接触燃焼式水素センサ

高橋 郁生*

*シチズン時計(株) MHT 開発本部 (〒359-8511 埼玉県所沢市下富 840)

Catalytic Combustion Type Hydrogen Gas Sensor

Ikuo TAKAHASHI*

*MHT R&D Division, CITIZEN WATCH CO., LTD. (840, Shimotomi, Tokorozawa-shi, Saitama 359-8511)

Keywords: Hydrogen Gas Sensor, Catalytic Combustion Type, Fuel Cell

1. はじめに

接触燃焼式ガスセンサはガス警報器や可燃性ガス濃度計などに用いられ、特に長寿命性や高速応答性、環境の温度・湿度の変化に比較的鈍感な特性により、ガス漏れ監視などの安全器具用途には重用されている。またその構造および動作原理が単純であり再現性に優れること、安価かつ大量生産が容易であることも一般家庭におけるガス警報器の普及などに貢献した要因であるといえる。

本解説では水素ガスのセンシングにおいて、接触燃焼式水素センサの特徴と有用性について、燃焼触媒を焼結体として

有するヒーターコイル内蔵型の場合について説明する。

2. 接触燃焼式ガスセンサの構造

接触燃焼式ガスセンサは図1で示される構造を有しており、検知素子と補償用素子が1つの筐体に配置された一体型と称される構造、両素子が別々の筐体それぞれ配置された分離型の構造が利用されている。歴史的には当初はその量産性から分離型が多く利用されてきたが、現在では数量的には一体型の方が多いといえる。

検知素子はその名の通り検知対象ガスを見つけるための素子であり、水素検知時には素子上の燃焼触媒における接触燃焼を発生させる。図2は検知素子断面の概念図である。燃焼触媒は主に貴金属系であり、たとえばパラジウム、白金、パラジウム-白金の両方、これらとロジウムを組み合わせたものなど多岐にわたり、これらの担体材料として、アルミナや酸化スズなどが利用されてヒーターコイル上に焼結されている。

一方、補償用素子は比較素子とも呼ばれ、水素ガスの接触燃焼を発生させない特性以外はほぼ検知素子と同等な仕様で構成されている。構造的には貴金属触媒を持たせず、役割上、可燃性ガスには燃焼不活性であることが必須であるが、熱的特性としては検知素子と同等の特性を有する必要がある。したがって、検知素子の燃焼触媒に利用される担体材料と同じ材料をベースに、貴金属の代わりに銅や場合によっては鉛

図1 接触燃焼式ガスセンサの構造例

図2 検知素子断面の概念図

(今後は廃止されるであろう)の酸化物が添加される。簡便的にはアルミナをベースにする場合は何も添加しない仕様もありえるが、後述する環境温度特性を考慮するとアルミナに対して無添加では性能的に満足し難いといえる。

検知素子および補償用素子にはそれぞれ同一仕様のヒーターコイルが内蔵される。ヒーターコイルには一般的には高純度の白金細線が利用され、その線径が $20\mu\text{m}$ から $80\mu\text{m}$ 程度のものが多く見受けられる。ヒーターコイルは燃焼触媒の動作温度を通电発熱により生成し、水素ガスの接触燃焼が発生した場合はそれ自身の通电抵抗値変化を出力することがその役割である。

上記の一体型構造の場合、検知素子と補償用素子とを断熱するために両素子の間に熱遮蔽板が設置される。熱遮蔽板は仕切板とも呼ばれ、ステンレスや樹脂製のものが一般的である。熱遮蔽板は水素ガスの接触燃焼時に検知素子から放出される輻射熱を効果的に遮断し、水素ガス検知時の補償用素子の温度上昇を防止することで、見かけ上のガス感度低下を防ぐとともに、センサの実装において両素子が互いに上下方向に配置された場合のゼロ点のズレ(姿勢差)を抑制する。

検知素子および補償用素子、熱遮蔽板はいずれもマウントベース上に設置され、それらは防爆型の金網製あるいは多孔質性を有する金属またはセラミックス製の筐体ケースに納められている。ここで防爆性とは文字通り水素の爆発を防ぐことにあるが、接触燃焼式ガスセンサが後述の通り水素ガスを「燃やして」検知する機構を有する以上、必須の構造である。また接触燃焼式ガスセンサでの実施例は多くないが、外装ケースに活性炭のフィルターを装備して環境に共存する有機溶剤に対する低感度化を図る場合もある。

