

高圧水素流量調節弁向け球状SAW水素センサの開発

Development of spherical SAW hydrogen sensor for high-pressure hydrogen control valve

株式会社 山武

佐藤 一太郎
Ichitaro Satoh

キーワード

球状SAW水素センサ、高感度、ワイドレンジ、高速応答、燃料電池車、高圧水素、水素ステーション、流量調節弁、安全・安心、NEDO

来る水素社会に向け安全・安心の面から水素ガスセンサに対する関心が高まっている。そこで漏洩検知機能付70MPa対応水素流量調節弁用として水素センサを開発した。このセンサの代表的性能は、リーク検出範囲0.001(10ppm)~4%、精度が読み値の25%、応答速度1秒以下であり調節弁のVOC規制対応シールの監視レベルから水素の爆発限界の下限まで計測できるという特徴を持つ。本稿では、センサの技術、専用回路の開発そして調節弁用としての応用について報告する。

The concern for the design of hydrogen sensors with regard to safety has increased. In response to this, we have developed a spherical SAW hydrogen sensor for our new high-pressure (as high as 70 MPa) control valve. This sensor has a wide detection range from 10 ppm to 4%, 25 % accuracy in reading value, and high-speed response less than 1 second. Also, it is capable to measure from monitoring level for valve VOC regulation to explosion limit of hydrogen. In this paper, we will report about the technology of this sensor, its applications in valves, and measurements performed by using a dedicated circuit designed by us and not by using measuring instruments.

1. はじめに

家庭や自動車で使われる燃料電池はクリーンであり環境に優しく地球温暖化問題解決の一つとしてその普及が期待されている。この燃料電池は爆発性のある水素をはじめとする危険なガスが使われることから使用環境の安全を確保することが普及のための大きな課題となっている。特に有害・危険ガスの検出とその抑制技術開発が急務であり社会的ニーズとなっている。

このような背景を受けて水素ガスセンサは現在でも多くの研究機関が開発を進めており燃料電池向けを中心に高信頼性・高速応答性を持つセンサが実用化段階に入ってきている¹⁾。球状SAW水素センサは弾性表面波(SAW=Surface Acoustic Wave)が球面上を何回も周回する現象(1999年に東北大学山中教授らがコリメートビームを発見²⁾)を利用している。これは直径1ミリという極小サイズながら弾性波の伝搬長が長いという特性を活かし従来にはない程の高感度で測定範囲が広

く高速で応答するセンサである。

一方燃料電池車の航続距離増加のニーズからより高圧の70MPa用のインフラ整備が求められており流量調節弁においても従来の35MPa対応品を70MPaに対応させる必要があり、球状SAW水素センサを流量調節弁と組み合わせこれまでに

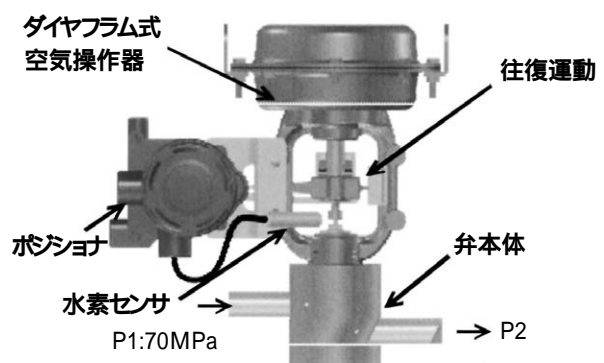


図1. 漏洩検知機能付高圧水素流量調節弁のイメージ

ない漏洩検知機能付70MPa対応水素流量調節弁を開発した(図1)。

本稿では調節弁のVOC規制対応シールの監視レベルから水素の爆発限界の下限まで計測できるセンサ部について報告する。

なお本開発は「新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の産業技術実用化助成事業の採択を受けて「水素ステーション向け水素ガス漏れ検知機能付流量調節弁の実用化」として実施した。

