

水素用ガスセンサの現状と課題

北口 久雄

新コスモス電機(株)

532-0036 大阪市淀川区三津屋中2-5-4

The present situation and some subjects of the hydrogen gas sensor

Hisao KITAGUCHI

New Cosmos Electric Co. Ltd.

2-5-4 Mitsuya-naka, Yodogawa-ku, Osaka 532-0036

The hydrogen gas sensor has been playing an important role in the safety of various industries, which utilize high pressure hydrogen gas. But now, the better efficiency of hydrogen sensor is strongly hoped for the future "Hydrogen Society". In this paper, hydrogen sensors which are actually used in various industries are described, namely the catalytic combustion, the hot-wire semiconductor and the thermal conductivity type. Furthermore, the new type hydrogen sensors, the solid-electrolyte, metal oxide semiconductor and other types, are also explained.

Key words: hydrogen sensor, gas sensor, catalytic combustion, hot-wire semiconductor

1. はじめに

2005年2月に「京都議定書」が発効され、地球温暖化対策はいよいよ「具体的」に全人類的課題となった。この課題に対し水素エネルギーは化石燃料に替わる究極のエネルギーとして位置づけられている。例えば、わが国でも2004年より家庭用燃料電池の実証試験・導入が本格的に始まった。この家庭用燃料電池を含め、水素エネルギーの広範な普及にはその安全性の確立が必須であり、その中でガスセンサは重要な役割を担う。ここでは水素用ガスセンサとして実用化段階にあるものと比較的新しいセンサを中心に紹介する。

2. 水素ガスの特徴

表1に水素ガスの特徴をメタンと比較した場合を示す[1]。他の可燃性ガスに比べて非常に軽く、漏洩しやすく又、万が一漏えいした場合は非常に危険性の高いガスである。水素エネルギーの普及にはその

表1. 水素ガスの諸特性(メタンとの比較)

項目	単位	水素	メタン
分子量		2.0158	16.043
比重	空気=1	0.0695	0.55
ガス密度(常圧、20°C)	kg/m ³	0.083	0.651
沸点	°C	-252.9	-161.5
粘度(常圧、20°C)	Pa s	8.8	10.8
熱伝導率(常圧、20°C)	W/m K	0.182	0.034
発火温度(点)	°C	572	580
爆発範囲	Vol%	4.0~75.0	5~15
爆轟範囲	Vol%	18.3~59	6.5~12
分子燃焼熱	kJ/mol	286	891
拡散係数(常圧、20°C、空気中)	m ² /s	6.1	1.6
赤外吸収波数	v /cm ⁻¹	-	3019
最小着火エネルギー	mJ	0.02	0.28
最大燃焼速度(0.1MPa)	m/s	2.65	0.4

安全性確保が必要条件であり、水素ガス検知用のセンサが必要とされる所以である。メタンガスは圧縮天然ガス(CNG,20MPa以下)として既に自動車に使用されている。実用化に際しては当然、安全性に関

する各種の実験が行われた。自動車用水素ガスは35MPaで、さらに将来は70MPaの高圧での使用が予定されている。水素ガスの高圧からの漏えい、大量の水素ガスの漏えいに関する実験は現在行われつつあり、その一部は公表もされている[2]。以下に述べるように水素ガスを検知する方式は幾つかあるが近年技術進歩の著しい赤外線方式は適用できない(水素はメタンと異なり単一原子ガスであるため)。

3. 実用化されている水素ガス用センサ

国内で安全目的で実用化されている水素ガス用センサとしては接触燃焼式、半導体式、気体熱伝導式の3つがあげられる。半導体式センサには幾つかのタイプがあるがここでは熱線型半導体式センサをあげる。

表2に各センサの検知原理、特徴等を示す。図1に各センサの検知濃度範囲を示す。以下、3つのセンサの水素ガスを対象とした場合の特徴を示す。

接触燃焼式センサ：可燃性ガスのPt、Pd触媒による接触燃焼に際して発生する燃焼熱を利用するセンサである。センサ温度はメタン、プロパン等の可燃性ガスの場合は300℃以上が必要である。この温度領域でセンサ出力はガス濃度に対してリニアでかつ安定に使用可能である(拡散律速領域)。しかし対象ガスを水素に限定すれば、より低い温度での使用が可能である(100℃~200℃)。しかも他のガスとの選択性も得られる。今後この温度領域での使用が増

