

水素透過金属膜を活用した新しい水素センシング素子を開発 ～ 工業、医療、農業など多様な分野での応用に期待！～

名古屋大学大学院工学研究科の湯川 宏 助教と株式会社鈴木商館の共同研究グループは、様々な環境中の水素濃度を高感度かつ高レスポンスで測定可能な革新的水素センシング素子^{注1)}を開発しました。

本センサ素子は「水素のみを分離する水素透過金属膜^{注2)}の機能」を活用しており、可燃性ガス中の水素や水蒸気を含む混合ガス中の水素や、酸性もしくはアルカリ性水溶液中の溶存水素など様々な環境中で水素のみを検知することができます。これにより、例えば、天然ガス中の水素や水蒸気を含む燃料電池の排気ガス中に含まれる水素など、従来のセンサでは測定が困難な環境で水素濃度の測定が可能になります。この技術により、工業、医療、農業など多様な分野での水素検知や水素濃度管理などへの応用が期待されます。

本研究成果は、令和2年2月1日発行の公益社団法人日本金属学会誌「まてりあ」に掲載されました。また、本水素センサ素子を搭載したデモ機が令和2年2月26日から開催される第16回国際水素・燃料電池展(FCEXPO 2020)の(株)鈴木商館ブースにて展示される予定です。

この研究は、平成28年度から始まった国立大学法人名古屋大学と株式会社鈴木商館らとの共同研究「液体用溶存水素センサの開発」で行われたものです。

【ポイント】

○可燃性ガスや、水蒸気を含む雰囲気中、酸性もしくはアルカリ性の液体中などの従来の水素センサでは測定が困難な過酷環境中でも水素濃度を測定可能な、新しい水素センシング素子を開発

○本センサ素子は以下の特徴を有している

1. 水素透過金属膜の活用により、様々な環境で水素のみを検知可能
2. 0~100%の広い測定濃度範囲を有し、極めて希薄な水素濃度でも高感度に測定可能
3. 応答速度が速く、高濃度の水素ガスにさらされた後も素早く復帰可能

○工業、医療から農業に至るまで、水素の関わる幅広い分野への応用に期待

【研究背景】

水素はアンモニアや肥料の製造、石油化学工業、製鉄所、ロケット用燃料などに、広く使われています。近年では、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ます。例えば、燃料電池の出力を評価するために、燃料電池内の水素濃度（60~100%）や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ます。^{参考文献1}一方、医療分野では、心肺停止患者に水素ガスを吸入させるなどの臨床試験が行われています。^{参考文献2}また、水素を溶存^{注3}させた保存液に移植用の臓器を保存^{参考文献3}したり、透析液に水素を添加^{参考文献4}するなど、医療分野でも新しい水素の利用について研究が進められています。

上記のような測定環境では、既存の水素センサでの水素検知、水素濃度測定は困難であり、新しい水素センシング技術が求められてきました。

【研究成果と内容】

○過酷環境中の水素濃度を測定可能な水素センシング素子を開発

本センサは、水素だけを選んで透過させる水素透過金属膜を濃淡電池^{注4}式センサの電極に活用していることが特徴です。本センサに用いている濃淡電池の模式図を図1に示します。測定対象に接触する試料極側の電極（試料極）と水素濃度の基準となる電極（標準極）に用いる合金の組成や膜厚の制御、センサ素子の構造や構成などを工夫することによって、高い水素選択性と素早い応答性の実現に成功しました。