2. 球状SAWデバイス

2-1. 球状SAWの多重周回現象

球の表面を伝搬するSAWはその幾何学的対称性および連続性により、すべてのエネルギーは回折・反射による減衰を起すことなく出発点に戻ってくる。SAWを波長と球の半径によって決まる特定の条件を満たす幅になるように励起すると球の表面でどこまで伝搬しても広がらず同じ幅を保ったままコリメートビームと呼ばれる状態で伝搬し、粘性や散乱による減衰が小さい場合何回でも回り続ける。これは拡がるとうする波本来の性質と集束しようとする球の性質のバランスによるもので、どんな波にでも起こる普遍的な現象である。

例えば現在開発で使用している直径1mmの球状SAWデバイスは数百周の周回を観測できる。300周回すると仮定すると、その伝搬距離は約1メートルにもなり従来の平面型SAWでは到底達成できない距離となる。

この長い伝搬路を持つ球表面の状態変化は周回時間(遅延時間)の変化、振幅強度の変化として現れ、周回を重ねれば重ねるほど変化は大きくなり、センサとして驚異的な高感度をもたらす。

2-2. 球状SAW水素センサの原理と測定

球状SAW水素センサの構造を図2に示す。球体には圧電結晶である水晶を用いており、その結晶軸であるC軸を中心軸とした赤道面上のSAWが周回する位置にすだれ状電極(IDT=Inter Digital Transducer)が形成されている。すだれ状電極は励起されたSAWがコリメートビームとなるよう設計されており、電位を与えると圧電効果によりSAWが発生し周回が始まる(図3)。

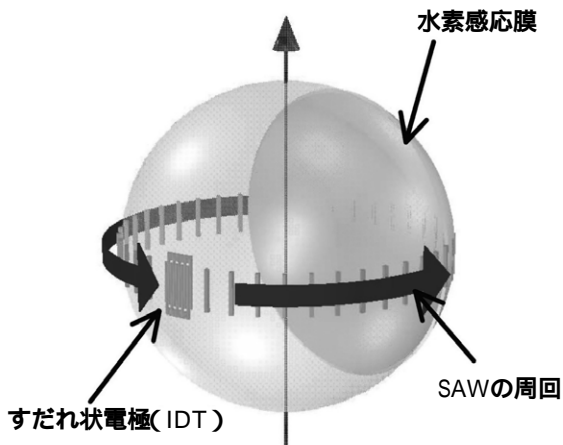


図2. 球状SAW水素センサの構造

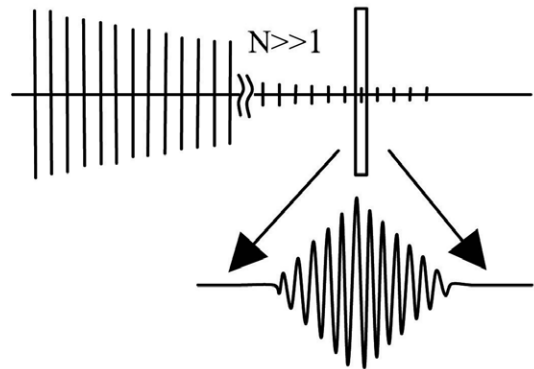
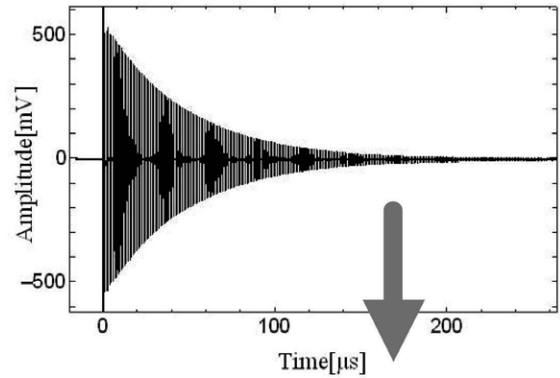


図3. 球状SAW周回波(横軸時間 縦軸振幅強度)

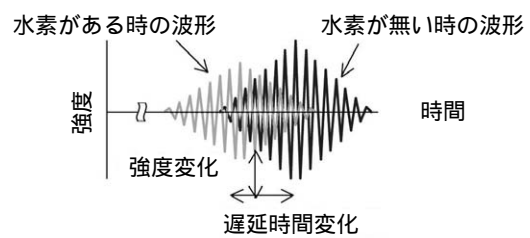


図4. 遅延時間と振幅強度変化

水素ガスセンサはSAWの伝搬路上に水素を選択的に吸収する膜(感応膜)を付加することによって得られる。感応膜が水素を吸収することにより膜の弾性率、密度が変化するためSAWの音速(遅延時間)および振幅強度が変化する(図4)。

