

圧縮天然ガスエンジン用酸素センサの開発

Development of Oxygen Sensor for Compressed Natural Gas Engine

久保田 宏*	細 貝 誠 一*	藤 田 博 之*
Hiroshi KUBOTA	Seiichi HOSOGAI	Hiroyuki FUJITA
大 川 哲 平**	水 谷 昭 夫**	松 崎 浩**
Teppei OOKAWA	Akio MIZUTANI	Hiroshi MATSUZAKI

要 旨

圧縮天然ガス(CNG:Compressed Natural Gas)燃料を用いたO₂フィードバックシステム用として次の特徴を持つ酸素センサを開発した。

- (1) 上流用酸素センサについては、排ガス中のCH₄, H₂のセンサ出力影響を抑制出来るよう、触媒コート層を設け、電極の活性を向上させる対応を行なった。
- (2) 下流用酸素センサについては、触媒を通過して来るCH₄が、触媒の劣化検知時条件(OBD-II対応条件)に於いてセンサの反転周期を変動させ、劣化検知の妨げとなるため、CH₄に選択的に不活性な電極とした。

以上の対応によりCNGエンジン用OBD-II対応O₂フィードバックシステムに適合する酸素センサ仕様及び評価法の構築が出来た。

ABSTRACT

We have developed the following two sensors for the Compressed Natural Gas (CNG) engine.

- (1) Primary oxygen sensor provides with a catalyst coat to minimize the effect of methane and hydrogen to output of it, and improved in activation of the outer electrode.
- (2) Secondary oxygen sensor has the outer electrode which is selectively inert to the methane which effects the detection of oxygen storage capabilities (the condition specified in OBD-II).

The oxygen sensor specification which is to CNG engine, and the evaluation method have been established.

1. まえがき

CNG燃料は光化学反応の極めて低いCH₄を主成分としたクリーンなエネルギーであり、また天然ガスは燃焼によって発生する二酸化炭素量がガソリンに対し20%程度少なく、燃料製造時に発生する二酸化炭素量もガソリンに比べ極めて少ないため、大気汚染や地球温暖化の防止に貢献する点で注目されている。

このCNGエンジン用のO₂フィードバックシステムに於いて、従来の上流側酸素センサでは以下の問題が発生する。

- (1) 排ガス中のH₂により、制御ポイントのλがLeanにシフトしNO_xの浄化率が急激に悪化する(Fig.1)。

- (2) 排ガス中のCH₄によりRich側可燃限界付近に於いては誤制御による失火が発生する。

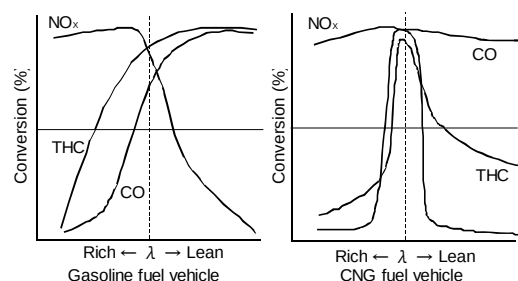


Fig.1 Purification rate comparison of gasoline and CNG

*栃木研究所

**日本特殊陶業(株)

また、CNGエンジンの触媒劣化検知システムに於いて、従来の下流側酸素センサでは、以下の問題が発生した。

(1) 温度依存性があるCH₄の燃焼反応により正確な触媒劣化検知が出来ない。

そこで、上流側、下流側に於いて排ガス中の成分、温度差により酸素センサの影響が異なることに着目し、モデルガスによる夫々のセンサ特性評価法の確立と対応手法を確立した、以下に詳細を述べる。

2. 特性評価法

2. 1. 上流側特性評価法及び対応手法

触媒上流側に於けるCNG燃料使用時の酸素センサに影響を与える成分は主にH₂とCH₄である。

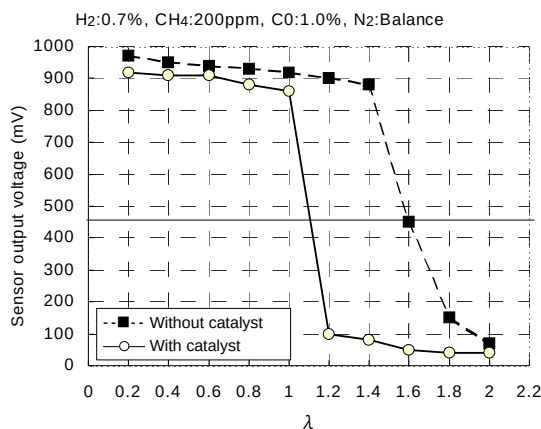
フィードバック時、特に影響の顕著なH₂に対してはモデルガスを用いて、その影響度合いを計測した。

