

## 水素イオンセンサ

能美 隆\*・前川 麻弥\*・茂木 俊夫\*\*

\*能美防災(株)基礎研究室

〒160-0023新宿区西新宿3-14-4

\*\* (独)産業技術総合研究所 爆発安全研究コア

〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1

### Hydrogen Ion Sensor

Takashi NOHMI\*, Maya MAEKAWA\* and Toshio MOGI\*\*

\*Nohmi Bosai Co.Ltd.

3-14-4 Nishishinjuku Shinnjuku, Tokyo, Japan, 〒160-0023

\*\* Research Core for Explosion Safety, AIST

16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki, 〒305-8569

Hydrogen behavior in air is still mysterious when it's emitted or leaked from orifice. Hydrogen might diffuse quickly and reach to the level lower than lower explosion (LEL) limit immediately. Hydrogen molecules diffuse quickly as individual or form clusters with others. But if there is obstacle to diffuse hydrogen, it might stay at the rather high concentration under the ceiling as a cloud. Real time and direct analysis hydrogen sensor in pin point 3-D monitoring was challenged by electron impact ionization with direct sampling system (Direct analysis) .

In ion sensor, sample gas was introduced from sniffer probe through narrow silica capillary tubing with nonpolar inner treatment. Water absorption and adsorption on the surfaces in sensor system was prevented by applying chemical treatment on metal surfaces and heating. Then hydrogen sample was directly injected to differential pumping stages to ion detector through ionization cell. Output signal kept linear relation in hydrogen concentration of 0.1-100% range. Repeatability and long term stability experiments were also performed and showed excellent stability.

Several hydrogen sensors were tested by hydrogen emission. The results at initial sampling start and final sampling stop performance after cut introducing hydrogen were compared. In 3 dimensional hydrogen emission and combustion test, the H<sub>2</sub> concentrations were checked in real time and direct analysis.

**Key words:** H<sub>2</sub> ion sensor, Air monitoring, Real Time monitoring, Direct Analysis

### 1. はじめに

21世紀の水素利用社会構想が一步一步前進し、花開こうとしている。しかしながら、水素は拡散速度が速く、燃焼範囲も広いいため、水素利用技術の開発が進むと共に社会一般に普及するためには、安全利用技術の開発が必要であ

る。特に、水素が漏えいした際にいち早く検知する技術の開発は最も重要な課題であり、空間における水素分子の挙動、すなわち、濃度分布、拡散状況や流れによる移動状況、混合性等を把握することは、安全に利用する上で必要な知見である。

水素分子は1分子1分子独立に拡散して広がるのか、集

団でクラスター形成して上方へ移動するのか、雲のように大きな集団で水分子等と共に高濃度の状態で上方へ拡散して行くのか、また、温度・湿度・風の影響によりその挙動がどのように変化するのか知りたい所である。そのため、水素が空气中に放出された際にリアルタイムに水素分子の挙動を迫る計測装置の出現が待たれている [1]。

水素が短時間に流出すると、気体は上方に向かい拡散消失する。上方への拡散が構造物などにより遮られると、天井裏などに高濃度にたまることも予想される。濃度が爆発下限界濃度 (Lower Explosion Limit、以下LEL:水素は4%)以上か、LEL以下かにより、また、滞留した水素の雲が大きければ大きいほど爆発の危険性が增大することから、流出量や噴出の圧力・温度など、構造物と噴出条件で水素濃度がどのように変化するのかを把握する必要がある。この様な疑問に答えるためにピンポイントにサンプリングが容易で可搬型システムが必要になってくる。

今回は燃料電池や水素ポンプ等から漏えいした水素ガス濃度を高精度かつリアルタイムに測定可能な水素濃度測定システムについて解説する。

## 2. 各種水素センサ

現在、使用されているガスセンサにはイオンセンサ、ヘリウムリークディテクタ方式質量分析計 (以下、Heリークディテクタ方式)、ガスクロマトグラフィ (以下GC)、半導体式センサ、電気化学式センサ、熱伝導式センサ (TCDと略称) 等がある。各種水素センサの性能を比較して表1に示す。

表1. 各種水素センサの比較 [2]

