

# スリープ加熱法による 熱伝導式水素ガスセンサ

東京工業大学 物質理工学院

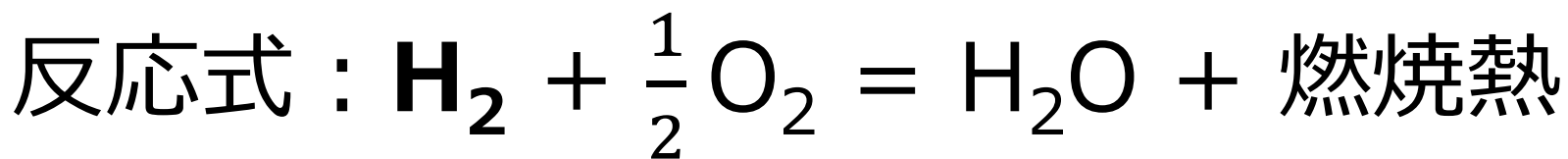
准教授 春本 高志

2024年9月3日

# 水素社会とカーボンニュートラル

- カーボンニュートラル・脱炭素社会に向け、**水素(H<sub>2</sub>)エネルギー**が注目されている

理由：燃焼時、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>) 放出無し



- 最近では、エネルギーの長期（特に数カ月～年）の貯蔵手段としても期待されている

# 水素の安全利用に向けて

- しかし、 $H_2$ は爆発性のガスである  
爆発範囲：4.0～75 vol.% (空気中での値)
- 特に、4%という低濃度域でも爆発するので  
水素の漏れ(リーク)は出来る限り抑えると共に、  
リーク量をモニタリングする必要有り



- $H_2$ ガス濃度を測定する水素ガスセンサが、  
水素社会の実現には必要不可欠

# 水素ガスセンサの種類

- 水素ガスセンサの種類は大別すると2種類

1. 水素ガスの反応を利用

例：センサ中で触媒燃焼 ⇒ 燃焼熱を検出

センサの水素吸蔵反応 ⇒ H吸蔵に伴う電気抵抗等の物性変化を検出

2. 水素ガスそのものの特性を測定

※水素ガスは軽い分子 ⇒ 分子運動が活発

例：高い熱伝導（⇒熱伝導式水素センサ）

速い音速

# 各種ガスの熱伝導率の比較

- 熱伝導率

$H_2, He \gg Ne > O_2, \text{空気}, N_2$ 等

仮定：希ガス(He,Ne)、メタンは通常は存在しない



- 「熱伝導率上昇 ≒  $H_2$ の存在」

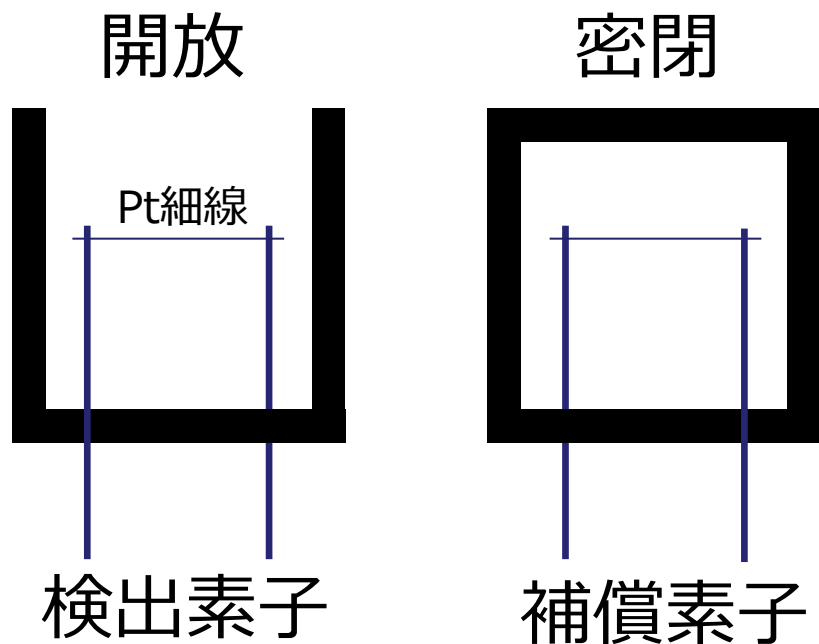
熱伝導式水素センサ  
の水素検出原理

ガス種	熱伝導率 (W/(m K))
水素 $H_2$	0.1682
ヘリウムHe	0.1422
ネオンNe	0.0465
メタン $CH_4$	0.0302
酸素 $O_2$	0.0245
空気 $N_2+O_2$	0.0241
窒素 $N_2$	0.0240
一酸化二窒素 $N_2O$	0.0238
一酸化炭素CO	0.0232
アンモニア $NH_3$	0.0218
エタン $C_2H_6$	0.0180
エチレン $C_2H_4$	0.0164
アルゴンAr	0.0163
水蒸気 $H_2O$	0.0158
一酸化窒素NO	0.0151
二酸化炭素 $CO_2$	0.0145

大  
↑

# 熱伝導式水素センサの動作原理

- 通常、特性の揃った「検出素子」と「補償素子」の1組で使用される
- 素子の中身は、いずれも白金(Pt)細線（ヒーター、兼、測温抵抗体\*）であり、違いは、
- **検出素子**：検知対象ガスに対して**開放**
- **補償素子**：検知対象ガスに対して**密閉**
- これら2つの素子に電流を同じ条件で流して加熱し、高温で保持する



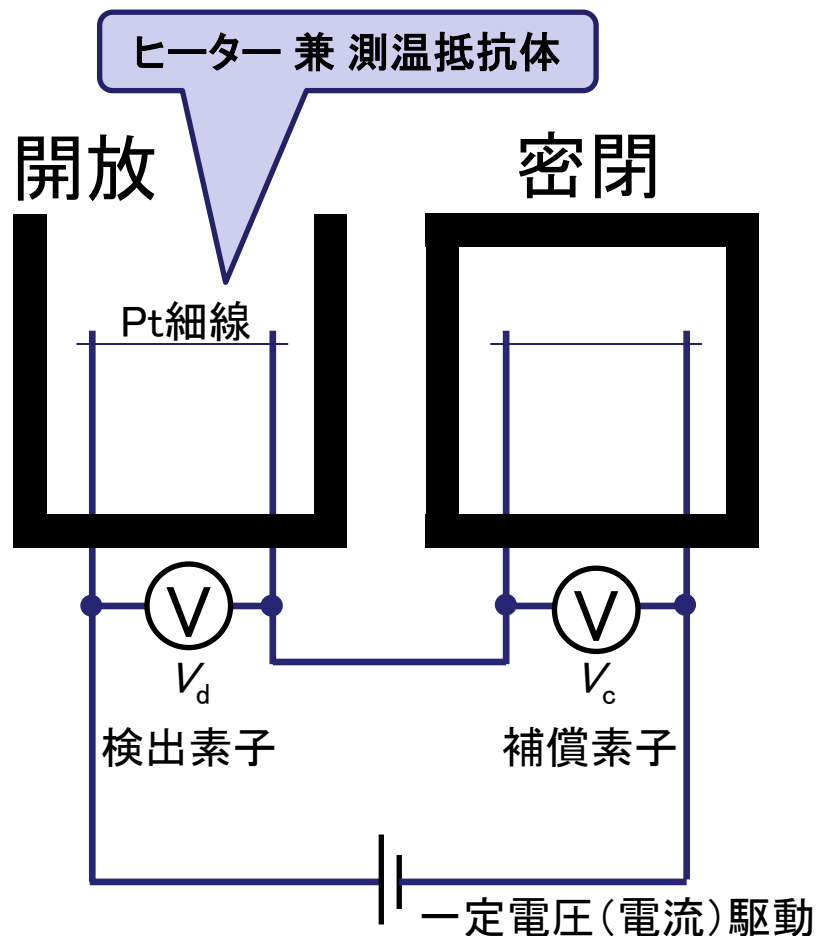
水素が来ると(熱伝導率高の為)  
検出素子の温度が相対的に低下する



それを素子の電気抵抗変化により検出

\* Ptの電気抵抗は絶対温度とほぼ比例

# 熱伝導式水素センサ 詳細版



初期状態:  $V_d = V_c$

水素が来ると、ガスの熱伝導度高くなる



検出素子のPt細線の温度は相対的に低下



検出素子の電気抵抗は相対的に低下する



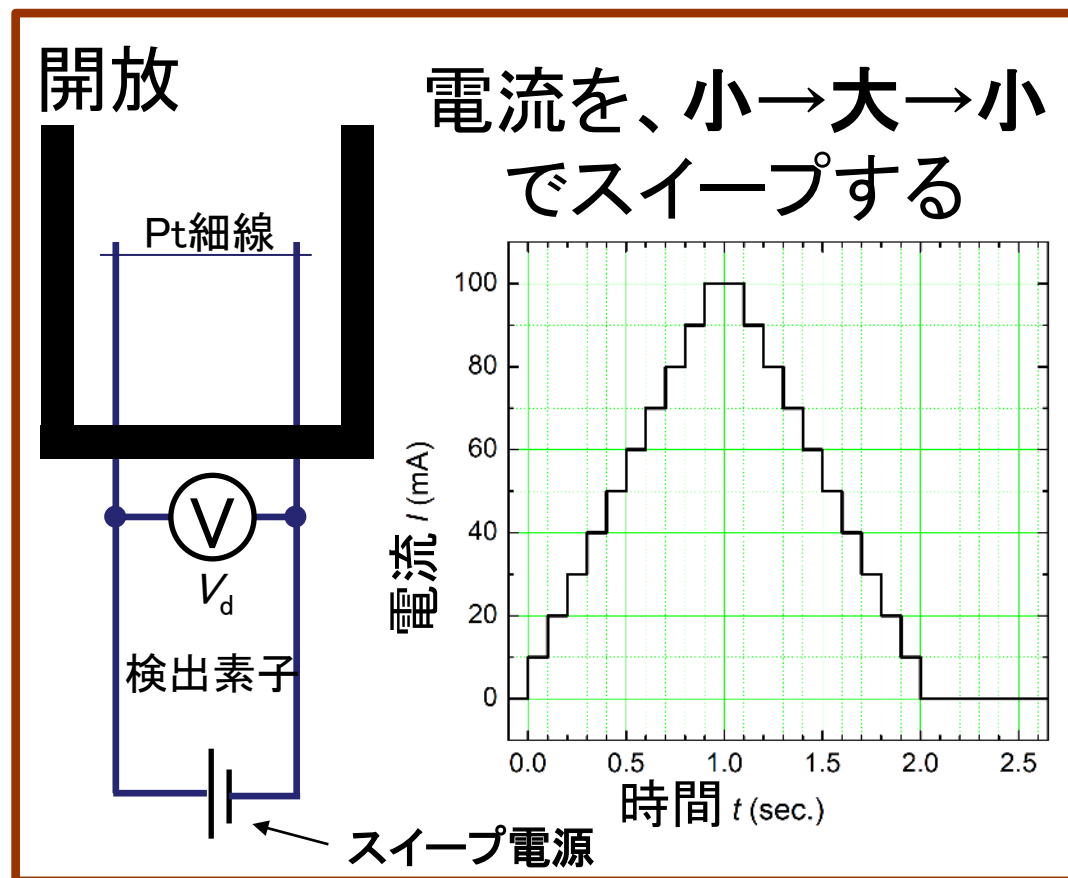
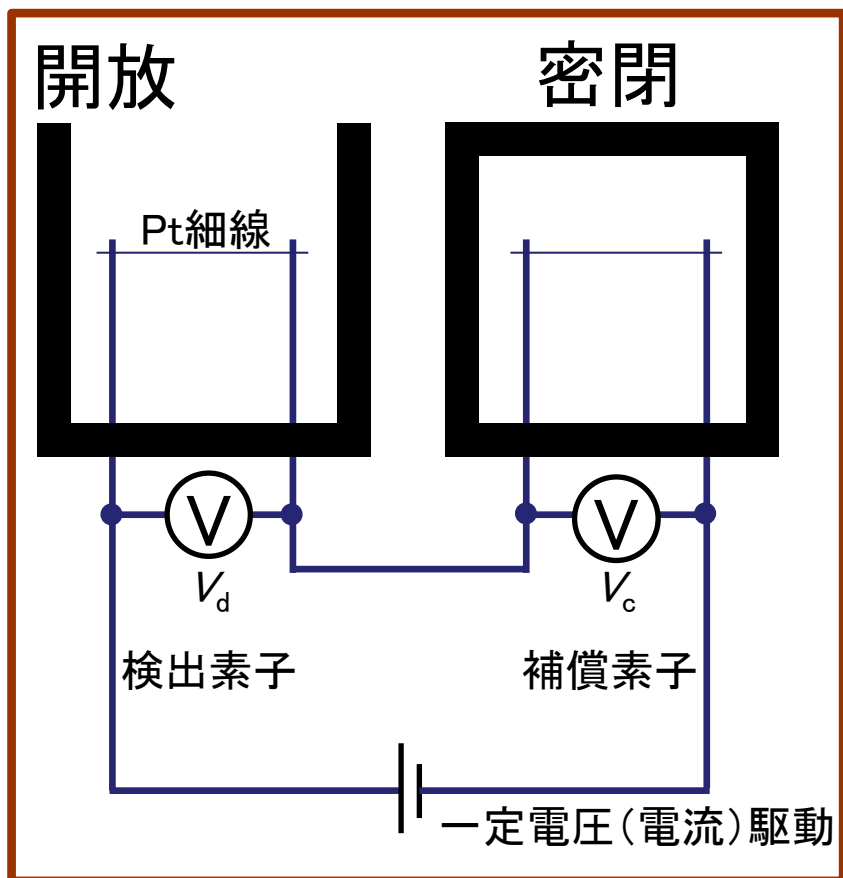
その結果、 $V_d < V_c$  となる

