

水素ガスセンサ

石川 博、福井 清
 新コスモス電機(株)研究開発本部
 532-0036 大阪市淀川区三津屋中 3-6-25

Hydrogen Gas Sensors

Hiroshi ISHIKAWA, Kiyoshi FUKUI
 New Cosmos Electric Co.,Ltd.
 3-6-25 Mitsuya-Naka, Yodogawa-ku, Osaka 563-0036

In order to detect hydrogen of gas concentration covering from 0.1 ppm to 100 vol%, the following three different types of hydrogen gas sensors are available: a hydrogen selective hot wire type semiconductor sensor (CH-H), a catalytic combustion type sensor (CS) and a gas thermal conduction type sensor (CT). CH-H can selectively detect hydrogen in the region from 0.1 ppm to 1 vol%. CS is available for the detection of hydrogen from 0.1 to 4 vol% (the lower explosion limit of hydrogen) and has a rather poor selectivity to hydrogen. The above two sensors are applicable to hydrogen leak detection. CT is available for the detection of hydrogen from 1 to 100 vol% and is especially suitable for the control of hydrogen gas concentration in vol% order.

Key words: hydrogen gas sensor, semiconductor, catalytic combustion, thermal conduction

1. はじめに

我が国における水素エネルギー技術の研究開発は1974年からのサンシャイン計画に溯る。オイルショックを教訓とした石油代替エネルギーの開発が主目的であり、水の電気分解や熱化学法などによる水素の製造、水素吸蔵合金などによる水素の貯蔵・輸送から、水素エンジン自動車や水素の触媒燃焼などの水素利用まで、多岐にわたる技術開発が展開されてきた。その後の石油価格の下落に伴い、水素エネルギーはコスト面から時期尚早とも言われてきたが、近年になり、炭酸ガス排出量の削減など地球環境の保全という観点から、再び脚光を浴びようとしている。これには、電気自動車や一般家庭用コジェネレーションなどへの利用が期待される固体高分子電解質型燃料電池(PEFC)の寄与するところが大きい。近い将来、水素は我々の日常生活に身近なものになる。

水素は分子が小さく漏れやすいガスであり、大気中の爆発範囲は4.0 vol% (LEL: 下限) ~ 75.6 vol% (UEL:

上限)と広い。一方、非常に軽くてすぐに大気中に拡散するので、滞留を防止すれば、重くて拡散しにくい他の可燃性ガスよりもむしろ安全と言える。しかし、一般に危険なガスであるとの社会通念が強く、導入の初期にはとくに万全の安全対策が必要であろう。

水素ガスなどの可燃性ガスの簡便な検知には水素ガスセンサが用いられ、研究中のものも含めるとその種類は多岐にわたる。以下に、漏洩水素の検知などの保安対策用あるいはシステムの監視・制御用として利用可能と思われる幾つかの水素センサについて紹介する。

2. 各種水素センサの原理と特徴

図1に熱線型半導体式(CH)、触媒燃焼式(CS)および気体熱伝導式(CT)の水素検知素子を示す。この3種類のセンサを用いることにより、図2に示すように、0.1 ppmから100 vol%までの極めて広い水素濃度範囲に対応できる。

