

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 環境・エンジン・計測

September 1997 ■ No.15

厚膜ジルコニア NO_x センサを使用した直挿型 NO_x 計 MEXA-120 NO_x

Non-sampling NO_x Analyzer Using Thick Film Zirconia
NO_x Sensor MEXA-120 NO_x

井内 穰 ・ 木原 信隆

Yutaka IUCHI, Nobutaka KIHARA

(Pages 47-51)

株式会社 堀場製作所

厚膜ジルコニアNO_xセンサを使用した 直挿型NO_x計 MEXA-120 NO_x

Non-sampling NO_x Analyzer Using Thick Film Zirconia NO_x Sensor MEXA-120 NO_x

井内 穂・木原 信隆
Yutaka IUCHI and Nobutaka KIHARA

【要旨】

ジルコニア固体電解質を利用した窒素酸化物センサを使った小型・軽量の自動車排ガス用直挿型NO_x計 MEXA-120NO_xを開発した。本稿では、窒素酸化物センサの測定原理、MEXA-120NO_xの構成を紹介する。さらに、実際のエンジンを使った化学発光分析法との評価試験の結果、高い測定精度と応答性を有していることを確認した。

Abstract

A non-sampling NO_x analyzer MEXA-120NO_x with a sensor made from a solid electrolyte is described. The sensing head can be inserted directly into the exhaust pipe. MEXA-120NO_x is housed in a portable case and designed to output the NO_x concentration. This report includes the measurement principle, the specifications and the experimental data by the gasoline engine.

1 はじめに

自動車はより燃料消費を抑えることが常に要求されている。燃料消費低減のため、近年、より多くの車が希薄燃焼技術を利用し、燃費の向上したリーンバーンエンジンを搭載しつつある。

リーンバーンエンジンからの排ガス中の窒素酸化物(NO_x)濃度は、理論空燃比で運転されるエンジンより低濃度になる傾向にある。しかし、理論空燃比で運転されるエンジンには高性能の三元触媒^{*1}が利用でき、触媒を取り付けた車の排ガス中のNO_x濃度はリーンバーンより低くなる。一方、リーンバーンエンジンの場合は、排ガス中に酸素が多量に残存しているため、従来使われているNO_x触媒が利用できない。現在、リーンバーンエンジン用のNO_xトラップやNO_x触媒の開発が進んでいるが、合わせてリーンバーンエンジン自身から排出されるNO_x低減も必要である。このために、NO_xをより高速・簡便に測定する技術が求められている。

従来の化学発光分析法(CL)または非分散赤外分析法(NDIR)を使ったNO_x分析計は、サンプリング系が必要となり、小型化が難しく、手軽に持ち運んだり車に搭載するには適さなかった。そこで、当社では、ジルコニア固体電解質を利用した窒素酸化物(NO_x)センサを日本ガイシ(株)殿が開発されたのを機に、このたび、これを使った直挿型自動車排ガス用NO_x分析計MEXA-120 NO_xを製品化した。

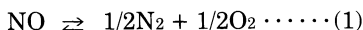
^{*1} 三元触媒
排ガス中のCO, HC, NO_xを浄化する触媒。還元雰囲気
でNO_xを分解、酸化雰囲気中でCO, HCを酸化して、
無害なCO₂, H₂O, N₂に変える

2 測定原理

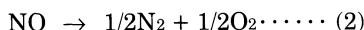
2.1 NOの解離と酸素濃度の測定

板状のジルコニア固体電解質の両面に、電極を形成すると、ジルコニア板の前後に酸素濃度差があるとき、両電極間に起電力が発生する。逆に、電極間に外部より電圧を加えると、酸素イオンがジルコニア中を移送でき、ジルコニア板の前後で酸素濃度差を作ることできる。これをイオンポンプと呼ぶ。

一酸化窒素(NO)の解離、結合平衡反応は下式で表わされる



ここで、(1)式の右辺において酸素を除去することで、平衡は、NOの解離に傾き下式の解離反応が進む。



(2)式より、解離・除去された酸素量はNO量に比例する。すなわち解離した酸素を測定することでNOが測定できる。図1に測定原理を示す。

NOの解離により生じる酸素の変化量の計測を測定原理に使用しているため、サンプルガス中の酸素濃度をNOx測定の前に、一定の極く低い酸素濃度に処理する必要がある。そのためNOxセンサは、第一内部空間と第二内部空間の二つの空洞を持ち、それぞれの内部空間には異なった機能をもつイオンポンプが製作されている。第一内部空間で、サンプルガス中の酸素をイオンポンプにより汲み出し、酸素濃度を極めて低い濃度に制御している。その後サンプルガスは第二内部空間に拡散する