⇔ 差 ( $\Delta V = V_c - V_d$ ) は水素濃度と対応  
(これを、実際には、ブリッジ回路で効率的に検出)

Pt細線は、一般には、安定化・小型化のため、コイル構造にして安定な絶縁体セラミックス中へ埋入、もしくは、Pt薄膜を安定な絶縁体セラミックス基板へ印刷したりして作製されるが、ここでは簡単のためにPt細線1本で記載している

- 補償素子は、検出対象ガスの母相となるガスを満たして封入
- 補償素子の役割: 主には、温度の補償

# ご提案: スイープ加熱法



駆動方式を一定電圧(電流)加熱から、スイープ加熱へと変更

その結果、

- 補償素子不要となり、Pt細線1本でも水素検出可能に
- しかも、高信頼、かつ、温度補償も可能



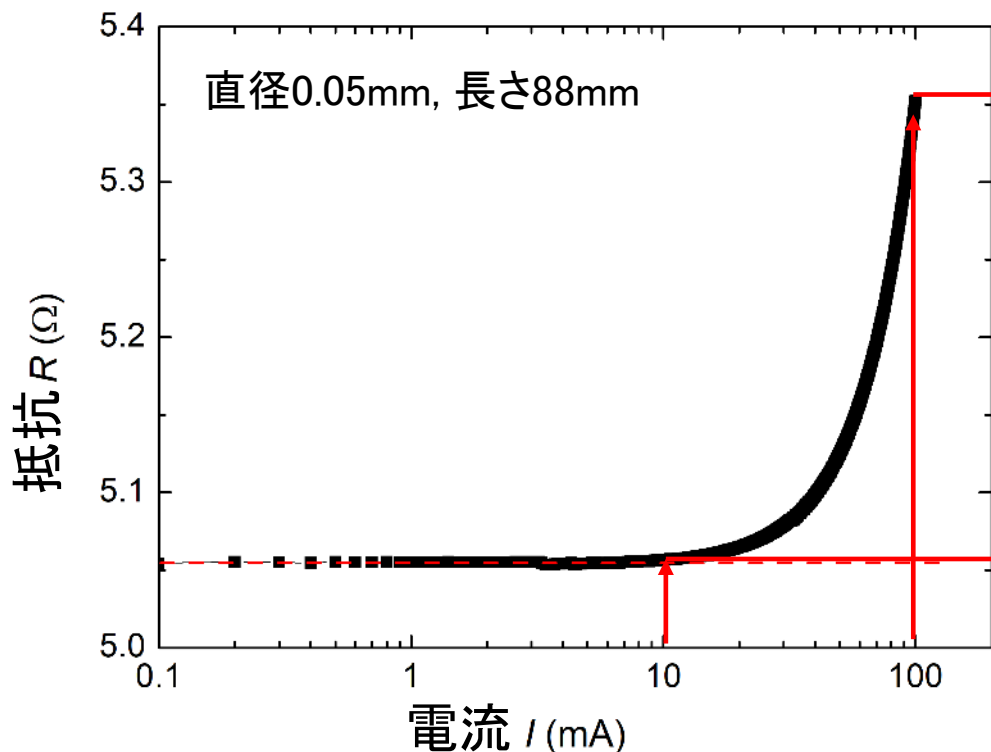
# スイープ加熱水素センサの動作原理

- 何故、スイープ加熱することで補償素子無しに水素を検出できるのか？

➡ 抵抗値  $\propto$  ワイヤ温度 = 室温 + (ジュール熱 - 熱伝導による熱損失) のため、

- ・低い電流の時の抵抗値は、ジュール熱小のため「室温」を反映
- ・高い電流の時の抵抗値は、ジュール熱大のため「室温 + (ジュール熱 - 熱損失)」を反映したがって、差分は、「ジュール熱 - 熱損失」だが、ジュール熱の熱量は既知なので、よって、熱損失( $\propto$ 熱伝導)を出せる。それ故、 $H_2$ 濃度を推定できる。

## Pt細線の抵抗値の測定電流依存性



100 mAでの抵抗値は「室温 + ジュール熱 - 熱損失」を反映

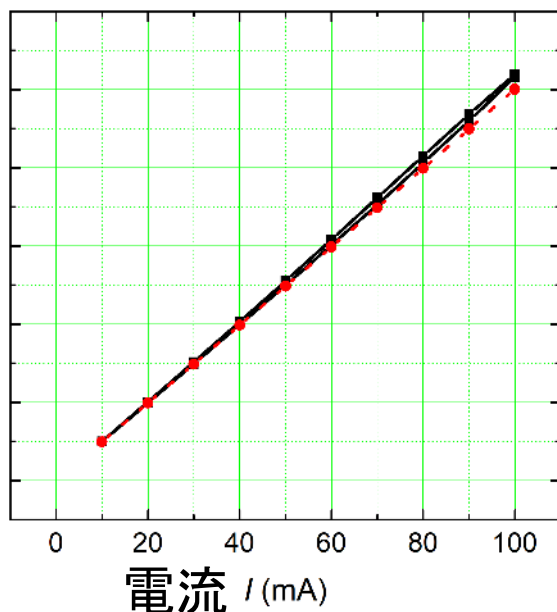
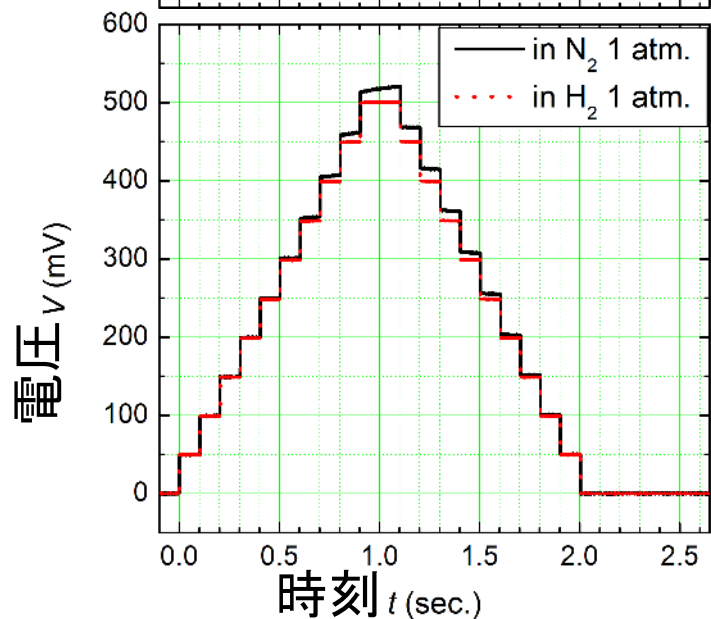
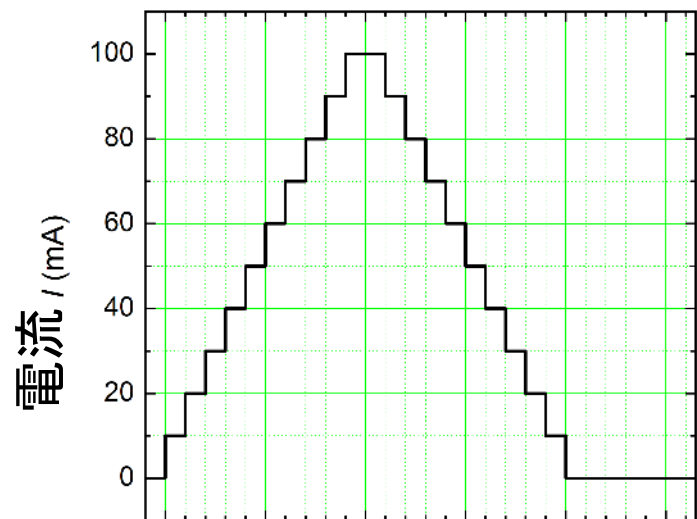
電流値では10倍しか違わないが投入電力では100倍違うことに注意 ( $P \propto I^2$ )