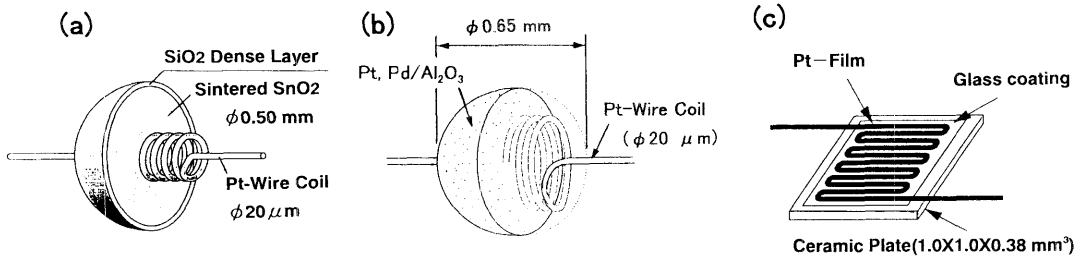


図1 センサ素子の構造 (a):熱線型半導体式、(b):接触燃焼式、(c):気体熱伝導式

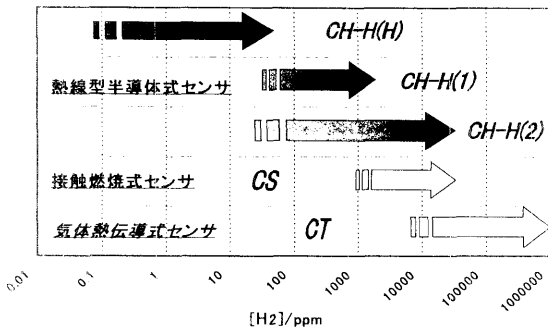


図2 各種水素センサの適用濃度範囲

2.1 熱線型半導体式センサ (CH)

検知素子は、図1(a)に示したように、白金線コイル(0.02mmφ)に酸化スズ(SnO₂)などの酸化物半導体ペーストを球状(0.5mmφ)に塗布し多孔質体として焼結したものである。白金線コイルは酸化物半導体を作動温度(200~500℃)に加熱するヒーターと、半導体の抵抗値変化を検出する電極の役割を兼ねる。可燃性ガスの存在により、n型半導体粒子表面に吸着している酸素が消費さ

れ、半導体が低抵抗状態になることを利用して濃度検知を行う。従って、酸素の存在が不可欠であり、通常大気中で使用される。なお、抵抗値の変化はブリッジ回路を用いて電圧の変化として取り出す。

水素に対する選択性を向上させるためには、ヘキサメチルジシロキサン(HMDS)を用いた化学蒸着法により、素子表面層にシリカ(SiO₂)皮膜を形成させている[1]。一種の分子ふるい効果により水素分子以外の大きな分子がセンサ素子内部の感応部に進入することを妨げる。これにより、図3に示すように、優れた水素選択性が得られている。

ちなみに、シリカ処理をしていない検知素子では、水素やアルコールなどは素子表面付近で燃焼してしまうため、メタンなどの燃焼しにくい飽和炭化水素の感度が高くなる。また、一酸化炭素選択性を付与するためには、酸化スズ半導体への異種元素の添加と貴金属触媒処理などを行う。

図3(a)の超高感度CH-H(H)センサに用いられている酸化物半導体はIn₂O₃、図3(b)の汎用型CH-H(H)

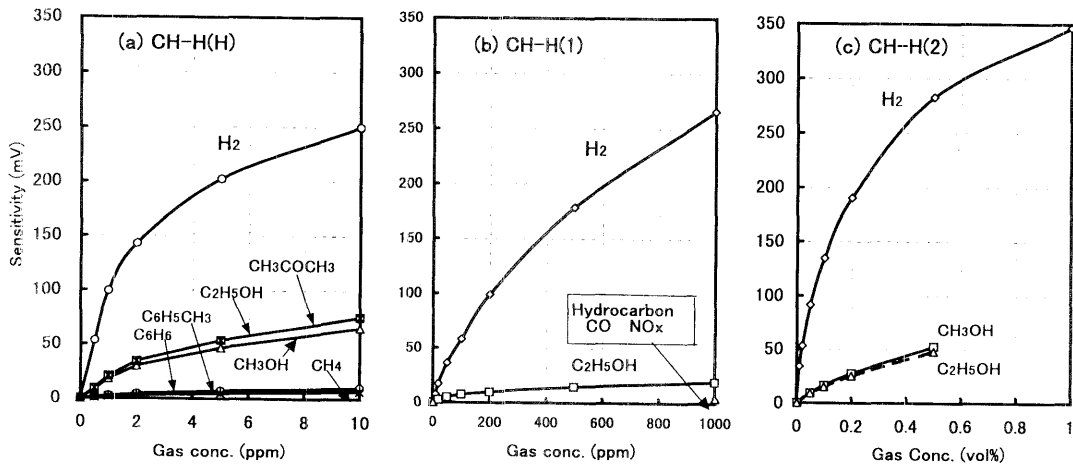


図3 水素選択性熱線型半導体式センサの特性 (a),(c): In₂O₃系、(b): SnO₂系

(1)は 2.0atm%Ce/SnO₂、図3(c)の高濃度水素用のCH-H(2)は 1.0atm%Ce/In₂O₃である。いずれのセンサも水蒸気の影響は小さく、90%応答時間は約20秒である。