検知素子および補償用素子はいずれも内蔵するヒーターコイルの両端部においてそれぞれ2本の電極ピンに取り付けられており、その接続方法はほとんどの場合、抵抗溶接あるいはレーザー溶接が利用されている。また電極ピンの素材はニッケルあるいはニッケル合金などの例が多い。これは白金製ヒーターコイルとの溶接親和性及耐食性を踏まえた選択である。

3. 接触燃焼式ガスセンサの動作原理と特徴

接触燃焼式ガスセンサ(以下、接燃センサと呼称)は可燃性ガスのみが検知対象であり、水素ガスをその名の通り燃焼させることで生成する燃焼熱から与えられた温度上昇分を「抵抗値変化」として出力する。

検知素子には燃焼触媒がヒーターコイル上に焼結されており、その表面上では空気中の酸素と水素ガスとがそれぞれ吸着し、次いで酸化(接触燃焼)に至ることになる。

この燃焼触媒には、たとえば燃料電池自動車用であれば水素ガスに特化した特性を持たせており、そのような水素専用センサとしては一般的に動作温度として $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ が設定される(低消費電力対策と水素以外のガスに対する鈍感化が目的)が、応答速度や耐久性能を考慮して、 350°C 程度を設定した例もみられる。

定置型の燃料電池は水素の原料ガスとして都市ガスやLPガス、灯油などが利用されるため、水素だけでなくそれらの

原料ガスの漏洩も監視対象になる。特に都市ガスやLPガスには従来から漏洩の発見のために付臭剤として硫黄化合物(たとえばメチルメルカプタン)が添加されているが、燃料電池にとっては硫黄が阻害物質であるために、予め原料ガスを硫黄除去装置に通過させて利用している。すなわち定置型燃料電池システム内では付臭剤フリーの都市ガスやLPガスが扱われるため、その漏洩監視センサは必須といえるであろう。

ご存じの通り定置型燃料電池は低コスト化が強力に推し進められており、水素センサと都市ガスセンサとは個別には利用されることはほとんどなく、都市ガス-水素兼用型のセンサが求められており、この場合の燃焼触媒の動作設定温度は $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ とされ都市ガス(メタンガス)の特性を重視した仕様となる。

図3はホイートストンブリッジを構成する接燃センサの基本的な接続図である。ここで R_1 と R_2 は同一の抵抗値を有しており、その値は検知素子あるいは補償用素子の通电抵抗値の100倍程度が選択される場合が多い。

上記で述べた「抵抗値変化」とはヒーターコイルに用いた白金細線の特徴的な温度-抵抗特性に起因している。白金の温度-抵抗特性は図4に示したとおりそれ自身の軟化温度近辺までの温度域において直線的であり、かつ白金の化学的な安定性も寄与し再現性の高い抵抗特性を示す。白金-ロジウム合金線などが温度測定目的で利用されるのはこのような特性を利用しているからであり、接燃センサもその例に漏れない。

図3 ホイートストンブリッジ回路

図4 白金細線の温度-抵抗特性例

水素を検知した例についてホイートストンブリッジにおける電気的動作で説明すると、燃焼触媒を装備した検知素子は、水素ガスの接触燃焼を発生させることにより、その通電抵抗値を上昇させ、補償素子の分圧には変化がないから、ホイートストンブリッジ回路における補償素子との中点(A)の電位を上昇が発生する。R1とR2との中点(B)の電位は水素による変位はないから、ブリッジ出力(V_{out})は検知した水素ガスに対応したA点の電位上昇分が寄与し、プラス側に増加する。接燃センサの場合、この増加分を一般的にはガス感度と呼ぶ。図5は水素専用接燃センサのガス濃度特性の一例である。なお、接燃センサは半導体式センサのような低濃度ガスにはあまり精度が良くなく、一般環境においては水素ガスに対しては500 ppm程度が検出下限となる。また検出上限は100%LEL すなわち水素の場合では約4%である。しかし一つのセンサで水素500 ppmから40000 ppmまでの濃度範囲で直線性良く出力を得ることは難しく、高圧ガス保安法で定められた警報器に対する検知濃度である1/4 LEL以下を検知濃度として重視する場合は1%以上の水素濃度で出力電圧の飽和現象がみられることが多い。