10 mAでの抵抗値は「室温」を反映

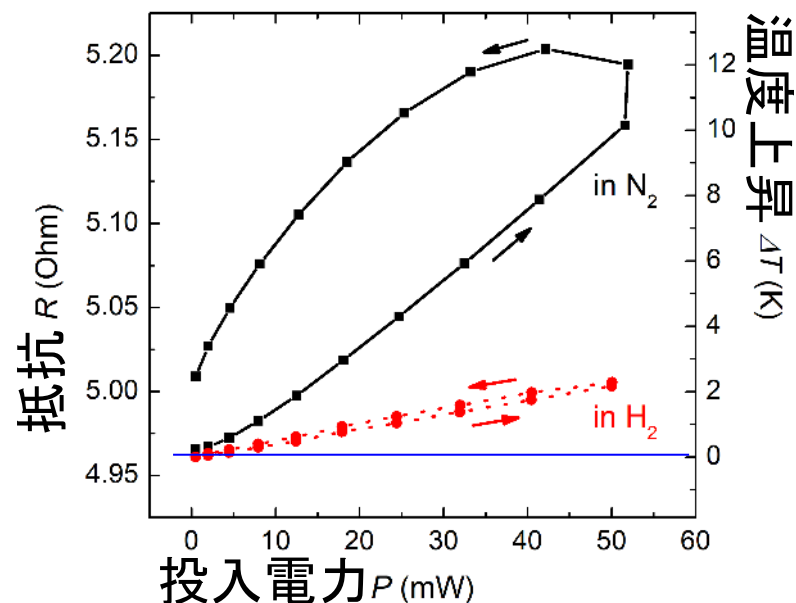
※後述のパルス法も同じ原理を使用

# 実証実験 試作品と実測結果

電流: 10から100mA、10 mAステップ で計測電源によりスイープ加熱  
各電流での電圧を、計測電源/デジタルマルチメーターにより測定



水素中では、窒素中と比べ、  
温度が上がりにくいことを確認



$$P=IV, R=V/I, \Delta R/R=TCR\Delta T, \text{PtのTCR} = 0.00392 \text{ K}^{-1}$$

# スweep加熱中のPt細線の温度上昇

電流に対応して、温度上昇するが、熱の蓄積により、温度のピークが、電流のピークに対して少し遅れるのを確認

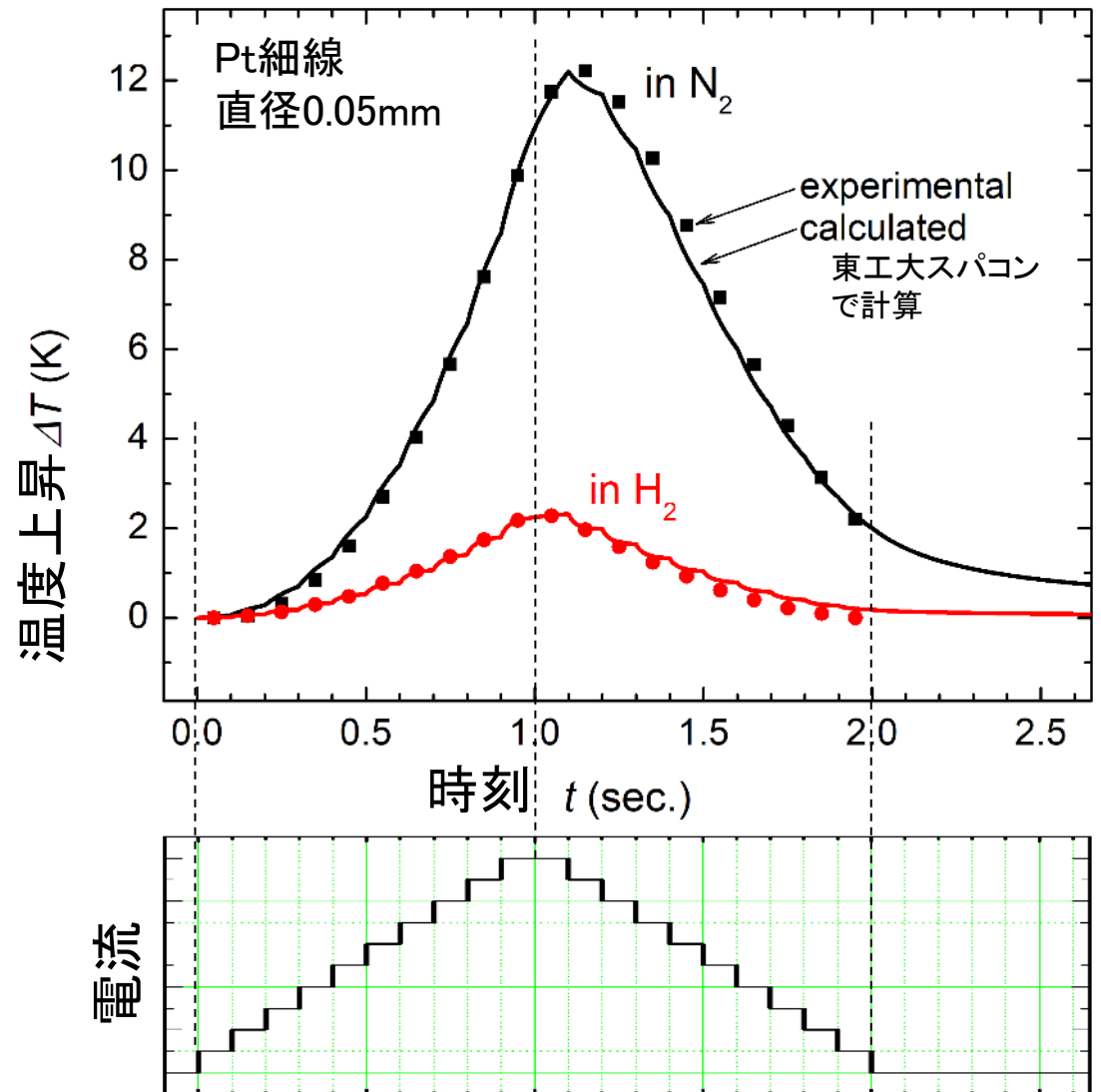
有限要素法による熱シミュレーション計算をしたところ、ほぼ再現に成功

一般に、熱輸送 = 熱伝導 + 対流 + 輻射であるが、計算では熱伝導のみを考慮

それにも関わらず一致しているため、この時間スケール、かつ、温度域では、熱散逸は  
熱伝導  $\gg$  (対流+輻射)



熱伝導を測定できていることを理論的にも確認



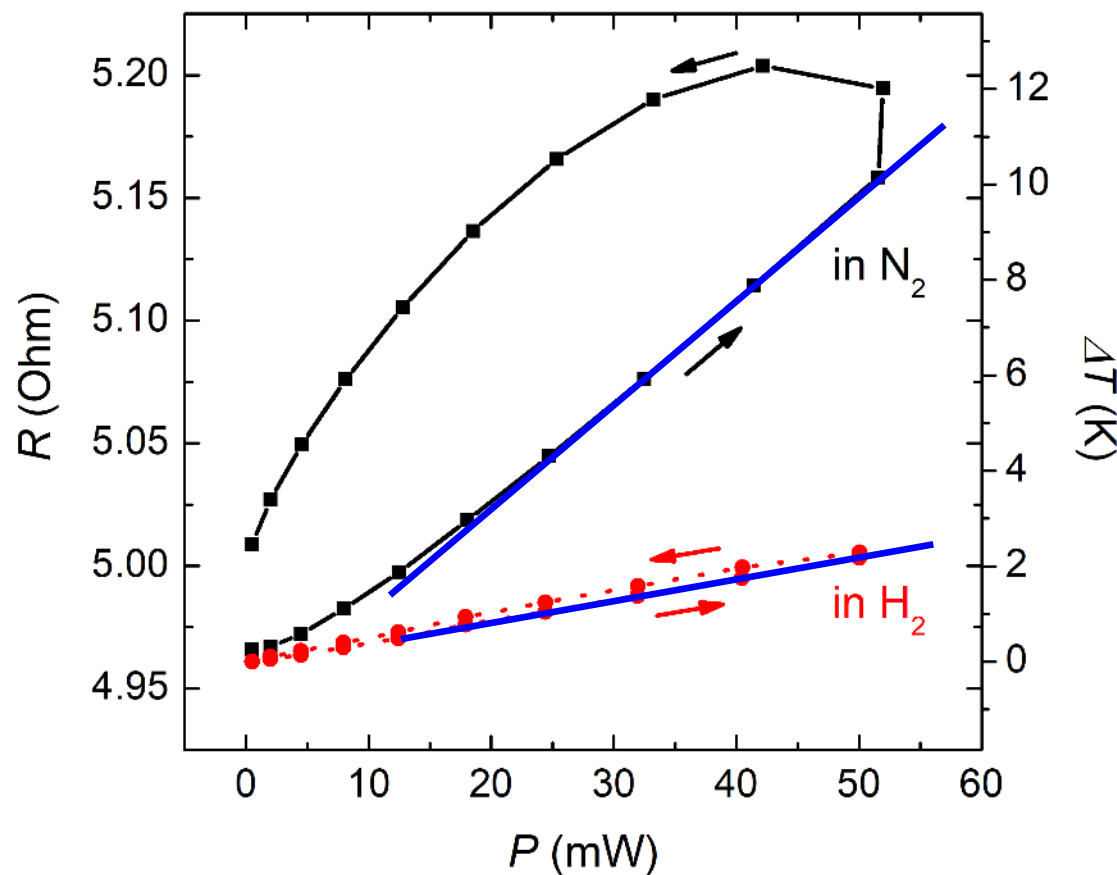
# 投入電力 ( $P$ )-電気抵抗 ( $R$ ) 特性 詳細

- $P$  に対する  $R$  の応答はヒステリシス性を示す  
 ⇒ 熱の蓄積を意味、 $N_2$  中ではヒステリシス大だが、 $H_2$  中ではヒステリシス小  
 $H_2$  中では熱の散逸が速く、蓄積が少ないことを示唆
- これを評価するべく、2通りの方法で解析 **1通り目: 傾き  $dR/dP$  を算出**
- 直線性の良い電流上げる側の70, 80, 90, 100mAの結果から計算  
 (= 図中の青線の傾き)

$N_2$  中:  $dR/dP = 4.242$  (Ohm/W)

大きな差

$H_2$  中:  $dR/dP = 0.858$  (Ohm/W)



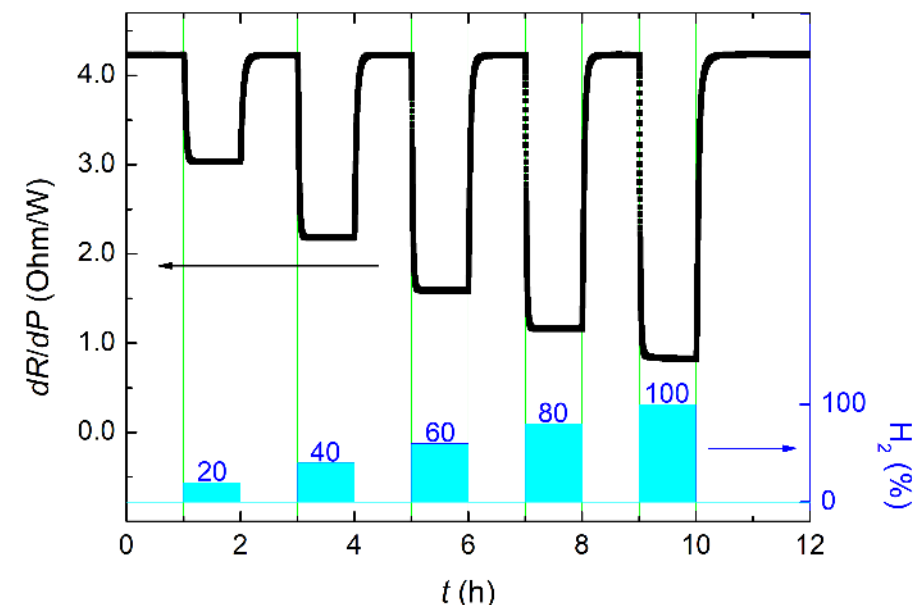
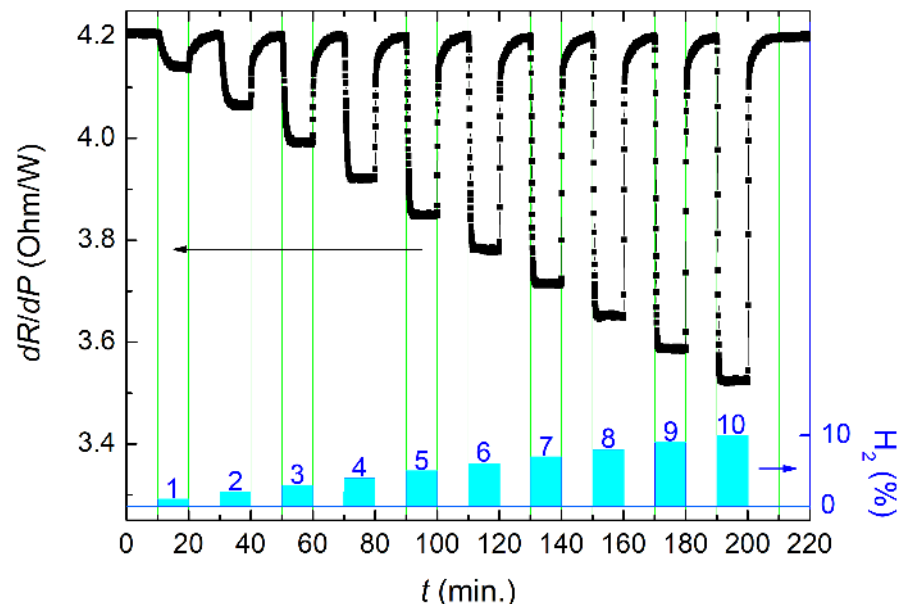
# 各種水素濃度への応答性

N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>混合ガスの条件では、  
パラメータ  $dR/dP$  により  
1%から100%の全ての濃度域で  
検出できていることを確認