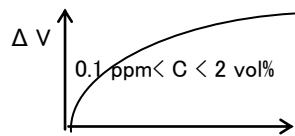
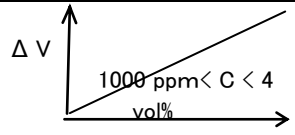
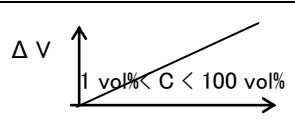
えると思われる。

半導体式センサ：金属酸化物半導体表面での可燃性ガスの吸着による電気伝導度の変化を利用するセンサである。出力はガス濃度に対してリニアでなく、対数的である。つまり、低濃度で高感度である。この特徴を生かし、接触燃焼式では不可能であった低濃度検知用で多くの実績がある。従来、水素ガスに対し選択性があり、かつ安定に使えるセンサが無かった。熱線型半導体センサでその半導体表面にシリカ膜を形成したセンサは優れた水素選択性を有する(水素選択性熱線型半導体式センサ)。つまりシリカ膜は水素だけを通過させる「分子ふるい」の役目を果たしている。図1に水素ガスに対する特性を示す。
気体熱伝導式センサ：対象とするガスと標準ガス(通常は空気)との熱伝導度の差を利用するセンサである。上の二つのセンサは「化学センサ」であるがこのセンサは「物理センサ」である。水素ガスの熱伝導度は他の可燃性ガスに比べ非常に良いので(表1)、今後特に高濃度領域での水素検知に使用されるものと思われる。

4. 新しい水素ガス用センサ

前節では水素用センサとして既実用化されているセンサを中心に述べた。近年、水素ガスの特徴を活用した新しいタイプのセンサが提案されている。感応材料として固体電解質を使用したセンサは水素ガスに対して早い応答特性が実現可能である。又、

表2. 各種センサの特徴 (動作条件はブリッジ回路での電圧、電流、検知部温度、対辺抵抗を示す)

センサの名称	検知原理	特 徴	水素感度(ΔV)の濃度(C)依存性	動作条件例
熱線型半導体式	○水素の金属酸化物半導体表面上での酸化反応による伝導電子の増加 ○素子表面の「分子ふるい」効果による水素選択性発現	○高感度・高選択性 ○温度・湿度依存性小 ○90%応答： ~20秒		2..30V 108mA 480℃ 固定抵抗
接触燃焼式	○水素の触媒 (Pd, Pt/Al ₂ O ₃) 燃焼による素子温度上昇	○水素感度は比較的高いが選択性は無い ○温度・湿度依存性小 ○90%応答： 5~10秒		1.70V 98mA 400℃ 温度補償素子
気体熱伝導式	○水素混合に伴う気体熱伝導率の変化を加熱された素子の放熱量(温度)の変化としてみる	○低感度だが水素選択性は比較的高い ○温度・湿度依存性小 ○90%応答： 5~10秒		2..50V 65mA 185℃ 温度補償素子

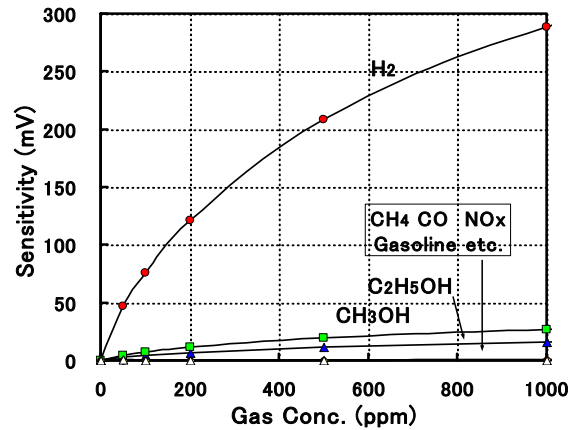
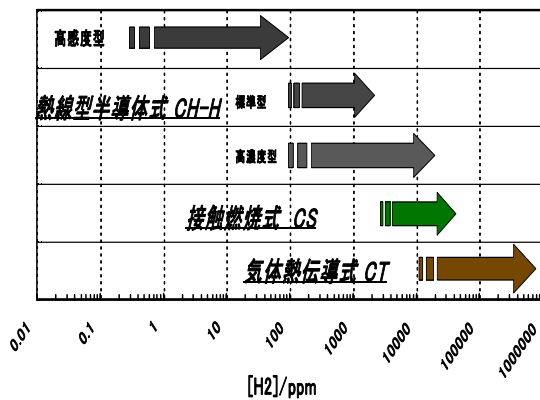


