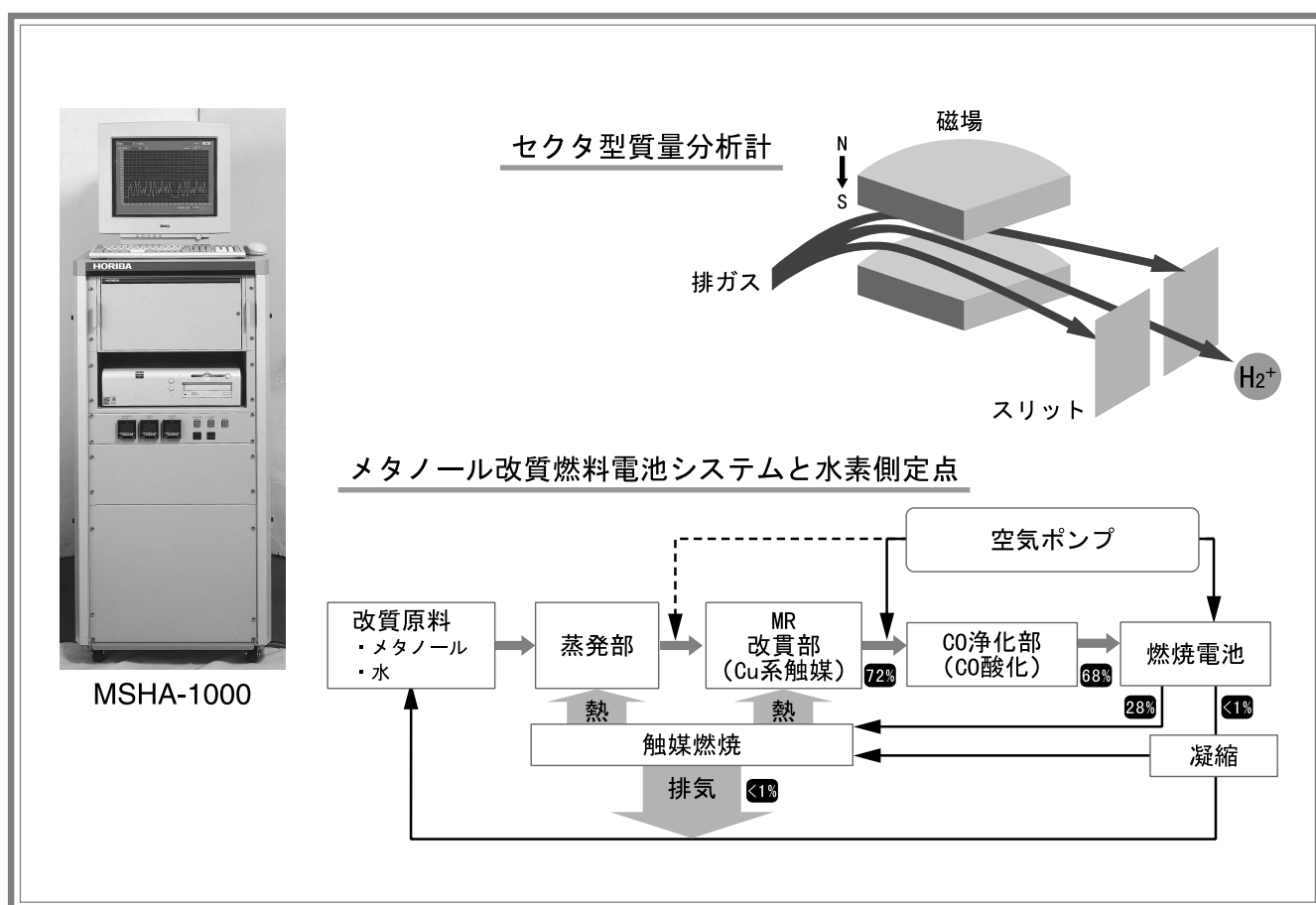


セクタ水素計 MSHA-1000 The MSHA-1000 Mass Sector-type Hydrogen Analyzer

石原正昭



要旨

クリーンで効率の高い燃料電池を使った自動車の研究開発が精力的に進められており、精度が高く、高速に应答する水素計が求められている。このたび開発・製品化したセクタ型水素計MSHA-1000は、高感度でしかも選択性が高いセクタ型の質量分析技術と安定なサンプリング技術を組合せ、应答速度(T₉₀)が2秒以内で干渉影響のない連続式の水素濃度測定装置である。本稿では、MSHA-1000の動作原理、特長などを紹介する。

Abstract

As research and development of automobiles using clean, high-efficiency fuel cells proceeds apace, a demand has arisen for hydrogen analyzers that can provide high-speed precise measurements. The newly-developed MSHA-1000 hydrogen analyzer combines highly sensitive and selective mass spectrometry technology with stable-sampling techniques to produce interference-free continuous hydrogen concentration measurements with T₉₀ response speeds of 2 seconds or less. The author presents the operating principles, features, and other details of the MSHA-1000 hydrogen analyzer.

