

# 過酷環境下で測定可能な 水素センシング技術の開発

木村 浩隆<sup>1)</sup> 鈴木 譲<sup>2)</sup> 湯川 宏<sup>\*\*</sup>

## 1. はじめに

### (1) 背景

水素燃料電池自動車(FCV)やFCフォークリフトなど、水素を燃料とするモビリティの普及とともに、水素センサへの新たなニーズが高まっている。例えば、FCセルスタック内の水素濃度の分布(60~100%)の測定や、FCVの水蒸気を含む排気ガス中の水素濃度(~10%程度)を直接測定できるセンサが望まれている。

一方、医療分野では心拍停止患者に水素ガスを吸入させる臨床試験が行われている<sup>(1)</sup>。また、水素を溶存させた保存液に移植用の臓器を保存したり<sup>(2)</sup>、透析液に水素を添加する<sup>(3)</sup>など、新しい水素医療の試みが進められている。後者の場合には保存液や透析液の水素濃度を測定して管理する必要がある。

従来の水素センサでは、水素ガスに対しては接触燃焼式、半導体式、気体熱伝導式などがあるが、高濃度の水素を精度良く測定することが難しく、場合によっては暴露後に復帰できないこともある。また、水蒸気を含むガスを直接測定することが出来ないなどの課題があった。

一方、液中の水素に対しては、隔膜式ポーラログラフ方式や酸化還元電位方式などがあるが、基本的に純水のみを対象としている。また、測定のために水素を消費するので多量のサンプルが必要である。そこで我々は水素のみを選択的に透過させる水素透過金属膜の機能を活用した濃淡電池式水素センサ素子の開発を進めてきた。これまでに水素透過膜の材質やセンサ構成について検討を重ね、耐久性、検出速度などの

改善を行ってきた<sup>(4)(5)</sup>。本水素センサ素子は水素選択性や応答性に優れ、広いレンジアビリティを有している。この特徴を活用して、水蒸気を含む環境、高濃度水素ガス環境、液中環境など、センサにとって過酷な環境でも水素濃度が測定可能な新しい水素センシング技術の開発を行った。

### (2) 原理

図1に本センサの基本構成を示す。本水素センサはPd系の水素透過金属膜からなる試料極と標準極、および電解液から構成されている。電解液にはプロトンが反応に寄与する物質であればプロトン伝導性の固体電解質でも良い。

試料極に水素を負荷すると、水素透過膜に吸着・解離し、溶解・拡散機構により原子状水素が電解液との界面まで到達する。この反応は、界面における水素原子のポテンシャルが、測定対象の水素分圧に相当する水素ポテンシャルになるまで進行し、最終的に試料極の表と裏で部分平衡状態となる。この時、標準極および試料極の水素ポテンシャルに相当する水素分圧をそれぞれ $P_{H_2}^{\circ}$ 、 $P_{H_2}$ とすれば、理論起電力 $E$ は以下のNernstの式で与えられる。

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^{\circ}} \right) \quad (1)$$

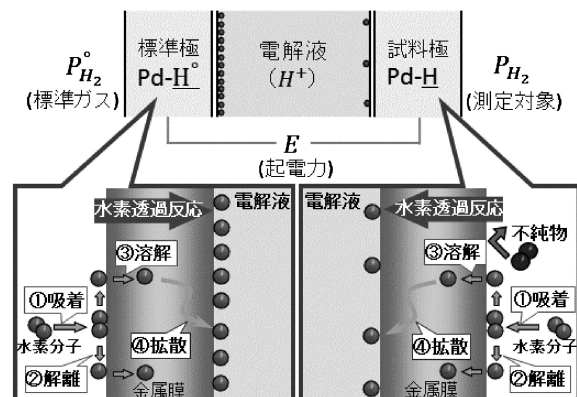


図1 濃淡電池式水素センサの基本構成。

\* 株式会社鈴木商館；

1)技術部 エンジニアリング課 リーダー 2)顧問

\*\*名古屋大学大学院工学研究科；助教

Development of Hydrogen Sensing Technology for Severe Environments; Hiroataka Kimura\*, Jo Suzuki\* and Hiroshi Yukawa\*\*(\*Suzuki Shokan Co., Ltd.. \*\*Nagoya University)

2019年10月31日受理[doi:10.2320/materia.59.99]

ここで、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $F$ はファラデー定数である。本センサでは、起電力の出力値から式(1)に基づいて試料極に負荷した水素分圧を算出している。

起電力の測定に、内部抵抗が極めて大きい回路を用いれば、2つの電極間には電流はほとんど流れない。従って、電解液もしくは固体電解質はプロトン伝導率が低い材料を用いても良い。また、水素透過金属膜の試料極に僅かに固溶する水素の他には、測定中に水素をほとんど消費しないため、多量のサンプルを準備する必要はない。