球状SAWの周回を重ね長い伝搬距離を得ることにより遅延時間の変化および振幅強度の変化を大きく捉えることができるので、超高感度を得ることができる。加えて感応膜を薄くすることができるので、高速に反応するセンサとすることが出来る。

3. 目標スペック

流量調節弁用水素センサとしての目標スペックを表1に示す。

測定レンジ	10ppm ~ 4%
精度	± 25% RD
応答時間	2秒以下
使用温度範囲	-10 ~ 60
使用湿度範囲	20 ~ 85%RH
その他	周囲空気の揺らぎに影響されない

表1. 目標スペック

この精度目標達成の為に 水素感応膜の無い参照デバイスを導入して 両者を比較し 温湿度特性を補正することが必要である³⁾(図5)。

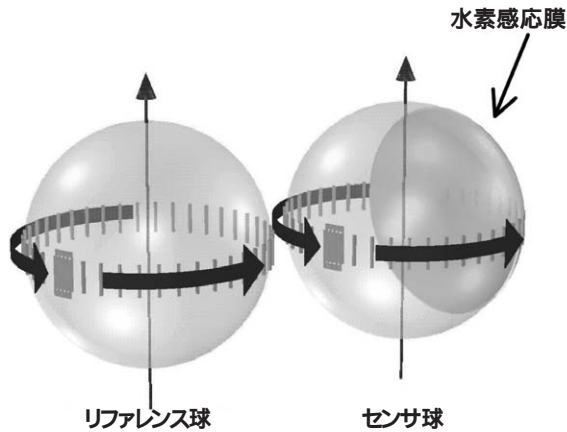


図5. 2個球補正

このため 従来とは異なるセンサPKG 構造をとる必要もある。よって 基本的な技術課題は次の4点となる。(図6)

- 水素特性を改善した膜(感応膜)の開発
- 専用回路の開発
- デバイスを2個含むPKGの開発
- 環境の影響を排除する構造の開発
- 2個球補正

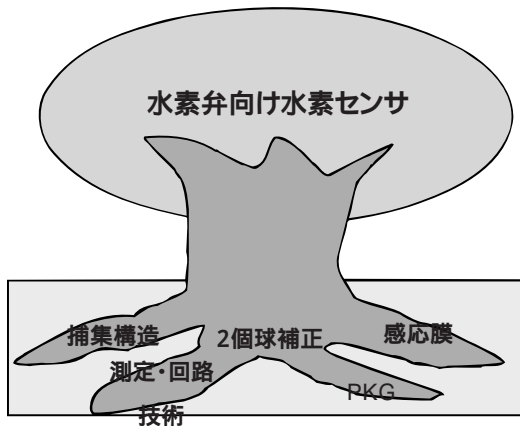


図6. 球状SAW水素センサ技術構成

これらが1つでも欠ければセンサとしては成り立たない。実現しようとしているセンサ全体のシステムの概略は図7の様になる。

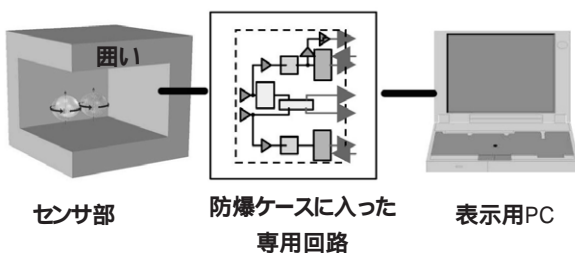


図7. センサ全体の構成要素イメージ

4. 開発成果

4 - 1. 水素特性を改善した膜(感応膜)の開発

水素センサの精度を上げるために 水素応答が安定している感応膜の開発を行った。我々が使用しているのは 水素吸蔵によって 超音波に対する特性の変化するパラジウム - ニッケル系(Pd-Ni系)合金膜である。