1. はじめに

近年 環境・資源問題からクリーンでエネルギー変換効率の高い燃料電池が注目されており、自動車メーカー各社においても、各種の燃料電池自動車の研究開発が盛んに行われている。中でも ①比較的低温で作動すること、②高い出力密度を有すること ③小型化が可能であることなどの理由により、固体高分子型燃料電池が最有力視されている。

ここで燃料となる水素の供給方法は、各自動車メーカーで活発に研究開発が行われているが、現在までのところ、メタノールを改質して水素を発生させる方式が有力視されている。この方式の場合には、いかに効率よくメタノールを改質し水素を燃料電池に供給するかが大きな技術開発課題の一つで、そこでは各過程における水素ガス濃度の測定・管理が非常に重要となる。

図1にメタノール改質システムの燃料系と水素濃度測定ポイント(*)を示す。

燃料電池自動車の開発現場で使われる水素濃度測定装置には次の様な機能が要求されている。

- ・高速応答で連続測定が可能なこと。
- ・他の妨害成分の干渉影響を受けず、選択性が高いこと。

従来、水素濃度の測定には、ガスクロマトグラフィーや半導体センサ法などが使われていた。しかし、ガスクロマトグラフィーはバッチサンプリングを基本としているために連続測定が不可能である。また、半導体センサを用いた分析計はセンサがサンプルガス中の一酸化炭素(CO)に被毒・劣化しやすく、選択性も良くない。

そこでホリバは、燃料電池システムの研究開発現場からのニーズに応えるべく、セクタ型質量分析式水素計MSHA-1000を開発した。

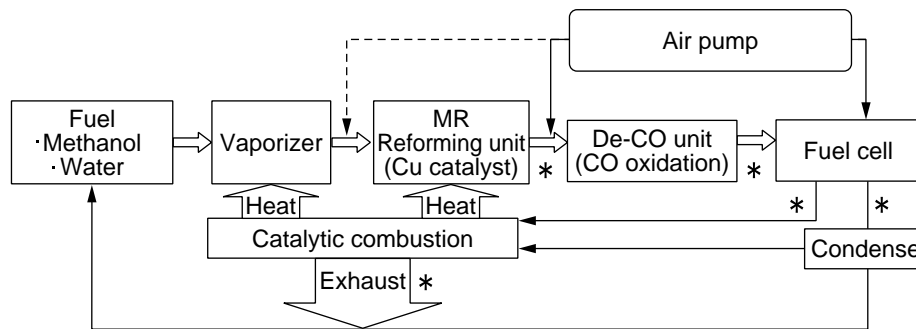


図1 メタノール改質燃料電池システムと水素測定点
Methanol-Reforming Fuel Cell System and Hydrogen Concentration Measurement Point

2. 測定原理

MSHA-1000の分析部には、セクタ型質量分析計を使用している。図2にセクタ型質量分析計の分析原理の概念図を示す。

高真空中に保たれた分析部に導入されたサンプルガス分子は、電子衝撃により一部がイオン化され、セクタ型の磁場に導かれる。水素イオンのように電荷を持った粒子は、磁場内を移動すると、ローレンツ力を受ける。ローレンツ力は各イオンの質量と電荷量に依存するため、磁場を飛行する荷電粒子の進行方向はイオン種によって異なる。言い換えれば、イオンの出射方向が、イオンの質量および電荷量に応じて振り分けられることになる。そこで、質量数2のイオンの出射位置にスリットを設け、水素分子イオンだけを選択的に検出する。この方法では、原理的に水素分子イオン以外は検出されず、他の共存成分の干渉影響を受けにくいことから、特に混合ガス中の水素濃度の分析に適している。