Fig.2にS- λ A特性を示す。

触媒保持された酸素センサは λ ポイント(出力450mVでの λ 値)が触媒保持無しセンサに対しLeanシフトせず、CNG燃料の触媒浄化率特性に適していることが判る。

又、上記確認結果に基づき λ に対するNO_x排出値変化を実機にて行なった(Fig.3)。

触媒無し(STD酸素センサ)に於いてはLean側にてNO_xが急激に立ち上がるが、触媒を保持した酸素センサは、



Condition:

H₂:0.7%, CH₄:200PPM, CO:1.0%, N₂:Balance
450mv controied λ

Fig.2 Catalyst existence vs S- λ A

Lean側でのNO_x排出量を抑制出来ることが明らかになった。

Fig.4に各種耐久前後の酸素センサのS- λ A特性を示す。触媒保持品は耐久劣化後も大きなLeanシフトは認められず、H₂に対して有効であることが判る。

一方、CNG燃料はガソリン燃料に対し、Rich側可燃範囲が狭く、極低負荷時排ガス中に多量のCH₄, O₂が存在しそれによってセンサ出力が低下する問題が実機にて発生した。

この問題はセンサ初期時には発生しないが酸素センサの劣化と共に発生して来る。

電極を熱により劣化させた酸素センサを使用し、再現テストを行なった結果、極低負荷時に於いてRich係数(燃料補正係数)を増量しているにも関わらず、酸素センサの出力が低下するという現象を実機にて確認した

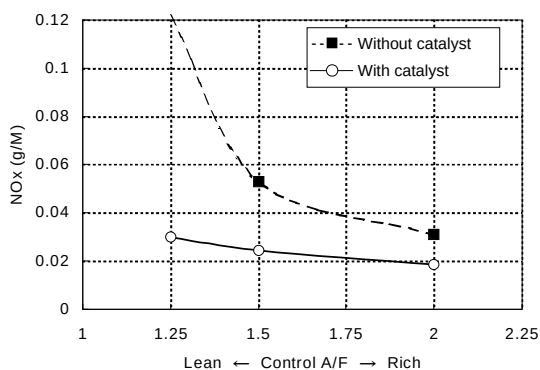


Fig.3 NO_x discharge by a ratio PR/P quantity

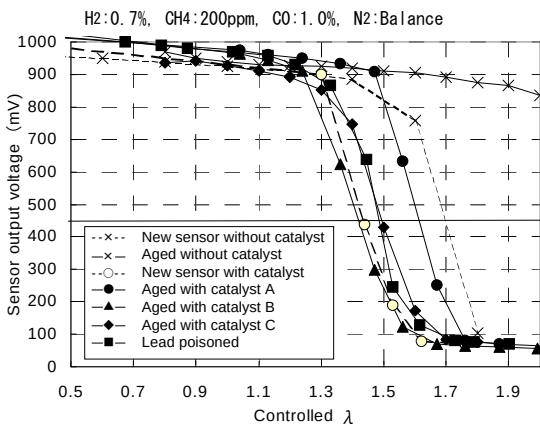


Fig.4 S- λ A characteristics of new and aged sensor

(Fig.5)。

また、CH₄の濃度を増したモデルガスを使用し、各入毎の酸素センサ出力を計測することにより過剰CH₄に対する特性評価を実施した(S-λB評価)。

Fig.6に示す各酸素センサ特性のように、前述のRich状態にも関わらず酸素センサ出力が低下する現象が再現出来た。

触媒を担持された酸素センサは、S-λはストイキ近傍に於いて急変するものの、電極部が劣化すると出力が保持出来なくなり、Richシフトを起こすことが判った。また、CH₄は安定的であることを考慮すると、コーティング

