

窒素酸化物及び粒子状物質に係る排出ガス診断装置の実用性に関する調査

株式会社 堀場製作所

【調査の目的】

現状のディーゼル使用過程車から排出される窒素酸化物および粒子状物質は、実験室内においてシャーシダイナモ・エンジンダイナモ上でモード試験条件により計測されている。一方、実際の市街地においては平坦路以外の道路勾配・外気温・湿度等、実験室とは異なる環境条件であるためモード試験結果をそのまま適用して診断することは困難であり実走行環境での排出ガス診断が可能となることが望まれている。現状の排出ガス中の窒素酸化物濃度の測定は、高精度ではあるが重量のある付帯装置が必要で、粒子状物質の測定はフィルタ重量法であるためサンプリング装置を必要とする欠点があり、これらの課題を克服する新規計測技術の調査、および実証装置製作による実用性研究が必要である。

本調査研究ではディーゼル使用過程車のテールパイプに実装することによるノンサンプリング排出ガス診断装置の実用性に関して、半導体光源および半導体光検出器を用いた新規の計測技術を検討し、テールパイプに実装できる小型化計測診断装置の可能性の調査研究を行った初年度報告である。

【調査の方法】

本調査は平成 17 年度～平成 19 年度の 3 カ年計画にて、以下の項目を主目的として調査検討を行う。

平成 17 年度

テールパイプ実装可能な新規の計測手法の技術検討として、窒素酸化物の計測用の小型化が見込める光源、検出器デバイスの検討と試作、粒子状物質の計測システムの課題検討。ならびにそれらを用いた机上実験室モデルによる原理確認、および実装上の課題の抽出と検討を行う。

平成 18 年度

車載用として小型化が可能な計測手法の検討を従来手法にとらわれず推進し、必要なデバイス技術を明確にし、新規デバイスおよび、計測システム採用の可否判断を行うと共に、机上実験モデルへの実装課題適用を推し進め、車載用実験機の検討と設計を実施する。

平成 19 年度

車載用小型実験機の試作を実施し、実際の車両に搭載して実走行による診断性能を調査検討し、実用化性能の評価を行う。実用化性能については、現行試験法との比較を検討する。

【調査の概要】

平成17年度は、本調査研究の初年度であり、主に実験室の机上レベルで、計測システムの構成検討ならびに方式の妥当性を確認するために、以下の調査研究を行った。

1. NO_x 計測用 5 μ m 帯 LED（光源）および PD（光検出器）の開発

本研究調査に適用できる可能性のある 5 μ m 帯の NO 用および H₂O 用の LED、PD の新規開発を行った。試作した LED、PD の性能評価を行い、さらに詳細調査の必要性、およびデバイス改良の課題を検討した。

2. 診断装置の構想設計

診断装置の全体構成を設計し、各構成要素の目標仕様を明らかにした。また、NO_x、PM 以外に他成分の同時診断も可能なシステムの可能性を検討した。

3. 検出光学系設計

NO_x および PM 診断用の光学系、および CO₂ など他成分にも対応できる光学系を検討、設計した。分析系構成要素部品の最適設計を行い、本システムに最適な検出波長を検討した。

4. テールパイプ実装上の課題の調査検討と、実験室机上モデルの設計試作

実装上の基本的な問題点を調査検討し、机上実験モデルを設計試作した。

5. 排ガス中水分影響の評価と、補正方式の検討

FTIR 吸収スペクトルにより排ガスの赤外吸収を見積もり評価し、干渉影響補正方式を検討した。また、それを実現するためのアルゴリズムを検討した。

6. 実験室机上モデルの評価

検討した実験室机上モデルと標準ガスを利用して、CO₂ 用 LED、PD のガス分析性能を確認し、実現可能性を評価した。新規開発した 5 μ m 帯 LED、PD については、H₂O 用においては実験室机上モデルで H₂O 信号を確認したが、NO 用については試作レベルが不十分で信号確認には至らず、今後の課題を抽出した。

【調査の結果】

1. 診断装置の構成設計の検討

本診断装置はテールパイプに装着することを前提として光学系及び電気制御系などからなる主機能部と光学窓の汚れ防止用エアパージ機構などの補助機能部で構成するものとして構成設計を実施した。

(1) 診断装置の全体構成

テールパイプから排出される排ガスを車内に設置した分析ユニット等へサンプリングすることなく、直接的に排気ガスの分析を行う。分析部である光学系とプリアンプなどの電気系及び光学窓汚れ防止機能をテールパイプの端部に、その後の信号処理系や電源などを車中に設置するという構成を検討した。(図 1 参照)

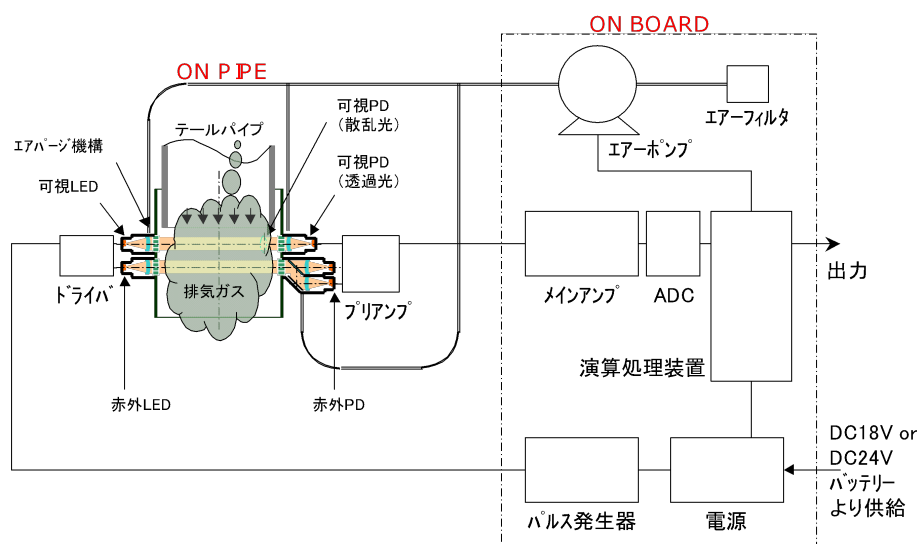


図 1 診断装置の全体構成

(2) 光学系の構成案と目標仕様

本診断装置のガス濃度分析には非分散赤外線分析法（以下 NDIR と呼ぶ）を、また、PM 計測には光散乱式分析法を用いる。NDIR に一般的に使用されるガスセルを使用せずにオープンパスと呼ばれる光学系を用い、測定対象サンプル排ガス流を挟んで光源と検出器を配置する。(図 2 参照) NDIR による測定対象成分ガスを一酸化窒素 (NO) およびその干渉成分である水分 (H_2O) に限定し、これに光散乱式の粒子状物質 (PM) 測定系を構成した案 (図 2 参照) 及び、測定対象成分を NO_x , HC, CO, CO_2 , H_2O とし、光源光量参照 (Ref) 用の検出器を加え、同時に PM 計測を行うとした場合の多成分光学ベンチの構成案 (図 3 参照) を示す。