ここで補償素子の役割について説明しよう。補償素子は検知素子のような燃焼触媒ではなく、可燃性ガスに燃焼不活性な補償素子材料を装備している。前述の通り接触燃焼式ガスセンサは検知素子の温度上昇分が出力の根源であるが、動作機構として接触燃焼の発生以降は温度センサと同等なものである。すなわち、検知素子だけでは水素の接触燃焼による素子の温度上昇と、水素センサの設置された環境の温度上昇との区別が出来ない。

したがって、水素の接触燃焼が発生しない補償素子とその抵抗値変化を比較できるホイートストンブリッジ出力を監視することで環境温度の変化を原理的には相殺することが出来ることがわかる。環境の温度変化に対して検知素子および補償素子の温度変化の追随性(熱平衡特性)にバランスが取れてこそ、はじめて補償素子の存在意義が満たされる。したがって、補償素子には燃焼触媒と対を成すともいえるべき不活性触媒(補償素子材料)を装備することが望ましいといえる。市場にはアルミナがヒーターコイルに焼結され、検知素子にはパラジウムや白金触媒が乗せられ、補償素子はアルミナの焼結体だけであるものが見受けられるが、これでは

図5 水素専用接燃センサのガス感度特性例

両素子の温度平衡特性に明らかな差異があることから、環境の温度特性に優れるものを発見することは難しい。なお、可燃性ガスに対する活性に差異を設けたことから両素子の熱平衡特性は厳密な一致を得ることはできないし、また製造上のバラツキから両素子の焼結体としての大きさも一定ではない。結果として補償素子の温度補償の性能には限界があり、その温度補償効果が期待できるのはおよそ100°C程度の温度レンジに限られる場合が多い。したがってそれ以上の広範囲の温度域を対象とする場合は別途に温度補償機構を利用することが望ましい。

4. 燃料電池用水素センサとしての接触燃焼式ガスセンサ

定置型燃料電池および燃料電池自動車のいずれの場合においても、実環境中で利用されるガスセンサにはさまざまな要求仕様が存在する。以下はその一例である。

4. 1 長期安定特性

燃料電池システムの長時間運用を踏まえた特性であり、ガスセンサに対しては燃料電池システムの10年保証¹⁾のために、たとえば15年程度の耐久性が求められる。もちろん、実環境での15年保証自体は実時間経過での実証が現時点では不可能であるので、寿命予測の一例として、接燃センサに対しては過電圧加速試験を行う場合がある。前述の通り接燃センサの検知素子は燃焼触媒の動作温度が定格として設定されているが、それよりもあえて高温で過熱動作(=過電圧動作)させることで熱的な劣化を加速することができる。数種類の過熱条件におけるガス感度の50%劣化時間をプロットする、すなわちアーレニウスプロット法を用いることで寿命予測が可能である。ただし、利用した加速条件の是非については、実時間経過における長期特性との対比で検討される必要がある。また、次節の耐被毒特性も長期特性に関係する要因を含んでおり、高濃度の被毒物を共存させて寿命予測を行う場合もある。なお、センサ筐体の腐食などにより特性変化を発生させる場合もあるので、耐食性の高い素材がセンサの部品に選択されるべきであることは言うまでもない。

4. 2 耐被毒特性

センサのゼロ点変動やガス感度の劣化を誘発する外的要因に対する耐久性能を問うものである。たとえば燃料電池自動車の場合では当分の間、道路上では既存のガソリン自動車やディーゼル自動車と共存することになるので、それらの排ガスに曝露された場合に対する耐久性が求められる。このような耐NO_x性、耐SO_x性とも言える性能は燃焼触媒の担体材料(アルミナ、チタニア、酸化スズなど)を適切に選択することで高く得ることができる。

4. 3 温湿度特性

水素センサの稼働する環境の温度と湿度を種々に想定したものである。接燃センサはもともと補償素子による温度補償機構を有しているので、環境の温度変化に対しては比較的鈍感である。ただし、その前提には検知素子と補償素子の温度環境ができるだけ一致するよう配慮する必要がある。その点で初期の頃に多くみられた分離型構造のものは多少不利な構造といえる。また接触燃焼に対する湿度の影響はあまり