図1 各種センサの検知濃度範囲(左)と水素選択性熱線型半導体式センサの出力特性(右)

水素とPd等の金属との常温付近での反応を利用したセンサには水素以外のガスには反応しないので高い水素選択性が期待できる。

4.1 熱電式水素センサ[3]

検知原理は3の接触燃焼式センサと同じ触媒による酸化作用を利用するが、温度差検出に熱電対(SiGe薄膜)を利用する新しいタイプのセンサが提案されている。3で述べたように、水素ガスは比較的低温でも触媒酸化される特徴を利用し、さらにセンサ構成に薄膜製造技術、MEMS技術を利用した。特徴は水素選択性がある、100℃近辺での低温動作が可能(低消費電力)、検知範囲が広い(100ppm~3%)等である。図2に動作概略を示す。

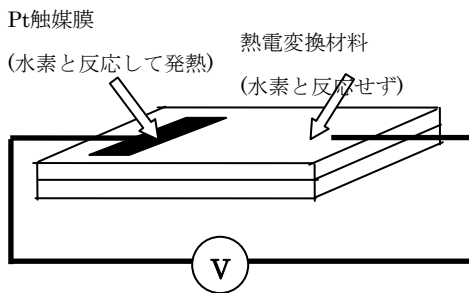


図2. 熱電式水素センサの動作概念

4.2 固体電解質型水素センサ

酸素イオンをキャリアとする酸化ジルコニウム(ZrO₂)に酸化イットリウム(Y₂O₃)を添加したものは安定化ジルコニア(YSZ)といわれ、酸素センサとして広く実用化されている。酸素センサでは基準電極として一定濃度の気体(例えば酸素)を使用する「気体電極」が使用され、平衡状態における起電力

が使用される(ネルンストの式)。感応材としては高温(600℃)でも安定であるのが特徴である。この特徴を利用して水素、一酸化炭素等の検知用センサとしての試みもなされてきた。

ここで紹介する水素センサは基準電極として、気体を使用しない「固体電極」方式のセンサである。

平衡状態での酸素濃度を測定する場合は電極は単に電位を取り出すためのものであり、できるだけ可逆であることが必要である。しかし電極になんらかの原因で不可逆性(反応など)が生じると「異常電位」が発生する。しかし、これを逆用すると空气中に非平衡的に存在している可燃性ガスの検出が可能になる。ここで紹介する水素センサは安定化ジルコニアを使用し、上記の非平衡性を利用したものである。この意味で「非ネルンスト」性といい、この場合の電位を「平衡電位」に対し「混成電位」という[4]。

水素ガスは両極に存在している吸着酸素O_{2(ad)}と反応している(図3)。両電極で酸化反応が起こっているが、アノードとカソードの電極の違いから、アノ

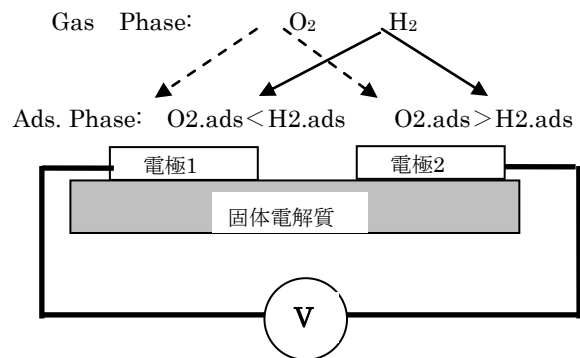
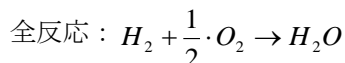
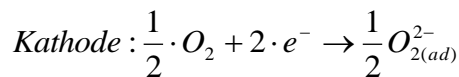
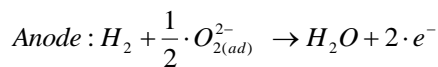


図3. 固体電解質型水素センサの動作概念[5]

ードでの酸化反応のほうがカソードより多い。水素の場合について両電極での主要な反応を以下に示す[5]。



この反応によって両電極に以下のような電圧(対数濃度依存)が発生する。

$$U_s = \frac{R \cdot T_s}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{H_2(ad,K)}}{C_{H_2(ad,A)}}$$