### (3) 水素センサの出力について

純窒素と純水素をマスフローコントローラにより、水素濃度が10~100%となるよう混合し、室温(25°C)にて測定を行った。また、ガスクロマトグラフを用いて混合ガス中の水素濃度を測定し、本水素センサの出力の理論値と実験値の比較を行った。

センサ出力は標準極と試料極間に生じる起電力が一定になった時を平衡と考え、測定対象の水素分圧における平衡電位とした。標準極と試料極間に生じる起電力はポテンショスタット(株式会社研製 PS-08)にて測定した。

測定した結果を図2に示す。本実験では標準極に参照ガスとして純度99.99%の水素ガスをフローさせ、試料極に水素ガスだけを吹き付けた時の出力を $E_0$ とし、 $E-E_0$ からNernstの式を用いてセンサ出力の理論値を求めた。図2に示すように広い濃度範囲で水素センサの出力は理論値と良く一致している。また、~100%の高濃度の水素環境下でも測定が可能であることが確認された。

## 2. 水蒸気を含むガス中での水素濃度測定

### (1) 実験方法

水蒸気を含む過酷環境下におけるセンサ特性を評価した。測定の概念図を図3に示す。参照ガスには純度99.99%の水素ガスを用い、測定対象となるガスは純水素と純窒素をマスフローコントローラにより、水素濃度が5~100%となるよう混合した。この混合ガスを恒温水槽で60°Cに加熱した蒸留水中にバブリングさせ、水面直上に本水素センサを固定し、起電力 $E$ の時間変化を記録した。このとき、60°Cにお

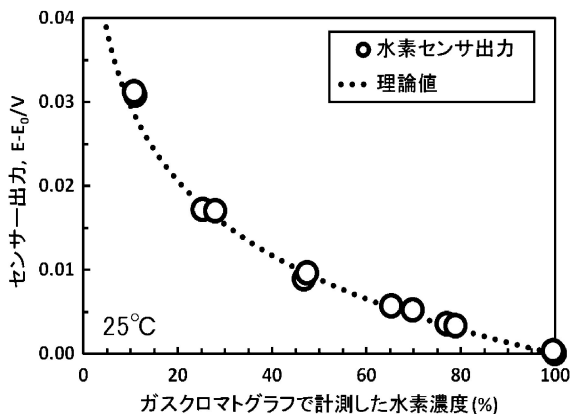


図2 水素濃度とセンサ出力の関係。

ける飽和水蒸気圧は約20 kPa(大気圧に対して約20%)である。

### (2) 測定結果

測定した結果を図4に示す。本実験では水蒸気を含む混合ガス中にもかかわらず、5~100%の水素濃度の変化に追従して出力値が素早く応答していることがわかる。

また、100%の水素でバブリングしたガスに暴露した後でも、暴露前の各濃度の出力値に素早く戻っている。すなわち、高濃度水素の暴露による影響はほとんど見られず、水蒸気を含む高濃度水素の過酷環境下でも水素センサとして動作することが確認された。

## 3. 液体中の水素濃度測定

### (1) 実験方法

測定概念図を図5に示す。蒸留水を三角フラスコに入れ、純水素をバブリングすることにより飽和水素水(約1.6 ppm)を作製した。溶液の合計が50 mlになるように蒸留水に飽和水素水を0.01~1.0 ml 加え、溶存水素濃度が0.3~32 ppbに相当する測定用サンプルを作製した。また、飽和水素水の測定も併せて行った。各サンプルをマグネティックスターラーで攪拌しながら、本センサを浸漬させ、ポテンショスタット

