

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2016

課題番号：24560070

研究課題名(和文) 水晶振動子型水素漏洩検知器の屋外使用のための温度・湿度補正法に関する研究

研究課題名(英文) Study on calibration method on temperature and humidity for outdoor use of the hydrogen sensor using a quartz oscillator

研究代表者

鈴木 淳 (Suzuki, Atsushi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・分析計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号：30344154

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：水晶振動子型水素漏洩検知器を屋外使用する際に問題となる温度及び湿度の影響を低減するための研究を行った。温度の影響は温度変化に対する出力の変化が小さい温度安定型水晶振動子を用いて低減した。湿度の影響については大気中の水分のみを除去する中空糸フィルターを用いた。さらに温度及び湿度または圧力変化に対するセンサー出力の依存性からそれぞれの変化量を求め、実測値から差し引くという補正法を確立し、温度、湿度、圧力の影響を取り除いたことにより屋外使用における温度及び湿度の影響を漏洩水素濃度換算で0.33vol.%と、実用化レベルにまで抑制できた。

研究成果の概要(英文)：The stability of the output from the hydrogen sensor using a quartz oscillator for outdoor use was improved by reducing influences of outdoor temperature, humidity, and pressure. This was accomplished by novel quartz oscillator, which output is mostly temperature independent to reduce influences of outdoor temperature. It was also indicated that the influence of humidity can be excluded using a hollow water vapor filter. In addition, the output from the hydrogen sensor was calibrated by calculations using the temperature, humidity, and pressure dependences of the output. It can be concluded that the method above investigated in this study is sufficiently effective at atmospheric temperatures to reduce fluctuations in the output from the hydrogen sensor below 0.33%, which is the necessary level for practical use of a hydrogen sensor in outdoor environments.

研究分野：物理化学

キーワード：水素センサ 水素エネルギー 燃料電池 電気自動車 水晶振動子 水素濃度計測 高速応答 粘性計測

## 1. 研究開始当初の背景

排出二酸化炭素低減のため、水素エネルギーを主要なエネルギー源とする「水素エネルギー社会」が注目されている。「水素エネルギー社会」を成立させるためには、大気中の爆発可能性濃度が4~75%と広い水素の漏洩検知技術の開発が必要不可欠である。この技術はこれまでに様々な方法が提案されているが、それぞれ一長一短があり、現状において確立された方式はない。

当グループで開発した水晶振動子式水素漏洩検知器(「ガス漏洩検知方法及び装置」特許第4078422号)は、気体の分子量および粘性に依存した出力が得られる水晶振動子センサーを用いた水素漏洩検知器である。この方式では大気中に水素が漏洩、混合された際に、その水素混合大気の平均的な分子量及び粘性が、水素漏洩前と比較して減少することを利用する。この大気中の平均的な分子量及び粘性の変化を水晶振動子センサーで検知することにより大気中への水素漏洩が検知できる(Sens. Actuators A, 127, 37-40, 2006)。

本方式の長所として

- ・室温で計測でき、漏洩水素の反応がないため安全かつセンサーの消費がない。
- ・出力は水素濃度に依存するため同時に漏洩水素濃度を100%まで計測できる。
- ・応答時間が0.5秒以下と速い。
- ・大気中への混入によって平均的な分子量および粘性が減少する変化を示す気体は水素またはヘリウムに限られるため、その他の気体による妨害が生じない。
- ・センサー部を小型化し、狭い場所でも使用できる。

・10 $\mu$ W程度の省電力で動作する。  
など数多くのメリットがあり、かつ水素漏洩検知器に必要な仕様を満たしている。

しかしながら、その屋外での使用形態を想定する場合、温度や湿度の影響を考慮する必要がある。水晶振動子センサーの共振周波数は温度によって変化するため温度変化はセンサーの出力に影響する。また湿度、すなわち大気中の水分は大気に比べ分子量及び粘性が小さいため湿度の変化が水晶振動子センサーのベースライン値に影響することが予備的な実験の結果わかっている。