ここで R : ガス定数、Ts : センサ絶対温度、F : ファラディ定数 である。

このセンサの特徴として水素ガスに対する応答が非常に速いことである(90%応答は1秒以内)。但し水素ガスに対する選択性はない。これらの点の改良を目的として燃料電池の電解質材料としても用いられているプロトン電導性固体電解質を用いた水素センサの開発も行われている。

4.3 水素ガスと金属との反応を利用したセンサ

ここでは水素に特有なPd,Ni等の金属との反応を利用したセンサについて述べる。この反応は以下の二つに大別される。

① 金属への吸蔵 : Pd は常温で原子比で 0.6 倍の水素を吸蔵できる。この吸蔵によって電気抵抗値や重量・体積が変化しこれを利用したセンサが考えられる。

例えば片持梁の原理を応用した水素センサの例がある[6]。

② 金属への解離吸着 : Pd 等の金属表面への解離吸着現象を利用する(H₂->H+H)。この場合は吸着した原子状水素による作用を利用するが多い。例えば金属-絶縁体界面での水素(電気双極子)による電場変化を利用した MOSFET 型水素センサがその典型である。

Si 基板上に形成されるトランジスタ技術(デバイス技術)をガスセンサに応用しようという試みは 1975 年に始まる[7]。しかしガスセンサとしての実

用化にはかなりの時間を要した。

2003年に入り、スウェーデンのApplied Sensor社からこの原理と技術に基づく水素用センサが発売された。p型Si基板上に作られたFET(Field Effect Transistor)をベースにしているのでMOSFET型水素センサという。(MOSはMetal Oxide Semiconductor)。

センサは同一チップ上にヒータと温度センサが組み込まれている。チップサイズは1.5×1.5mm²と小さく、動作温度は約140℃で100mW以下の消費電力におさえている(表3)。

表3 仕様 (スウェーデンApplied Sensor社製)

チップサイズ	<1×1 mm ²
動作温度範囲	60~200℃
標準動作温度	140℃
雰囲気温度範囲	-40~120 °C(動作温度以下)
雰囲気湿度範囲	0~95%RH
消費電力	<100mW (140℃)
検知可能範囲	水素 5~1500 ppm
選択性 干渉特性	N ₂ ,CH ₄ ,CO,CO ₂ ,NO _x 感度なし

センサの検知原理は電界効果トランジスタ(双極子結合モード)の動作原理に基づいている。デバイスのゲートとして触媒金属層(Catalytic metal stack)がある(図4)。雰囲気中の水素ガスによって図5に示すように、デバイスのI-V特性カーブがシフトする。定電流動作下ではデバイスの電圧変化(ΔV)として水素ガス濃度を測定できることになる。

水素ガスの化学的反応は以下のように説明できる。水素ガスは触媒金属層表面に吸着し水素原子に分解する(解離吸着)。水素原子は触媒金属層を通過し、金属-絶縁層境界面に達し、境界面で電気双極子層を形成する。この双極子は境界層のポテンシャルの低下を引き起こし、電界効果トランジスタでのゲート電圧の変化と同じ効果を与える(図5のI-Vカーブのシフト)。水素ガスとデバイスの実際の反応場所は境界層であり、そこには水素原子だけしか到達しないので、優れた選択性が生ずるのである。この反応の逆反応は、境界層から金属層表面への水素原子の移動と水分子の形成である(2H+O->H₂O)