図6 コイルドコイル型ヒーターコイル

大きくなく、その点で接燃センサは水蒸気を大量に発生させる燃料電池システムへの適応性が高いといえる。

4. 4 電源 ON-OFF 安定特性

電源の ON-OFF 特性は特に燃料自動車用としては必須な特性といえる。たとえばガソリン自動車の運用形態から容易に類推できるように、駐車スペースに入れ、エンジンが停止された場合と同様な状況において、燃料電池自動車の水素センサの電源は OFF にされる。もしくは、タイマー動作により数十分間程度のセンサの動作時間が設定されるかもしれないが、基本的にはバッテリーの浪費防止のために水素センサの電源が OFF にされると想定される。したがってセンサの ON-OFF 耐久特性は燃料電池自動車が廃車になるまでを考慮して、たとえば 10 万回以上の保証が求められることも考えられる。

接燃センサは構造の説明で述べたとおり数十 μm 径の白金細線部を有しており、既存型のヒーターコイルの両端部は ON-OFF 動作にともなう燃焼触媒部の熱収縮にともなう引っ張り加重を吸収する余裕が無く、断線に至る場合がある。その点を克服した例が図 6 に示したようなコイルドコイル構造型(二重螺旋構造)のヒーターコイル²⁾であり、すでに 5 万回を超える ON-OFF 試験において安定した特性を示し続けている。

4. 5 耐振動・衝撃特性

移動体である自動車用では当然であるが、定置型の燃料電池においても燃料電池システムの組み立て工程や設置現場での交換作業におけるトラブル防止のためにも必須特性である。一般的には接燃センサは衝撃印加には強いとはいえない。これは上記の ON-OFF 特性でも述べたとおり極細線部が存在することに起因している。衝撃印加によって現れる影響は主にゼロ点変動であり、最悪は断線である。図 6 に示したコイ

ルドコイル構造型のヒーターコイルは全体がバネ構造でこの点においても改善を図ったものであり、自動車用の耐久条件を問題なく合格できることが実証されている。

4. 6 高速応答性能

安全管理目的として利用するからには当然求められる特性といえよう。接燃センサは他の動作原理と比較した場合、高速な部類に入り、90%応答時間で概ね 5～6 秒が得られ、高速型のもので自動車用に求められる 1 秒前後が実現できている。このような応答性能の実現には接燃センサの場合、高速応答性能は発生した燃焼熱をいかに早くヒーターコイルに導けるかにかかっている。したがって焼結体の熱容量を最小限にすること³⁾や、燃焼熱を受け止めるヒーターコイルの表面積を大きくする²⁾などの工夫が必要である。また水素を含む雰囲気とセンサ筐体内雰囲気の高速な置換も必須である。

5. おわりに

火災や爆発を未然に防ぐ目的で水素という可燃性ガスに対して、接触燃焼式ガスセンサは環境に共存する種々のガスから水素を選び分け検知することができる。もちろん環境には水素以外の可燃性ガスも存在し得るが、燃料電池システムの筐体内に限定すればその共存可燃性ガスの種類は限られ、誤動作の可能性は低いといえる。

また、さまざまな発表^{4),5)}にあるとおり、燃料電池用の水素センサとしてチップ型ヒーターを用いた、接触燃焼式(熱電式)ガスセンサも実用化が進められている。ヒーターコイル内蔵型に比べさらに量産性や耐久性を向上させた仕様として期待される次世代型ともいえるものである。

一方でこれまで述べてきたヒーターコイル内蔵型のものにおいても、その弱点を克服したコイルドコイル型ヒーターコイルの登場は、焼結体型接触燃焼式ガスセンサのこれまで実績を重視するユーザーには注目をもって迎えられつつある。

接触燃焼式以外にも水素センサには、熱線半導体式や半導体式、電気化学式などこれまで多くの分野で実績を積み上げてきたガスセンサは数多く、それぞれの方式は適材適所で選択され、これからも燃料電池のような新しい市場で利用されていくはずである。

(2006-1-17 受理)

文 献

- 1) 経済産業省 資源エネルギー庁 省エネルギー・新エネルギー部 政策課 燃料電池推進室；家庭用燃料電池システム関連補機種の共通仕様リスト，p.5 (2005)
- 2) 高橋郁生，佐藤惇司，平居芳郎；WO 2005/098405
- 3) 高橋郁生，佐藤惇司；特開 2005-315845
- 4) 申ウソク，村山宣光；水素利用技術集成，p.274 (エヌ・ティー・エス社，2005)
- 5) 笹原隆彦；特開平 11-6811 (1999)