第二内部空間にはロジウム(Rh)電極(これをNO検出電極と呼ぶ)をもつイオンポンプが製作されている。またさらに第二内部空間の酸素濃度は、ほぼゼロ近くまで下げられる。Rhは、ほとんど無酸素の条件下ではNO分解の良好な分解触媒であり、Rh表面でNOがN₂とO₂に分解する。この分解により発生した酸素をイオンポンプで汲出し、その電流を測定すれば、NOの濃度を求めることができる。なおNO₂に対しても同様な解離が行われ、酸素イオン電流を測ることでその濃度を測定することができる。しかしNO₂に対するセンサの感度はNOに対するその0.8である。その原因は第一内部空間でのNOへの解離及びNOとNO₂の拡散係数の違いによるものと考えられる。

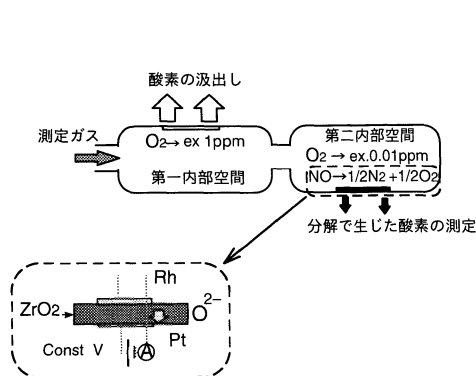


図1 ジルコニアNOxセンサの測定原理
Principle of zirconia NO sensor

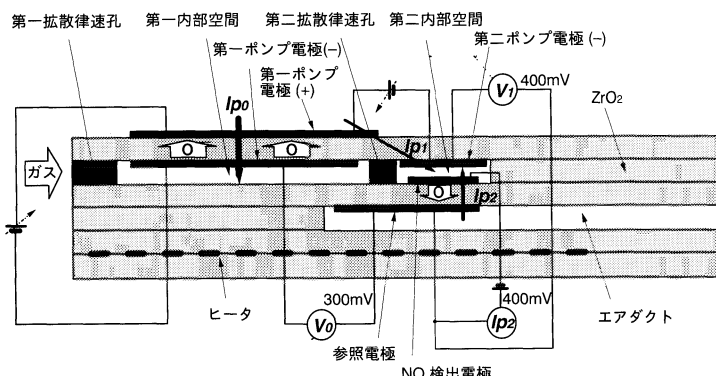


図2 NOxセンサの縦断面
Cross-section view of NOx sensing element

2.2 センサの検出原理

センサはジルコニア固体電解質の厚膜積層によって製作される。センサの構造を図2に示す。センサは電解質中のイオン移動の効率をあげるため700~800℃程度に加熱されている

第一内部空間の酸素濃度は V_0 で検知され、ポンプ駆動電流 I_{p0} を制御することで、第一内部空間の酸素濃度を一定(約1ppm)に保っている。同様に、第二内部空間の酸素濃度は、 V_1 で検知され、ポンプ駆動電流 I_{p1} の制御により酸素濃度を一定(約0.01ppm)に保っている。

センサには、第一、第二内部空間以外の間隙としてエアダクトがあり、第一、第二内部空間内の酸素濃度を測定するための基準電極(大気基準)が取り付けられている。NO検出電極には基準電極との間に一定電圧(例400mV)を印加しNOを分解、その際に発生するイオン電流 I_{p2} の大きさを測定してNO濃度に換算する

なお、第一内部空間だけを見ると限界電流式酸素センサと同様の構造と機能を持っており、酸素濃度、空気過剰率(λ)または空燃比(A/F)を測定することができる

3 MEXA-120 NO_xの構成

MEXA-120 NO_xは、理論空燃比から希薄にかけての燃焼条件で排出されるガソリンエンジンまたはディーゼルエンジンからの排ガス中のNO_x濃度測定を目的としている。外観を図3に、図4にブロックダイアグラムを、表1に仕様を示す。