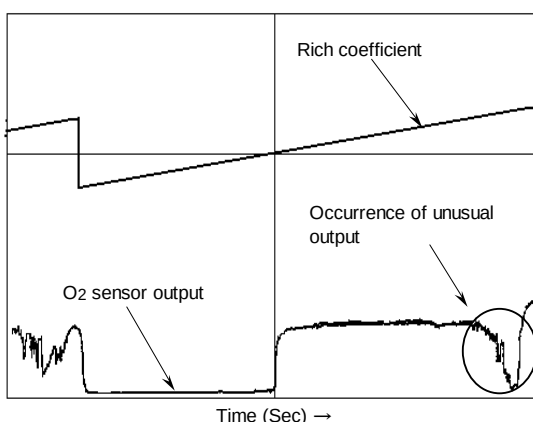
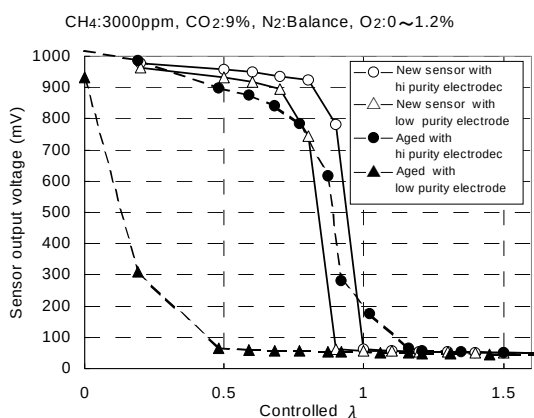


Fig.5 Unusual output voltage at an actual engine



Condition:
CH₄:3000ppm, O₂:1200ppm, CO₂:9.0% N₂:Balance
GAS temperature:150°C

Fig.6 Simulation of unusual output at model gas

層に触媒を担持しても電極付近にCH₄が存在し、その影響を抑制するためには電極の活性を出来るだけ上げる必要があることが判る。

2. 2. 下流側特性評価法及び対応手法

下流側酸素センサは上流側の補正と、OBD-II項目である触媒の劣化検知に使用されている。

触媒の酸素貯蔵能力(OSC:Oxygen Storage Capacity)の劣化判断は、下流側酸素センサの出力反転周期を計測して行っており、本報告では触媒を通過して来たCH₄の影響により酸素センサの出力反転周期が変動を起こす課題についてまとめる。

Fig.7にCNG燃料用(CIVIC 1.6L L4)エンジンに於ける触媒の劣化検知条件時の車速(35Mileクルーズ)での素子温度変化に対する出力反転周期(OSC Time)を示す。

通常のガソリン燃料車に於いてはOSC Timeは素子温度に依存無く一定であるが、CNG燃料車に於いては素子温度450°C以上にてOSC Timeの急変が認められた。

また、素子劣化センサ(鉛被毒耐久)ではガソリン燃料と同様に変化が見られなかった。

このメカニズムを解析するため、下流側と同雰囲気下になるCH₄系のモデルガスに於ける酸素センサ出力の温度依存性を確認した結果をFig.8に示す。

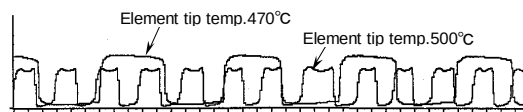
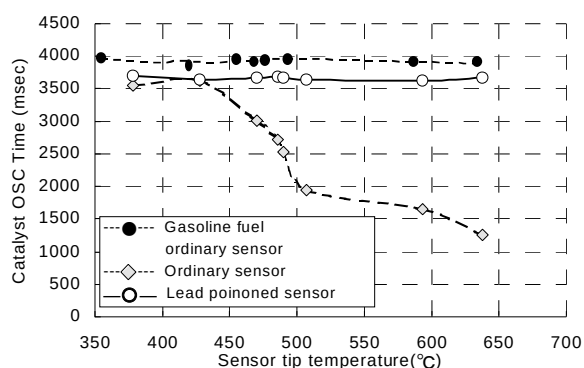


Fig.7 Element tip temperature vs OSC time

OSC Timeが急変した酸素センサについては実機とモデルガス温度に違いがあるものの、CH₄に反応している。これに対し電極を劣化させた酸素センサ(鉛被毒耐久センサ)については、CH₄に対し不感となっている。

