

超音波を利用した水素センサー

九州大学 工学研究院 加藤 喜峰
 オートモーティブサイエンス 園山 将士
 オリイメック株式会社 藤田 秀朗

クリーンな水素社会を目指して

- 燃料電池車
- 水素ステーション
- 屋内駐車場 など

水素検知器が不可欠

どのような検知器？

- 大きな漏洩には速い検知器 + 遮断が必要？
- 安価で、数多くのセンサーヘッドを設置できる？
- 外乱(振動・温度変化・風・他種のガス・湿度など)に強いセンサーヘッド。
- 劣化しない。定期的な校正が不要。
- 暖機不要

研究背景

従来の水素センサーの主な共通課題

- 水素の吸脱着によるセンサーなど、応答速度が1秒以上と遅い。また、水素が無くなった後の回復時間もさらに遅い。
- コストがまだ高い。
- 熱源があり、防爆型にする必要がある。
- 毎年の校正が必要。
- 立ち上がりが遅い。

主な水素濃度検出器

検出方式	接触燃焼式	酸化半導体式	気体熱伝導式	FET式
原理	白金系触媒表面での酸化反応による熱放熱を計測	酸化半導体表面の酸化反応を抵抗変化で計測	白金コイルを熱し、水素の熱伝導による温度変化を計測	FETのゲート絶縁膜に接触した水素をドレイン電流変化で計測
水素吸着または反応	必要	必要	不要	必要
加熱	必要(高温)	不要	必要(低温)	不要
感度域	0.1%(1000ppm)~4%	100ppm~1%	1~100% 高濃度領域	10ppm~1% 低濃度領域用
反応速度	~5sec	~20sec	~2sec	

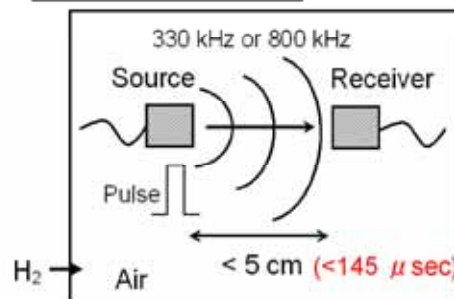
検出方式	電気抵抗式	熱電式	顕光薄膜式	超音波式
原理	合金膜の水素吸着による抵抗変化を計測	白金触媒膜と水素の発熱反応を検出	水素濃度により金属薄膜の透過率が変化することを利用	音速を計測
水素吸着または反応	必要	必要	必要	不要
加熱	不要	不要	不要	不要
感度域	1~100% 高濃度領域	100ppm~4%		100ppm~10% (実用範囲)
反応速度		1~3sec		0.1sec以下

可燃性ガス等の音速

空気と水素の音速が約4倍異なる。

ガスまたは蒸気 (温度)	音速 (m/sec)
水素 (20 ° C)	1310
乾燥空気 (20 ° C)	344
メタン (20 ° C)	442
エタン (10 ° C)	308
エチレン (20 ° C)	325
アセトン (97 ° C)	239
メタノール (97 ° C)	335
エタノール (97 ° C)	269
CO ₂	268.6

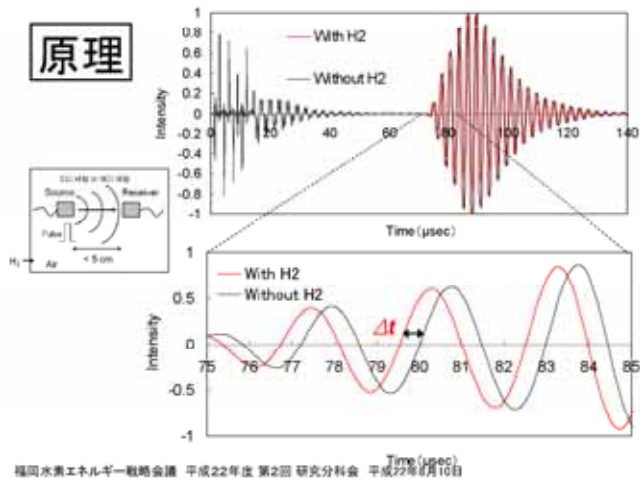
音速の測定方法



既存の距離センサー技術をそのまま使える

応答速度が早い

原理



福岡水素エネルギー戦略会議 平成22年度 第2回 研究分科会 平成22年8月10日

理論

水素濃度を理論式で算出するため、校正が不要。

The sound velocity of air containing hydrogen.

$$v_H = \sqrt{\frac{kRT}{M}} = \sqrt{\frac{kRT}{28.96(1-\rho) + 2.016\rho}}$$

- k : Average specific heat ratio
- R : The gas constant, T : temperature in K
- M : Average molecular weight
- ρ : Volumetric concentration

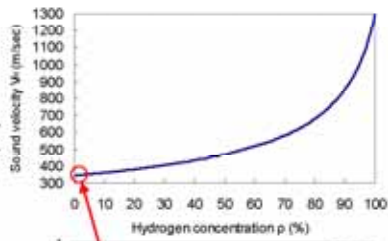
Δt : The sound traveling time difference between the dry air and the hydrogen / dry air mixture

$$v_H = v + \Delta v = \frac{x}{t - \Delta t} = \frac{tv}{t - \Delta t} \quad \rho = \frac{28.96}{26.94} \left\{ 1 - \left(\frac{t - \Delta t}{t} \right)^2 \right\}$$

理論式

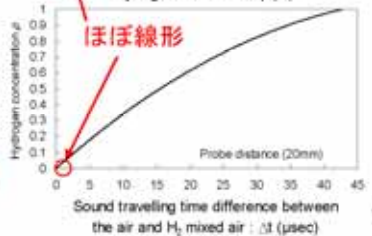
Sound velocity: v_H

$$v_H = \sqrt{\frac{kRT}{28.96(1-\rho) + 2.016\rho}}$$



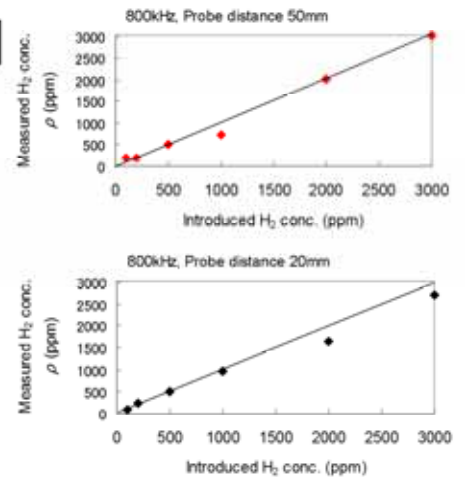
$$\rho = \frac{28.96}{26.94} \left\{ 1 - \left(\frac{t - \Delta t}{t} \right)^2 \right\}$$

低濃度においては線形アルゴリズムで近似できる。



実験結果

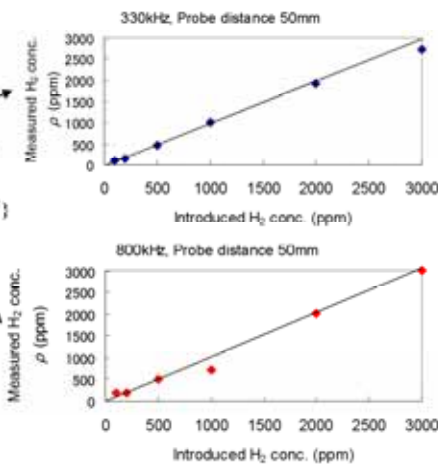
100ppmまで測定可能。
($\Delta t \approx 3$ nsec)



実験結果

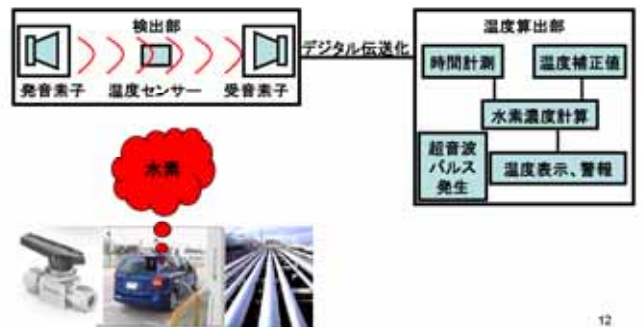
実測した Δt より算出した水素濃度

$$\rho = \frac{28.96}{26.94} \left\{ 1 - \left(\frac{t - \Delta t}{t} \right)^2 \right\}$$



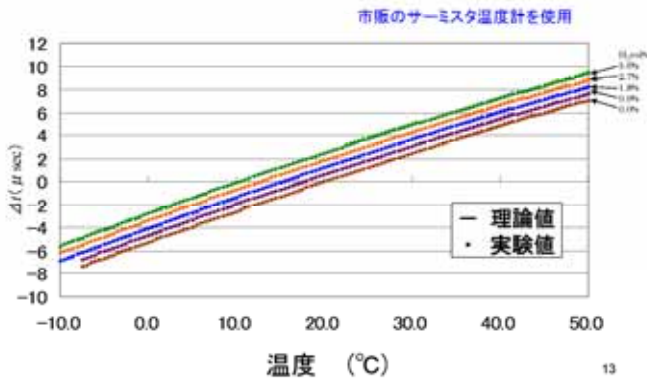
福岡水素エネルギー戦略会議 平成22年度 第2回 研究分科会 平成22年8月10日