H<sub>2</sub>無くなると、元の値に回復する  
ことも確認

検出速度は、原理的には、  
測定した瞬間のPt細線周辺の  
水素濃度であり、  
電流上げる側のスイープ1回で  
可能なため、1秒程度である

しかし、実験装置の構成的に、  
(ガス置換にかかる時間分として)  
30秒程度かかっている

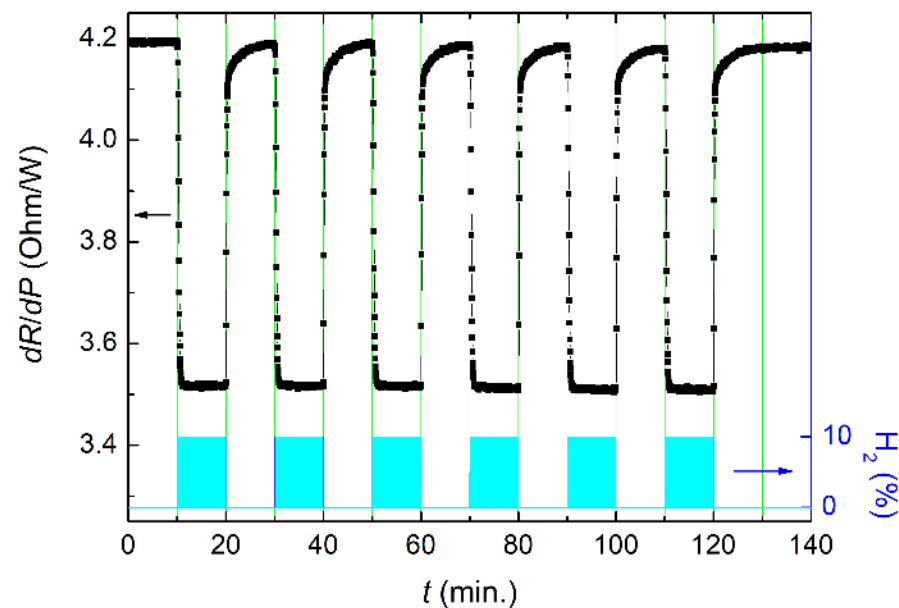


# 繰り返し性

- $dR/dP$  は、同じ水素濃度に対しては、同じ値をとる
- また、水素が無くなると、同じ初期値に戻る

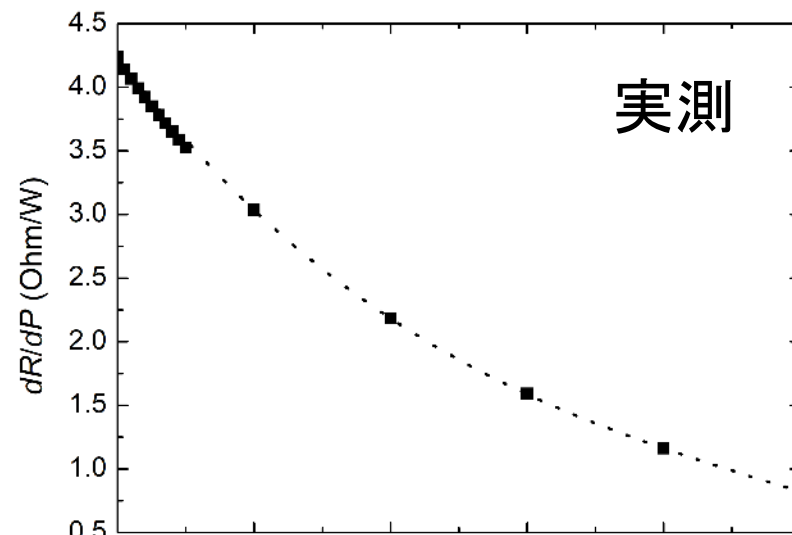
良好な繰り返し性(気体熱伝導式のため当然)

参考:水素との反応を利用するタイプの水素センサは短寿命  
一方、水素そのものの特性を測定するタイプは長寿命

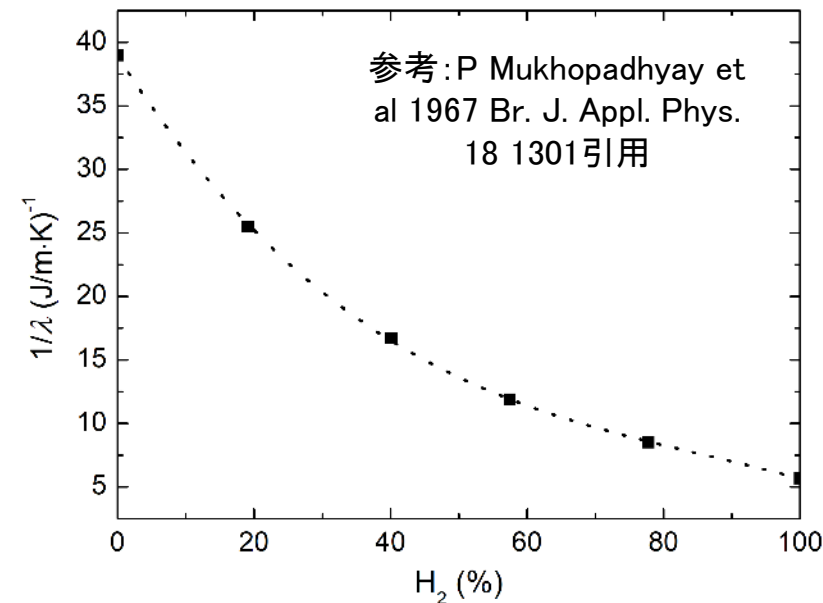


# $dR/dP$ と水素濃度の関係

$dR/dP$  は $H_2$ 濃度に対して  
指数関数的な減少を示す



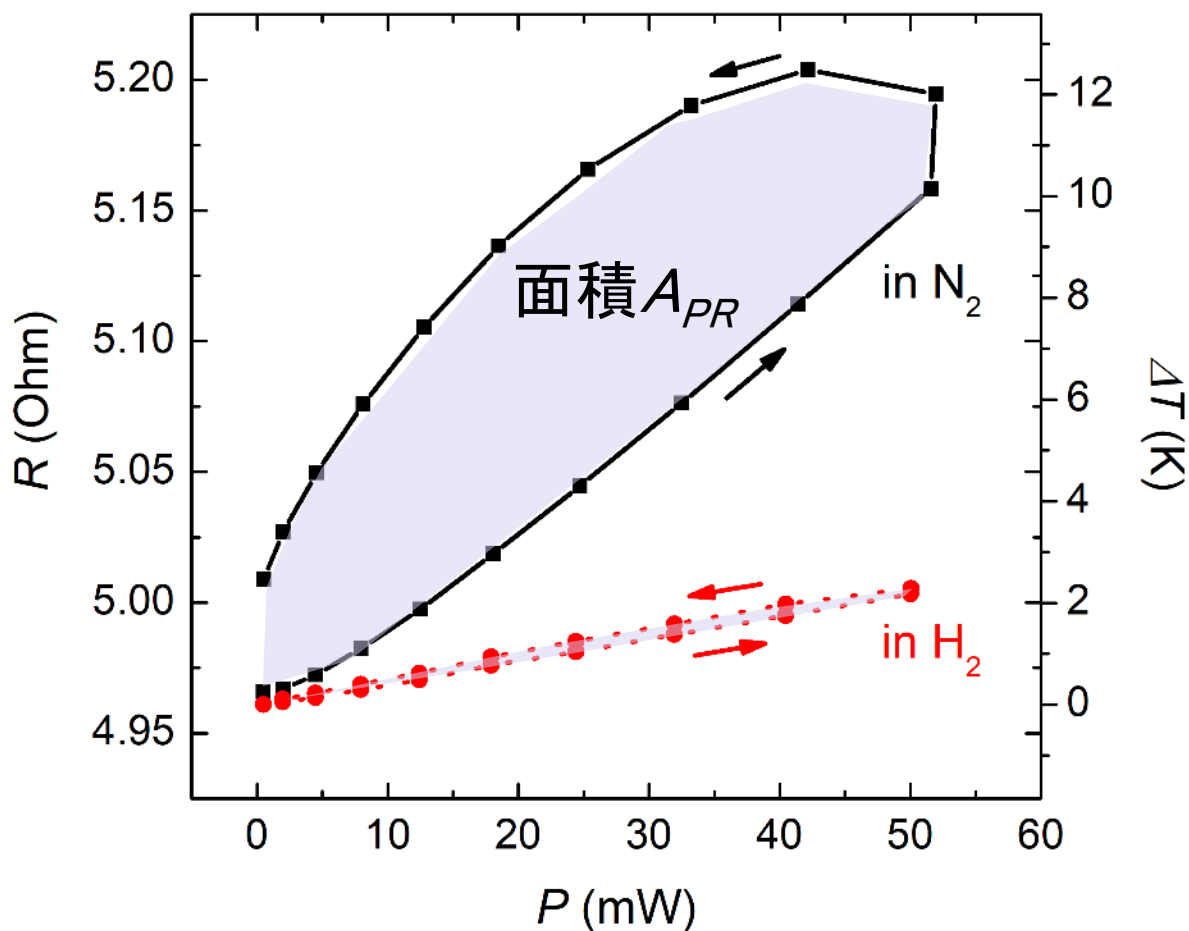
いろいろと調査の結果、  
依存性は、 $N_2-H_2$ ガスの  
熱伝導度( $\lambda$ )の逆数  
(=熱に対する抵抗)と  
ほぼ対応と判明



原理を考えると至極妥当な  
対応関係といえる

# 投入電力 ( $P$ )-電気抵抗 ( $R$ ) 特性 詳細

- $P$  に対する  $R$  の応答はヒステリシス性を示す  
 ⇒ 熱の蓄積を意味、 $N_2$  中ではヒステリシス大だが、 $H_2$  中ではヒステリシス小  
 $H_2$  中では熱の散逸が速く、蓄積が少ないことを示唆
- これを評価するべく、2通りの方法で解析 **2通り目: 面積  $A_{PR}$  を算出**  
 (= 図中の網掛け部分)