2.2 接触燃焼式センサ (CS)

上記半導体式よりもさらに高濃度の可燃性ガスに対して用いられる。図1(b)に示したように、白金線コイルに貴金属触媒(主に白金とパラジウム)を担持したアルミナ粒が焼結されている。白金線コイルは素子を加熱(400°C)するヒーターとその温度を測定する测温抵抗体の役割を兼ねる。可燃性ガスを含む空気を接触させると、触媒燃焼により検知素子温度が上昇し、白金線の抵抗値が増大する。これを温度補償素子が組み込まれたブリッジ回路により電圧変化として取り出す。図4に示すように、熱線型半導体式に比べて、検知ガス濃度と出力(感度)の直線性は良い。そして、貴金属触媒の種類や作動温度を変えることによって、各種可燃性ガスに対する選択性のある程度付与することができる。図4は水素選択性を向上させたセンサの一例であるが、半導体式に比べると選択性は劣る。温湿度の影響は小さく、90%応答時間は5~10秒である。

2.3 気体熱伝導式センサ (CT)

標準ガス(通常は空気)と対象ガスとの熱伝導度の違いを利用したセンサであり、やはり検知素子の温度変化をブリッジ回路で検出する。球状の検知素子を用いたものもあるが、図1(c)にはより高感度の基板型素子を示

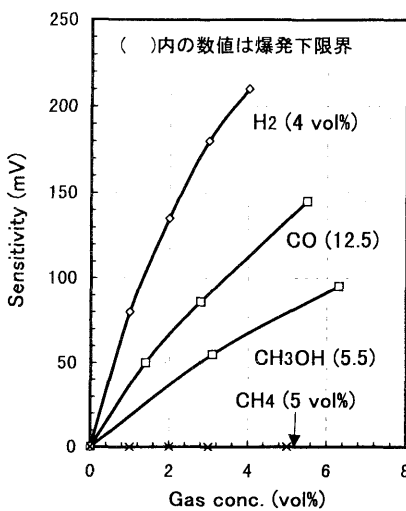


図4 接触燃焼式センサの特性

した。アルミナ基板上に白金薄膜测温抵抗体を形成し、ガラス層により不活性化処理を施してある。作動温度は200°C前後である。標準ガスとして空気を封入した温度補償素子を用いた場合の検知対象ガスは、図5に示すように、空気と熱伝導率が大きく異なる水素、ヘリウムやメタン、炭酸ガスなどである。

上記半導体式や接触燃焼式とは異なる物理センサの一種であり、ガス選択性は付与できないが、劣化や被毒などの問題のない再現性・長期安定性に優れたセンサである。応答も速い。また、酸素がない環境下でも使用できる。従って、半導体式や接触燃焼式が漏洩水素の検知用であるのに対して、気体熱伝導式はプロセスのモニターや制御に適する。温度補償素子に水素もしくはヘリウムを封入してやれば、腐食性の強いものを除く殆どすべてのガス種が検知対象となり、含まれるガスの種類が決まっていれば、その組成の簡易モニターも可能となる。

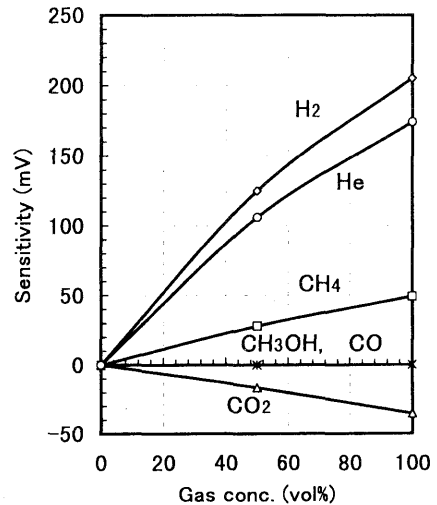


図5 気体熱伝導式センサの特性

3. 各種水素センサの用途

上記のような水素センサは、水素濃度の大体を簡便に知るためのものであり、選択性や安定性の点で、ガスクロマトグラフのようないわゆる分析計として用いられるようなものではない。従って、半導体式や接触燃焼式は主として漏洩水素や可燃性ガスの検知・警報用である。

超高感度の熱線型半導体式CH-H(H)については、その感度(検出下限: 0.1 ppm)はヘリウムリークディテクター(10⁻⁹atm・ml/s)に匹敵し、压力容器の漏れ検