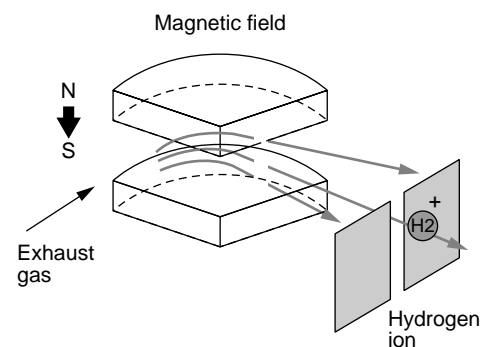


図2 セクタ型質量分析計の動作原理
Measurement Principle of Sector-Type Mass Spectrometer

3. 装置の構成

MSHA-1000は分析部と制御ユニットからなる分析装置本体 および燃料電池の種類に応じて選択する別付けのサンプリングユニット(オプション)とから構成されている。

3.1 分析部

MSHA-1000の分析部はセクタ型質量分析計と加熱配管系で構成されている。Sample Inlet から導入されたサンプルガスの一部が分析部前段のキャピラリーを通して、高真空中に保たれたセクタ型質量分析計に入る。分析計に入ったサンプルガスは、電子衝撃法によりイオン化される。セクタ型の磁場で曲げられたイオンは、検出器の直前に設けられたスリットにより水素分子イオンだけが通過し検出される。

燃料電池システムのガス中には、高濃度の水分が含まれている。水分がサンプリング過程で凝結すると正確な測定ができなくなる恐れがある。このため、MSHA-1000では、サンプルガスが流れる配管系はすべて加熱して水分の凝結を防いでいる。

3.2 安全対策

本装置では高濃度の水素を扱うことから、次の様な安全対策を施している。

- 1) 配管系の材質や構造を強化し、サンプルガスが配管系の外に漏れない構造にする。
- 2) 水素漏洩警報器を用いて、常に架台内の水素漏れを監視する。
- 3) 万一漏れが発生した場合にも、爆発など致命的な危険が発生しないよう強制排気する。

3.3 制御ユニット

MSHA-1000の制御にはパソコンを用いている。制御ユニットは、分析部の配管系各バルブの開閉、分析計の目盛校正 (ZERO CAL/SPAN CAL)、および測定値を演算処理し結果の表示・保存など全ての制御をつかさどっている。また、別付けサンプリングユニットを用いる場合にはその制御も行う。

3.4 システム構成

燃料電池システムから採取する水素ガスは様々な性状をもっており、各々に最適な条件でサンプリングする必要がある。MSHA-1000は各種のサンプリング装置と組み合わせることができる。例えば、触媒の評価には希釈サンプリングが、システム全体の評価にはダイレクトサンプリングが必要となる。図3にメタノール改質型燃料電池の水素濃度測定システム構成の一例を示す。

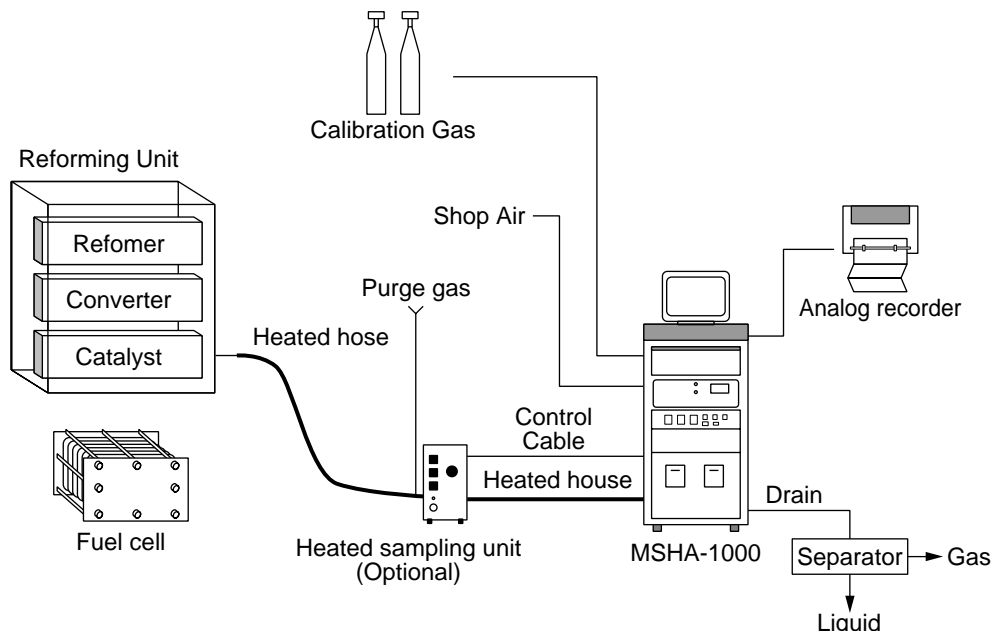


図3 メタノール改質型燃料電池の水素濃度測定システム構成例
An Example of a Hydrogen Measurement System for the Methanol Fuel Cell