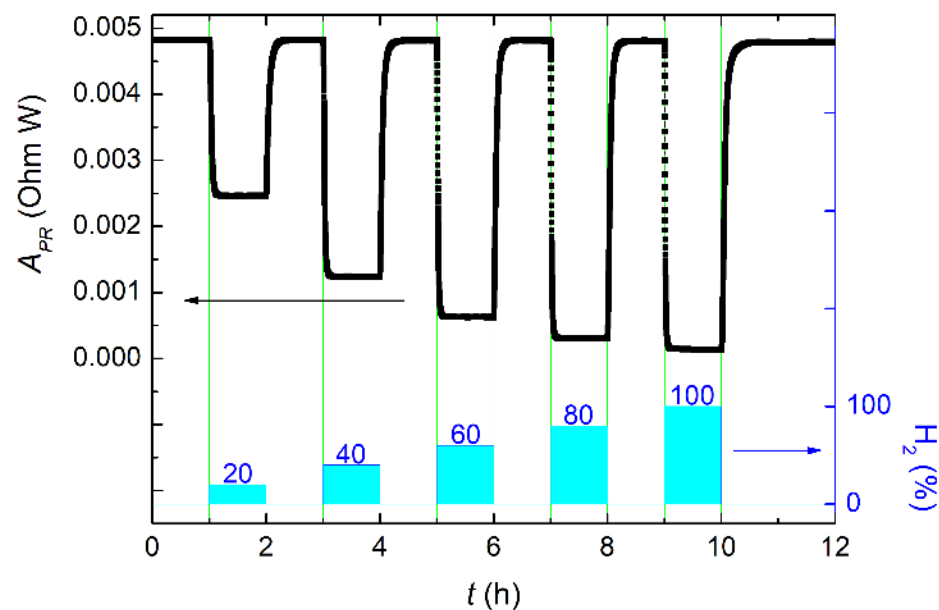
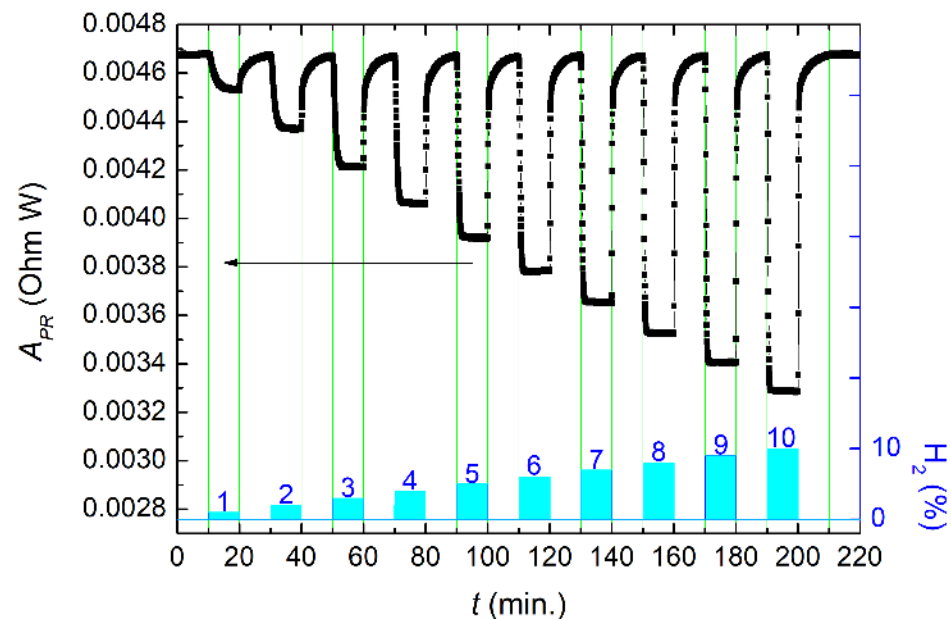
# 各種水素濃度への応答性

N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>混合ガスの条件では、  
パラメータ  $A_{PR}$  により  
1%から100%の全ての濃度域で  
検出できていることを確認

H<sub>2</sub>無くなると、元の値に回復する  
ことも確認

検出速度は、原理的には、  
測定した瞬間のPt細線周辺の  
水素濃度であり、スイープ1回で  
可能なため、2秒程度である

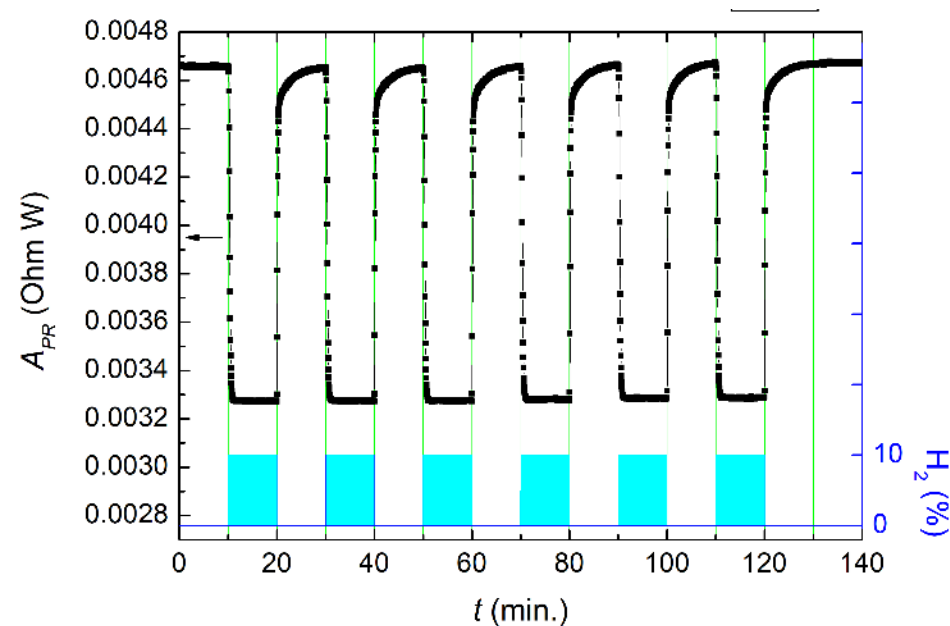
しかし、実験装置の構成的に、  
(ガス置換にかかる時間分として)  
30秒程度かかっている



# 繰り返し性

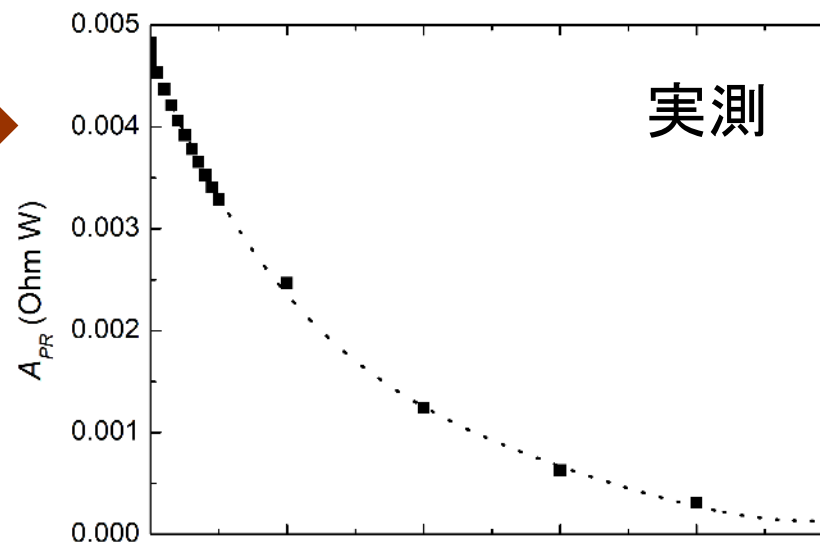
- $A_{PR}$ は、同じ水素濃度に対しては、同じ値をとる
- また、水素が無くなると、同じ初期値に戻る

良好な繰り返し性(気体熱伝導式のため当然)

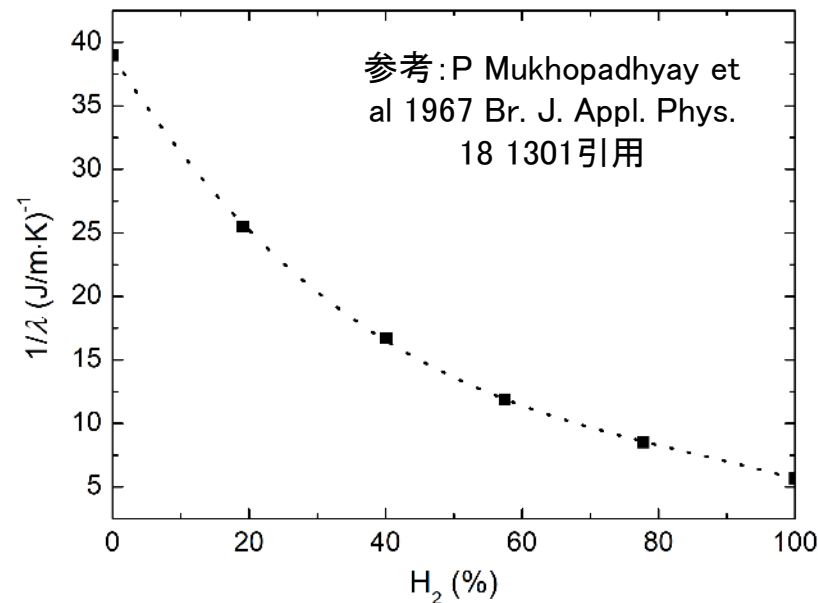


# $A_{PR}$ と水素濃度の関係

$A_{PR}$ は $H_2$ 濃度に対して  
指数関数的な減少を示す



いろいろと調査の結果、  
依存性は、 $N_2-H_2$ ガスの  
熱伝導度( $\lambda$ )の逆数  
(=熱に対する抵抗)と  
ほぼ対応と判明



原理を考えると至極妥当な  
対応関係といえる

# 更なる高感度化に向けて

低濃度の $H_2$ では、熱伝導率の変化が小さく、  
今まで示した方法では室温変化により生じる  
 $dR/dP$ 、 $A_{PR}$ のふらつきに隠れてしまう



そこで、熱伝導率の変化をより敏感に検出する必要あり



そこで、Pt細線の直径を0.05mmから0.03mmへと変更する



その結果、抵抗値 $R$ が約3倍増加し、そして、

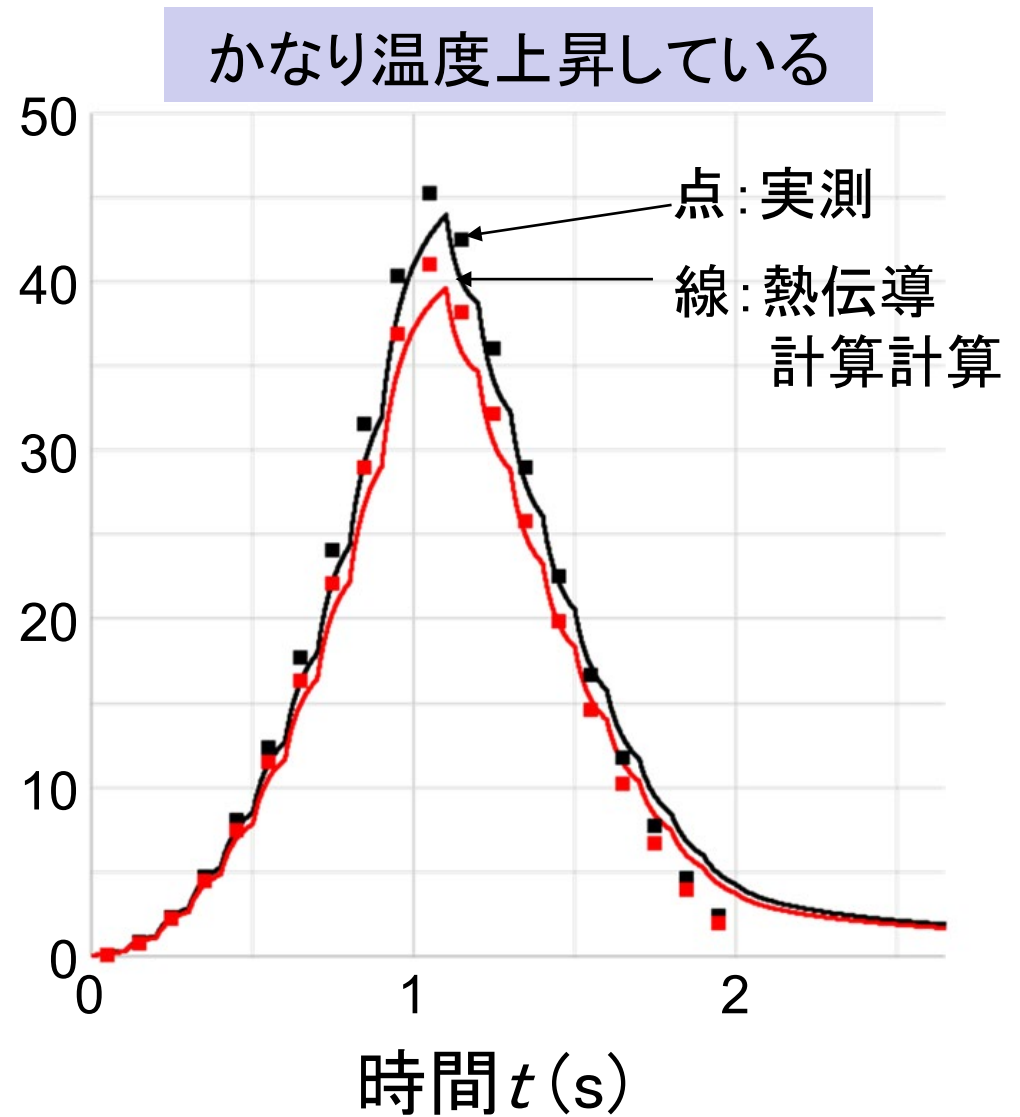
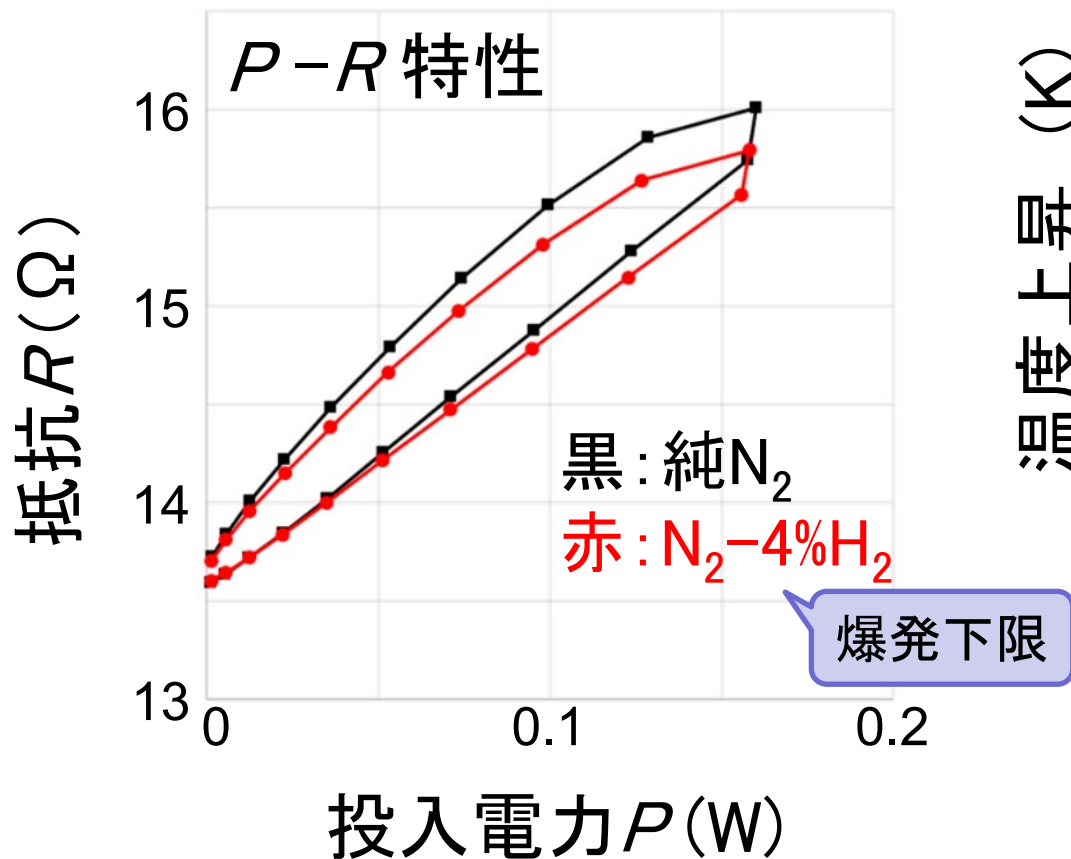
- ・スweep加熱時の加熱量が約3倍増加(なぜなら $P \propto R$ )
- ・抵抗変化を約3倍高精度に検出可能(なぜなら測定している電圧 $V \propto R$ )