## 2. 研究の目的

本提案では上述の水晶振動子型水素漏洩検知に対し、その屋外使用において、想定しうる屋外温度、湿度の変化に対して水晶振動子式センサーのベースライン出力値が、水素漏洩検知の誤報を生じない範囲に収められることを明らかにすることを目的とする。予備的な実験では、温度を15から40まで、相対湿度を10から100%まで変化させた際、水晶振動子センサーの出力は $2.0 \times 10^{-3}$ (任意単位)変化することがわかっている。この時の水晶振動子センサー出力は水素漏洩のな

いベースライン値であるが、この $2.0 \times 10^{-3}$ の変化は大気への2.0%濃度の水素漏洩に相当する変化であるため、このままではこの変化を水素漏洩と検知してしまい誤報を生じることになる。これは安全サイドの誤報ではあるが、特に屋外使用での水素漏洩検知器としての信頼性を高めるためにはこのような温度及び湿度変化での水晶振動子センサーのベースライン値の変化は極力抑制する必要がある。目標としてはこの検知器の現状の漏洩水素検知最低下限が0.1%であることから、想定しうる屋外温度・湿度変化において水晶振動子センサーのバックグラウンドのばらつきが0.1%水素濃度による変化よりも小さくなることが理想である。少なくとも、水素漏洩検知器の仕様として最低限必要な爆発限界濃度の四分の一である1%濃度水素による変化よりも有意に小さいことが必要であり、これを達成することを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1)水晶振動子センサーベースライン値の温度依存性の解明と温度補正法の確立

まず水晶振動子センサーのベースラインの値の温度依存性を明らかにし、温度補正しない時と比較してベースラインの値の温度に対する変化が低減されることを確認する。

水晶振動子センサーを恒温恒湿器中に設置し、湿度一定の条件で温度のみを変えて水晶振動子センサーのベースライン値を温度、湿度と共に記録する。これにより水晶振動子センサーベースライン値の温度依存性が明らかとなる。

水晶振動子センサーを用いた圧力計で利用されている温度補正法を用い、上記と同様にベースライン値を温度、湿度と共に記録する。この補正法は水晶振動子の共振周波数が温度に依存する性質を利用し、これを保障することにより水晶振動子センサー出力を補正するものである。これにより温度補正法を適応した時の水晶振動子センサーベースライン値の温度依存性が明らかとなる。各湿度において温度に対するベースライン値の変化が小さくなっている、理想的には変化率が水素濃度換算で0.1%以下になっていることを確認する。

また、本研究開始後に新たに開発された、温度変化に対する出力変化が小さい温度安定型的水晶振動子についての評価を行う。

(2)水晶振動子センサーベースライン値の湿度依存性の解明と湿度補正法の確立

水晶振動子センサーのベースラインの値の湿度依存性を明らかにするとともに水分除去フィルターを利用した湿度の影響の低減法を確立し、これを行わない時と比較してベースラインの値の湿度に対する変化が低減されることを確認する。

上記(1)と同様に水晶振動子センサーを恒温恒湿器中に設置し、温度一定の条件で湿度

のみを変えて水晶振動子センサーのベースライン値を温度、湿度と共に記録する。これにより水晶振動子センサーベースライン値の湿度依存性が明らかとなる。

次に水分除去フィルターを装着した水晶振動子センサーを同様に恒温恒湿器中に設置し、温度一定の条件で湿度のみを変えて水晶振動子センサーベースライン値を温度、湿度と共に記録し、湿度依存性を明らかにする。フィルターとしては中空系多孔質材料の他、過塩素酸マグネシウム等を使用する。フィルターなしの場合と比較して湿度の影響が小さくなっていることを確認すると共に最も効果的なフィルター種類を明らかにする。

### (3) 水晶振動子センサーベースライン値の温湿度依存性の評価

上記(1)、(2)の両方の補正方法を応用した状態での水晶振動子センサーのベースライン値の温度、湿度を系統的に変えることにより温湿度依存性を明らかにする。

温湿度補正方法を施した水晶振動子センサーを恒温恒湿器に設置し、温度及び湿度を外気温度に相当する範囲(0-100%、10~40)で同時に変化させ、水晶振動子センサーベースライン値への温度及び湿度の影響が抑制されたことを確認する。