一方、燃料電池システムの研究開発の分野では、水素以外にも、メタンやホルムアルデヒドなどの副成物の測定も欠かせない。ホリバは、これらのニーズに合わせて各種の分析、試験装置を用意している。図4にホリバの燃料電池開発サポートシステムを示す。

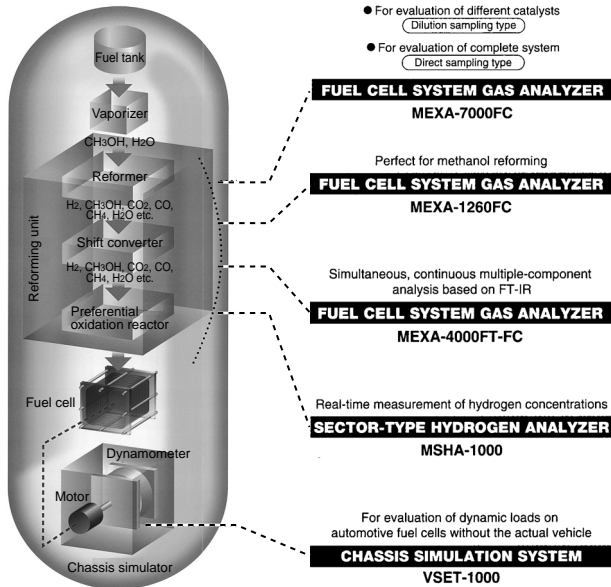


図4 ホリバの燃料電池研究開発用分析機器
Horiba's Products for Fuel Cell Development

4. 仕様

燃料電池の研究開発の現場からは、「高速応答で連続測定が可能な水素濃度計」が強く求められている。図5にMSHA-1000の応答を示す。図から、90%応答(T₉₀)が2秒以内と高速であることが確認できる。

表1にMSHA-1000の主な仕様を示す。

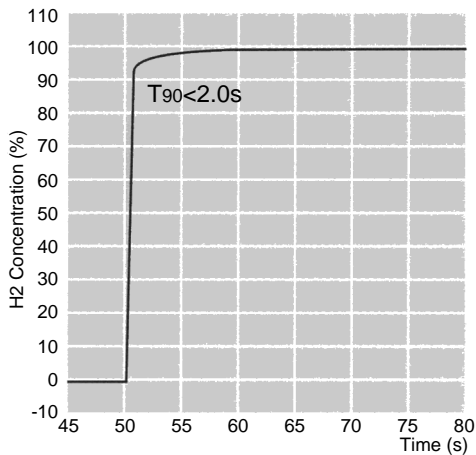


図5 MSHA-1000の応答速度
MSHA-1000 Response Curve

表1 MSHA-1000の主な仕様
MSHA-1000 General Specifications

測定原理	セクタ型質量分析法
測定成分・範囲	水素 (H ₂) 0~100vol%
応答速度 (T ₉₀)	立ち上がり 2.0秒以内 (流量5.0L/m、本体入口にて窒素→水素100vol% 切換時)
再現性	フルスケールの±1.0%以内 (窒素・水素 100vol% 切換、3回繰り返し測定)
ドリフト	フルスケールの±1.0%以内/h (窒素・水素100vol%とも、室温制御環境下で連続測定時)
ノイズ	フルスケールの±1.0%以内 (RMS×2、水素100%測定時)
電源	AC100±10V、50/60±1Hz、単相、最大 1.2Kva
外形	本体架台 : 570 (W) × 710 (D) × 1190 (H) mm、約150kg

5. おわりに

ホリバは、自動車排ガス計測を中心とする各種のガス分析機器の開発・製品化を通して、地球環境保全に貢献してきた。MSHA-1000は、ホリバが永年にわたり蓄積してきた技術ノウハウをベースとして、特に燃料電池分野の研究開発現場からのご要望を受けて開発・製品化した。燃料電池を搭載した自動車の実用化が急速に進む中、本機が、関連する他のエンジン計測機器ともども、お役に立つことを願っている。



石原正昭
Masaaki ISHIHARA
エンジン計測開発部