各種センサ	イオンセンサ	Heリークディテクタ方式	GC	半導体式センサ	電気化学式センサ	TCD
	A社	U社	S社	H社	C社	S社
感度	0.1~100%	濃度ではなく存在の有無	0.5ppm ~ 100%	0.5~2000ppm	15~2000ppm	0.5~2000ppm
応答速度	1秒	1秒程度	5分	2秒	30秒	7秒
環境温度	0-40℃	0-45℃	5-35℃	-5-40℃	0-40℃	-10-40℃
共存ガスの影響	無し	無し	無し	あり	あり	あり

### A) イオンセンサ

イオンセンサはガスを直接イオン化するのでガス濃度や共存するガスの影響を受ける事はない。ただし、導入する際にサンプルガスが導入管に吸着したり、酸化反応が生じれば、サンプルガス濃度が低下して計測に誤差が生じる。水素イオンセンサのレスポンスタイムはサンプルガスの導入時間に支配され、サンプルが真空系内に入れば、他の分子と衝突してロスすることはなくイオンカウンターに補足され、リアルタイムで出力を得ることができる。真空系にはターボポンプや真空ポンプが使用されているが、高濃度の水素には非力である。そのため、サンプル量を最小限に導入できる電磁弁を使用したシステムや、高い水素排気能力を持たせるために排気補助システムが利用されている [3]。

### B) GC

一般的にガスの成分分析に使用されている方法。GCのカラムによりサンプルガスを各成分に分離した後に熱伝導式センサ等により濃度を計測する。分単位のガス分離時間が必要となる。

### C) Heリークディテクター方式

Heリークディテクタは、分子量を1~5程度に限定した磁場型のマスが搭載されている。磁場型のマスが高真空下で動くために、サンプルは直接センサ部に導入されるのではなく、真空ポンプの吸引部に導入される。サンプルはほぼ全量が真空ポンプで系外に排出されるが、水素分子の一部は、その拡散しやすさからターボポンプの羽を逆流してセンサに達する (逆拡散)。高真空を保つため、Heリークディテクタ方式では希薄濃度における水素濃度検出が可能である。しかし、一度水素をサンプリングするとターボポンプより下流のポンプが水素汚染を受けて、水素の排気能力が落ちるばかりか、真空ポンプのオイルはもとより、ダイアフラム周辺のデッドスペースやターボポンプの羽、配管内各所に溜まった水素が逆流するので、測定装置内の水素濃度が容易に低下しない。また、ターボポンプ自体の水素圧縮率が不足しているために、ひとたび水素が導入されると、水素が長時間滞留し水素センサ本来の感度を示せなくなる。このため、ヘリウムリークディテクタ方式は、水素濃度というより、希薄な水素の有無を判断する装置と考えるべきである。また、分子量を限定するので混合ガスの組成も検出は難しい。

### D) 半導体型水素センサ

基板上金属酸化物表面に触媒等のコーティングを行う

と共に、裏面に白金ヒータ等を搭載して基板を熱し、水分子の吸着による影響を最小限にする。高感度化のために楕形電極やマイクロプロセッシングを使用してマイクロチップ化する事により省電力化が進んでいる。水素は自然拡散にて基板状に到達する。

E) 電気化学式水素センサ

電気化学的セルに電解液を入れて、溶液中で水素分子が溶解しイオン化する際に、酸化還元により生じる電流を計測して水素濃度を測定する。定電位電解方式では電極と電解質溶液との間に発生する電位差を一定にして酸化還元反応を選択的に進行させるので、選択性が優れている。

F) 熱伝導式水素センサ

白金等の金属表面にサンプルガス分子が吸脱着する事により、金属の電気抵抗が変化する事を4端子法により測定する。

その他、応答時間を改善するため、接触燃焼式の水素ガスセンサ等が開発されつつある。

3. 水素センサの構成及び仕様

イオンセンサをセンサとして開発した水素センサの構成図を図1に示し、そのイメージ図を図2に示す。サンプルガスをスニッファー方式によりセンサ内に導く Direct Sampling、真空下で導入ガスをイオン化してイオン数をカウントする Direct Analysis で水素を選択的に計測する。また、水素以外のガスについても、イオンセンサで計測可能なガスを同時に7種類まで濃度表示も可能とした。

本システムは導入部とセンサ部の二つより構成される。

1) 導入部：

スニッファープループ部と導管、ダイアフラムポンプ

2) センサ部：

イオンセンサ及び、ターボポンプ、真空ポンプ

濃度測定範囲は0.1~100%とフルレンジを一台でカバーし、自動校正機能を搭載しており長期的な水素濃度モニターも可能である。寸法はW490×H550×D190mmとコンパクトなサイズで重量も約30kgに軽量化された。

以下、本水素センサの構成上の特徴について解説する。

a) ガス導入方式

図1に示すように、サンプルを大気圧下、スニッファー方式で吸引ポンプにより水素センサ内に導く。所定の圧力に減圧した後、サンプルガスを電子衝撃イオン化法 (EI

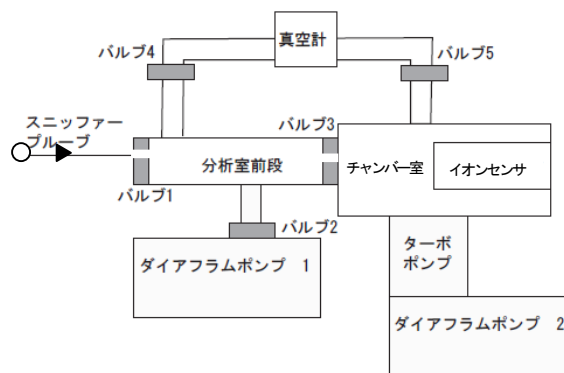


図1. 水素センサ構成図



図2. 水素センサイメージ図

法と略称) によりイオン化、イオン数を電流変換してカウントする方法で水素を選択的に計測する。センサ内にはイオンセパレータを有するので選択的に計測したいイオンを選別した後その数を測定することができる。高感度測定には光電子倍増管やチャンネルトロンを使用する。

b) 導管部に不活性処理キャピラリーを使用

ガスセンサの多くは強制吸引によるサンプリングをせずに、自然拡散によるサンプル流入を利用する。本装置は遠隔地のサンプリング地点よりリアルタイムに水素濃度モニタリングを行う為に、ダイアフラムポンプでサンプリング地点よりイオンセンサまで短時間に導き、一部をサンプリング計測して水素濃度を監視している。サンプリングタイムは、導管の長さが1~2mではリアルタイム測定が可能であるが、内径1.2mmの細管を使用した場合、10mで約数秒の遅れ時間が発生し、管径を細くすると更に時間がかかる。ここでは無極性コーティングを内面に施したキャピラリーカラムを使用して、サンプリング地点の水素ガス混合組成を変えず、水の吸着によるキャピラリーカラムの閉

塞や吸着による遅れ時間の発生やノイズを押さえて計測できるよう工夫されている。

湿度の高い所からのサンプリングでは、吸引部にフィルタを装着し、サンプルガスを吸着、トラップを併用して水分除去したサンプルを、キャピラリー中での吸脱着現象を抑制、混合ガス組成を変化無く層流でサンプリングするようにした。

センサ用チャンバーについても、水の吸着を避け、ガス分子の吸着によるノイズレベル増大を防止するために、高温度に保持すると共にアニール処理、表面酸化処理したアルミ材料を使用、ノイズレベルを減少させて検出感度を上げることが可能となった。

### 4. 水素センサ基本性能と各種センサとの応答性の比較

本装置はイオン量を電流値として計測するが、その電流値は水素濃度0.1~100%に比例して増加する。図3に水素濃度を0.1~100%まで変化させた時の水素イオンセンサの出力値を示す。広い水素濃度範囲で直線性が有り水素濃度を精度良く計測することができる。図4に本水素センサを使用し、1%水素ガスをサンプリングした時の測定結果を示す。本結果より、水素イオンセンサがすばやい応答時間を示すことがわかる。立ち上がり時間(10%~90%):1秒以下の結果であった。サンプリングを中止して空気に戻した場合の立ち下がりについての測定結果を図5に示す。この結果、立ち下がり時間(90%~10%):約1秒と短いリカバリ時間であることがわかる。

1%水素をスニッファープループから電磁弁を開閉することにより繰り返しサンプリングして計測した結果を図6に示す。約90秒のサンプリングを12回繰り返し、繰り返し測定精度は水素濃度1.00% ±0.1% (10回測定平均)であった。