その結果、0.4%まで検出可能に

# Pt 0.03mmφ細線による低濃度H<sub>2</sub>の検出

(細線直径以外には測定条件に変更なし)

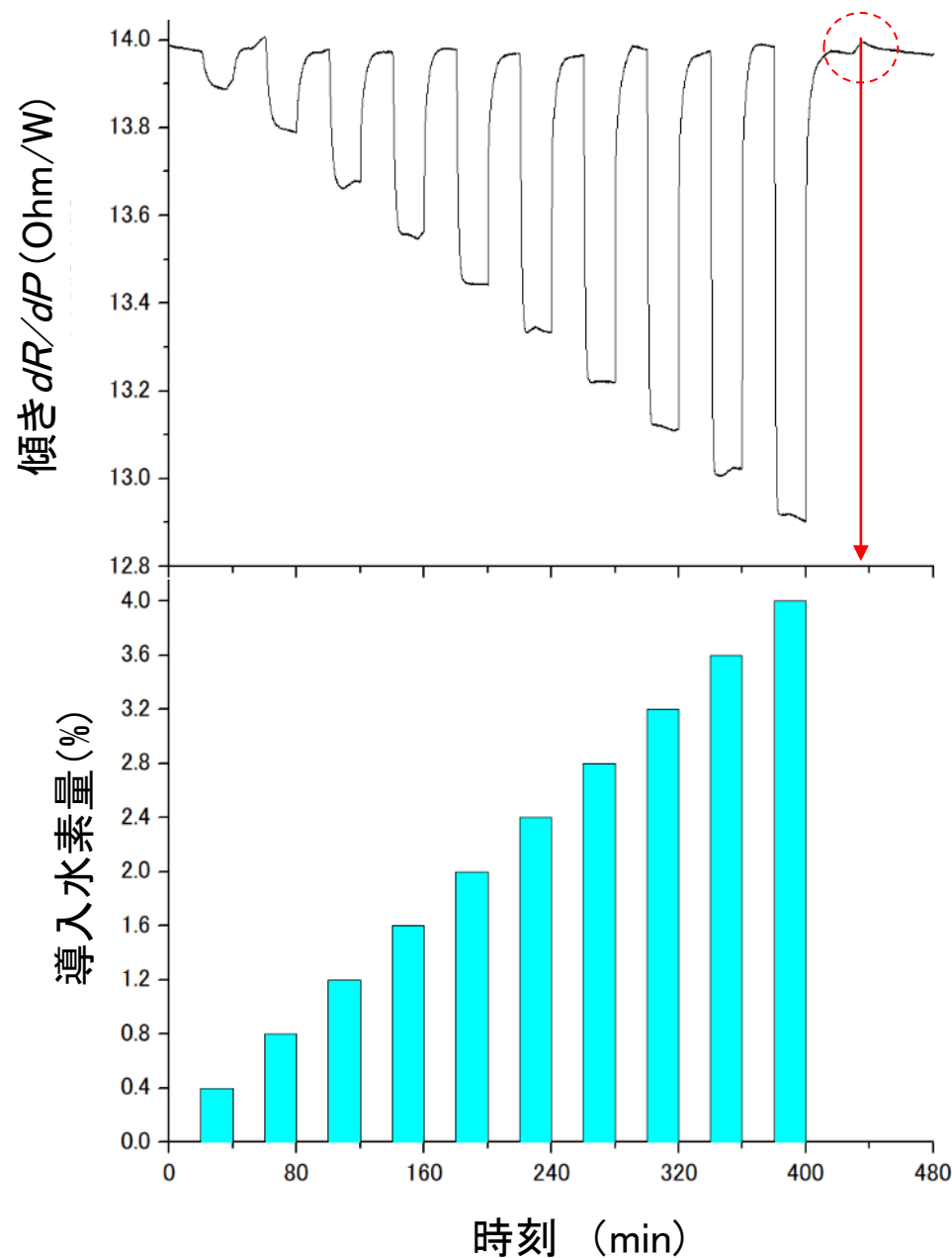
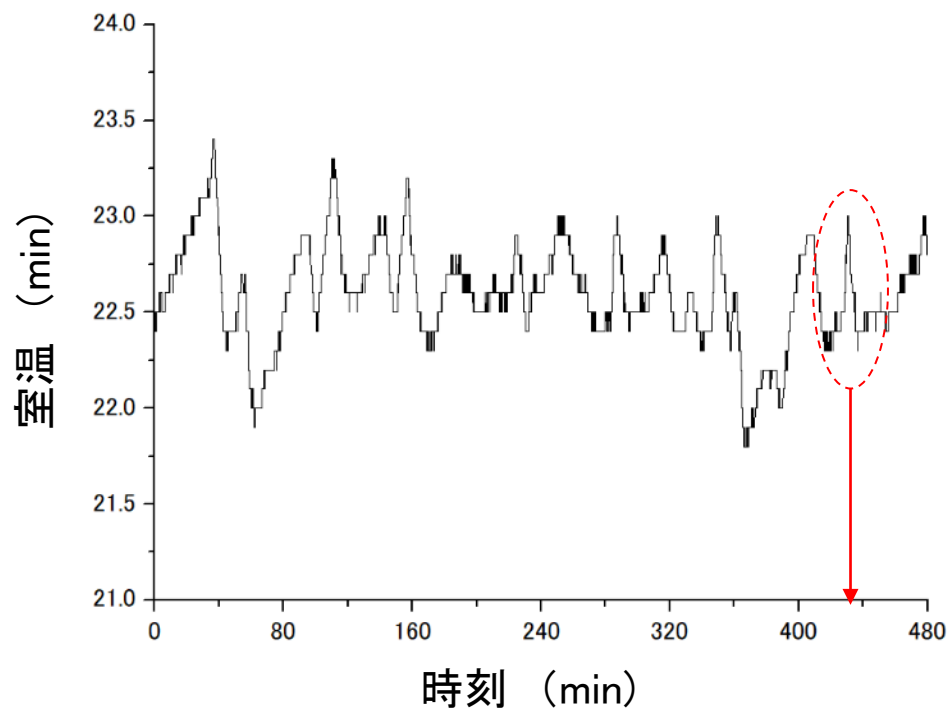
- 爆発下限を  
明確に検出可能