① 窒素酸化物／粒子状物質計測用オープンパス光学系

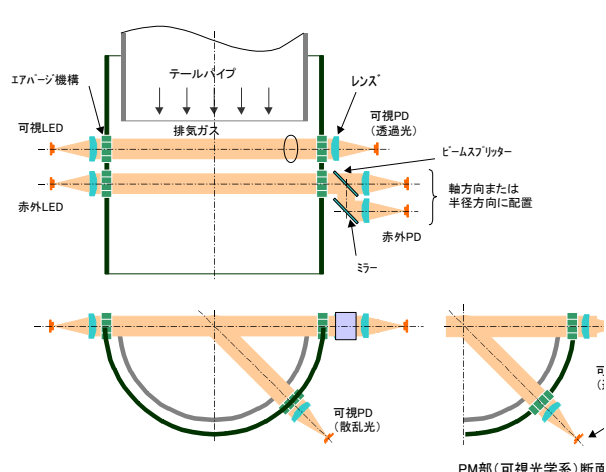


図2 NO/PM 計測オープンパス光学系構成案

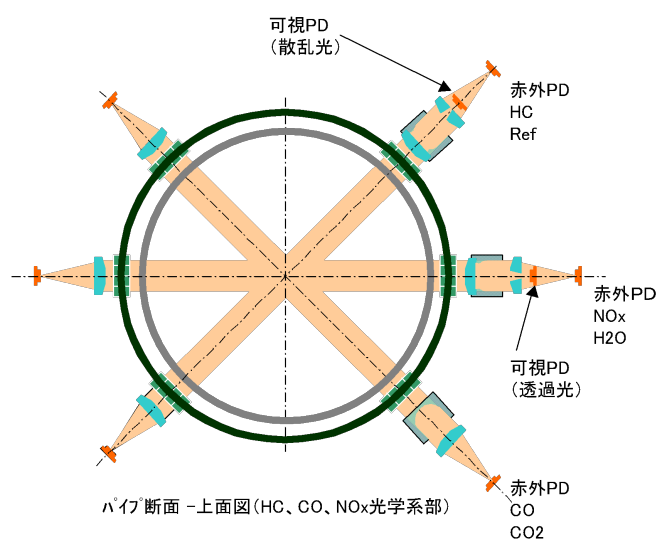


図3 多成分用計測用光学系の構成案

② 多成分（NO／HC／CO／CO₂／PM）計測用光学系

多成分光学ベンチの案は、発光波長範囲がそれぞれ $3\sim 4\mu\text{m}$ 、 $4\sim 5\mu\text{m}$ 、 $5\sim 6\mu\text{m}$ 付近である 3 種類の LED を使い、各測定対象ガス成分の吸収波長帯の光を検出する PD と参照（Ref）用の PD で構成する。

PM は赤外光学系とは独立した光学系で、可視光の LED と PD の組合せとする。各波長は以下のようになる。（表 1 参照）

表 1 LED の波長域と各対象成分の測定波長

	可視LED	赤外LED $3\sim 4\mu\text{m}$		赤外LED $4\sim 5\mu\text{m}$		赤外LED $5\sim 6\mu\text{m}$	
測定対象	PM	HC	Ref	CO ₂	CO	NO _x	H ₂ O
測定波長	630nm	$3.4\mu\text{m}$	$3.8\mu\text{m}$	$4.3\mu\text{m}$	$4.7\mu\text{m}$	$5.3\mu\text{m}$	$5.7\mu\text{m}$

備考）LED/PD の波長域カバー範囲より、赤外光学系を 3 系統に分割する。

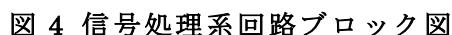
PM については、近赤外領域を用いることも考えられる。

（3）電気制御系の構成案と課題

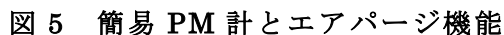
本診断装置の電気制御系においては、特に信号処理系で解決すべき課題を上げた。

- 光源が赤外 LED であり、光量を稼ぐためには連続点灯でなくデューティー比の小さい狭細パルス大電流にて発光させる必要がある。
- そのため、受光側のフォトダイオード（以下 PD と略す）出力も狭細パルス出力に適した高速応答のプリアンプ回路が必要である。
- 出力信号パルス用アンプ、パルス波高値を利用する処理系が必要となる。

上記課題を解決するための信号処理系を検討した。



本診断装置の補助機能としては、光学窓の汚れを防止するためのエアパージ機能を検討した。平成 15 年度の国の事業において、車載型の簡易 PM 計の試作を行ったが、そのときに PM 計光学系の窓の汚れ防止にエアパージ機能を設けた。



本診断装置には光源と検出器に LED 及び PD を用いるが、テールパイプに直接取付ける条件下で、種々の外乱が懸念されるため、最大の S/N を得るため、集光効率と耐振動性あるいは光学窓の汚れ防止を考慮して試作光学系を設計した。

(1) 集光光学系

集光光学系は光源のパワーを効率よく利用するため、エネルギー計算を優先させ、照明光学系と呼ばれる光学系を用いた。

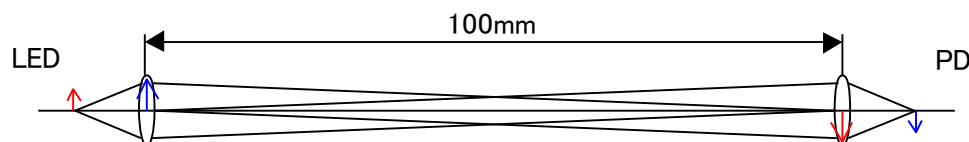


図 6 照明光学系の応用例

(2) 設計条件および計算結果

オープンパス光学系として、測定対象サンプル排ガスを挟む2枚のレンズで構成される集光系の設計を行った。以下に設計条件とその計算結果を示す。

① 設計条件

オープンパスのセル長を 70～80 mm とし、窓汚れ防止のためエアパージ機構のスペース（10～15 mm）をオープンパスの両端に設け、光路長 100 mm をレンズ間距離とした。これは直径 80 mm のテールパイプへ実装したときのセル長に相当する。

② 計算結果

LED から射出した光が PD に入射するとき、入射エネルギーが最大となるレンズ形状を求めた（以下、図 7、表 2、図 8 に結果を示す。）



図 7 レンズ光学系要素配置図

表 2 求めたレンズデータ

D	L	D	R1	R2	Watt	エネルギー効率(%)
10	12.2	1.2	37.3	16.5	0.109	10.9
5	12.2	1.2	37.3	16.5	0.00720	0.720
2.5	12.2	1.2	37.3	16.5	0.000460	0.0460
1.25	12.2	1.2	37.3	16.5	3.80E-05	0.00380