モデルガスは実機とガス成分が異なるものの、従来の酸素センサは、CH₄に反応が認められるが、劣化させた酸素センサ(鉛等被毒耐久センサ)についてはCH₄に対し600℃まで不感であった。

上記内容に基づき、CH₄に対し燃焼反応を抑制する対策の検討を行なった。

下記にその対策内容とFig.9にCH₄モデルガス雰囲気下に於けるテスト結果を示す。(対応については夫々電極の活性を落とす手法とした)

対策内容

- (1) ノーマル酸素センサ(ガソリン燃料用酸素センサ)
- (2) 高温エージングにて電極劣化
- (3) 電極部Cu坦持
- (4) 電極部Ag坦持
- (5) 電極部Pb坦持

対策効果に対し以下の結果を得た。

- (1) Ag坦持が最も効果がある。
- (2) 高温エージングによる電極劣化品は効果あるものの劣化特性の合わせ込みに時間が掛り作り込みが困難。
- (3) 鉛坦持(劣化品)は鉛の昇華によりいずれCH₄に活性化する。

この結果から、最も安定した特性を得られ易いAg坦持を選択しCH₄の温度依存性の抑制を図った。

3. 特性解析

3. 1. 上流側センサ

上流側の酸素センサ出力は、H₂により大きく影響を受けるが、そのメカニズムはH₂とO₂とのコーティング層での拡散速度の差により説明が容易に出来る。

しかしながら、可燃限界付近の極低負荷時CH₄に依る影響については、未燃のCH₄とO₂とが同時に酸素センサ電極部付近に到達し、CH₄の反応性が悪く、かつ大量にあるためO₂と反応してしまい、Rich雰囲気にも関わらずセンサ出力が出なくなり、特性への影響が最も大きくなる。Fig.10は触媒コート上の白金坦持量とセンサのS-λ特性の関係であるが、H₂に対しては、コート層内に僅かに白金が存在するだけで、十分な特性が得られるのに対して、CH₄に対しては不純物を含んだ電極では多量の触媒を必要とすることが判る。

即ち、CH₄の対応については、触媒の坦持より電極の活性に充分留意する必要がある。

3. 2. 下流側センサ

下流側酸素センサに於いては、排ガス中のCH₄が温度に依存し反応が始まるということに起因し、酸素センサ出力反転周期が変動することにより、正確な触媒の劣化検知が出来なくなると言う問題が発生した。

Fig.11にPt/Rh系の触媒コンバータでの各HC成分の温度に対する性能を示す。

このグラフからわかるように、CH₄は触媒の劣化検知

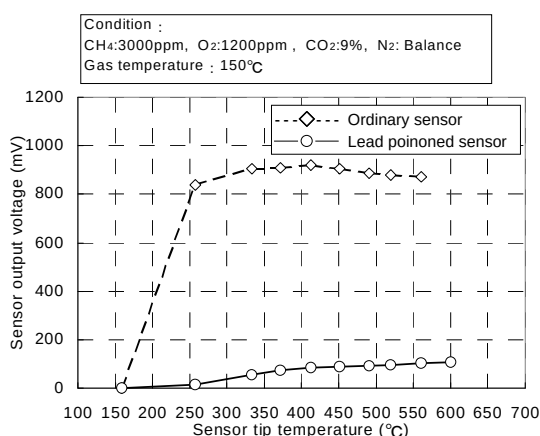


Fig.8 OSC time vs temperature dependency

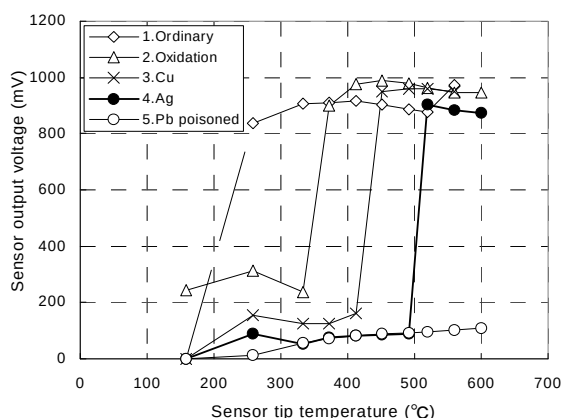


Fig.9 Treatment method of outer electrode vs output characteristics at model gas

の行われる500℃付近にてようやく40%弱浄化出来ると言う反応し難い特性を持っており、酸素センサの実使用温度域と一致したCH₄の燃焼特性が酸素センサの出力反転周期に影響を与えている。