センサーの概略図



実験結果

音速差 Δt と温度依存性



福岡水素エネルギー戦略会議 平成22年度 第2回 研究分科会 平成22年8月10日

13

温度Tの影響

$$v_H = \sqrt{\frac{kRT}{M}} = \sqrt{\frac{kRT}{28.96(1-\rho) + 2.016\rho}}$$

- 温度変化 0.1K → $\Delta t = 0.01\mu\text{sec}$ に相当
→ 水素濃度換算では 367 ppmの変化となり、正確な温度計測が必要となる。
- 精度0.1K 程度の温度計測
→ 500ppm(0.05%)程度の計測誤差。



2~3%での警報において問題ない

14

理論式の導入

水素濃度の換算式を濃度算出部CPUに導入。
計算結果と実際の濃度計測値との比較。



-10°C~50°Cの間において理論値と実測値との差が
水素濃度 $\pm 0.1\%$ 相当分あった。

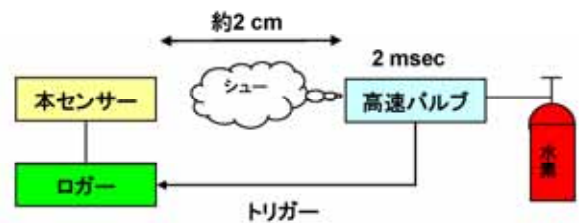
水素濃度表示



15

実験結果

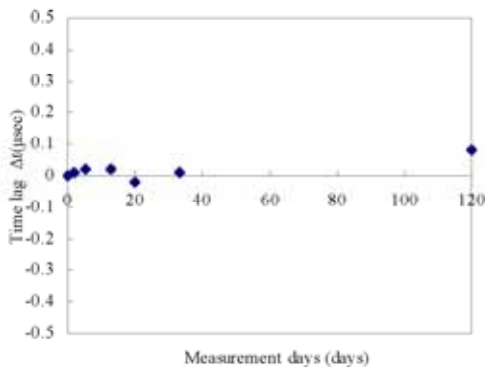
反応速度の計測 = 84 msec



今後、正確な反応時間の計測方法確立が必要。

16

5ppm NO₂ 暴露試験



福岡水素エネルギー戦略会議 平成22年度 第2回 研究分科会 平成22年8月10日

17

実験結果

外乱要因による影響

温度・湿度や風速・振動、その他のガスなどの影響がどの程度生じるかを
使用し定量的に測定する。

- ① 濃度別温度変化の影響調査。⇒ -10~50°Cの温度変化において理論値と一致。補正可能。
- ② 湿度影響調査
⇒ 40~90%の湿度変化において理論値とほぼ一致。補正可能。
- ③ 風の影響調査
⇒ 検出部を不織布で囲うと、1.5m/S程度の風ではほとんど影響ない。
- ④ NO₂ガスの影響調査
⇒ 5ppmNO₂ガス中に1ヶ月間検出部を暴露試験。影響無し。
- ⑤ Heの影響
⇒ 水素との区別は付かない。ただし、水素とヘリウムの同時使用はないという見解もある。
- ⑥ 排気ガスの影響調査
⇒ 車の排気ガス中に1ヶ月間検出部を暴露試験。影響無し。
- ⑦ 振動影響調査
⇒ $\pm 5\text{mm}3\text{Hz}$ の振動を加える試験。影響無し。

18

今後の研究展開

➤ 携帯型水素センサーの試作

- プリント基板化により更なる小型化を目指す。
- 大きさ・価格は携帯電話並に。
- フィールド試験で使っていただけるところを募集中。
- 共同開発をしていただけるところを募集中。

➤ 正確な反応時間の計測方法の確立

- 世界最高速のセンサーを目指す。

19

まとめ

- 空気と水素の音速が約4倍異なる物性を利用して、超音波を用いて100ppm程度の水素濃度を検出することが可能。
($\Delta t = 3 \text{ nsec}$ 程度まで測定可能)
- 超音波による水素センサー部は小型(数cm程度)にでき、応答速度が早く(80msec以下)、室温で検知可能。水素の拡散をリアルタイムで計測可能。
- 音速差の論理演算により水素濃度を算出するため、**暖機・校正不要**。
- 測定部の近くの**水素が無いところでリセット**を行うため、温度や湿度の変化による影響も少ない。
- 風、排ガス、振動などの影響は問題ないことを確認。
- 検知方法が単純であり、従来の距離センサー技術を利用できるため安価に製作でき、携帯用、自動車用や水素関連インフラなどの多点測定型にも適していると考えられる。

20

ご清聴ありがとうございました。

21