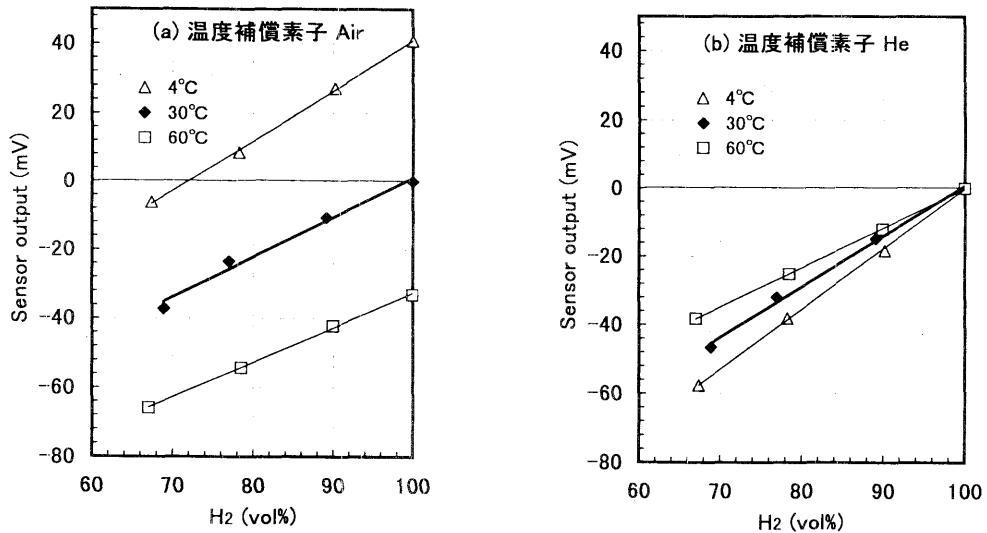


図6 気体熱伝導式センサにおける検知ガス(窒素希釈水素)温度と出力の関係
 温度補償素子への封入ガス：(a)空気、(b)ヘリウム

査などにも利用できる可能性がある。なお、大気中には 0.5 ppm程度の水素が存在するとされている[2]。

気体熱伝導式は、低感度ではあるものの、再現性が良く堅牢な物理センサであることを活かして、水素に関わる種々のプロセスへの利用が考えられる。例えば、燃料電池に供給する水素中の水蒸気分圧のモニター、水素中の酸素や空気の混入の監視などである。

図6は水素中への空気混入の検知を目的として行った実験結果の一例である。なお、安全のため、水素の希釈には熱伝導率が空気とほぼ等しい窒素ガスを用いて測定した。空気との混合による爆発上限(UEL)は水素濃度75.6%である。気体の熱伝導率は圧力には依存しないが[3]、温度依存性がある。このため、通常用いられる空気封入型の温度補償素子を用いた場合は、図6(a)に示したように、検知ガスの温度による出力変化が大きく、温度補正が必要である。一方、熱伝導率およびその温度依存性が水素に近いヘリウムを封入した補償素子を用いた場合には、図6(b)に示したように、温度の影響は僅かである。すなわち、水素あるいはヘリウムを封入した補償素子を用いることにより、温度や圧力が変化する水素に対しても簡便に空気の混入などを検知できる。

さらに、気体熱伝導式の補償素子への封入ガスを工夫

すれば、メタノール改質器などへの利用も可能と思われる。一方、改質ガス中の微量一酸化炭素(CO)をモニターしたいという要望も強いが、現状のガスセンサでは不可能であり、難題である。

4. おわりに

ガスセンサはもともと漏洩可燃性ガスの検知・警報から出発した。そして、自動車エンジンの空燃比制御用酸素センサや排ガスNO_xセンサなど、機器の運転状態の監視・制御に不可欠なものとしてその利用分野を広げている。来るべき水素エネルギーの時代にも、単なる漏洩水素検知用としてだけでなく、システムの心臓部に利用されるようなものに進歩することを期待している。

参考文献

1. A.Katsuki and K.Fukui;Sensors and Actuators B52,30-37(1998)
2. "Handbook of materials and science" vol.1,693-694 CRC-PRESS(1974)
3. "American institute of physics " 3rd edition,142-146