即ち、触媒と同様に酸素センサ電極表面でもCH₄は反応し難く、500℃付近にて漸く反応が始まり、触媒の劣

化と無関係に、触媒のOSC Timeを短くしていると推定される。

すなわち、CH₄の質量は16でO₂の32に対し半分となっており、CH₄はO₂に対し拡散速度が速く、一旦反応が始まるとH₂同様にLeanシフトの要因となる。

このLeanシフトにより、余剰のO₂が増加し、OSC Timeの短縮を助長させている。

また、これらの反応により、全体のO₂濃度が増加し、酸素センサ電極付近のO₂濃度が上がっているため、Rich出力が低下するという事象も発生している。

4. 劣化保証

4. 1. 上流側酸素センサ

CNG燃料用酸素センサの劣化保証について通常のガソリン燃料用の酸素センサに対して劣化要因の比較を行い仕様を決定した。

酸素センサに与える劣化の主要因として

- (1)燃料、オイル添加剤等からの電極被毒及びコーティング層目詰り
- (2)熱による電極の昇華、飛散等が挙げられる。

(1)についてはUS市場、耐久車、ベンチ耐久に於けるガソリン燃料車、CNG燃料車の素子への付着物堆積確認を実施し、P, Ca, Zn 共にほぼ同レベルで有ることが判った(Fig.12)。

Fig.13は燃料違いでの酸素センサ堆積物の素子断面比較である。

ガソリン燃料はある温度領域で堆積物の主要因であるPとガソリン添加物とが低融点化合物を作り素子表面にガラス状の堆積物を形成し酸素センサの応答性を低下させることが知られているが、CNG燃料は気体であり素子への付着物堆積は単純なデポジット堆積であり酸素センサの応答性を劣化させるような形態を取らないことが判った。