備考) 1) Watt は LED 光出力を 1W/mm² としたとき、PD に入射する値

2) レンズ径 D = 1.25 はグラフを記載するために求めた

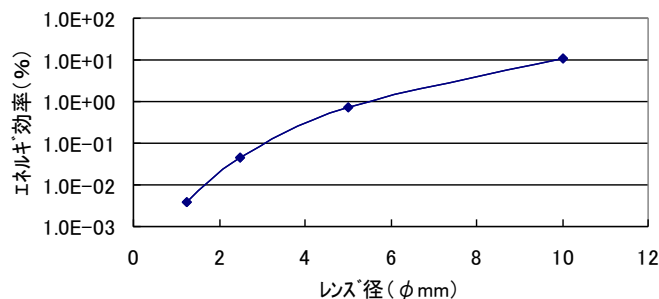


図 8 レンズ光学系レンズ径とエネルギー効率の関係

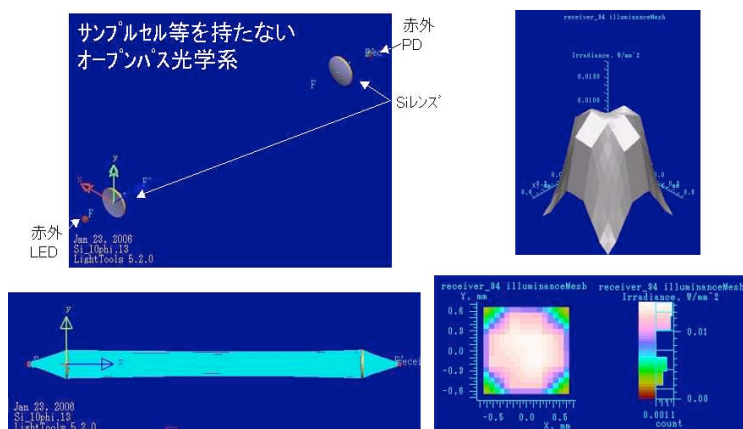


図 9 LightTools による設計中のデータ例

設計ツールとして、LightTools 最適化モジュールを用いた。

(3) ミラー光学系とレンズ光学系

表 3 に本診断装置に適用する場合のミラー光学系とレンズ光学系の比較をまとめた。今回の調査では比較を行った結果、受発光素子の配置などが容易にでき、試作光学系として製作が容易であるため、前述のレンズ光学系を用いた。

表 3 ミラー光学系とレンズ光学系の比較

項目	ミラー光学系	レンズ光学系	判定
光路変更	反射系	屈折系	いずれも可
収差	色収差がない	色収差がある	ミラーが有利
透過損失	厚さによる透過損失がない	材料の厚さによる透過損失がある	無視できる
配置の制限	反射後の光線が物体と同じ側にあるため受発光素子の配置に制限がある	屈折後の光線が物体の反対側にあるため受発光素子の配置が自由にできる	レンズ光学系が有利
窓の必要性	別途光学窓が必要	レンズ自体が窓の役割をする	レンズ光学系が有利
口径	大口径の光学系に有利である	大口径の光学系に不利である	無視できる

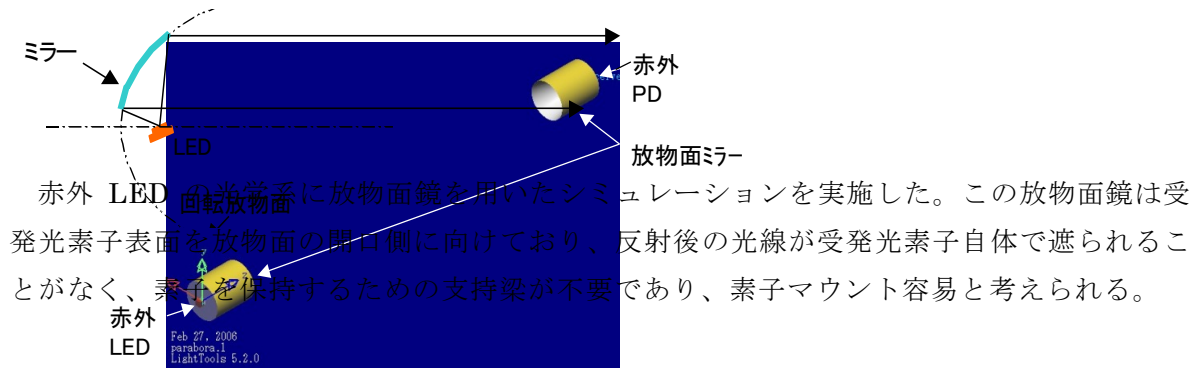


図 10 放物面ミラー光学系

ところが、受発光素子において隣り合う素子の隙間を考慮した場合のエネルギー効率

5.5% (レンズ有効径 $\phi 10\text{mm}$ のとき)

同じ条件で放物面ミラーにて計算したエネルギー効率

3.6% (放物面鏡開口径 $\phi 10\text{mm}$ のとき)

となり、効率は Si レンズより劣ることが分かった。

放物ミラー方式は、LED または PD の放物面開口に対する光線が有効に利用できるセル管などを有する光学系には有利であるが、オープンパス光学系には不向きであること判明した。但し、ミラー光学系として、放物面の主軸を含まない光学系、すなわち図 4-7 に示すようなハーシェル式などのミラー光学系にすれば、レンズ光学系と同等の集光効率が得られる可能性がある。

図 11 ハーシェル式反射鏡を用いた軸外し光学系の例

(4) マイクロレンズ又はマイクロミラーによる集光効率改善の検討

LED/PD 各素子において、隣り合う素子の隙間の有効利用として、マイクロレンズ又はマイクロミラーを用いた場合の集光効率改善の可能性を調査した。

① マイクロレンズによる集光効率改善

受発光素子の前に小さなレンズを隙間なく敷詰め、受発光素子の発光面積が見掛け上増加することによって、集光効率を実質的に上げる。

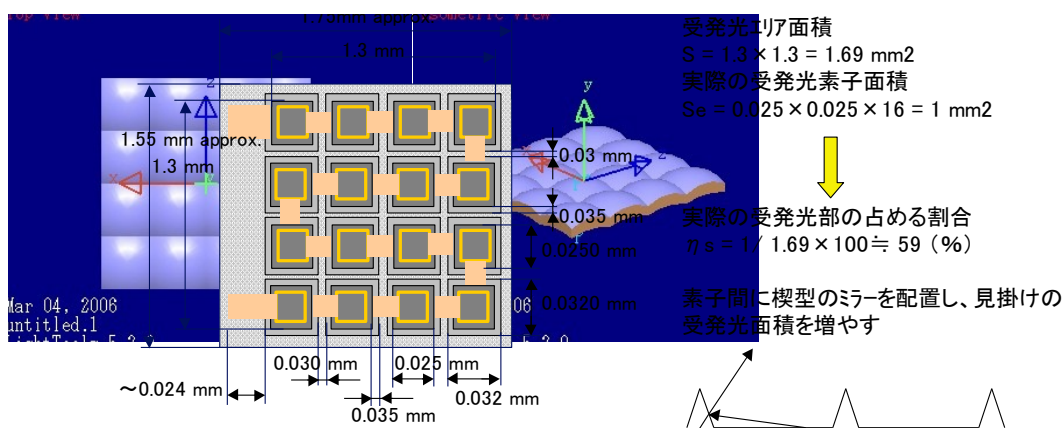


図 12 マイクロレンズ

その結果は、図 12 に示すような光学系で集光効率の計算を行った結果、マイクロレンズなしに比べて、約 25% の改善が見込めるが分かったがレンズの厚さによって光線が隣のレンズに入ってしまう部分が生じ、効率の改善は充分ではなかった。