# Pt 0.03mmφ細線による低濃度H<sub>2</sub>検出

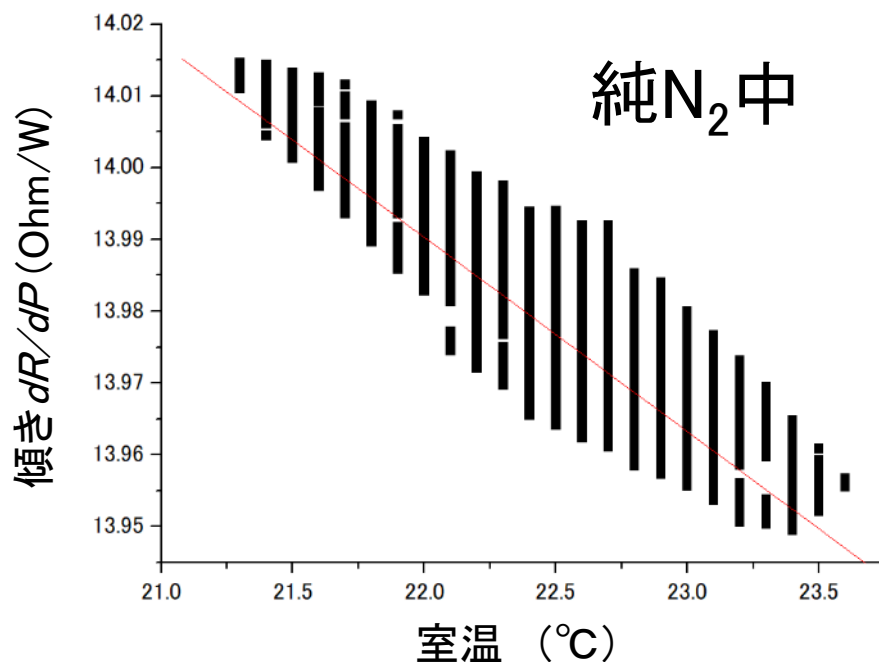
一応、0.4%水素を検出できている

しかし、これだけでは未だ室温変動の影響があり(例:赤丸部分)、  
本当に0.4%水素を検出できているとは言い切れない

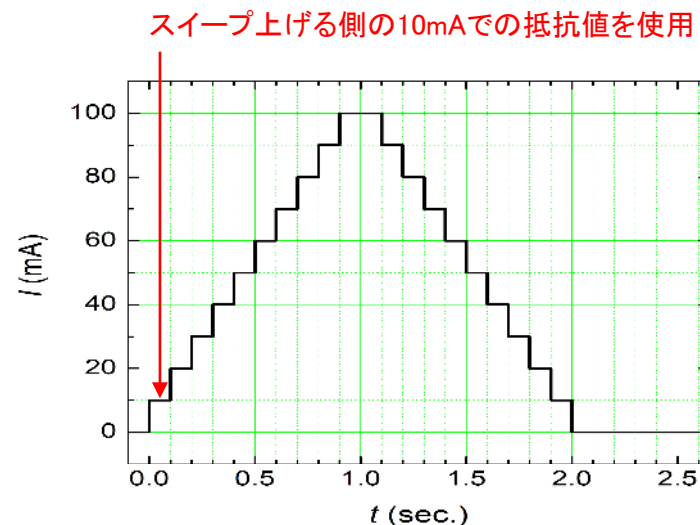


# 室温変動の補正：提案 抵抗値@10mAを活用

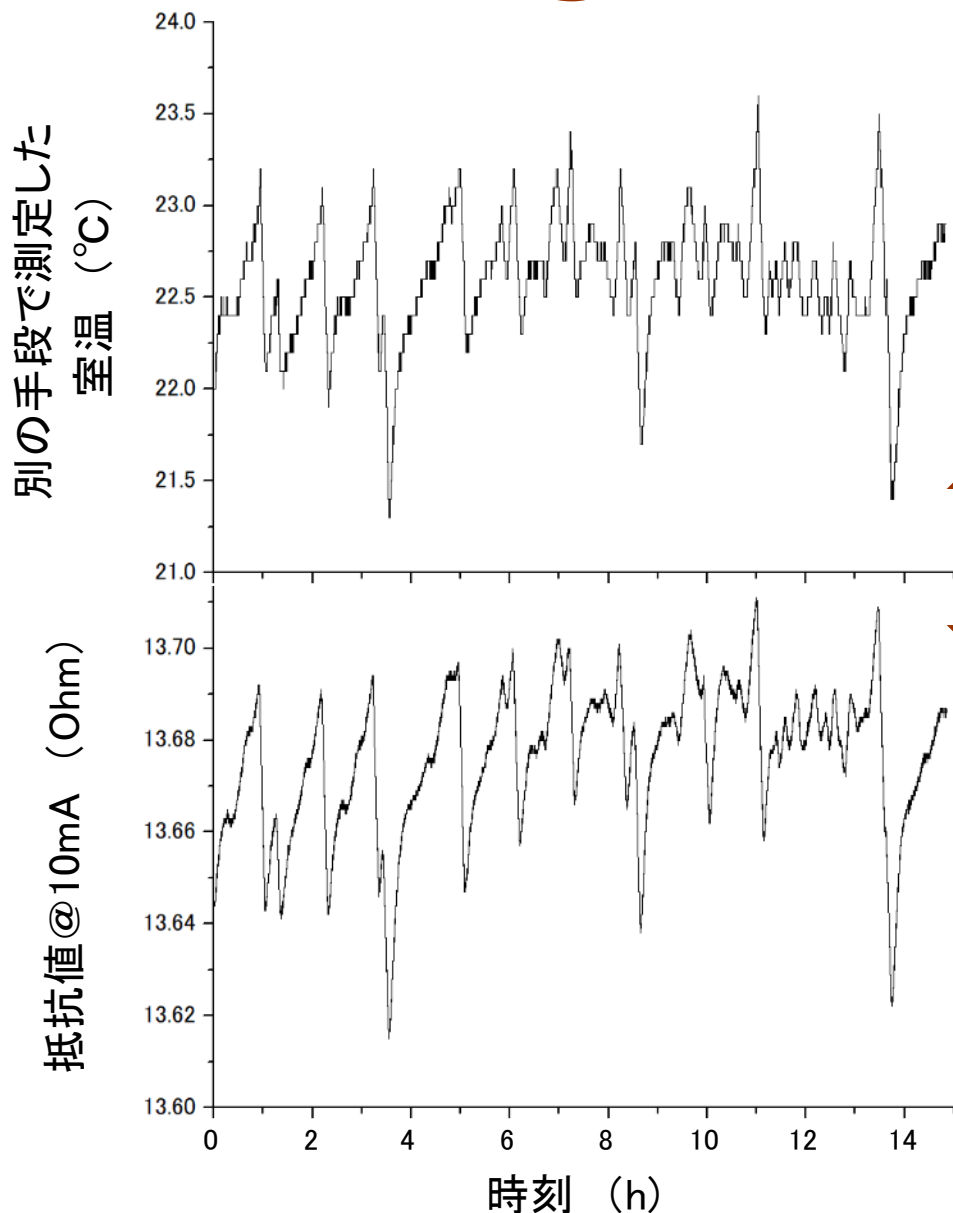
従って、室温による変動を何らかの方法で補正する必要がある  
そこで、先ず、事前に水素無し状態で、室温変動と傾きの関係を取得する



次に、スイープ加熱の初回測定 (@10mA) の抵抗値変化から室温変動を推定する  
(※10 mAで測定した抵抗値は、投入電力が小さいため、基本的には室温を反映している)



# 室温と抵抗値@10mAの対応関係

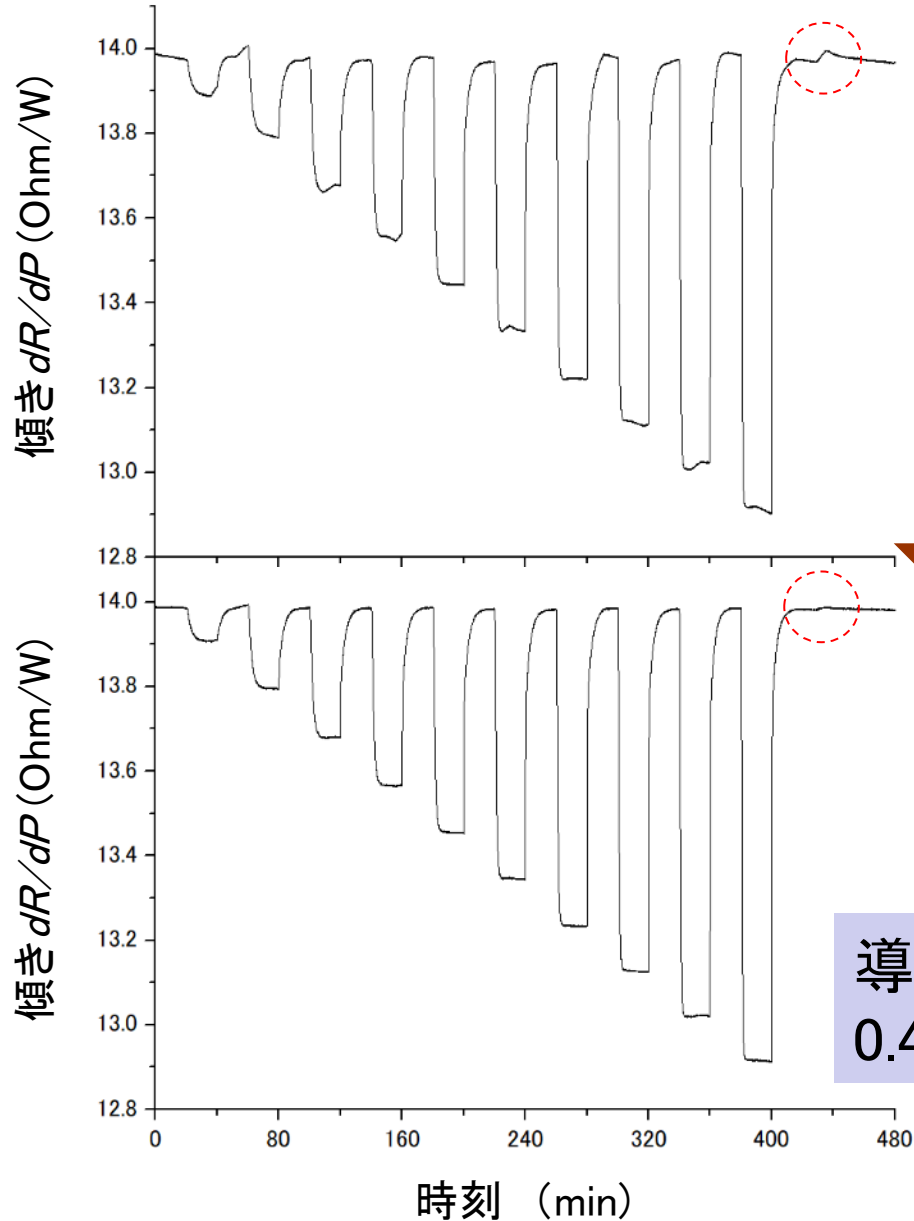


非常に良い  
対応関係  
(高精度温度計  
=Pt細線方式のため  
当然の結果)