図3 自動車排ガス用直挿型NO_x計MEXA-120NO_x Overview of MEXA-120NO_x

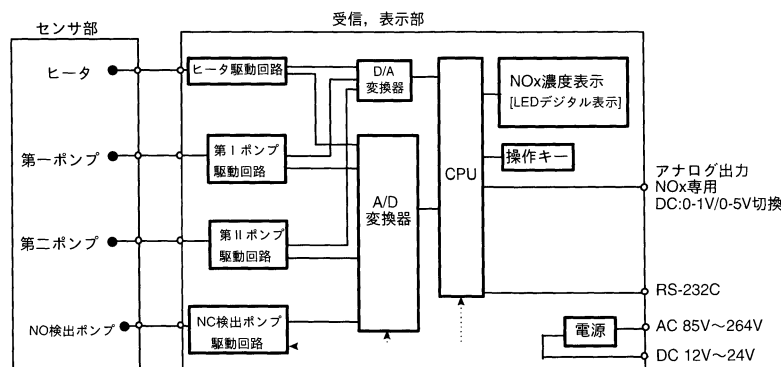


図4 MEXA-120NO_xの電気回路ブロックダイアグラム
Electric block diagram of MEXA-120NO_x

測定項目	NO _x , 酸素濃度, λ , A/F
測定範囲	NO _x : 0~5000ppm O ₂ : 0~25% λ : 2.4~4 A/F : 6~60
表示	NO _x : 赤色LEDデジタル表示5桁
デジタル出力	RS-232C
アナログ出力	NO _x : DC0~1または、DC0~5V
再現性	±2%FS
直線性	±1%FS
応答時間	T ₉₀ = 0.5 sec (流量15 l/minの時)
暖機時間	約3分 (指示安定まで約5分)
供給電源	AC 85V ~ 264V DC 12V ~ 24V 50VA
外形寸法	150(W) × 125(H) × 275(D) mm
重量	約3kg

表1 MEXA-120NO_xの仕様
Specifications of MEXA-120NO_x

本分析計はセンサ部と受信・表示部で構成され、センサを直接排気ガスにさらすことでNO_x濃度を測定する。センサは取付部外径が自動車用酸素センサと同径であり、酸素センサ取付口などを利用して直接に排気管に挿入することも可能である。

受信・表示部はセンサの信号を濃度に変換し表示するもので、軽量小型であり、前面シートキーのみですべての操作が可能である

4 測定例

(1) 直線性の確認

図5に既知濃度のNO_xガスを流したときの、ガス濃度とセンサの出力の関係を示す。NO_xセンサが広い濃度範囲で良好な直線性を持っていることがわかる。

(2) 化学発光法との相関

実際の排ガスによる本計測方法の評価を試みた。評価は、エンジン排ガス測定方法として実績があり、精度が高い化学発光法との比較により行なった。

図6にMEXA-120 NO_xと相関関係を示す。エンジンは2.0lのガソリンエンジンを理論空燃比(A/F=14.7)で運転し、NO_x濃度はEGRを作動させて変化させた。横軸は当社の化学発光法NO_x分析計CLA-150で測定された濃度で、縦軸がMEXA-120 NO_xによるものである。両者は良好な相関を示している

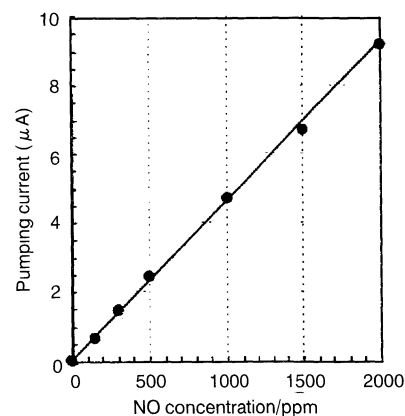


図5 NO_x センサの直線性
Linearity of NO_x sensing element

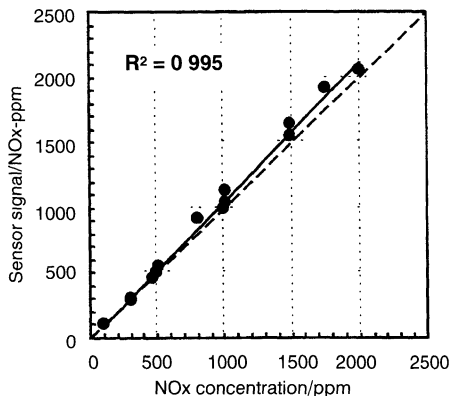
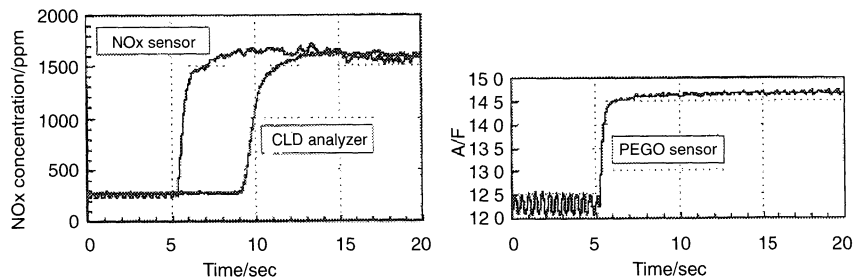


