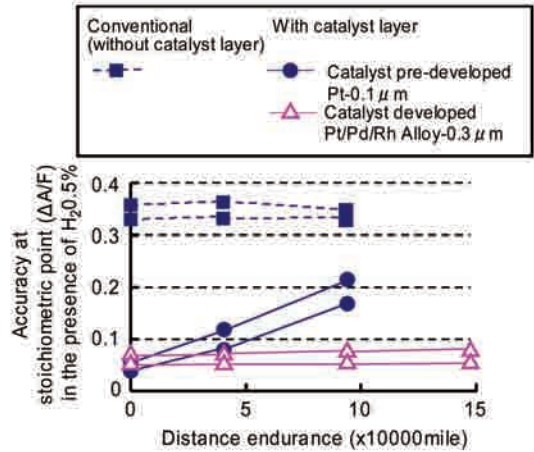


Fig. 9 The Results of the Accuracy Stability at the Stoichiometric Point in the Engine Endurance

本触媒付センサを搭載した車両にて-6.7℃、FTP (Federal Test Procedure) を走行した場合、触媒層の無いセンサに対して、NO_xエミッションが約10%低減できる事が確認できた⁵⁾。この出力精度は15万mile走行後も維持される事から、耐久後も同様の低減効果が得られる。

5. まとめ

- 量子計算科学を用いる事で耐久性に優れる合金系貴金属触媒材料を開発し、それを触媒層として15万mile使用後においても高精度（高ストイキ精度）であるA/Fセンサを開発した。
- 本触媒付A/Fセンサを用いる事で触媒無しA/Fセンサを用いた場合と比較し、15万mile使用後においても約10%のNO_x低減効果が期待できる。

<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. : JSAE 20095724 (2009)

<著 者>



山本 真宏
(やまもと まさひろ)
セラミック技術部
排気センサの設計開発に従事



鈴木 康文
(すずき やすふみ)
セラミック技術部
排気センサの設計開発に従事



板倉 智也
(いたくら ともや)
機能材料研究部
機能性材料の研究開発に従事



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