(2)については使われ勝手と保証距離より累積熱負荷を算出し、電極部に与えることにより酸素センサの劣化を把握することで、センサ仕様の選定を可能とした。

Fig.14に100Kmile累積熱負荷～S-λ評価Leanシフト量を示す。

EM保証距離と触媒担持量の相関から劣化を見込んだ触媒担持量の設定が可能であることが判る。

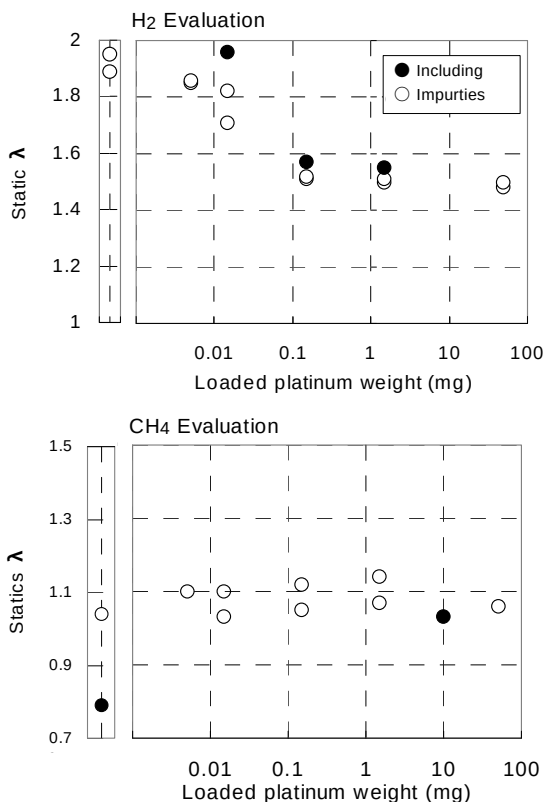


Fig.10 Loaded amount of catalyst vs S-λ

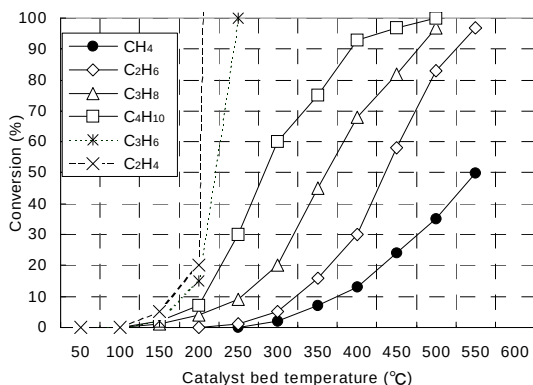


Fig.11 Conversion efficiency characteristics of various kinds of HC

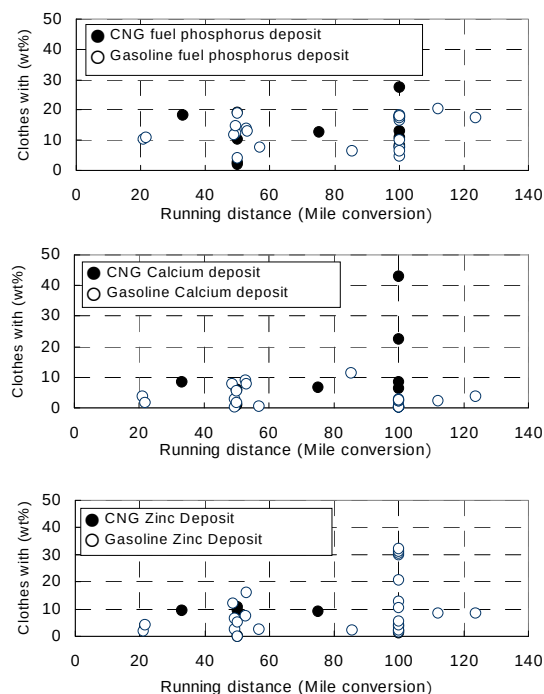


Fig.12 Comparison of Gasoline fuel and CNG fuel deposit

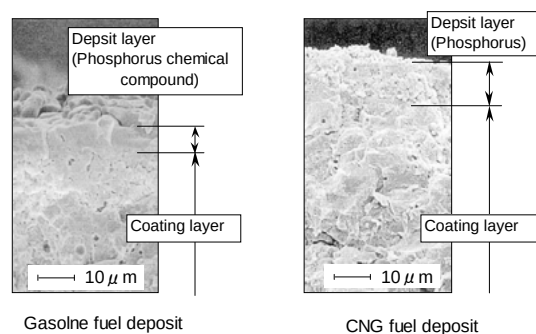


Fig.13 Element section comparison

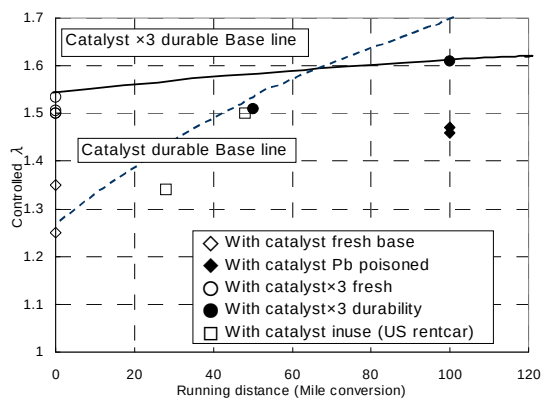


Fig.14 Catalyst durable confirmation

4.2. 下流側センサ

下流側センサの劣化については、Fig.15のように被毒物は前方の触媒にてトラップされるため、素子付着物は少なく、上流側センサ同様熱劣化が主要因となる。

但し、上流側センサに対し下流側センサは温度が低いため為、劣化は少ない。

Fig.16に上流側センサ同様に100kmile累積熱負荷を与えた場合のAg担持の熱に依る飛散量を示す。

担持量に対する初期からの飛散割合は約100kmile熱負荷にて残存量は80%であり、劣化を見込んだ担持量の推定が出来、本センサは0.085mol/lのAg試薬での担持を設定した。

上記設定により劣化後特性(温度～出力特性)に於いて、素子温度上昇に対するCH₄の反応は抑制され、Fig.17に示すように触媒の劣化検知条件時に於いても安定した酸素センサ出力反転周期(OSC)を得られる仕様となった。