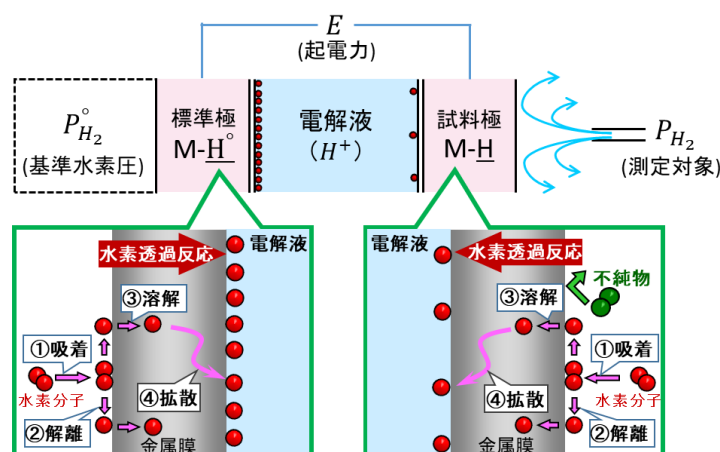


図1 濃淡電池式水素センサの模式図

水素のみに反応する水素透過金属膜の機能によって、従来のセンサでは測定が困難な環境で水素濃度の測定が可能になりました。例えば、可燃性ガスや水蒸気を含む混合ガス中の水素濃度測定、酸性度の異なる様々な液体中の溶存水素濃度の測定など、多様な応用が可能になります。想定される応用の一例を図 2 に示します。

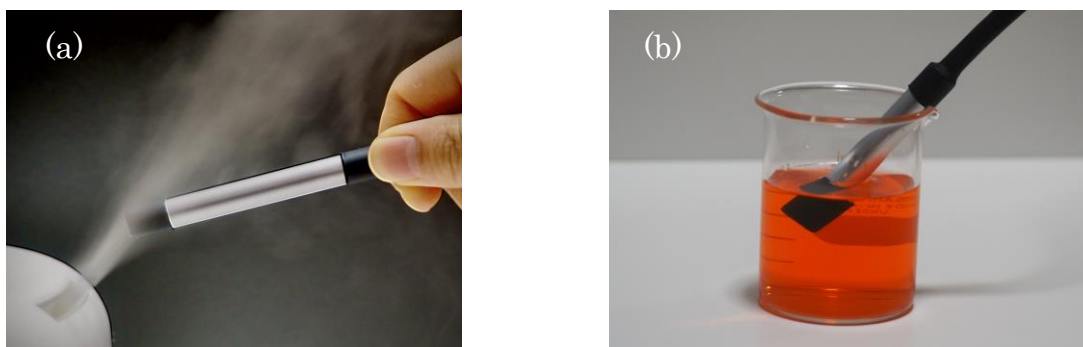


図 2 様々な環境中の水素濃度測定への応用例

- a) 水蒸気を含む混合ガス中の水素濃度測定
- b) 様々な液体中の溶存水素濃度の測定

【測定例】

① 水蒸気を含む混合ガス中での水素濃度測定

実験手順の模式図を図 3(a)に示します。純水素と純窒素を用いて水素濃度が 5～100% の範囲の混合ガスを作製し、60°C の蒸留水にバブリング^{注5)}させ、その直後の混合ガスで水素センサの特性を評価しました。図 3(b)に水素センサ出力の変化を示します。60°Cでの水蒸気分圧^{注6)}より、混合ガス中には水蒸気が約 20%含まれますが、このような多くの水蒸気を含む混合ガス中にもかかわらず、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ります。

また、100%の水素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ます。このように、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ました。