従来は蒸着法により製作していたが 同じ合金元素 比率においても膜そのものの構造が変わると 水素に対する性能が異なることが明らかになった。

そこで 成膜された膜の構造制御がより容易であるスパッタリング法による成膜へ変更すると共に 合金比率の見直し 膜厚の変更 後処理の導入まで含めた組織制御を行い 安定した水素応答性能を示す膜を開発することができた(図8)。

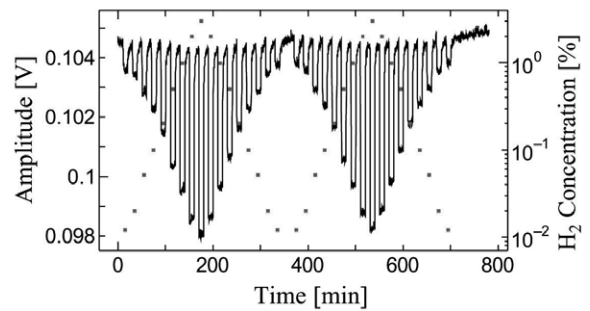


図8. 開発したセンサの水素応答

図8中において 左軸が水素濃度によるセンサの振幅応答を示し 右軸は水素濃度を示す。

試験は水素の混合ガスとパーシガスを交互に流しながら水素混合ガスの濃度を变化させて実験した。そのため図中の濃度のグラフは飛び飛びとなっている。100ppmから3%まで2回繰り返して再現性のあるデータであるのが分かる。

精度についても、ほぼ目標を達成できる見通しを立てることができた(図9)。

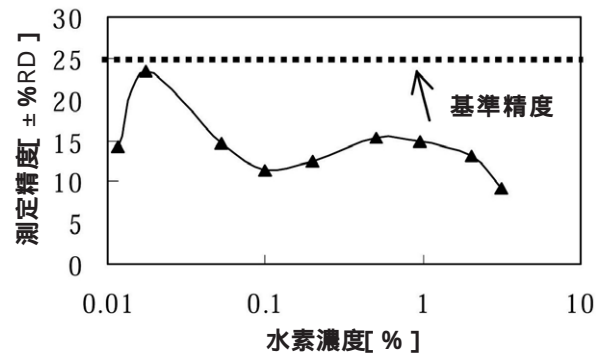


図9. 各試験濃度における精度

4 - 2. 専用回路の開発

従来の測定³⁾は信号送受信機2台 汎用計測機器を用いて、データを人間が見て確認しながら手動で処理をしていたのであるが これを自動で行い かつ小型化するために 専用回路の開発を行った(図10)。

開発した回路の機能は次の通り。

- 1:2つのSAWセンサ励振用150MHzアナログ信号発生装置

- 2:2つのアナログ信号送受信機能
- 3:受信信号のデジタル変換機能
- 4:参照デバイスデータを用いたセンサデバイスの温・湿度特性の相殺機能
- 5:PCへ処理データの送信機能

この開発により、最大寸法W451×H563×D490、体積約111Lから、W554×H154×D505、同じく約55Lまで小型化することができた。

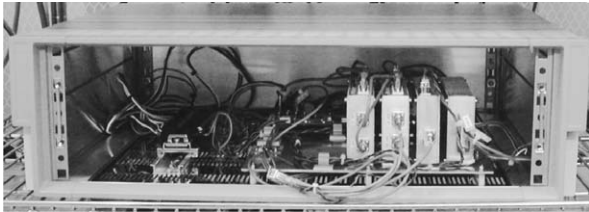


図10. 開発した信号測定回路(2ch)

4-3. デバイスを2個含むPKGの開発

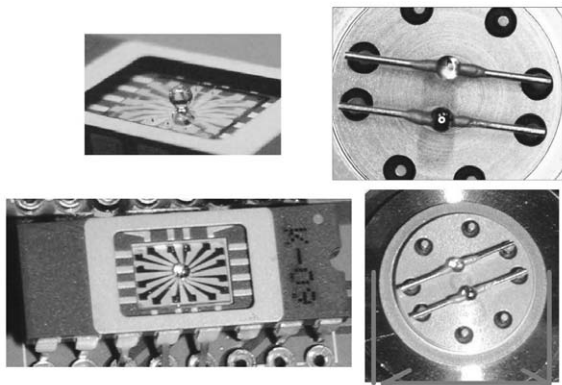
従来は³⁾DIP型といわれるICの形をしたPKG1つに1つずつデバイスを実装していた。しかしこれは2つのデバイスの距離を縮めることができなく、二つのデバイス間に温度差が発生してしまうという問題があることから、新しいPKGを開発した。