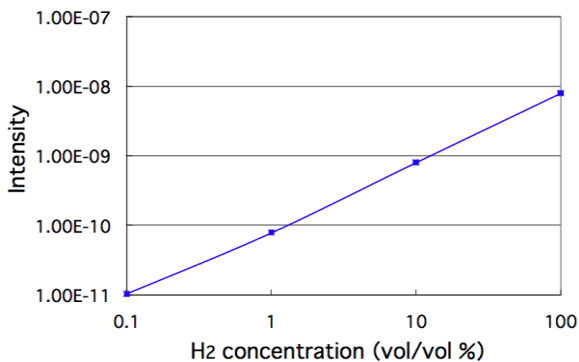


図3. 各種水素濃度に対する水素イオンセンサ出力値

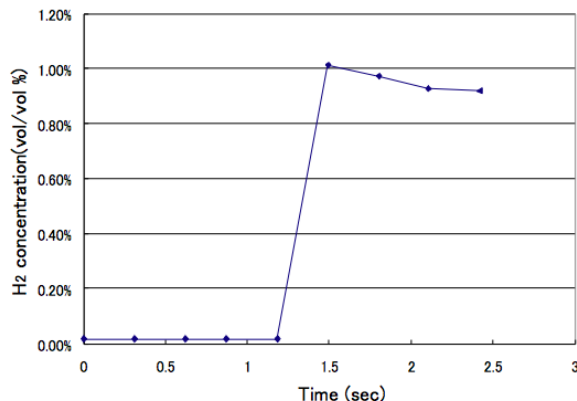


図4. 1%水素ガスを導入した時の水素イオンセンサの応答特性

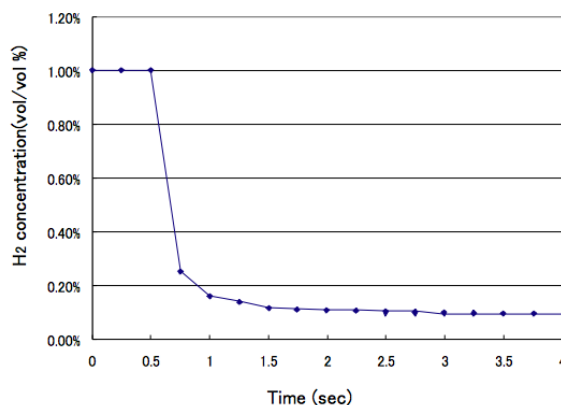


図5. 1%水素ガスを遮断した時の水素イオンセンサの応答特性

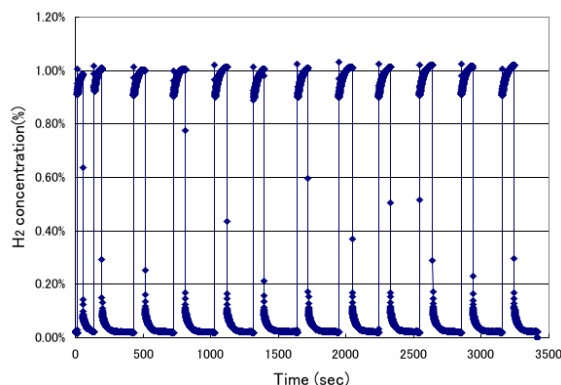


図6. 1%水素を繰り返しサンプリング導入したときの水素イオンセンサの出力

図7に1%水素をスニッファープループより長期7時間にわたりサンプリング導入した際の水素イオンセンサの出力の変化を示す。その結果、出力は長期安定で、水素濃度0.105% ±0.01% (7時間平均)であった。

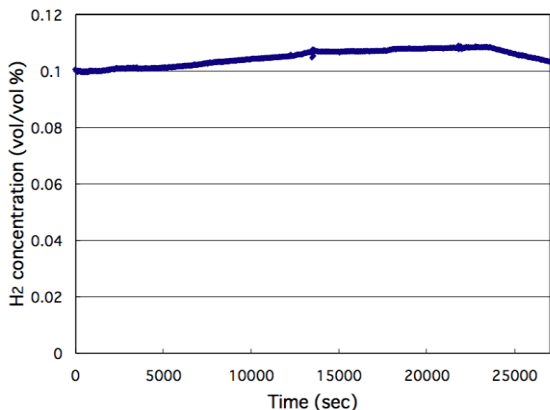


図7. 1%水素を長期導入した時の水素イオンセンサの出力変化

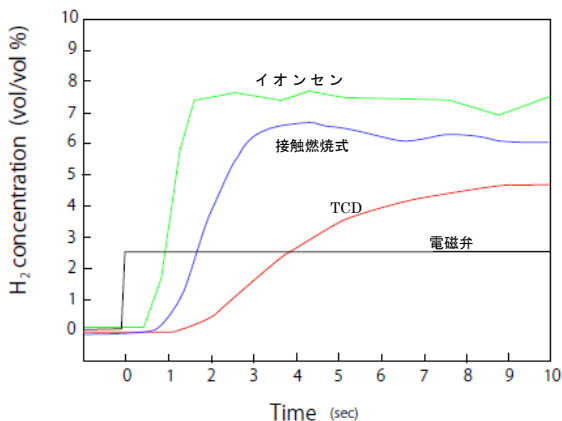


図8. 試験箱へ水素導入した際の各種水素センサの立ち上がり挙動

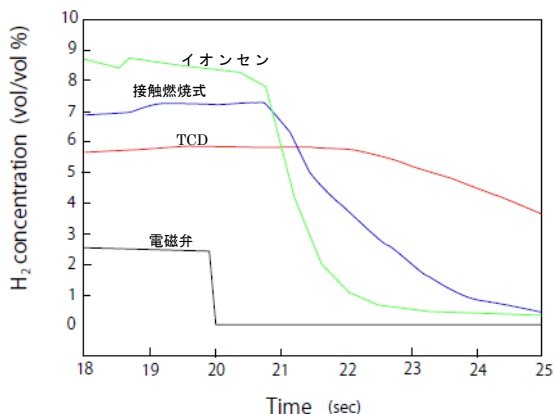


図9. 試験箱へ水素導入した際の各種水素センサの立ち下がり挙動

図8、9に水素を試験箱（箱の上蓋は開放）に導入した際の各種センサの出力の時間変化を示す。試験箱は25cm 四方約0.015m<sup>3</sup>のステンレス製で、10%水素の導入は1/4インチ配管を通し電磁弁により行った。図8では電磁弁の開

閉に対して水素イオンセンサが他のセンサより立ち上がりも復旧も早いことがわかる。

5. 用途

本水素イオンセンサの用途としては、従来、ガスセンサを使用して測定されてきた全ての分野で応用可能である。応用分野を次に述べる。

1. 燃料電池開発 特に電極間反応のモニターとして複数成分を同時モニター可能である。
2. FCバッテリー工場の生産工程での水素濃度管理や夜間蓄電時のバッテリー状態モニタリング、リチウム電池等の充電、過充電モニタリング
3. 原子力発電所周辺の水素モニタリング
4. 水素ガスセンサ等の校正
5. 各種水素や新エネルギーガス、燃料の燃焼計測
6. 水素供給ステーションおよび駐車場の水素漏洩検知
7. 各種実験計測や水素漏洩放出実験
8. ハロゲンガス共存下での水素ガス計測

6. 応用実験

実験例1 高圧水素ガス漏えい拡散実験 [4]

圧力40MPaの水素を、口径3/8インチのノズルから水平方向に10秒間放出して、高さ5mに設置した水素センサにて濃度を計測した。ピンポイントの場所における水素の拡散の状況をリアルタイムに計測した結果を図10に示す。噴流の運動量が大きいため放出口から遠方まで到達し、放出停止後に上昇しながら拡散した。

実験例2 ハロゲンガス共存下での水素ガス計測

本装置では、イオンを分離した後にイオン量を計測するので、共存ガスの影響は受けにくい。図11に大気中にフロンガス（HCFC22+HCFC142b混合物：モノクロロジフルオロメタン/クロロジフルオロエタン）10%を混在したサンプル、大気中にハロンガス（HCFC）10% 水素10%を混在させたサンプルのガス種毎のイオン電流値を示した。図11に示すようにガス固有のピーク値を持つので干渉することなく各々のガス濃度が計測できる。

図12に大気中から大気（80%）+HCFC（10%）+水素（10%）のサンプルガス中に一定時間間隔でスニッファープローブを挿入サンプリングした時の水素ガスピーク値、