② マイクロミラーによる集光効率改善

同様にマイクロミラーによる集光効率改善の検討を行った。

図 13 受発光素子とマイクロミラー

図 13 は、受発光素子の発光エリア面積と実際の受発光に寄与する面積を示したもので、濃いグレーの部分が受発光面である。マイクロミラーがないときに比べて 2 倍以上の集光効率改善が見込める。

(5) 光学ベンチの構成と測定波長域の検討

各測定ガス成分の測定波長域と LED 及び PD の組合せについて、ダイクロイックミラーを用いた光学系とグレーティングを用いた光学系について検討した。

① ダイクロイックミラーを用いる方法

NO と H₂O の吸収波長帯域が重なっているため、その部分の吸収波長帯域の赤外線計測値

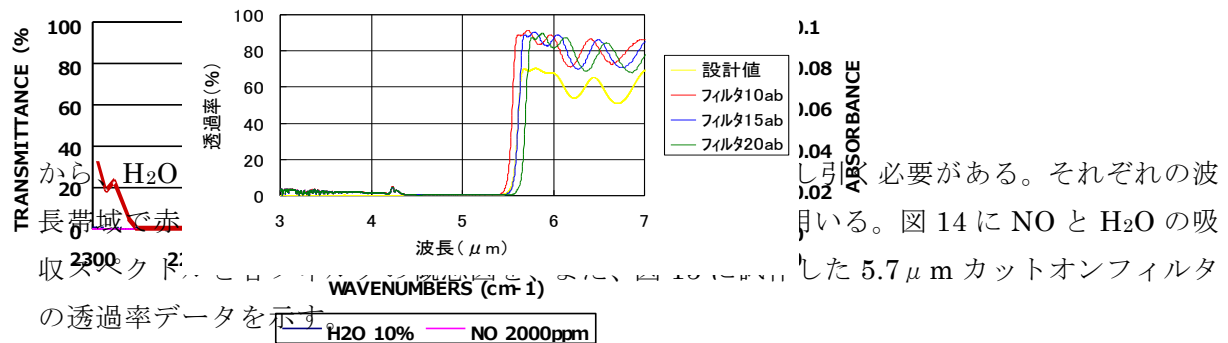


図 14 NO と H₂O 吸収スペクトルとフィルタ

ダイクロイックミラーに 5.7 μm カットオンフィルタを使用し、5.7 μm 以上で透過した赤外線を用いて H₂O 用 PD で検出する。また、5.7 μm 以下で反射した赤外線を NO 用バンドパスフィルタに通した後、NO 用 PD で検出する。このため、ハーフミラーなどを使用する場合と比べてエネルギー損失がなく、有利である。

図 15 5.7 μm カットオンフィルタ

② 回折格子を用いる方法

前述のダイクロイックミラーを複数用いれば、エネルギー効率を損なうことなく多成分分析計を構成できる可能性があるが、別案として、回折格子を用いた方式が可能かどうか別途検討を行ったが、詳細は省略する。

3. NO_x 計測用 5 μm 帯 LED (光源) および PD (光検出器) の開発

(1) LED、PD 素子の構造及び特長

本調査研究では、中赤外の光源・検出器として、特に 5 μm 帯の LED および PD を新規に開発し採用することの可能性を得ることを実用化の課題にしている。この波長帯の LED、PD は、これまで室温動作が困難であったため低温制御が必須であり取扱いが複雑になることからガス分析装置へ広く普及していなかった。近年において材料、結晶成長、素子構造・設計

技術の進展により室温動作が実現され始めている。本調査研究で検討した素子の基本構造を図 16 に示す。本素子は、開発途上のものであり高抵抗のガリウム砒素(GaAs)基板上にインジウムアンチモン (InSb) 系からなる光素子用半導体を形成している。図 17 に示すように発光層（または吸収層）として InSb にアルミニウム (Al) を添加することで発光（または受光）波長帯域の調整が可能である。

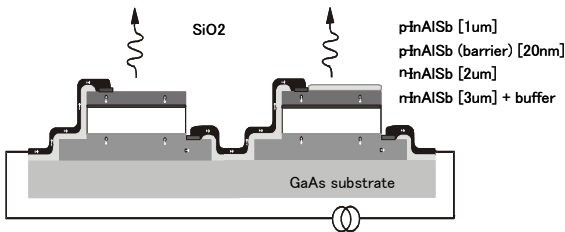


図 16 LED 及び PD 素子の基本構造
(QinetiQ Proprietary)

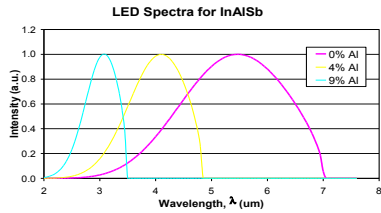


図 17 LED 発光スペクトル

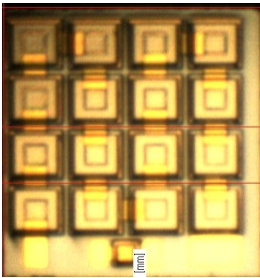
(2) LED、PD 素子試作

今回試作評価した素子一覧を表 4 に示す。素子試作は、外部研究機関（英国 QinetiQ 社）に依頼して実施した。依頼先にて開発実績のある CH₄ ガス（波長 3.3 μm）、CO₂ ガス（波長 4.2 μm）分析用素子に加えて、NO ガス（波長 5.3 μm）、H₂O ガス（波長 5.7 μm）用素子を新たに試作した。 図 18 に素子表面写真を示す。

表 4 試作素子一覧

対象ガス	試作素子		発光又は 吸収端波長 (設計値)	Al組成 (設計値)	備考
	LED	PD			
CH ₄	○	○	3.3 μm	8.5%	
CO ₂	○	○	4.2 μm	3.8%	
NO	○	○	5.3 μm	0.5%	新規試作
H ₂ O	○	○	5.7 μm	0.0%	新規試作

○:試作実施



発光(受光)面積:1mm2

図 18 素子写真 (QinetiQ

Proprietary)

素子製作工程の概要は以下の通り。3 インチの高抵抗 GaAs 基板上に、分子線結晶成長装置 (MBE) によって InAlSb からなる中間 (バッファ) 層を形成後、n-InAlSb クラッド層、InAlSb 発光層（又は吸収層）、p-InAlSb バリア層、p-InAlSb クラッド層を形成した。ここで設計波長によって発光層（又は吸収層）の Al 組成を変化させた。また、素子性能改善（キャリア漏れ防ぎダイオード特性を改善）する為に、バリア層 Al 組成を発光層（又は吸収層）よりも 15% 高くした。その後、InAlSb 層の一部をエッチング除去し、1 チップサイズ 15mm 対して 250 μm 対の光素子領域を 16 箇所形成、保護膜、電極、素子間配線及び電極パッドを形成した。素子実効面積は約 1mm²である。

(3) 素子特性評価

LED においては光出力特性、発光スペクトル特性、及びダイオード特性、PD においては光吸収スペクトル特性及びダイオード特性を測定した。特性結果の一覧を表 5 に示す。素子特性の具体例として、LED の発光スペクトル、PD の光吸収スペクトルの一例を図 19、20 に示す。