新しく開発したPKGで実現した構造は下記の通り

- 1:2個の球状SAWデバイスの格納構造
- 2:双方の温度差を少なくするための両デバイス近接構造
- 3:デバイス以外は水素雰囲気には曝さない構造
- 4:弁に取り付けられる構造
- 5:防爆構造

これらによりフローセルのみで実験していた状態から水素弁に取り付けて実験できるようになった。加えてPKGプロセスの歩留まりを向上させることができた。

図11に新旧のデバイス実装部の比較を示す。図右が開発した新しいもので、図右上において2個のデバイスが実装されている様子が分かる。2つのうち、下側が水素感応膜が成膜されている水素センサであり、上側が参照デバイスである。小さい空間に2つのデバイスが実装されていることが分かる。これを外径18mm、長さ70mmのステンレスの円筒内に収め、防爆を満たしたセンサPKG本体としている(図12)。ステンレス筐体としたことにより、ねじ等で固定も可能な形状とすることができた。



従来型センサ
PKG(20×8mm)

開発したセンサ
PKG(外径12mm)

図11. 新旧PKGのデバイス実装部比較(同寸)

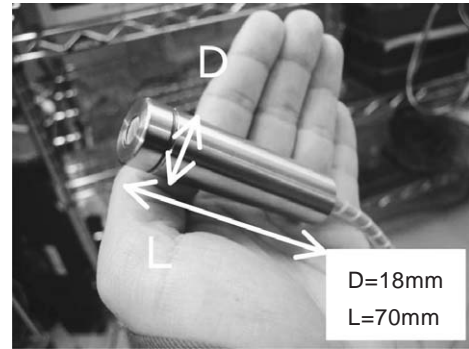


図12. センサ部の外観

4-4. 環境の影響を排除する構造の開発

流量調節弁から外部漏洩が発生する場合は、漏れる場所が分かっており、弁のグランドパッキンと軸の間である。しかし、実際には予め軸の周囲のどこからかを特定することはできない(図13)。

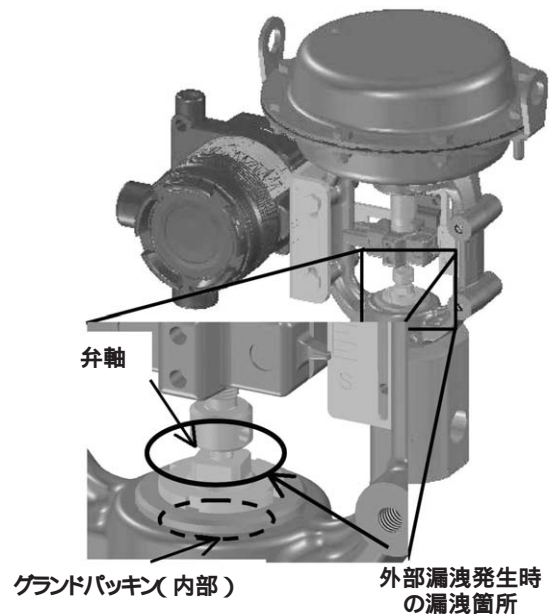


図13. 外部漏洩発生時の漏洩箇所

さらに、水素ガスは空気中に漏れ出すと線香の煙のようにまっすぐ立ち上るとされており、特にごく微量のもれでは漏洩箇所からセンサ部がずれてしまうと検知できない可能性がある。しかも周囲に空気の流れなどの揺らぎがあると、それも検知に対する阻害要因になると考えられるなど問題が多い。