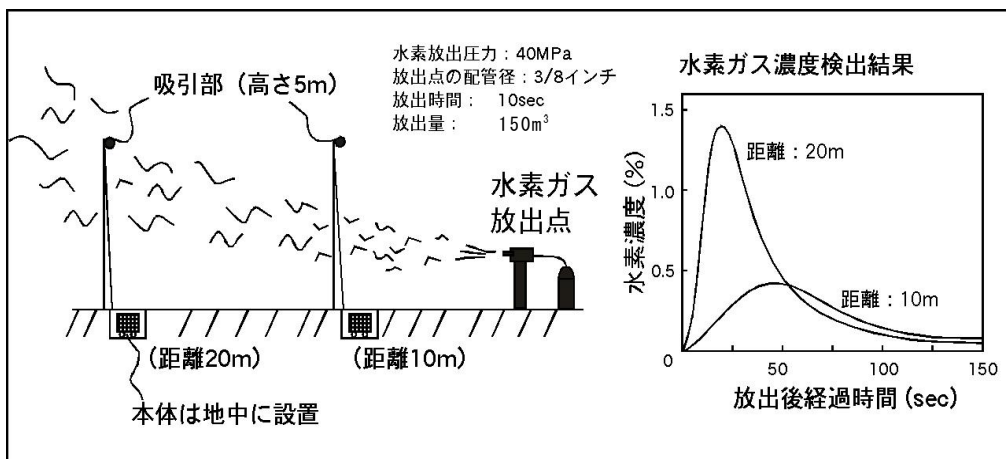


図10. 放出水素拡散濃度測定例

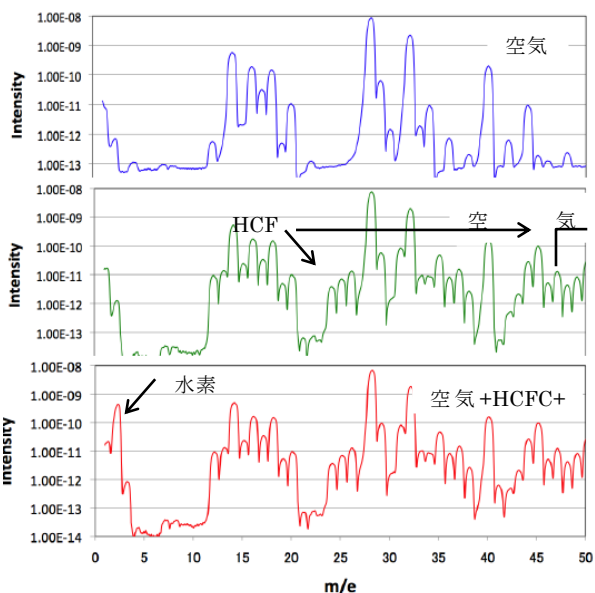


図11. 大気サンプリング例 大気中にハロンガス共存下で水素サンプリングした時の水素イオンセンサの出力例

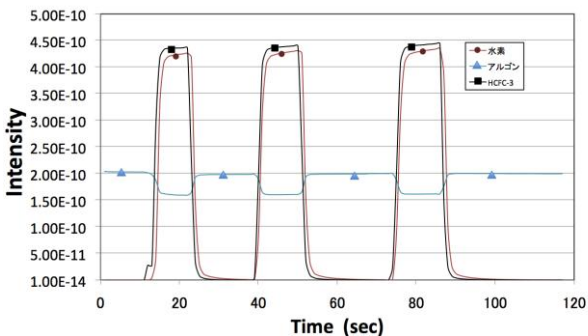


図12. 大気中から大気80%+HCFC10%+水素10%のサンプルガス中に一定時間間隔でスニッファープローブを挿入した時の出力例

アルゴンガスピーク値、HCFCガスピーク値の強度変化を示した。ガス同士の干渉作用を受けずに吸引ガスの成分に応じたリアルタイムな強度変化が観察できる。

7. おわりに

リアルタイム計測が可能な新しい水素イオンセンサを用いて水素濃度測定実験を行った。本方法により、素早い動きの水素の実際の濃度が応答性よく計測され、風や他のガスの影響を受けずに水素の挙動が把握可能となった。

こういった装置類が、来るべき水素利用社会に少しでもお役に立てれば幸いに思う。装置に興味のある方は、下記アナトム (株) までご連絡ください [5]。

参考文献

1. 能美隆、前川麻弥、波多野博行、JMASS.SPECTROM.SOC. JPN. 47(6), 322(1999)
2. バイオセンサ、ケミカルセンサ事典 (株) テクノシステム P690~、2007年7月
3. 能美隆、宮岸哲也、JMASS.SPECTROM.SOC. JPN. 51(1), 54(2003)
4. 茂木俊夫、西田啓之、堀口貞茲、安全工学 44(6), 440(2005)
5. アナトム (株) 〒344-0067 埼玉県春日部市 3-3-4-207 : email:sugawara@bb.mbn.or.jp 048-755-2591