最近、国内でも基本的にはこの動作原理を利用した水素センサの開発が行われている[8]。

上述したように金属との反応を利用した水素センサは低温での動作、水素選択性、検出信号の多様性

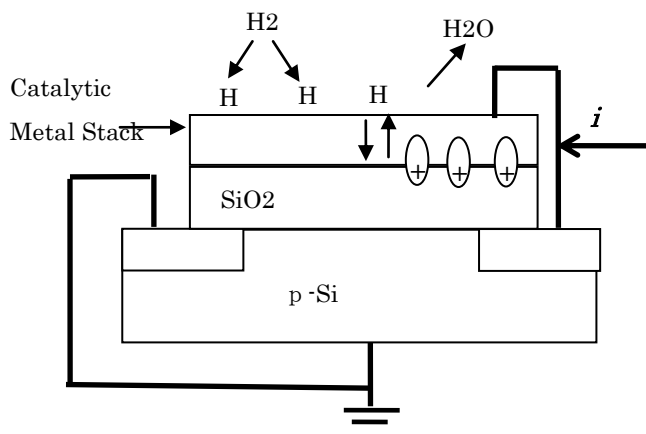


図4 MOSFET型水素センサの動作概略図

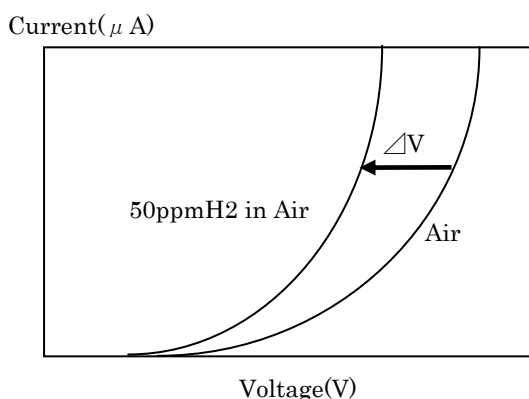


図5 MOSFET型水素センサのV-I特性

等の優れた特性があり多くの試みが行われている。以下では水素との反応に特徴がある「プロトン受容型水素センサ」と信号検出に特徴がある「光検知式水素センサ」の二つを紹介する。

・プロトン受容型水素センサ[9]

ピロロピロール顔料(DPP)は赤色有機顔料として自動車用塗料としても使われている。この顔料はあらゆる有機溶剤に不溶で耐光性、耐熱性に優れている。DPPのピリジル誘導体であるDPPPはプロトン化によって電気抵抗値が大きく減少することが見出され、この現象をガスセンサとして利用する試みが行われている[9]。センサ構造は図6(a)に示すようにガラス基板上にITO(Indium Tin Oxide)の楕型電極とDPPP層(真空蒸着 300~400Å)を形成した構造となっている。水素のプロトン化には触媒としてPd粒子を楕型電極にスパッターしている(図6(b))。

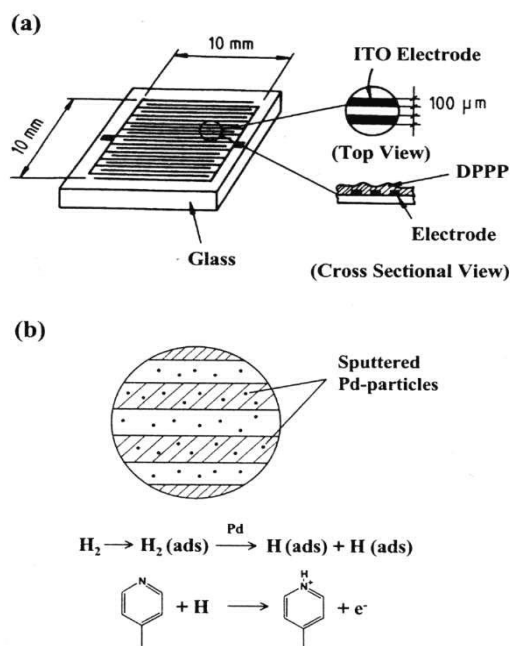


図6.プロトン受容型水素ガスセンサの構造と動作機構
動作機構の概略：水素分子はDPPP表面に物理吸着しDPPP内へ拡散し、Pd触媒によってプロトン化しDPPPの抵抗値を減少させる。特徴は常温で動作することである。又検出濃度範囲は500ppmから100%までと広いこと等である。

・光検知式水素センサ[10]

上述した水素センサは水素の解離吸着を利用し、現象を電氣的に検出(電気抵抗、電位等)するものであった。ここで紹介するセンサは光学的手法を用いて水素を検知する光検知式水素センサである。

Pd・WO₃は水素ガスと反応して青色を呈することは知られていた。高田等はPd薄膜から構成される光検知式水素センサを提案している[10]。

センサの構造と動作概念を図7に示す。膜厚7nmのPd単層薄膜を用いた場合の水素ガスに対する繰り返し検知特性を図8に示す。680nmの入射光に対して上が透過光、下が反射光の強度である。室温動