表 5 LED 及び PD 試作結果

対象ガス	設計		LED @室温			PD@室温	
	発光波長 (μm)	Al組成	発光波長 (μm)	光出力@100mA (μW)	順方向電圧@100mA (V)	吸収端波長 (μm)	逆方向電流@-1V (mA)
CH ₄	3.3	8.5%	3.8	90	4.8	3.8	-2
CO ₂	4.2	3.8%	4.2	120	3.8	4.2	-10
NO	5.3	0.5%	5.7	50 *	* 抵抗に近い	5.7	-45
H ₂ O	5.7	0.0%	6.4	80	3.0 * 抵抗に近い	6.4	-250

*特性バラツキ大

LED に関しては、InAlSb の Al 組成を 8.5% から 0% まで変えることによって、波長 $3\mu\text{m}$ から $7\mu\text{m}$ の間において設計どおりの波長帯域が得られた。発光スペクトル半値幅は約 $1\mu\text{m}$ 程度であった。駆動電流 100mA 時の光出力として $50\mu\text{W}$ 以上が得られた。順方向電圧は、発光波長が長波長側になる程小さくなる傾向を示した(これは InAlSb バンドギャップが小さくなるためと推定)。PD に関しても、同様に Al 組成を変えることによって設計どおりの波長帯域が得られた。以上の結果は、本 LED, PD 素子がガス濃度計測用として潜在的性能を有していることを示している。

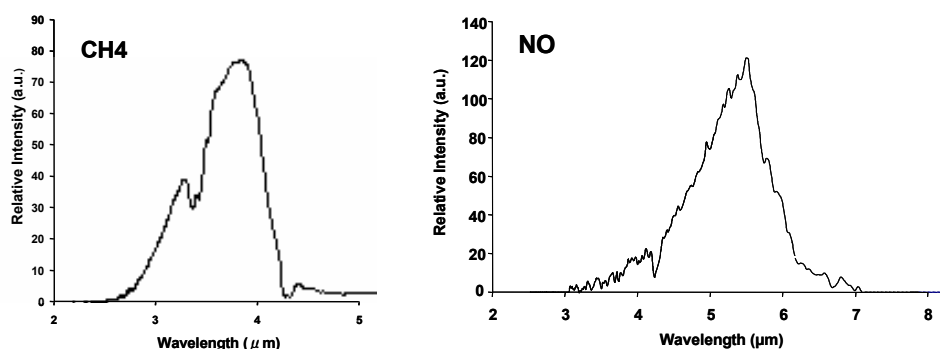


図 19 LED の発光スペクトルの一例 (QinetiQ Proprietary)

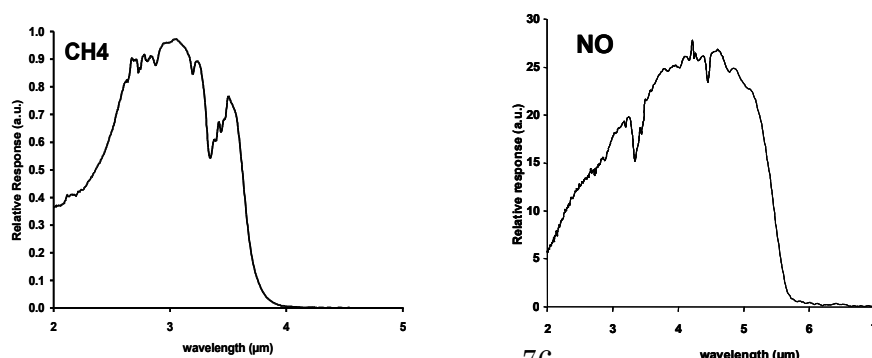


図 20 PD の光吸収スペクトルの一例 (QinetiQ Proprietary)

(4) 考察、今後の課題

LED、PD 素子は、ガス濃度計測用光源及び検出器として潜在的性能を有しているが、今回試作した素子においては、ガス濃度計測システムに適用するには未だ十分な性能が得られなかった。以下に考察及び今後の課題を述べる。

LED の光出力に関しては、駆動電流 100mA において数 $10\mu\text{W}$ あり、現在入手出来る市販素子と比べて数倍～10 倍の値であり世界最高の特性である。しかしながら発光効率（量子効率）は 10^{-4} から 10^{-3} と未だ低い。PD に関しては、 -1V において数 mA の逆方向電流が流れている。この値は実用化されている光通信用 InP 系 PD など他材料素子と比べて 3 桁～6 桁大きく、雑音が発生し受光感度が低下する原因となる。

これらの原因として、素子製造プロセス要因では、①結晶成長層品質が悪いこと（GaAs 基板と InAlSb 素子層との約 14% の大きな格子不整合による結晶品質改善が不十分で結晶欠陥による非発光再結合が増加）、②素子プロセスが未成熟なこと（表面保護膜と素子表面間の電流漏れ）などが考えられる。素子構造設計要としては、③バリア層を越えてのキャリア（電子、ホール）漏れなど InAlSb 材料系の設計最適化が不十分などが考えられる。以上、製造プロセス、素子構造とも改良の余地があると考えられる。

4. デバイス実装上の課題の検討

本章では赤外 LED、PD 素子の実装上の課題について検討した結果を示す。

(1) デバイスパッケージング

LED、PD 素子のベアチップをサンプルガスや雰囲気から保護するため赤外透過窓を用いたパッケージングが必要となるため、TO-18(5mm ϕ)に実装し、シリコンレンズを実装して実験した。別途、内部に放物ミラーやシリコンのフレネルレンズの内蔵を検討したが、試作までには至らなかった。

(2) 赤外線透過窓の検討

テールパイプの分析部の窓や検出器の窓材には堅牢さや耐久性が要求されるが、分析計に一般的に用いる赤外透過窓材料は機械的強度において脆いため、機械強度の高い光学材料を検討し、脆い結晶質でない窓材料が望ましいことから、可視領域から波長 $6\mu\text{m}$ に透過率を持つ赤外線透光性セラミックを入手して評価検討を行った。この素材は屈折率が 2.1、中赤外領域での絶対透過率 80%、化学的安定性・機械強度も高く、PD、LED パッケージの窓材や研磨加工して赤外集光用レンズに利用可能である。入手した透光性セラミックを基板として CO₂ フィルタを試作評価した。（図 21）

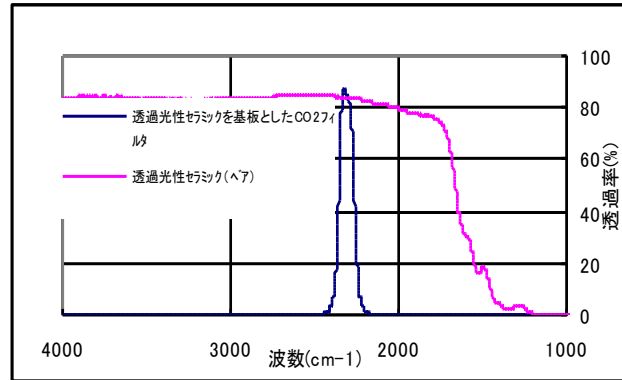


図 21 透光性セラミックスを基板とした赤外多層膜干渉フィルタの透過特性

(3) LED チップの実装パッケージ

高 S/N 比、且つ大電流パルスで LED チップを駆動させることを念頭に、冷却素子をパッケージに内蔵することを検討した。大電流パルス駆動で懸念される発熱を制御するため、パッケージ内部にペルチェ素子(定格 1 W)を配置し、その頂上に LED チップを載置して冷却する案を検討した。さらに、排気熱による LED の温度上昇も考えられ、LED チップの近傍にはサーミスタを配置し LED チップの温度調節を可能とすることとした。(図 22、23)



図 22 ペルチェ素子上の LED チップ

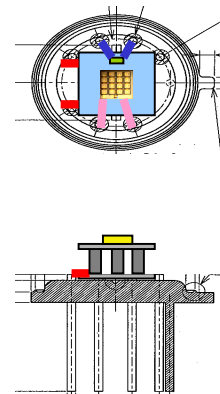


図 23 実装状態の平面図と側面図

(4) PD の集積化の構想検討

さらには、トータルの小型化が可能となるため、PD の集積化の構想を検討した。1 パッケージ内に 4 個のエリアに分割して構成したマルチ放物ミラーの焦点に 4 種の中心波長の PD を実装し、放物ミラーの上面にはこれに応じた 4 波長の光学フィルタを配置する。

5. 排ガス中水分影響の評価と、補正方式の検討

(1) 赤外線吸収による一酸化窒素測定における水分補正の必要性

ディーゼル排ガス中の窒素酸化物を非分散赤外線ガス分析法（NDIR）で測定する場合の課題は窒素酸化物（NO）と水分（H₂O）の吸収波長帯域が重畳していることである。

ここでは非分散赤外線分析法（NDIR）で測定する場合の課題として、NO の吸収波長帯域と重畳している水分（H₂O）による干渉を補正する方法を検討した。

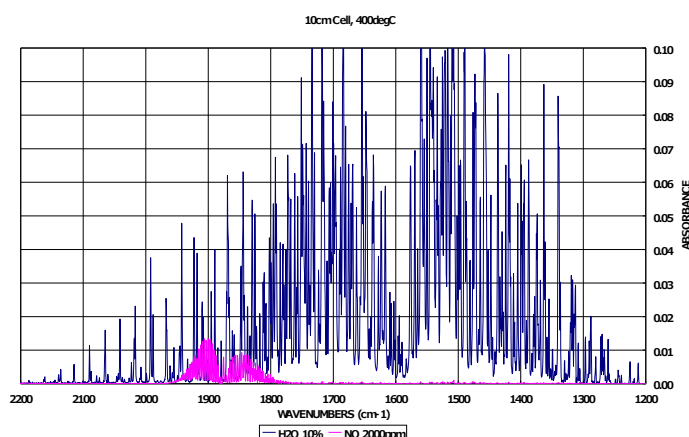


図 24 一酸化窒素（NO）および水分（H₂O）の赤外吸収スペクトル

(2) 一酸化窒素（NO）の赤外吸収帯域

一酸化窒素（NO）の赤外吸収スペクトルは図に示すとおりで、5.3 μ m 付近に吸収帯を持つ。また、水分は 5.7 μ m 付近に吸収帯を持ち、一酸化窒素（NO）の吸収帯の全域は水分の吸収帯に重畳している。図では実際ディーゼル排ガス中の一酸化窒素（NO）濃度を 2000ppm として見積もり、水分（H₂O）濃度を 10%として FT-IR により測定した NO および H₂O ガス吸収スペクトルデータを重ねて表した。

(3) NO への水分影響を補正するための、水分（H₂O）測定方法

図 24 から明らかなように、一酸化窒素（NO）の吸収帯では、H₂O の吸収が NO に重畳しているが、1700cm⁻¹ 付近および 1300cm⁻¹ 付近では H₂O の吸収には NO の吸収帯は重畳していないことがわかる。すなわち、NO の吸収帯を避けて、H₂O のみの吸収をバンドパスフィルタで切り出せば、排ガス中の他の成分による吸収が十分に小さければ、水分濃度が NO の干渉影響を低減して測定可能であることがわかる。

NO 以外の他の共存成分による H₂O 吸収帯の可能性として、二酸化窒素（NO₂）、アンモニア（NH₃）、ホルムアルデヒド（HCHO）、二酸化硫黄（SO₂）等の影響を検討した。

①二酸化窒素（N₂O）による水分（H₂O）測定への影響の検討

②二酸化硫黄（SO₂）による水分（H₂O）測定への影響の検討

③アンモニア (NH_3) による水分 (H_2O) 測定への影響の検討

④ホルムアルデヒド (HCHO) による水分 (H_2O) 測定への影響の検討

以上、 1700cm^{-1} 付近あるいは 1400cm^{-1} 付近の H_2O 吸収帯を利用することによって、水分濃度を測定し干渉補正する場合、ホルムアルデヒドの排出量、およびアンモニアの排出量を実測などにより評価、検討する必要がある。これらいずれかの H_2O 吸収帯域を用いることによって、一酸化窒素 (NO) への干渉影響を補正するための水分濃度を測定することが可能と考えられ、次節で述べる一酸化窒素 (NO) 吸収帯波長の分割測定と合わせて利用することにより、 NO の測定精度を改善する手段として有効と見られる。

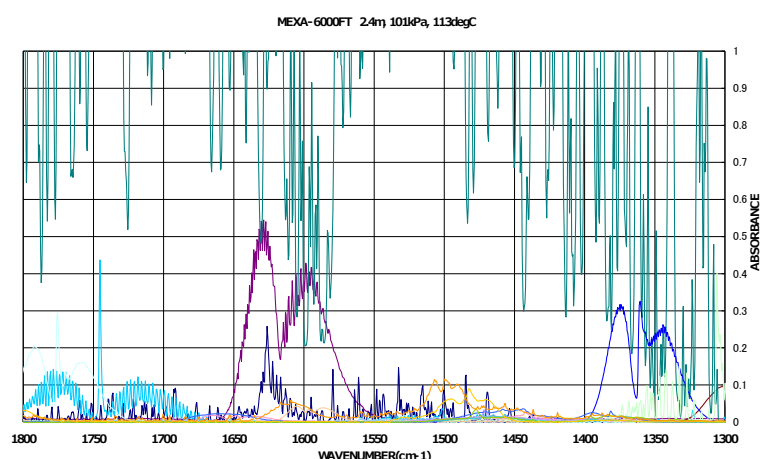


図 25 水分 (H_2O) 吸収帯に存在する HCHO , NH_3 , NO_2 , SO_2 赤外吸収スペクトル

(4) 一酸化窒素 (NO) 吸収帯における NO と H_2O の吸光度和の偏差について

図 26 は一酸化窒素 (NO) の吸収帯域 150cm^{-1} を切り出して表した。この帯域での NO 2000ppm の吸光度和は 1.04 、 H_2O 10% の吸光度和は 3.21 となり、 NDIR で測定した場合の検出器信号の 25% が NO によるものとなり、残り 75% が水分による信号となることが予想される。 NO 吸収帯の高波数側 (短波長) 側および低波数 (長波長) 側の二つのウイングの吸光度和はそれぞれ、 0.56 、 0.48 となり、これらのウイングに重畳している部分の水分の吸光度和は 0.99 、 2.23 である。すなわち、高波数側の 18% となる。このように、 NO 吸収波長を二つに分割して、それぞれ NO および H_2O 濃度を未知数とする連立方程式による解を得ることが可能であることがわかった。