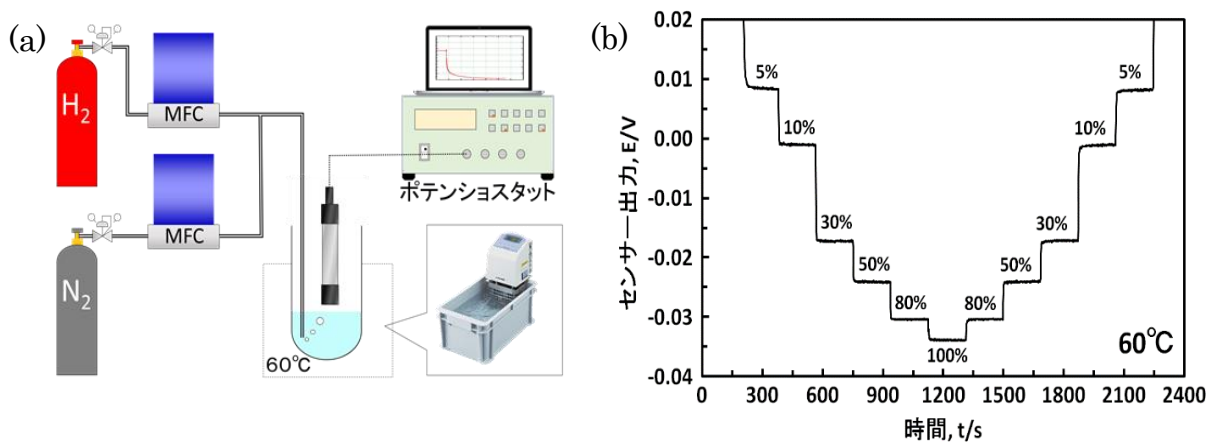


図 3 水蒸気を含む混合ガス中での水素測定

(a) 実験手順の模式図、(b)センサ出力の変化

(※図中の数値はバブリング前の混合ガス中の水素濃度)

② 液体中の水素濃度測定

蒸留水（25℃）に溶存した水素に対するセンサ特性を評価した結果を図4に示します。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ました。特に、0.3 ppbでも敏感に反応することが確認されました。これは飽和水素水の溶存水素濃度（1.6ppm）の約5000分の1に相当する極めて希薄な濃度です。

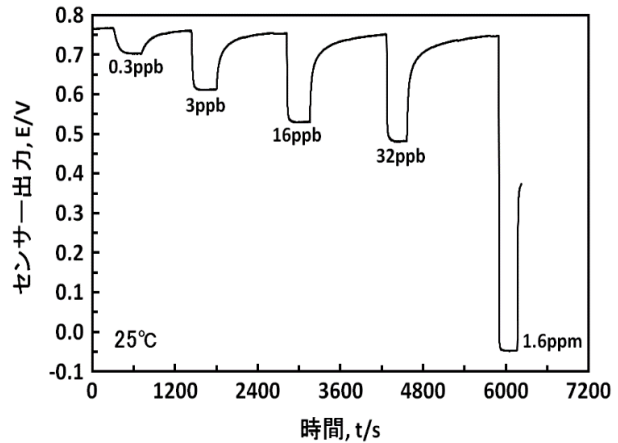


図4 液体中の溶存水素の測定

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ました。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濃度領域で優れた応答性を示します。

【成果の意義】

○工業、医療から農業に至るまで、水素の関わる幅広い分野への応用に期待

本水素センシング技術により、従来の水素センサでは対応できない様々な環境でも水素濃度の測定が可能になります。このことから図5に示すように、工業、医療から農業に至る水素がかかわる様々な分野での幅広い応用が期待されます。