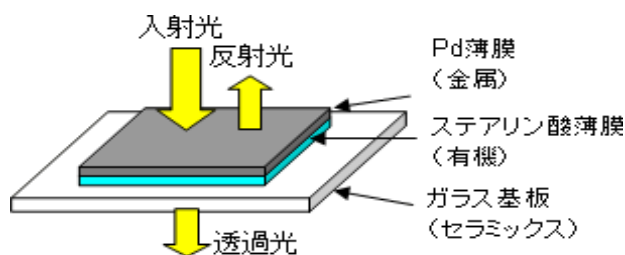


図7 光検知式水素ガスセンサの構造と動作概念

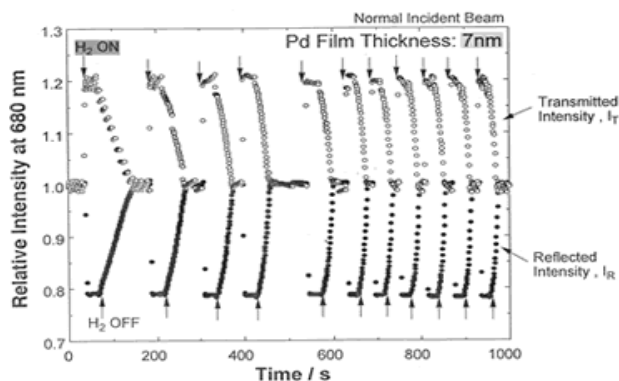


図8 光検知式水素ガスセンサの繰り返し検知特性

作であるが応答・復帰が従来のこのタイプの水素センサに比べ速いこと、さらに繰り返し再現性にも優れていることを示している。

5. おわりに

本稿では水素ガス用センサとして実用化段階にあるもの、さらにいくつかの新しいセンサを紹介した。現在国内ではNEDO委託事業として研究開発プロジェクト「水素安全利用等基盤技術開発」が進行中である(H15年より5ヵ年計画)。本稿中でも幾つか引用したように今年2月に中間報告が出され、当初の水素エネルギーの普及のための規制緩和(6法律、28項目)の実現等の基盤となっている。これに基づき、水素センサに係るところでは「高圧ガス保安法」の一部が改正された(40MPa以下の「特定圧縮水素スタンド」の技術上の基準の新設等)。ここでは水素ガス用検知警報設備への要求性能は基本的には従来と同じである。しかし近い将来の70MPa級のスタンドでの安全対策に対しては現状センサの改良が求められるであろう。具体的には

高応答特性

広濃度範囲

等である。

水素用ガスセンサは対象ガスの特徴(化学的に活性、熱伝導良い、粘性が小さい等)もあり、他の可燃性ガスに比べ最も多くの検知原理を有するセンサである。従って、他にも多くの実用化レベル又は開発中のセンサがある。又全く新しい発想に基づくセンサも出現する可能性もある。その意味で大変偏った解説になったことをご容赦願いたい。

参考文献：

1. 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) 「水素の物性と安全ガイドブック」 H15年2月刊 p 22
2. NEDO 「水素安全利用等基盤技術開発」 中間評価報告書(H17年2月, <http://www.nedo.go.jp>)。 「水素安全利用技術の基礎研究; (独)産業技術総合研究所」等を参照。
3. Norimitsu Murayama, *et al.*: Sensors and Actuators B 108, p973-978 (2005)。 2の「熱電式水素センサの研究開発; 理研計器(株)、(独)産業技術総合研究所」。
4. 清山哲郎 監修: 「化学センサ実用便覧」: (株)フジ・テクノシステム発行(S61/4) p 25
5. F.Hammer, *et al.*: development of a Miniaturized Solid Electrolyte Sensor as Spin-Off from Spase Application for Optimising Combustion Processes, Proceeding Sensor 2003 Nuremberg Germany, 2003
6. S.Okuyama, *et al.*: Jpn.J.Appl.Phys., **39**(2000)3584
7. I.Lundstrom, M.S.Shivaraman & C.Svensson: "A hydrogen sensitive Pd-gate MOS transistor" J. Appl. Phys 46(1975) pp3876-3881
8. 2の「半導体水素センサと検知システムの研究開発; (株)日立製作所」
9. 水口 仁他: 横浜国立大学工学研究院「学際プロジェクト 持続可能社会を担う水素エネルギー横浜プロジェクト 研究発表会要旨集」 2005/7/28 p 58-61
10. J.Hamagami, Y.Oh, Y.Watanabe, and M.Takata, Sensors and Actuators B, 13-14, 281(1993)

但し図7,8は高田雅介教授のHPより引用した。