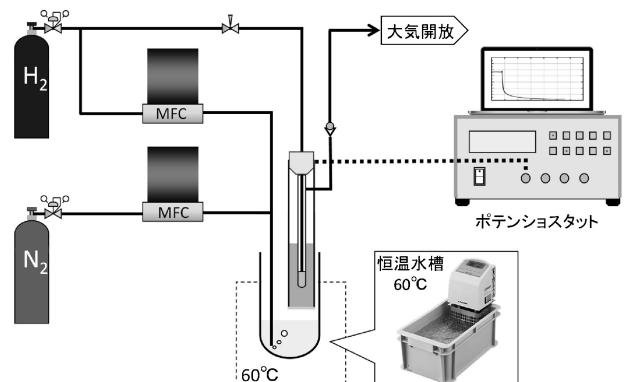


図3 水蒸気を含むガスの水素濃度測定の概念図。

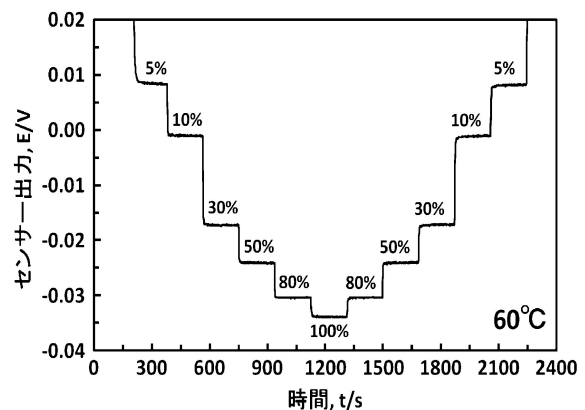


図4 水蒸気を含む混合ガス中での測定結果。  
(※図中の数値はバブリング前の混合ガス中の水素濃度)

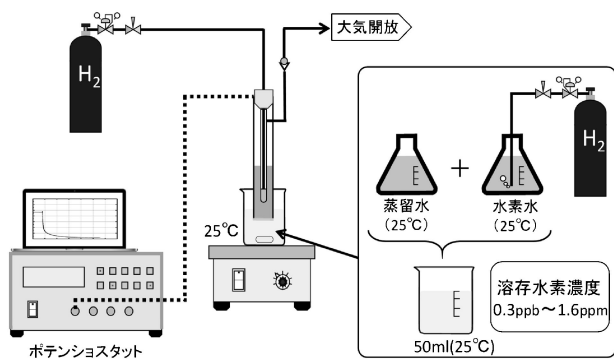


図5 液体中の溶存水素濃度測定概念図.



図7 ポータブル型水素濃度測定器(試作機).

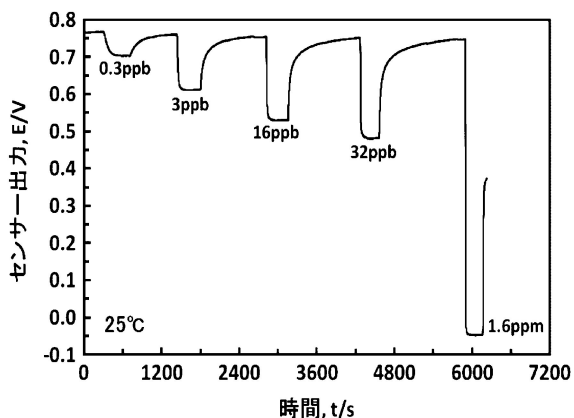


図6 液体中の水素濃度測定結果.

を用いて起電力  $E$  の時間変化を記録した.

## (2) 測定結果

図6に示すように、水素センサの出力値は溶存水素濃度に対応して変化しており、本センサを用いて液体中の溶存水素濃度も測定できることが確認された。特に0.3ppbに相当する極めて低い溶存水素濃度に敏感に反応していることは特筆すべきことである。また、1.6ppmという高濃度においても安定して測定可能であることが示された。このように、本水素センサは液体中の水素濃度測定にも幅広いレンジで優れた応答性を示した。

## 4. 開発の将来性、発展性

水素透過金属膜を利用した濃淡電池式水素センサ素子を試作し、センサにとって過酷な環境でも水素濃度を測定可能な水素センシング技術を開発した。本技術は、従来水素センサでは測定が難しいとされる100%水素を含む高濃度の水素ガスの測定、水蒸気を含むガス中での測定、液体中に溶存した希薄な水素濃度の測定などが可能であるなどの優れた特徴を有している。

この特徴を活かして、工業から医療に至るまでの幅広い分野での多様な利用を想定し、本技術を搭載した水素濃度測定器(図7)の試作を行っている。また、水素医療への応用を目指して、種々の液体への適用について検討を進めている。

## 5. 特 許

本開発の関連特許は、特許第6366408号を取得しているほか、2件を出願している。

## 文 献

- (1) 厚生労働省：先進医療B No.51「水素ガス吸入療法」  
[https://rctportal.niph.go.jp/s/detail/jr?trial\\_id=jRCTs031180352](https://rctportal.niph.go.jp/s/detail/jr?trial_id=jRCTs031180352)
- (2) K. Noda, N. Shigemura, Y. Tanaka *et al.*: J. Heart Lung Transplant., **32**(2013), 241-250.
- (3) M. Nakayama, N. Itami, H. Suzuki *et al.*: Sci. Rep., **8**(2018), 1-10.
- (4) 木村浩隆, 鈴木 譲, 湯川 宏: 水素エネルギーシステム, **43**(2018), 161-165.
- (5) 木村浩隆, 鈴木 譲, 湯川 宏: 日本金属学会2018年秋期講演大会概要集, (2018), No.P17.