抵抗値@10mAから推定した室温の変動と、先ほど求めた室温変動と傾きの関係から、室温による変動分を補正可能



# 室温補正を行った結果：傾きの場合

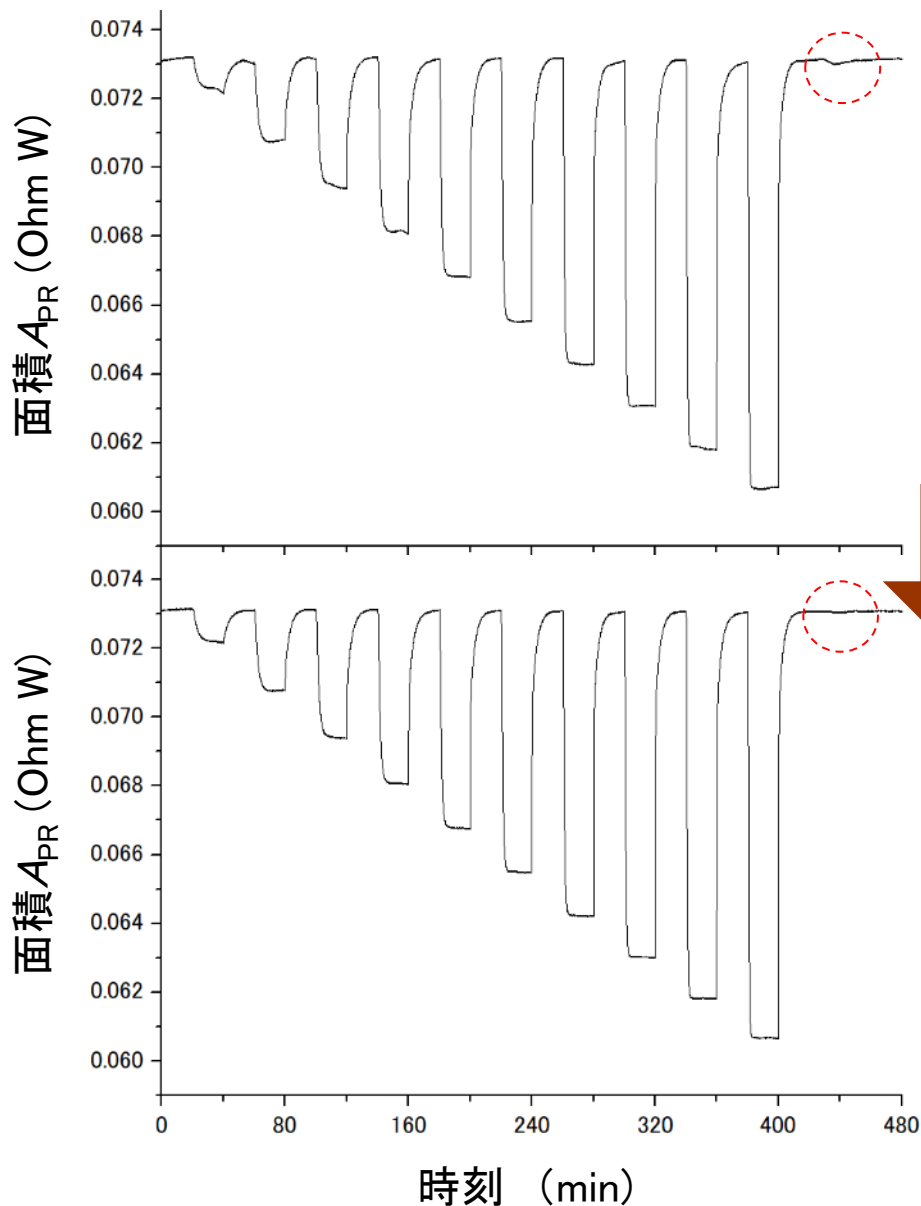


抵抗値@10mAを用いて室温を補正すると結果は劇的に改善

0.4%を間違いなく検出できている

導入水素量：0.4%～4.0%  
0.4%刻み

# 室温補正を行った結果：面積の場合



- ・室温変動の補正は効果絶大
- ・それを行うのに必要な値は、抵抗値@10mA

抵抗値@10mAはスweep加熱をしているから取得できる

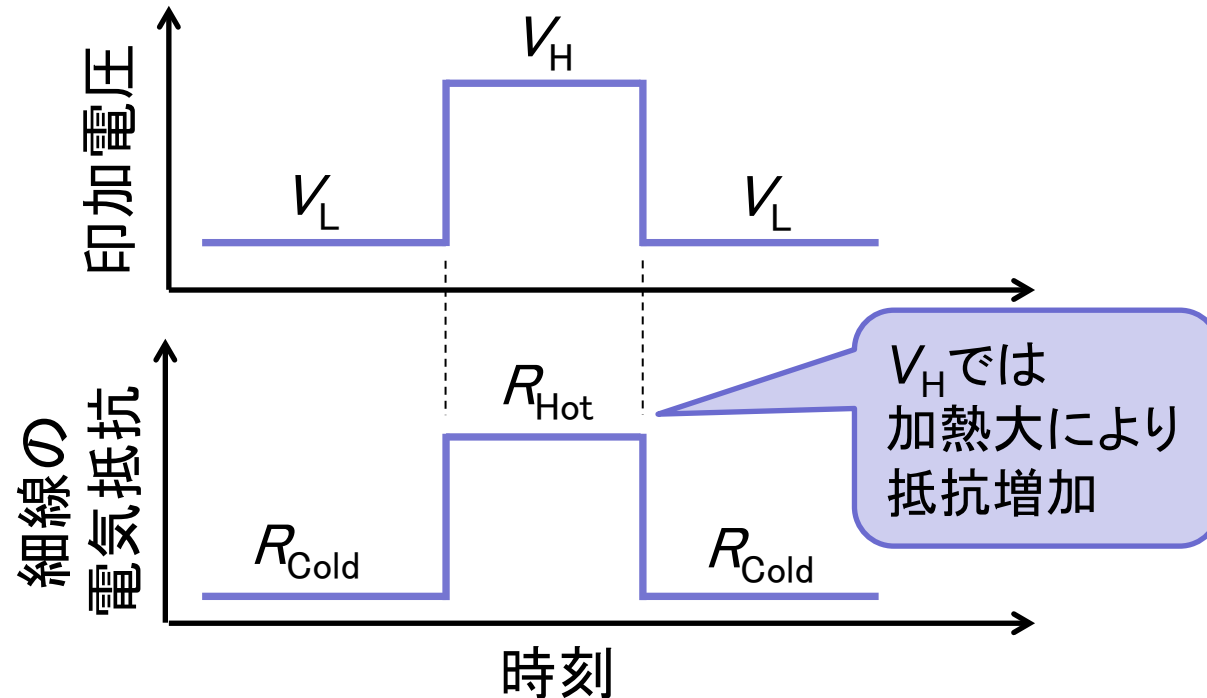
従来の常時加熱方式では、常時加熱のため室温は取得できない

したがって、本補正法はスweep加熱ならではの補正の仕方である

# 既報論文調査

## 類似の加熱方法としてのパルス加熱法

- $V_L/V_H$ からなる矩形的な電圧をMEMSでつくった細線にかける  
(電圧変化→投入 $P$ 変化)
- その結果、 $R$ に変化が現れる  
これを $\Delta R$ とすると  
$$\Delta R = R_{\text{Hot}} - R_{\text{Cold}}$$
- $\Delta R$ 変化量は雰囲気中の熱伝導に依存する＝水素量を推定可



A. MahdaviFar et al. Microsyst. Nanoeng. 1 (2015) 15025. <https://dx.doi.org/10.1038/micronano.2015.25>

D. Struk et al, Sens. Actuators B: Chem. 254 (2018) 771. <https://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.142>

D. Berndt et al, Sens. Actuators A: Phys. 305 (2020) 111670. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.111670>

### スweep加熱法(=パルス加熱法の進化系とも言える)の利点

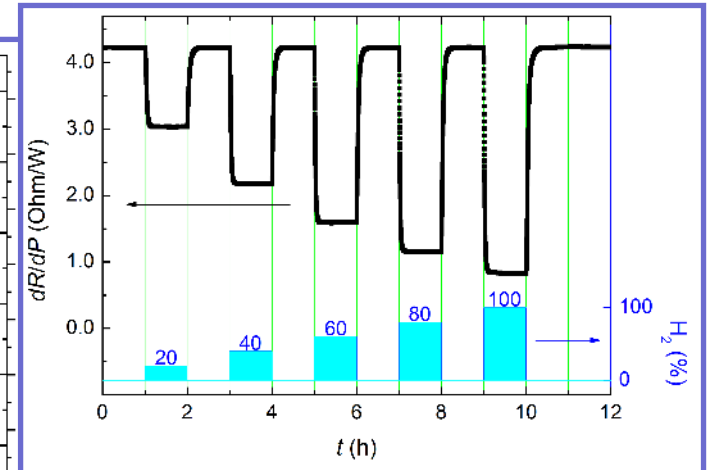
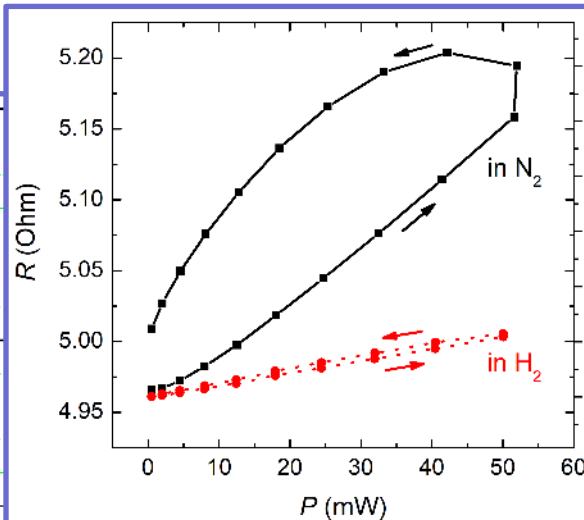
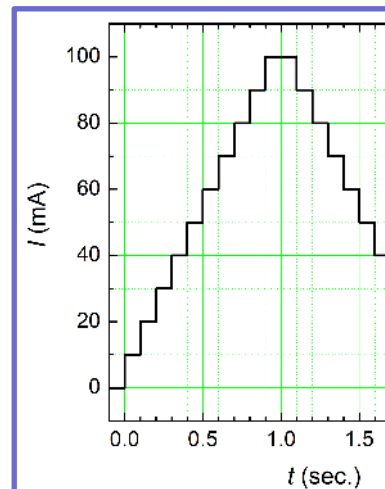
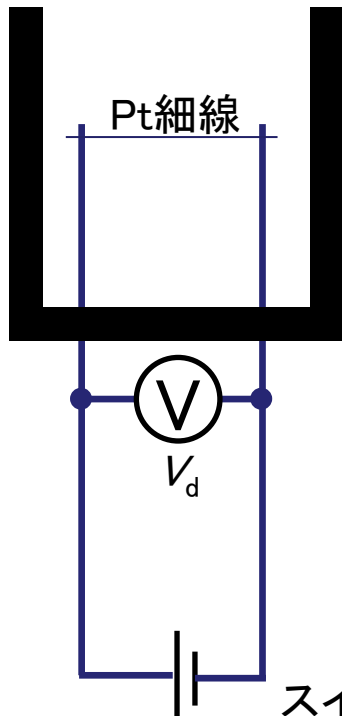
1スweepで、多くのデータ点(20点)を取得できるので、 $P-R$ 図を描くことができ、 $\Delta R$ だけでなく、傾き $dR/dP$ や面積 $A_{PR}$ 、更に、室温変動も取得可  
⇒ 高信頼 & 温度補償 (なぜなら、多くの情報を1スweepで得られる)

# まとめ

駆動方式を一定電圧(電流)駆動から、スイープ駆動へと変更することで

- 投入電力( $P$ )対する電気抵抗( $R$ )の変化、すなわち $P-R$ 図を取得可能
- それより算出した $dR/dP$ 、面積 $A_{PR}$ により、金属細線1本だけで、水素センサを実現できると判明

特徴: 金属細線1本だけという非常にシンプルな構成、補償素子必要無し



・低電流での抵抗値は室温を反映のため、それを用いて室温変化の補正をすると更に良好な結果に

# 従来技術との比較

- 従来技術(常時加熱法)と比べると、補償素子を必要としない点と、省エネである点とで優れている。
- 従来技術(パルス加熱法)と比べると、スイープ加熱することで一度の測定で多くの測定点が得られるので、信頼性が高い。
- したがって、本技術の適用により、補償素子を削減できるため水素検出回路のコストが約1/2程度まで削減されることが期待されるが、それにも関わらず、高信頼である。

## 想定される用途

- 本技術により高性能・高信頼な水素センサを実現できると考えられる。
- 上記以外に、ガスクロマトグラフの Thermal conductivity detector (TCD) としての応用も期待される。
- その他、ヘリウムガス(He)センサとしても利用可能である。

## 実用化に向けた課題

- 現在、バルク金属細線を用いた試作機のところまで開発済み。しかし、小型・微細化の点が未解決である。
- 今後、小型・微細化について実験データを取得し、現実的なサイズへと落とし込む条件設定を行っていく。
- 実用化に向けては、スワイプ加熱駆動回路をアナログフロントエンド(AFE) ICに実装する必要もあり。

## 企業への期待

- 小型化、特に、微細化により更なる高性能化が可能であると考えている。
- したがって微細加工技術/MEMSの技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、水素センサを研究開発中の企業、水素分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。



# 企業への貢献、PRポイント

- 本技術は、非常にシンプルであり、既存センサへの追加実装も可能なため、応用展開することで企業に貢献できると考えている。
- 本技術の導入にあたり、必要な追加実験を行うことで、高性能化などを行うことが可能。
- 本格導入にあたっての技術指導等。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 気体検出装置、気体検出方法及び気体検出プログラム
- 出願番号 : 特願2022-013047
- 出願人 : 東工大、産総研
- 発明者 : 春本高志、史蹟、中村吉男、藤木弘之

# 産学連携の経歴

- 2012-2013年 X社と共同研究実施
- 2016-2017年 Y社と共同研究実施
- 2019年 Z社 技術指導実施

# お問い合わせ先

東京工業大学

研究・産学連携本部 知的財産部門

TEL 03-5734-2445

FAX 03-5734-2482

e-mail [sangaku@sangaku.titech.ac.jp](mailto:sangaku@sangaku.titech.ac.jp)

## 本技術の詳細

1. T. Harumoto, H. Fujiki, J. Shi, Y. Nakamura.  
“Extremely simple structure hydrogen gas sensor based on single metallic thin-wire under sweep heating”  
*Int. J. Hydrog. Energy* **47** (2022) 34291  
Link: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.001>
2. T. Harumoto, J. Shi, Y. Nakamura, H. Fujiki.  
“Enhanced hydrogen gas detectability of sweep heating thin-wire thermal conductivity detector”  
*Sens. Actuators A: Phys.* **358** (2023) 114446  
Link: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2023.114446>