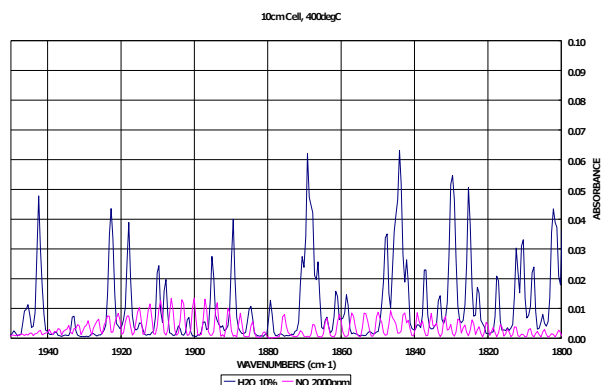


図 26 一酸化窒素 (NO) 吸収帯域 (150cm⁻¹) の詳細

表 6 - 1 NO 吸収帯における NO および H₂O 吸光度和の偏り

	高波数ウイング	低波数ウイング	NO吸収帯全体
NO	0.56	0.48	1.04
H ₂ O	0.99	2.23	3.21

以上(3)節で検討した方法による H₂O の測定濃度結果を①、②式と共に用いることによって、非分散赤外線分析法による一酸化窒素 (NO) をサンプル中に共存する水分を除去することなく誤差分を減らして濃度測定する手法を検討した。

6. オープンパス方式性能評価

本調査研究で使用する赤外 LED チップでは発光の角度分布がランバーシアンとなっており、LED 発光面に垂直な軸からの角度 θ の持つ光線のエネルギーは光源エネルギーを E_0 として、 $E_0 \cos \theta$ となる。このため、LED-PD 間距離が離れるほど PD に到達するエネルギーは少なくなるため、CO₂ 用 LED を従来方式の内面反射を有するガスセルに装着して標準ガスを用いてガス感度を評価し、次にオープンパス集光光学系にて同様の実験を行い評価した。

(1) 従来方式ガスセルを用いた LED, PD によるガス分析性能机上実験

今回入手した CO₂ 用 LED を従来方式の内面反射を有するガスセル A および B に装着して標準ガスを用いてガス感度を評価した。

① 従来型(フィラメント光源用)ガスセルを用いた実験

図 27 に評価実験に用いたガス分析計の光学系を示す。ガスセル A のセル長は 70mm、内径 12mm ϕ 、内面鏡面研磨、ガスセルの両端には CaF₂ 窓を設け、光源、および検出器をガスセルの両側に配置した。検出器の前には光学フィルタを設けて計測を行った。フィラメント光源を用いている従来方式の光学系ではフルスケール 5000ppmCO₂ FS で CO₂ 3ppm 相当(0.01%FS)のノイズレベルであった。この時、光源のチョッピング周波数は 2Hz である。さらに光源を CO₂ 用 LED に、検出器を CO₂ 用 PD に交換し同じガスセル A を用いて、同じ濃度の 5000ppmCO₂ をフルスケールとし、データロガーで検量線を採取し CO₂ 約

1100ppm 相当 (20%FS) のノイズレベルであった。

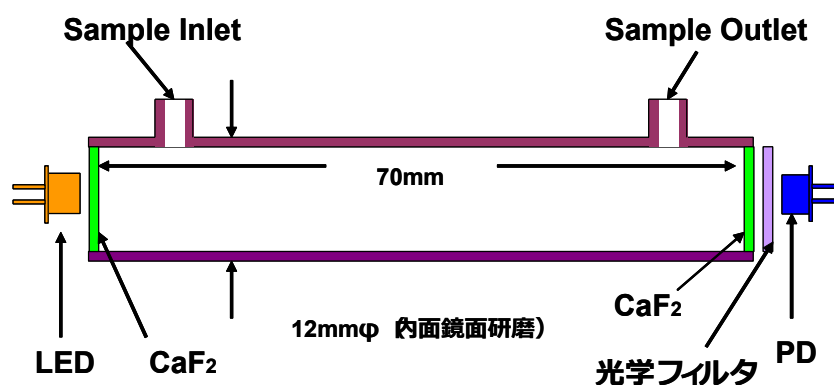


図 27 ガスセル A による LE,PD 配置実験

② LED チップ実装パッケージ外寸にあわせたガスセルを用いた実験

次に、LED、PD の実装パッケージである TO-18 (直径 4.5mm φ) を隙間無しに装着できるセル内径約 4.5mm φ、セル長 100mm の内面鏡面研磨したガスセル B を別途準備して CO₂ 用 LED 光源、CO₂ 用 PD 検出器を用いてガス感度を評価した。実験光学系を図 28 に示す。CO₂、5000ppmFS で CO₂ 約 550ppm 相当 (11%FS) のノイズレベルであった。

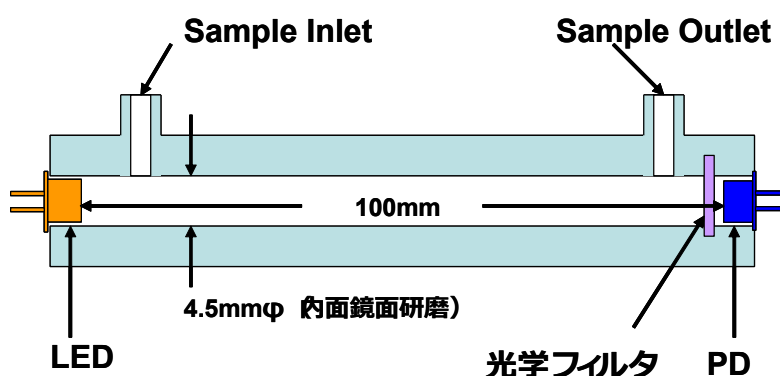


図 28 ガスセル B (内径 4.5mm φ) の LED,PD 配置実験

③ ガスセル A、B の比較による内面反射型ガスセルでの評価結果

ガスセル A では放物面反射鏡を用いたフィラメント光源を前提として作成したガスセルであるため、LED 光源、PD 検出器の実装パッケージをそのまま用いると、レンズなどを用いた集光光学系ではない内面反射型ガスセルであるため、検出器に入射せず感度に寄与しない部分が大きくなることが予想され、集光光学系による実験に移行した。

(2) オープンパス光学系を用いた LED, PD によるガス分析性能机上実験

レンズを使用したオープンパス光学系のモデル実験ベンチを製作し集光光学系でテールパイプ装着を前提とした LED,PD の性能を実験により評価した。評価したガス成分は CO₂・NO・H₂O である。いずれも標準ガスでの測定を行った。