### (4) 屋外使用における水晶振動子センサーベースライン値の評価

以上で水晶振動子センサーベースライン値への温度及び湿度の影響が抑制されたこと、すなわち温湿度の影響の抑制法が確立した後、実際に屋外使用を行い目標とした水晶振動子センサーベースライン値の安定性が長時間にわたり保たれているかを評価する。温度及び湿度補正方法を施した水晶振動子センサーを屋外に設置し、1~2年の長時間にわたり水晶振動子センサーのベースライン値を温度及び湿度と共に記録し、外気の温湿度の影響が低減されたことを確認する。

## 4. 研究成果

### (1) 水晶振動子センサーベースライン値の湿度依存性の解明と温度補正法の確立

温度変化をより高速かつ敏感に観測するため、水晶振動子に何もカバーを付けられない状態の水晶振動子センサーを用いて計測を行った。この水晶摩擦圧力計及び隔膜圧力計の測定子、温湿度センサーを恒温恒湿器中に設置し、湿度一定の条件下で温度を変えて測定を行った。湿度一定下で温度を10~60の範囲で変えると水晶摩擦圧力計の指示値は温度の増加と共に変化した。

温度校正は湿度一定条件での水晶振動子センサーの温度依存性の結果を用いて行った。水晶振動子センサー指示値の温度依存性は15~50の範囲ではほぼ2次関数が3次関数でフィッティングでき、これらのフィッティング関数から、温度変化による指示値の

変化を求めることができる。そこでこの温度変化による指示値の変化量を相殺することよっての温度校正を行った。その結果15~50では、最大水素濃度換算5.0vol.%の差が温度校正により1.6vol.%まで抑制できた。

一方新たに開発された温度安定型水晶振動子の温度依存性を調べたところ、接続するプリアンプへの温度の影響を低減するなどの対策を取れば、15~50の温度範囲での変動率は水素濃度換算で0.2vol.%程度と、従来水晶振動子と比較して格段に温度の影響を受けない、すなわち温度安定であることがわかった。そこで以降はこの温度安定型水晶振動子を用いることとした。

### (2) 水晶振動子センサーベースライン値の湿度依存性の解明と湿度補正法の確立

温度を10から50まで10毎に一定に保ちながら相対湿度を0から100RH%まで変えて出力を測定したところ、ベースライン値は湿度とともに減少し、粘性及び分子量の相対的な減少と一致した。出力の湿度依存性を三次関数で近似し、これにより湿度による変化分を相殺することにより湿度による変動を水素濃度換算で1.0vol.%以下に抑制した。

また、湿度成分だけを吸着、除外するガスフィルターのうち、特に中空系多孔質フィルターを用いることによる湿度校正により水晶振動子センサーベースライン値への湿度の影響は水素濃度換算で1.0vol.%以下まで抑制できることがわかった。

さらに温度安定型水晶振動子を用いた水晶振動子センサーへの湿度の影響を調べたところ、従来水晶振動子と同様、湿度変化とともに水晶振動子ベースライン値は変化した。湿度校正後のその変化は水素濃度換算で0.3vol.%以下であった。したがって、温度安定型水晶振動子は従来水晶振動子と比較して温度だけでなく湿度の影響も受けにくいことがわかった。

### (3) 水晶振動子センサーベースライン値の温湿度依存性の評価

温度及び湿度を同時に変化させた際の水晶振動子センサーベースライン値を、従来型水晶振動子で温度を20から50、また湿度を30%から0%へと同時に連続的に変化させて調べた。

水晶振動子センサーベースライン値の変化に対し、湿度を考慮した温度依存性の近似に用いた三次関数から温度による値の変化分を求めて測定値から相殺して校正した結果、上記条件の場合、水素濃度換算で1.0vol.%以下に抑制できた。

### (4) 屋外使用における水晶振動子センサーベースライン値の評価

温度安定型水晶振動子を用いた水素センサーを屋外に設置し、外気温度及び湿度の変化に対する安定性を評価した。各条件および

補正前後の水晶振動子センサーベースラインの値を図に示す。センサー出力の変動率は水素センサーとしての使用を考えると、0.33%以下が目標である。初めに行った約40日分の結果では変動率は0.28~1.03%であり、目標を達成したのは13%に留まった。そこで水晶振動子に接続するプリアンプへの温度の影響を低減するための対策を講じたが、その効果は十分ではなかった。