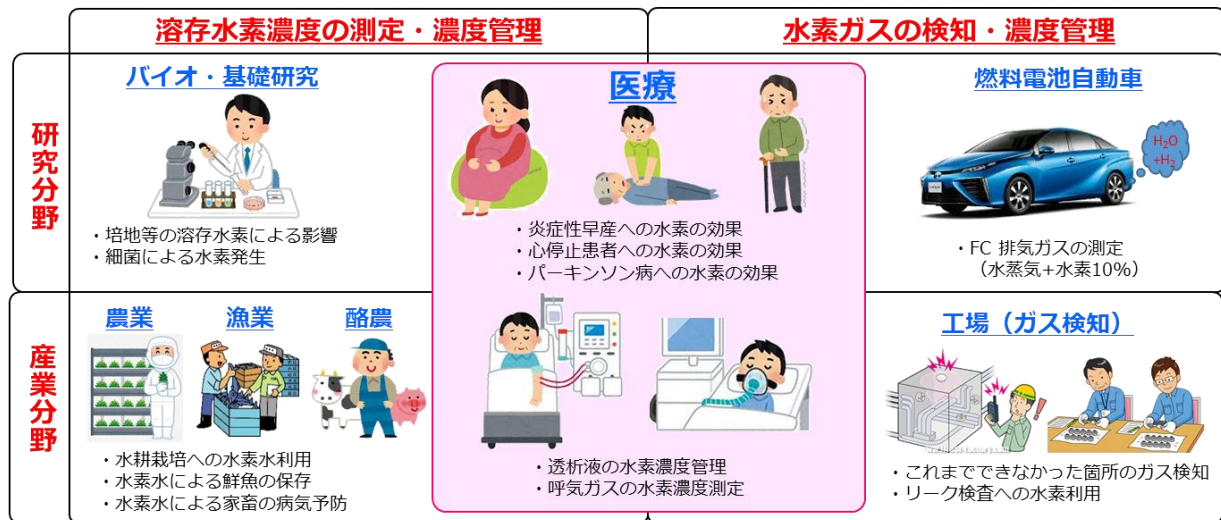


図5 水素センサの応用が期待される分野

【用語説明】

注1) 水素センシング素子

水素を検知する基本的要素。センサの検知部分を指しています。

注2) 水素透過金属膜

ある種の金属や合金は水素を溶解・拡散し、水素のみを透過する機能を有しています。このような金属の薄膜を水素透過金属膜と呼びます。代表的な水素透過金属膜に

は、パラジウム(Pd)やパラジウム-銀合金(Pd-Ag)があります。緻密な金属の膜を水素が透過する反応の模式図を図6に示します。

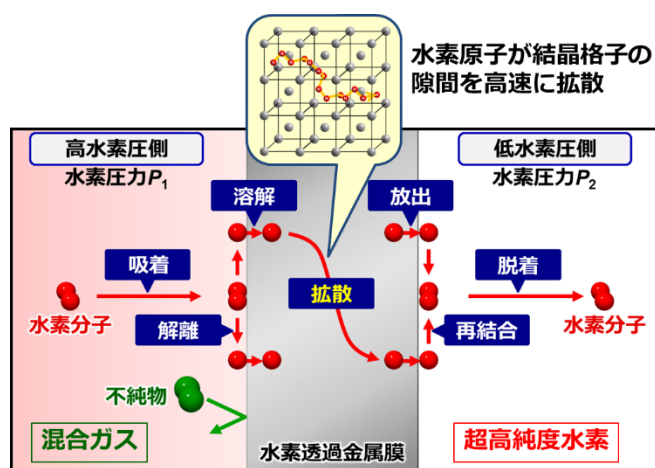


図6 水素透過金属膜における水素透過反応の模式図

※参考 <http://hydrogen.main.jp/index.html> 【水素透過金属膜ってなに？】

注3) 溶存水素

液体中に溶解込んでいる分子状水素 (H_2)。水素イオン (H^-) とは異なります。本水素センシング素子は、分子状水素にのみに反応し、水素イオンには反応しません。

注4) 濃淡電池式センサ

電気化学式センサの1つで、陽極と陰極における反応物質の自由エネルギーの差を利用したセンサ。自動車用の酸素センサにも実用されています。

注5) バブリング

液体に気体を吹き込むこと。バブリングによって気体が液体中に素早く溶存します。

注6) 分圧

多成分からなる混合気体において、一つの成分が混合気体と同じ体積を単独で占めた時の圧力

【参考文献】

- 1) NineSigma public invitation, "Hydrogen Sensor Technology Suitable for Automotive Use", Request No.: REQ4275675, Due Date: 02/16/2015
- 2) 厚生労働省：先進医療 B No.51 「水素ガス吸入療法」
HP：https://rctportal.niph.go.jp/s/detail/jr?trial_id=jRCTs031180352
- 3) K. Noda, N. Shigemura, Y. Tanaka et al.: J. Heart Lung Transplant, 32 (2013), 241-250.
- 4) M. Nakayama, N. Itami, H. Suzuki et al.: Sci. Rep., 8, 254 (2018), 1-10.

【論文情報】

雑誌名：日本金属学会誌 までりあ

論文タイトル：過酷環境で測定可能な水素センシング技術の開発

著者：湯川宏¹⁾、木村浩隆²⁾、鈴木譲³⁾

- 1)名古屋大学大学院工学研究科 材料デザイン工学専攻 助教
 - 2)株式会社鈴木商館 技術本部 技術部 エンジニアリング課 リーダー
 - 3)株式会社鈴木商館 顧問
- DOI : [10.2320/materia.59.99](https://doi.org/10.2320/materia.59.99)