図6 ガソリンエンジンによるCLA-150とMEXA-120NOxの相関関係
Correlation between CLA-150 and MEXA-120NOx using gasoline engine

(3) 応答速度

図7に排気管にNOxセンサを直挿したときの応答速度を示す。MEXA-120 NOxのセンサと、空燃比を計測するための酸素センサ(Proportional Exhaust Gas Oxygen Sensor: PEGO)は、排気ポートより1.5m下流の排気管に直接挿入した。同時に、NOx濃度を確認するためにCLA-150も併設しているが、サンプリングチューブ(6m)が長い分だけ応答が遅れが生じている。



(A) Response curve of CLA-150 and MEXA-120NOx

(B) Response curve of PEGO O₂ sensor

図7 ガソリンエンジンによる応答速度

Response properties using gasoline engine

この試験では、NOx濃度をステップ状に変化させるため、2.0lガソリンエンジンを2400rpm/5.0kgmで運転し、空燃比を12.3から14.7へ急激に変化させた。このときのPEGOセンサの応答($T_{33-66} = 160\text{msec}$)から推察すると、NOx濃度変化は、 $T_{33-66} = 160\text{msec}$ 以内で起こっていると思われる。

本試験の結果、NOxセンサの応答は $T_{33-66} = 260\text{msec}$ と高速応答を示している。一方、NOxセンサの指示値はCLA-150とほぼ等しい値を示し、高速応答ばかりでなく正確な計測も可能であることを示している。

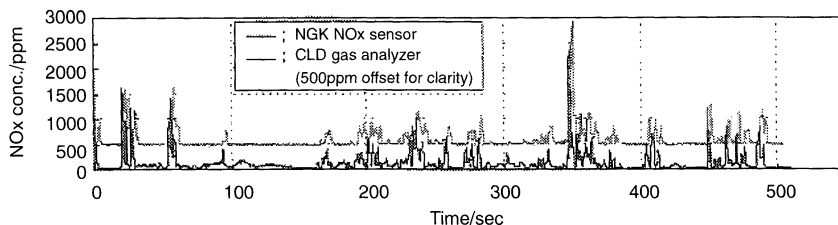


図8 ガソリンエンジンによる走行試験 (FTP-75 (HOT-505))

Response curve using gasoline engine on driving pattern FTP-75

(4) トランジェントモード運転

図8にトランジェントモード(FTP-75)走行^{*2}のダイレクトサンプリングによる測定結果を示す。比較に用いたCLA-150のサンプリングホースによる応答遅れは、CLA-150本体のサンプルガス入り口付近にNOxセンサを挿入して補正した。

両者は極めてよい一致を示しており、定常状態だけでなく、過渡状態にあるエンジンのNOx濃度も正確に測れることが分かる。

5. まとめ

以上、ジルコニア固体電解質NOセンサを用いたMEXA-120NOxは、小型で取扱いが簡単で、しかも排気管に直接挿入も可能なNOx計であることを確認した。

これらの特長は他の測定方法では得難いものであり、さらなる改良を加え、リーンバーンエンジンだけでなく、使用過程車のNOx測定や車検場、修理工場といった方面への展開をはかって行きたい。

*2 トランジェントモード走行
自動車の排ガス特性を試験するために定められた、実際の走行状態シミュレートするための走行パターン

参考文献

- 1) Nobuhide Kato, Yasuhiko Hamada, and Hiroshi Kurachi “Performance of thick film NOx sensor on diesel and Gasoline engines ” SAE paper NO 970858
- 2) Nobuhide Kato, Kunihiko Nakagaki, and Noriyuki Ina “Thick film ZrO₂ NOx Sensor.” SAE paper NO 960334
- 3) Shigeo Soejima and Shunzo Mase “Multi-layered zirconia oxygen sensor for lean burn engine application ” SAE paper NO 850378
- 4) Noboru Higuchi, Shunzo Mase, Atsushi Iino, and Nobuhide Kato “Heated zirconia exhaust gas oxygen sensor having a sheet-shaped sensing element ” SAE paper NO 850382



井内 穰

Yutaka IUCHI

エンジン計測開発部

1989年入社

主にディーゼルPM分析関連製品の
開発



木原 信隆

Nobutaka KIHARA

エンジン計測開発部 チームリーダー

1982年入社

排ガス測定装置の開発