① オープンパス実験系

図 29 はオープンパス机上モデル実験で使用した実験ベンチ構成図である。

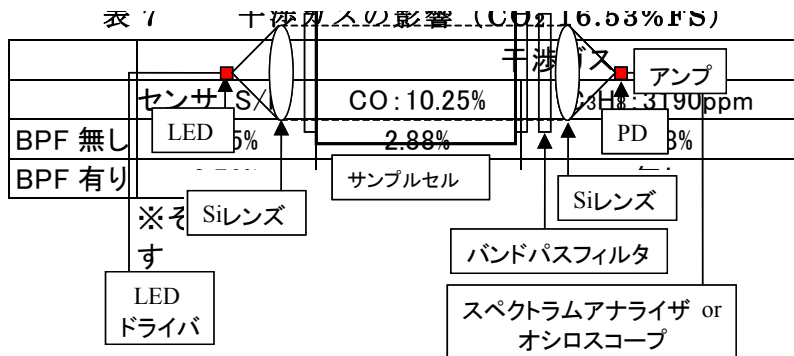


図 29 オープンパス光学実験ベンチ構成図

LED と f は Si 製で $f = 10.29\text{mm}$ 、 $\phi = 12\text{mm}$ （有効計 $\phi 10$ ）のものを使用した。LED はサンプルガス種による実験に応じて素子を交換し、ドライブ条件も変更し実験。また、ガス吸収が得られる有効な体積は 5.5cm^3 。ガスは CaF_2 窓を張ったサンプルセルを使用し、セル内壁面での反射光の影響がない状態で実験した。また、PD 出力はオシロスコープ及びスペクトラムアナライザを用いて観測した。

② 二酸化炭素（CO₂）測定結果について

CO₂ 濃度に対する吸収光量測定を行った。LED は電流 65mA、Duty50%、100Hz でドライブさせ、PD 出力はスペクトラムアナライザ（測定帯域幅：0.125Hz）を用いて観測した（以下同条件にて実施）。CO₂（16.25%）の吸光度に関してはゼロガス（N₂）の場合を基準にして 25%であった。次に検量線測定を行い、ゼロ～フルスケール間で検量線の中央での曲がり率が 40%であった。

③ 一酸化窒素（NO）測定結果について

NO 用 LED、PD の NO ガスによる測定に関しては、LED 素子の試作レベルが十分でなく、ガス感度の評価確認に至らなかった。

④ 水分（H₂O）測定結果について

NDIR法で NO を計測する場合、NO の吸収帯と重畳する吸収帯があり干渉成分となる H₂O 成分の吸収光量の測定を行った。

まず、H₂O（20℃飽和：2.31%）での吸収をオシロスコープで観測した。図 30 はその測定結果で、LED は電流 80mA、Duty50%、100Hz でドライブさせて観測した。第 3 章で報告

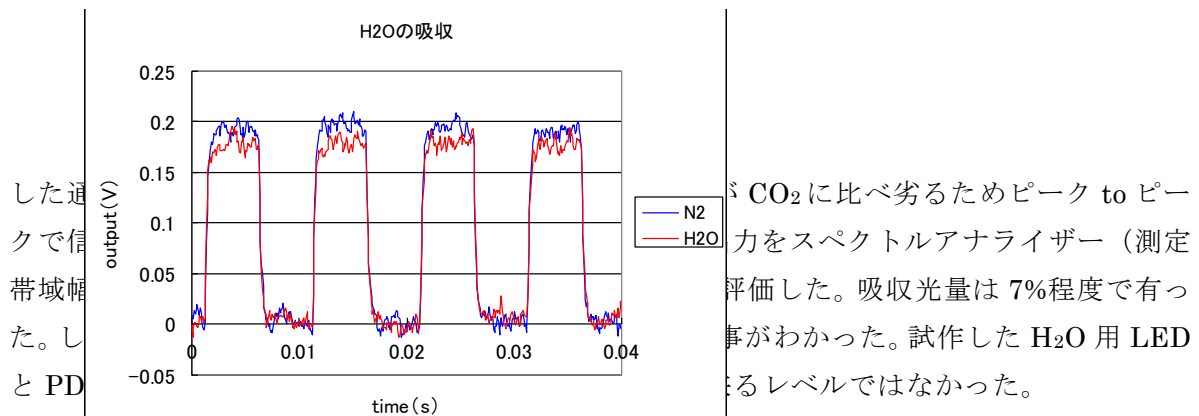


図 30 CO₂ 用 LED、PD での H₂O ガス吸収特性

⑤ オープンパス机上モデル実験結果

オープンパス光学系にて CO₂ の波長域の LED・PD の組み合わせによる実験の結果、オープンパス光学系で CO₂ 計測が実現可能レベルであることを確認した。一方、本調査研究主目的の NO 及び H₂O 用の LED・PD に関しては、デバイスが試作段階で完成度が低いため、分析計用デバイスとして使用するに必要な S/N が得られなかった。今後 NO 計分析計用として LED デバイスチップとしての完成度を高め、信号強度のアップ、ノイズ低減等を改善し NO 成分測定時の H₂O 干渉影響等の評価とその対策を検討していく必要がある。

【調査の成果】

ディーゼル使用過程車から排出される窒素酸化物および粒子状物質のノンサンプリング車載排ガス診断装置として、計測光学系をテールパイプに実装する計測法の実用性調査研究の初年度として診断装置の全体構成、光学系の構成案を検討した。また、5.3 μm および 5.7 μm の NO および H₂O 用 LED, PD の開発を進めると同時に、オープンパス光学系の実験室机上モデルを設計、製作した。試作した LED は共に光出力 50 μW (100mA 駆動) 以上のもので、現時点では国内外を見ても他には無い性能のものであるが、得られた素子のばらつきが大きく、特に NO 用 LED についてはガス分析実験に必要な赤外発光強度を確認するまでには至らなかった。CO₂ 用 LED についてのオープンパス机上モデル実験により、十分ではないが LED の駆動条件、使用条件などを最適にしていくことによって今後妥当な性能が得られる可能性があり、ガス分析に LED が利用できる潜在的性能を有していることを示唆する調査結果が得られたがまだ十分とは言えない。 同一吸収波長帯に重畳している NO を H₂O からの干渉補正する手法については、連立方程式による演算に加えて、H₂O 濃度を他の干渉

成分からの影響の少ない波長を用いて求めることによって差量法でのノイズによる計算誤差の軽減を図ると同時に、高濃度の H_2O が共存する場合、NO 測定可能な下限濃度調査検討も行う必要がある。さらには、LED 以外のオープンパスが可能な量子型光源の調査も実施する必要と考えられる。

さらに、3 年間の調査研究に当たっての当初計画では次年度においては机上モデルによる実験から車載可能な実験モデルの試作・評価をおこなうとしているが、先の S/N 改善のための調査、実験、研究を優先して実行することによって実用化の見通しを明確にする必要がある。

【今後の展望】

計測診断装置の小型化には小型の光源、検出器デバイスの実用化が鍵となるため、窒素酸化物計測用赤外 LED の課題をさらに検討し改良試作を実施する必要がある。また、一方で赤外線領域での計測診断だけでなく、紫外領域での窒素酸化物の吸収を利用した計測法についても可能性を検討し、小型化可能なデバイスの評価を行うことによりテールパイプ実装可能な計測診断装置の実用化の検討を行う必要がある。 粒子状物質 (PM) の計測診断についても光散乱法での PM による光学窓の汚れ、デバイスの温度影響を実験により定量的データとして明確にし、影響軽減により実用化への課題を抽出することにより実車による評価可能な装置の試作へすすめていく必要がある。