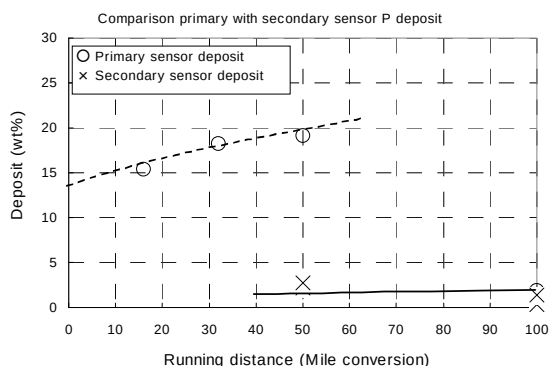


Fig.15 Comparison primary with secondary sensor phosphorus deposit

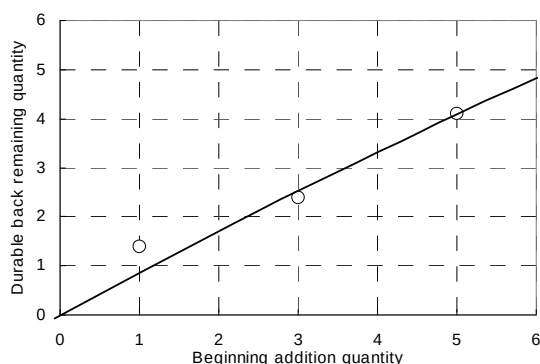


Fig.16 Ag sublimation durable confirmation

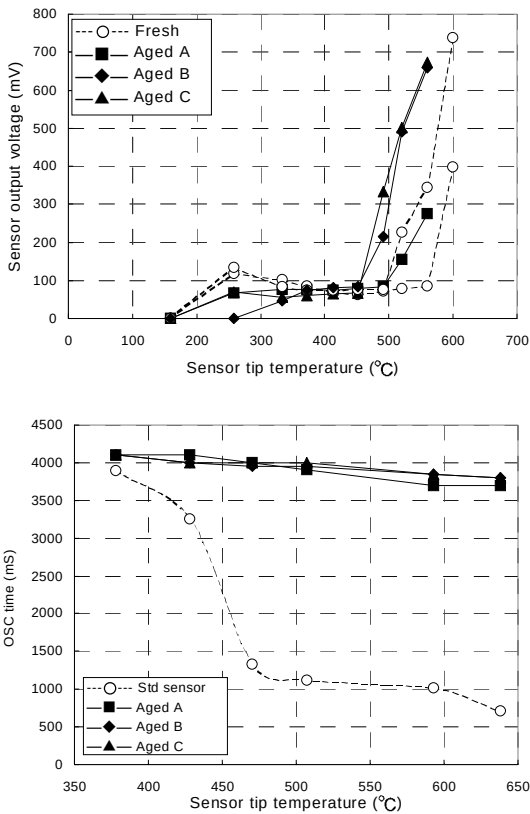


Fig.17 Catalyst durable confirmation

5. まとめ

CNGエンジン用の酸素センサは触媒の上下流で、要求性能が相反していることが大きな特徴であり、これらの特徴を踏まえ夫々のモデルガスによる特性評価法を確立することにより、CNGエンジンに適したOBD-II対応O₂フィードバックシステム用としての酸素センサの開発が出来た。

上流側では積極的にCH₄, H₂を燃焼させる必要があるため、触媒コート層を設け電極の活性を向上させる対応を行なった。

これに対し、下流用酸素センサについては触媒を通過して来るCH₄が、OBD-II項目である触媒の劣化検知時の酸素センサ素子温度に於いて依存性を持ち、センサの反転周期を変動させ劣化検知の妨げとなるため、素子にAgを担持し、選択的にCH₄の影響を抑制した。

参考文献

- 1) Keiichi Saji, Haruyoshi Kondo, Takashi Takeuchi, Iseimi Igarashi, 「Voltage Step Characteristics of Oxygen Concentration Cell Sensor for Nonequilibrium Gas Mixtures」, J. Electrochem. Soc., Vol.135, No.7, 1686-1691(1988)

謝 辞

本酸素センサの開発にあたり、日本特殊陶業(株)の皆様にご多大のご協力をいただきました事を、ここに感謝申し上げます。

■ 著 者 ■



久保田 宏



細貝 誠一



藤田 博之



大川 哲平



水谷 昭夫



松崎 浩