そこで、ガス捕集構造と呼ぶ構造を開発し、漏れ部近傍に水素センサを配置する方法から、弁軸周囲のどこから漏れても検知できる状態を実現した。

この構造は外界の空気の揺らぎなども排除でき、センサ部へ漏洩ガスを導く構造となっている。

この捕集構造を水素流量調節弁に取り付けた状態を示す(図14)。

4-5. 2個球補正

水素流量調節弁に開発したセンサを組み付けた状態(図14)にて弁からの漏れを2個のデバイスを用いて測定した(図15)。



図14. バルブへの取り付け状態

図中左上は参照デバイスの応答 図中右上はセンサデバイスの応答である。温度及び湿度制御をしていない一般室内環境でもほぼ補正がうまく働いており 温度・湿度特性が相殺できていることが分かる。

さらに相殺後の応答から 基準器の水素検出と同時に水素を検出しており 水素漏洩検出に成功していることが分かる。

この水素応答評価により 繰り返し測定を含めて目標精度を達成していると共に 課題であった温度特性が補正されている事を確認した。

5. 開発結果

開発した球状SAW水素センサが水素流量調節弁の故障検知に用いる数10ppmから安全監視レベルの4%までの計測が出来る事を実証した。今後 引き続きセンサの環境試験・信頼性試験および調節弁に取り付けた形でのフィールドテストを実

施し製品化していく。

6. おわりに

球状SAWデバイスは感応膜を替えることにより多種多様なガスセンサとすることができる。今後とも高感度で測定範囲が広く高速で応答するという特長を持ったこのデバイスを種々のガスセンサに応用し 環境問題における社会ニーズに応えていきたい。

7. 謝辞

球状SAW水素センサ開発は東北大学 山中一司教授、凸版印刷(株)中曽教尊氏、ポールセミコンダクター社 沈東演氏他多くの方々との共同研究をベースとし文科省振興調整費プロジェクトの一貫として実施されました。関係各位に深く感謝いたします。流量調節弁用水素センサ開発はNEDOの産業技術実用化事業として実施いたしました。関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

- (1)雑誌「燃料電池」Vol.6, No.2, pp. 94-123, 2006
- (2)K. Yamanaka, H. CHO, and Y. Tsukahara, "Precise velocity measurement of surface acoustic waves on a bearing ball", Appl. Phys. Lett., vol 76 No.19, pp. 2797-2788, 2000
- (3)吹浦, 球状SAWガスセンサの開発, azbil Technical Review, vol.24, No1, pp.16-20, 2006

著者所属

佐藤 一太郎 生産技術開発部
自動化技術グループ

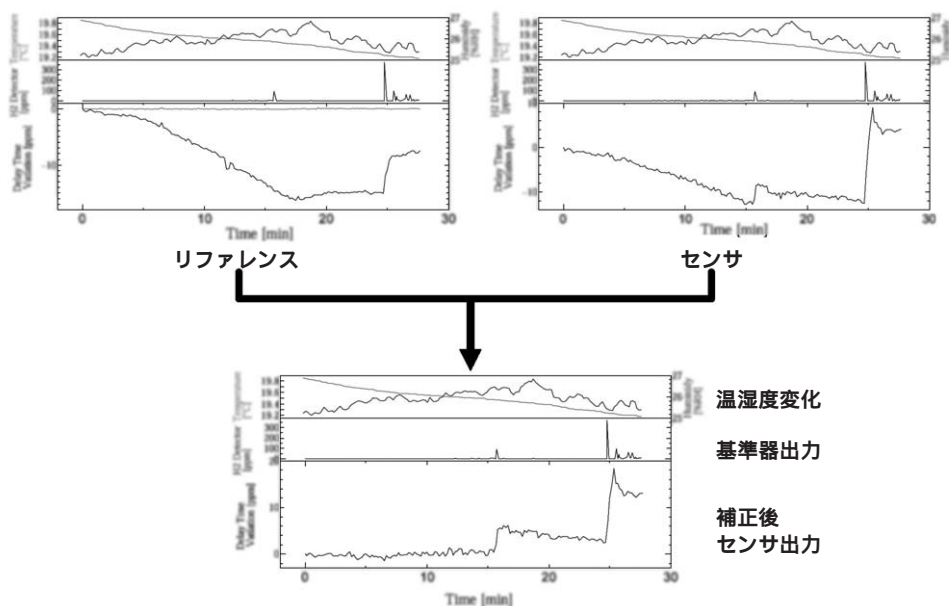


図15. 調節弁のリーク測定