そこで安定性の改善を、圧力補正により行った。出力の圧力依存性を用いると、24時間屋外測定で求められる圧力変化量から、圧力センサー出力の変化分が計算により得られ、これを測定結果から差し引くことにより圧力補正できる。以上の圧力補正を、温度補正と組み合わせることにより、実際の測定結果と比較して補正後では変動率が低減され、ほぼ0.33%以下であり、安定性が改善されることがわかった。

以上の成果は本研究で行った温度、湿度及び圧力補正法の開発により達成されたものである。具体的には温度変化に対する出力の変化が小さい、すなわち温度安定な温度安定型水晶振動子や、湿度の影響を抑制するため大気中の水分のみを除去する中空系フィルターを用いたこと、温度及び湿度または圧力変化に対するセンサー出力の依存性からそれぞれの変化量に対する補正法を確立したことにより屋外使用における温度及び湿度の影響を実用化レベルにまで抑制することができた。

本研究の結果、水晶振動子型水素センサーの屋外使用における安定性が改善され、実用化を進めるために必要な性能が得られた。

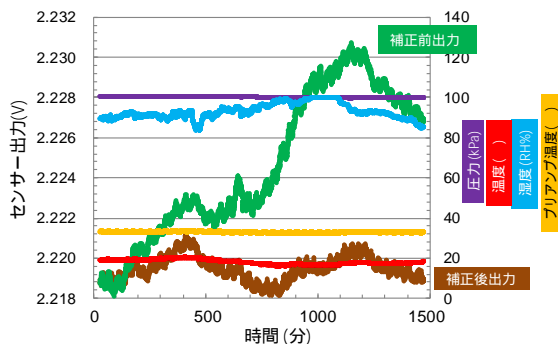


図 24 時間屋外測定結果

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計8件)

1. A. Suzuki, H. Hojo, T. Kobayashi, Temperature calibration of quartz oscillator for outdoor use of hydrogen sensing, Vacuum, 査読有、121、2015、pp.255-259、10.1016/j.vacuum.2015.03.020
2. A. Suzuki, Temperature-stable quartz oscillator and its applications in pressure gauges, gas sensing, and gas concentration measurements, J. Vac. Sci

and Technol. A, 査読有、34、2016、pp.031604-1-031604-5、10.1116/1.4946757

3. A. Suzuki, Humidity calibration for pressure gauge using temperature-stable quartz oscillator, Appl. Sci. Convergence Technol., 査読有、25、2016、pp.124-127、10.5757/ASCT.2016.25.6.124

[学会発表](計15件)

1. A. Suzuki, H. Hojo, T. Kobayashi, Temperature calibration of quartz oscillator for outdoor use of hydrogen sensing, The 7th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia, 2014年10月7日、National Tsing Hua University「新竹市(中華民国)」

2. A. Suzuki, Temperature-stable quartz oscillator and its applications in pressure gauges, gas sensing, and gas concentration measurements, The AVS 62nd International Symposium and Exhibition, 2015年10月21日、The San Jose Convention Center「サンノゼ(米国)」

3. A. Suzuki, Humidity calibration for pressure gauge using temperature-stable quartz oscillator, the 20th International Vacuum Congress (IVC-20), 2016年8月22日、BEXCO「釜山市(韓国)」

[図書](計0件)

なし

[産業財産権]

なし

[その他]

1. ホームページ等

<https://staff.aist.go.jp/a-suzuki/newpage3.html>

2. 依頼講演

- ・鈴木 淳、水晶振動子を用いたガスセンサ、日本真空学会 2014年8月研究例会、2014年8月6日、機械振興会館「東京都港区」

- ・鈴木 淳、水晶振動子型水素漏洩検知器の屋外使用のための温度補正方法、計測フロンティア研究部門第10回シンポジウム、2013年9月6日、幕張メッセ「千葉県千葉市」

- ・鈴木 淳、水晶振動子型水素センサ・濃度計の実用化に向けて、第2回産総研分析計測標準研究部門シンポジウム、2016年9月9日、幕張メッセ「千葉県千葉市」

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 淳 (SUZUKI Atsushi)

産業技術総合研究所 分析計測標準研究部門 主任研究員

研究者番号：30344154

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし