

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4165300号
(P4165300)

(45) 発行日 平成20年10月15日(2008.10.15)

(24) 登録日 平成20年8月8日(2008.8.8)

(51) Int. Cl.	F I		
GO 1 N 27/18 (2006.01)	GO 1 N 27/18		
B 6 O L 11/18 (2006.01)	B 6 O L 11/18	G	
GO 1 N 27/04 (2006.01)	GO 1 N 27/04	B	
HO 1 M 8/04 (2006.01)	GO 1 N 27/04	P	
	HO 1 M 8/04	Y	
請求項の数 9 (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2003-152489 (P2003-152489)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成15年5月29日(2003.5.29)		松下電器産業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-354210 (P2004-354210A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成16年12月16日(2004.12.16)	(74) 代理人	100097445
審査請求日	平成17年11月18日(2005.11.18)		弁理士 岩橋 文雄
		(74) 代理人	100109667
			弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(72) 発明者	東海林 理人
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電子部品株式会社内
		審査官	田中 洋介
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスセンサとそれを用いた燃料電池システムおよび自動車

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

湿気を含む大気と混合した被検出ガスに接触する発熱素子と、この発熱素子に電流を流す電源装置と、この発熱素子の両端電圧を測定する電圧計と、この電圧計の出力電圧から湿度および被検出ガスの濃度を演算出力する演算部を有し、前記発熱素子に少なくとも3段階以上の電流をステップ状に規定時間連続して流し、それぞれの電流値に対する前記発熱素子の規定時間経過後の両端電圧を前記演算部へ取り込み最も電流の少ない時の前記発熱素子の両端電圧から温度を求め、前記温度と濃度既知の被検出ガスであらかじめ求めた0点および感度の補正式とからその他の電流を流した時の前記発熱素子の両端電圧の値を補正することで規格化出力をそれぞれ求め、この規格化出力の差から湿度を求め、湿度と濃度既知の被検出ガスであらかじめ求めた湿度補正式で前記規格化出力を補正することで被検出ガスの濃度を求める行程を1サイクルとして繰り返すことで湿度および被検出ガスの濃度を出力するように構成したガスセンサ。

【請求項2】

被検出ガスが濃度4%までの水素である請求項1に記載のガスセンサ。

【請求項3】

発熱素子に流す最も電流の少ない時の電流値は発熱素子がほとんど発熱しない範囲内で与えられるようにした請求項1に記載のガスセンサ。

【請求項4】

発熱素子に流す少なくとも3段階以上の電流値は低い電流から高い電流に順次与えられ

るようにした請求項 1 に記載のガスセンサ。

【請求項 5】

発熱素子を一部を窪ませたシリコン台座の窪み部の表面に形成した絶縁層と、この絶縁層の上に形成した発熱体で構成した請求項 1 に記載のガスセンサ。

【請求項 6】

発熱素子の一部に貫通部を設けた請求項 5 に記載のガスセンサ。

【請求項 7】

発熱素子は有孔キャンを二重に重ねた中に配置され、それぞれのキャンの孔の位置が互いに対向しないように配置した請求項 1 に記載のガスセンサ。

【請求項 8】

請求項 1 に記載のガスセンサが搭載された燃料電池であって、前記ガスセンサの水素に対する出力が既定値を超えた時、換気するとともに前記燃料電池を停止するように制御する構成とした燃料電池システム。

10

【請求項 9】

請求項 1 に記載のガスセンサを乗車空間の上部に配置し、このガスセンサの湿度出力をもとに前記乗車空間が最適な湿度になるように前記乗車空間の一部に設けたエアコンを制御するとともに、前記ガスセンサの水素濃度出力から前記乗車空間内の水素濃度が既定値以上であれば警報を発生し前記乗車空間内の換気を行うとともに水素供給源を遮断するように制御する構成とした自動車。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は湿気を含む大気と混合した被検出ガスの濃度および湿度を検出するためのガスセンサとそれをを用いた燃料電池システムおよび自動車に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

エネルギー、環境問題の解決の切り札として期待されている燃料電池が、近年、盛んに開発されてきている。特に、固体高分子膜を電解質に用いた燃料電池は動作温度が 80 程度と低く扱いやすいため、現在燃料電池開発の主流をなしている。しかし、これは燃料に水素を用いるため、その漏洩に対する安全対策として水素検出用ガスセンサが必要にな

30

【0003】

このようなガスセンサとして、従来、水素の熱伝導率が他のガスに比べ極めて大きいことを利用し、水素の存在による熱伝導率の変化を発熱素子の温度変化として検出する原理のものが提案されていた。これは、例えば空気中に水素が存在すると、発熱素子から奪われる熱量が空気のみの時より多くなり、これにより発熱素子の温度が水素濃度に応じて変化する。この温度変化を温度検出素子の抵抗値の変化として電氣的に検出するものである。

【0004】

このガスセンサに使用される発熱素子（温度検出素子と兼用）として、白金薄膜抵抗体が用いられている。これは薄膜であるがゆえに半導体微細加工技術（マイクロマシン技術）を応用して製造することが可能であり、極微小な発熱素子を形成できるため、高速応答、低消費電力化が図れるという特長を有している。

40

【0005】

なお、この出願の発明に関連する先行技術文献情報としては、例えば、特許文献 1 が知られている。

【0006】

【特許文献 1】

特開平 8 - 101156 号公報

【0007】

50

【発明が解決しようとする課題】

このようなガスセンサを水素漏洩検知に用いる場合、被検出ガス（水素）中の湿気の存在が問題となる。すなわち、湿気がなければ発熱素子の抵抗値は水素濃度に応じて変化するが、湿気があるとそれによっても抵抗値が変化してしまい、水素による変化なのか湿気による変化なのかあるいは両者が共存して変化したのかを区別することができない。

【0008】

これに対し、前記従来例では、白金薄膜抵抗体からなる発熱素子に流す電流を可変することにより発熱素子の出力電圧が反応度合いに応じて変化することを利用して、各電流を流した時の発熱素子の両端電圧をあらかじめ求めた推定式に代入かつ連立させることにより、その推定式の解から大気ガスの量すなわち各ガスの濃度を求めている。

10

【0009】

基本的にはこのような解法で複数成分のガス濃度を求めることができるのであるが、課題となるのは燃料電池からの漏洩検知のように、80 近い温度で水蒸気がほぼ飽和で含有された状態の水素が大気中に漏洩する場合である。すなわち、各ガス成分の熱伝導率の変化が従来例にあるように1次式で表される、もしくは、1次式とみなせる範囲内でしか検出しない用途であれば、チェビシェフの直交多項式を用いて計算できるが、上記のように水素に比べ水蒸気が多量にある場合が想定される系での検出においては、それらの混合系の熱伝導率は湿度とともに一旦上昇しピークを持って下降する非線形（二次以上の次数を必ず持つ）な特性を示す。従って、単に推定式を連立させて解くだけでは計算が煩雑になるうえ、湿度に対する解が複数個存在し湿度を一義的に決定できず、ゆえに水素濃度も一義的に決定できないといった課題があった。

20

【0010】

以上のことから、本発明は被検出ガスと水蒸気が共存した環境下において被検出ガス濃度と湿度を区別して検出することができるガスセンサを提供することを目的とするものである。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

この目的を達成するために本発明は以下の構成を有するものであり、その特徴部分について列挙する。

【0012】

本発明の請求項1に記載の発明は、湿気を含む大気と混合した被検出ガスに接触する発熱素子と、この発熱素子に電流を流す電源装置と、この発熱素子の両端電圧を測定する電圧計と、この電圧計の出力電圧から湿度および被検出ガスの濃度を演算出力する演算部を有し、前記発熱素子に少なくとも3段階以上の電流をステップ状に規定時間連続して流し、それぞれの電流値に対する前記発熱素子の規定時間経過後の両端電圧を前記演算部へ取り込み、最も電流の少ない時の前記発熱素子の両端電圧から温度を求め、前記温度と濃度既知の被検出ガスであらかじめ求めた0点および感度の補正式とからその他の電流を流した時の前記発熱素子の両端電圧の値を補正することで規格化出力をそれぞれ求め、この規格化出力の差から湿度を求め、湿度と濃度既知の被検出ガスであらかじめ求めた湿度補正式で前記規格化出力を補正することで被検出ガスの濃度を求める行程を1サイクルとして繰り返すことで湿度および被検出ガスの濃度を出力するように構成したもので、発熱温度が異なるように少なくとも3段階の電流を発熱素子に流して、まず規格化出力差から湿度出力を一義的に決定し、それから湿度補正量の演算を行って被検出ガスの濃度を求めることで、熱伝導率が非線形特性をもつ水蒸気を含有する系であっても、被検出ガス濃度と湿度をそれぞれ区別して検出することができるという作用を有するものである。

30

40

【0013】

本発明の請求項2に記載の発明は、被検出ガスが濃度4%までの水素とするもので、水素濃度の出力感度が湿度の出力感度と同レベルの範囲とし、かつ、爆発限界以下の水素濃度範囲とすることで補正計算による精度を向上させつつ安全な濃度範囲内で水素漏洩を検知できるという作用を有するものである。

50

【 0 0 1 4 】

本発明の請求項 3 に記載の発明は、発熱素子に流す最も電流の少ない時の電流値は発熱素子がほとんど発熱しない範囲内で与えられるようにしたもので、ガス感度や湿度感度がほとんどなく素子温度のみを高精度に検出できるという作用を有するものである。

【 0 0 1 5 】

本発明の請求項 4 に記載の発明は、発熱素子に流す少なくとも 3 段階以上の電流値は低い電流から高い電流に順次与えるようにしたもので、これにより発熱素子の発熱温度を低温から高温に順次加熱でき、急激に加熱することによる熱衝撃に起因した素子破壊の可能性を低減できるという作用を有するものである。

【 0 0 1 6 】

本発明の請求項 5 に記載の発明は、発熱素子を一部を窪ませたシリコン台座の窪み部の表面に形成した絶縁層と、この絶縁層の上に形成した発熱体で構成したもので、シリコンのマイクロマシン微細加工技術で発熱素子を極めて薄く形成することにより発熱素子の熱容量を極めて低減できるため、高速応答、低消費電力のガスセンサが実現できるという作用を有するものである。

【 0 0 1 7 】

なお、窪み部の厚みを 10 マイクロメートル以下とすることにより、発熱素子の温度安定時間をサブ秒オーダーに低減できるという作用を有するものである。

【 0 0 1 8 】

また、発熱素子の表面に保護層を形成することにより、被検出ガス中に含まれる不純物が発熱素子の表面に直接付着するのを防ぐことができるため、発熱素子の信頼性が向上するという作用を有するものである。

【 0 0 1 9 】

さらに、絶縁層および保護層をシリカで構成することにより、シリコン台座との密着がよいため繰り返し加熱を行っても発熱素子が破壊する可能性を低減できるという作用を有するものである。

【 0 0 2 0 】

本発明の請求項 6 に記載の発明は、発熱素子の一部に貫通部を設けたもので、発熱素子からシリコン台座への熱引けを低減できるため、素子温度の安定時間を短縮でき、かつ、繰り返し加熱による再現性が優れるという作用を有するものである。

【 0 0 2 1 】

なお、発熱素子を白金薄膜とすることにより、発熱素子の配線パターンと発熱素子が一体で形成できるため製造プロセスが簡略化できるという作用を有するものである。

【 0 0 2 2 】

また、発熱素子の形状をつづら折れの構成とすることにより、発熱素子の表面積を大きくとれるので、その分感度が向上するという作用を有するものである。

【 0 0 2 3 】

本発明の請求項 7 に記載の発明は、発熱素子は有孔キャンを二重に重ねた中に配置され、それぞれのキャンの孔の位置が互いに対向しないように配置したもので、これにより直接被検出ガスが発熱素子に到らず、被検出ガスの流量によるガスセンサ出力への影響を低減できるという作用を有するものである。

【 0 0 2 4 】

なお、孔にそれぞれ金属網を形成することにより、万一ガスセンサ内で水素のような被検出ガスが燃焼しても網で熱が吸収され網から外に火炎が伝播しないという作用を有するものである。

【 0 0 2 5 】

また、有孔キャンおよび金属網を黒色とすることにより、発熱素子や外部からの輻射熱を有孔キャンおよび金属網が吸収するため有孔キャンおよび金属網での熱の乱反射による発熱素子の発熱温度への影響が低減されるという作用を有するものである。

【 0 0 2 6 】

10

20

30

40

50

本発明の請求項 8 に記載の発明は、請求項 1 に記載のガスセンサが搭載された燃料電池であって、前記ガスセンサの水素に対する出力が既定値を超えた時換気するとともに前記燃料電池を停止するように制御する構成とした燃料電池システムで、湿気を含む被検出ガス中でも水素濃度のみを精度よく検出できるので水素漏洩に対する安全性が高い燃料電池システムを構成することができるという作用を有するものである。

【 0 0 2 7 】

本発明の請求項 9 に記載の発明は、請求項 1 に記載のガスセンサを乗車空間の上部に配置し、このガスセンサの湿度出力をもとに前記乗車空間が最適な湿度になるように前記乗車空間の一部に設けたエアコンを制御するとともに、前記ガスセンサの水素濃度出力から前記乗車空間内の水素濃度が既定値以上であれば警報を発し前記乗車空間内の換気を行うとともに水素供給源を遮断するように制御する構成とした自動車であり、乗車空間内の 1 つのガスセンサのみで水素漏洩検知だけでなく湿度のデータも得られるので、通常はエアコン制御を行い水素漏洩時には換気し水素供給源を遮断するように制御を行うことで、自動車の安全性、快適性を同時に向上できるという作用を有するものである。

10

【 0 0 2 8 】

なお、ガスセンサを常時動作させるようにすることにより、ガスセンサが低消費電力であるがゆえ自動車の非使用時においても水素漏洩を検知できるのでさらに安全性を向上できるという作用を有するものである。

【 0 0 2 9 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施の形態を添付図面に従って説明する。なお、ここでは被検出ガスが水素であるとして、以下、説明する。

20

【 0 0 3 0 】

図 1 は本発明の実施の形態におけるガスセンサのガス検出部の分解斜視図である。図 2 は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子の概略斜視図である。図 3 は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子の概略断面図である。図 4 は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子の拡大断面図である。図 5 は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子の概略製造プロセス図である。図 6 は本発明の実施の形態におけるガスセンサの概略断面図である。

【 0 0 3 1 】

図 1 において、発熱素子 1 はベース 2 上に固定されている。ベース 2 には、それを貫通するように 2 本のピン 3 が設けられており、ピン 3 の頂面と発熱素子 1 とは金製のワイヤ 4 がそれぞれ 2 本ずつ接続されている。2 本ずつワイヤ 4 を接続したのは、万一 1 本のワイヤ 4 が断線してももう 1 本が接続されているのでガスセンサを使い続けられ信頼性が向上するからである。ベース 2 には 4 ヶ所の内孔 5 を有する内キャン 6 が被せられ、さらにその上から 1 ヶ所の外孔 7 を有する外キャン 8 が被せられて二重のキャン構成としてある。内孔 5 および外孔 7 はベース 2 に被せる際に互いに対向しない位置になるよう形成してある。ベース 2、内キャン 6 および外キャン 8 はいずれも抵抗溶接により互いに固定されている。なお、内孔 5 および外孔 7 にはステンレス製の網 9 が固定されている。また、内キャン 6 と外キャン 8 および網 9 は黒色のクロムメッキにより着色されている。

30

40

【 0 0 3 2 】

発熱素子 1 は図 2 に示すように、シリコンからなる台座 10 をマイクロマシン加工技術により白金薄膜からなる発熱体 11 をつづら折れ状に形成したものであり、発熱体 11 の形状に従って台座 10 もつづら折れ状に加工してある。発熱体 11 の両端にはワイヤ 4 をボンディングするためのランド 12 が設けられている。なお、発熱体 11 やランド 12 の下面には図示していないがシリカからなる絶縁層が形成されている。さらに、発熱体 11 の上面にも図示していないがシリカからなる保護層が形成されている。

【 0 0 3 3 】

発熱素子 1 の図 2 の一点鎖線で示した部分の断面を図 3 に示す。つづら折れ状に加工した部分は図 3 における台座 10 の下側の面を窪ませて窪み部 13 を形成することで、厚み

50

約10マイクロメートルまで薄くしてある。これにより発熱体11の熱容量を極めて低減することができる。

【0034】

図3の点線で示した発熱素子1のつづら折れ部分の拡大断面を図4に示す。つづら折れ状に加工したシリコンからなる台座10の上にはシリカからなる絶縁層14が形成されており、その上面に白金薄膜の発熱体11がさらにその上面に保護層15がそれぞれ積層された構造となっている。

【0035】

このような発熱素子1のマイクロマシン加工技術による概略製造プロセスを図5(a)~(e)に示す。なお、わかりやすくするために絶縁層14、発熱体11、保護層15および台座10のつづら折れ部分の厚みは実際よりも誇張して示した。

10

【0036】

まず、図5(a)に示すように、シリコン台座10上にスパッタによりシリカの絶縁層14を全面に形成する。次に、図5(b)に示すように、絶縁層14の上面に発熱体11のパターンを用いて白金をスパッタすることにより発熱体11を形成する。さらに、図5(c)に示すように、発熱体11に対応する部分のみが露出したマスクパターンを用いてスパッタによりシリカの保護層15を形成する。これにより発熱体11の上面だけに保護層15を形成できる。次に、図5(d)に示すように、つづら折れ形状のパターンを用いて発熱体11の周辺のシリコンをエッチングにより掘り下げる。最後に、図5(e)に示すように、台座10の裏面すなわち発熱体11を形成しなかった面からエッチングによりシリコンを削り窪み部13を形成していく。これにより、窪み部13が先に掘り下げたつづら折れパターンに到ることで、図2に示すような発熱体11がつづら折れ形状で宙に浮いた発熱素子1が形成できる。

20

【0037】

このようにして作製した発熱素子1は図1に示したベース2、内キャン6、外キャン8からなるケースに実装されて検出部を形成する。検出部16は図6に示すようにピン3を検出回路17に挿入しはんだ付けすることにより電氣的、機械的に接続される。容器18には検出回路17が挿入されるとともに、検出回路17に接続された取出しケーブル19をあらかじめ通した容器フタ20がはめ込まれ、耐湿樹脂21を容器フタ20に設けた注入口(図示せず)から検出回路17と容器フタ20の間の空間全体に注入し硬化させた後、容器18と容器フタ20をかしめて固定する。

30

【0038】

容器18の底面にはガス取込口22が開けられており、また、側面にはセンサ取付用のネジ部23が加工されている。このようにして、ガスセンサ24が完成する。

【0039】

次に、ガスセンサの取り付け例について図7, 図8を用いて説明する。

【0040】

図7は本発明の実施の形態におけるガスセンサを定置型燃料電池システムに取り付けた際の概略ブロック図である。図8は本発明の実施の形態におけるガスセンサを用いた燃料電池自動車の概略構造を示す断面図である。

40

【0041】

まず、定置型燃料電池システムについて固体高分子膜電解質型を例に説明する。図7において、水素タンク51は、改質型の燃料電池システムの場合には改質器と置き換えられる。水素タンク51内の水素は遮断弁52を通過して水素加湿器53に導入される。ここで、燃料電池内の固体高分子膜が乾燥するのを防ぐための湿気が与えられる。加湿された水素は燃料電池スタック54の水素極側に導入される。一方、燃料電池スタック54には発電に必要な空気もコンプレッサ55により空気加湿器56で加湿されて空気極側に導入される。これにより燃料電池スタック54は発電を行い太線で示したように燃料電池制御回路57を経て外部に電力を供給する。また、燃料電池スタック54からは発電の結果生成した水が空気と一緒に外部へ排出される。

50

【 0 0 4 2 】

このような燃料電池システムは全体が筐体 5 8 内に収納されている。筐体 5 8 内には、図 7 中に黒丸で示したように、水素タンク 5 1 の近傍、燃料電池スタック 5 4 の近傍、燃料電池スタック 5 4 の空気極側の出口配管の一部などに水素漏洩を検知するためのガスセンサが配置される。これにより、もしいずれかのガスセンサが水素漏洩を検知すれば、燃料電池制御回路 5 7 は遮断弁 5 2 を閉じ、警報器 5 9 と換気扇 6 0 を動作させ燃料電池を停止するように制御する。

【 0 0 4 3 】

次に、燃料電池自動車について説明する。図 8 において、自動車の本体 1 0 1 は乗車空間 1 0 2 と、水素タンク収納空間 1 0 3 と、駆動手段収納空間 1 0 4 と、床下空間 1 0 5 がそれぞれ空間として分離された状態で形成されている。水素タンク収納空間 1 0 3 には水素を貯蔵するタンク 1 0 6 が設けられている。タンク 1 0 6 は、特に衝突時における水素漏洩に対する安全性を確保するために、外側タンク 1 0 7 と内側タンク 1 0 8 からなる二重構造となっており、内側タンク 1 0 8 内に水素が貯蔵されている。また、駆動手段収納空間 1 0 4 には本体 1 0 1 を駆動するためのモーター 1 0 9 が設けられている。床下空間 1 0 5 には燃料電池スタック 1 1 0 が設けられている。

【 0 0 4 4 】

タンク 1 0 6 から供給された水素は床下空間 1 0 5 に設けられた燃料電池 1 1 0 で電気エネルギーに変換され、その電気エネルギーがモーター 1 0 9 に伝達されてタイヤ 1 1 1 を駆動するようになっている。なお、タイヤ 1 1 1 の操舵方向は乗車空間 1 0 2 内からハンドル 1 1 2 で行うようになっている。

【 0 0 4 5 】

このような自動車において、それぞれの空間にはガスセンサ 1 1 3 が設けられている。具体的には、乗車空間 1 0 2 に設けたガスセンサ 1 1 3 は乗車空間 1 0 2 の中で最も上部にあたる天井前部に、水素タンク収納空間 1 0 3 に設けたガスセンサ 1 1 3 はタンク 1 0 6 が二重構造であるため外側タンク 1 0 7 の最上部に、駆動手段格納空間 1 0 4 に設けたガスセンサ 1 1 3 は駆動手段格納空間 1 0 4 の中で最も上部にあたるボンネット後端部に、床下空間 1 0 5 に設けたガスセンサ 1 1 3 は床下空間 1 0 5 の最上部にそれぞれ配置してある。さらに、図示していないが図 7 と同様に燃料電池スタック 1 1 0 の空気極側出口配管の一部にもガスセンサを配置している。

【 0 0 4 6 】

これらのガスセンサ 1 1 3 のうちいずれかが水素漏洩を検知すると、図 7 で説明したように水素供給源を遮断し警報および換気を行う。それに加えて、乗車空間 1 0 2 内に設けたガスセンサ 1 1 3 は湿度も検知できるので、通常は乗車空間 1 0 2 内が最適な湿度になるように乗車空間 1 0 2 の一部に設けたエアコンを制御している。なお、自動車の非使用時においてもいつ水素が漏れるかわからないためガスセンサは常時動作させてあり、いずれかが水素漏洩を検知すると自動的に換気を行い水素が充満しないようにしている。この場合、発熱素子 1 は極小の形状であることから消費電力が非常に小さいという特徴を有するので、自動車の非使用時でも十分駆動可能である。

【 0 0 4 7 】

次に、ガスセンサの動作について説明する。

【 0 0 4 8 】

図 9 は本発明の実施の形態におけるガスセンサの回路構成を説明するための概略回路図である。図 1 0 は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子に加える印加電流の概略波形図である。図 1 1 は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子が高温発熱時の加湿下における水素濃度出力特性図である。図 1 2 は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子が低温発熱時および高温発熱時の 0 点温度特性図である。図 1 3 は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子が低温発熱時および高温発熱時の温度による感度補正特性図である。図 1 4 は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子が低温発熱時および高温発熱時の補正後の出力差と 8 0 における相対湿度との相関図

10

20

30

40

50

である。図 15 は本発明の実施の形態におけるガスセンサの湿度と 0 点および感度補正後出力の相関図である。図 16 は本発明の実施の形態におけるガスセンサの発熱素子が低温発熱時および高温発熱時の補正後の出力差とオフセットとの相関図である。図 17 は本発明の実施の形態におけるガスセンサの湿度補正後の加湿下での水素濃度出力特性図である。図 18 は本発明の実施の形態におけるガスセンサの水素濃度と湿度を計算する手順を示すフローチャートである。

【 0 0 4 9 】

図 9 において、発熱素子 1 には電源装置として定電流源 25 が接続され、さらに発熱素子 1 の両端電圧を測定する電圧計 26 が定電流源 25 と並列に接続されている。定電流源 25 および電圧計 26 はさらに演算部としてのマイクロコンピュータ 27 に接続されている。マイクロコンピュータ 27 は定電流源 25 を制御するとともに、電圧計 26 の出力から所定の演算を行い水素濃度や湿度を出力する。

10

【 0 0 5 0 】

発熱素子 1 に印加される電流は図 10 に示すようにマイクロコンピュータ 27 の指示に従って定電流源 25 から 3 段階にステップ状に規定時間連続して流されている。本実施の形態では最初の電流値が 1 mA、2 回目の電流値が 7 mA、3 回目の電流値が 7.5 mA で、それぞれ 0.1 秒ずつ流すように制御している。3 回目の電流を流し終わると、発熱素子 1 への電流をオフにし 1.7 秒待つ。この間に発熱素子 1 を周囲温度まで冷却している。従って、1 サイクル 2 秒の間隔でこれを繰り返して電流を印加している。なお、これらの電流値や時間は本実施の形態の発熱素子 1 で得られた条件の一例であり、これらの数値に何ら限定されるものではない。

20

【 0 0 5 1 】

マイクロコンピュータ 27 は上記の電流制御を行いながら、各電流値を切替える直前の電圧計 26 の電圧値を取り込む。従って、1 サイクル当たり 3 点の電圧を読み込むことになる。ここで、これらの電圧を電流の低い順から T, L, H とする。

【 0 0 5 2 】

T は発熱素子 1 への電流値が 1 mA と小さいため、ほとんど発熱しない状態での発熱素子 1 の電圧に相当する。この場合、発熱素子 1 は白金測温体に相当するので、その両端電圧 T はほぼ発熱素子 1 の周囲温度のみを表すことになり、ガスの種類による熱伝導の変化は検出していない。

30

【 0 0 5 3 】

L および H は発熱素子 1 が発熱した時の発熱素子 1 の電圧になる。この場合はガスの種類や濃度および周囲温度によって素子から奪われる熱と、自らの発熱との平衡が取れた状態の温度に応じた電圧が得られる。従って、L と H は周囲温度とガスの種類や濃度というパラメータが合成された電圧となる。なお、発熱素子 1 の発熱温度は流す電流が小さい時の L の方が当然 H より小さくなる。

【 0 0 5 4 】

ここで、代表値として H を用いた時の 80 における加湿雰囲気下での水素濃度依存性を高めた。非加湿 (0% RH : RH は相対湿度) 下で空気のみをガスセンサに流した時の出力 H が 0 に、水素を 1% 混合した空気をガスセンサに流した時の出力 H が 1 になるように、各水素濃度や湿度条件下で得られた出力 H を規格化した。結果を図 11 に示す。横軸はガスセンサに流した水素の濃度 (%), 縦軸は規格化したセンサ (% H₂) を示す。

40

【 0 0 5 5 】

図 11 より、雰囲気中に湿度が含まれるとセンサ出力が無視できないほど大きく動き、水素検出、湿度検出ともに同レベルの感度を有することがわかった。出力 L についても同様の結果であった。従って、L や H 単独では両者を区別して検出できない。そこで、以下に示す演算を行うことで両者の濃度を出力している。

【 0 0 5 6 】

一般に気体の熱伝導率は温度依存性を有するため、まず周囲温度 T に対する補正を L, H に対して行う。具体的には、最初に 0 点 (乾燥空気だけが存在する場合の出力) の補正

50

を行う。これは乾燥空気をガスセンサに流した状態で温度を変え、各温度における出力 T 、 L 、 H から補正式を用いて補正する。実際の出力例を図 1 2 に示す。図 1 2 において、周囲温度が -40 、 20 、 50 、 80 、 95 の場合の出力 T 、 L 、 H を、 T (周囲温度に相当) を横軸に L 、 H を縦軸にそれぞれプロットした。 L 、 H とも周囲温度 T によって変化し 0 点が温度依存性を持つことがわかる。図 1 2 より L 、 H に対する 0 点補正式を最小二乗法で二次近似して求めると、以下のようにになった。

【 0 0 5 7 】

$$L_0 = 1.2446 \times T^2 + 5.6767 \times T + 1.436 \quad (1)$$

$$H_0 = 1.5997 \times T^2 + 5.5951 \times T + 1.8743 \quad (2)$$

これにより、ある任意の湿度および水素環境下での出力 L 、 H のうち、0 点の温度依存による影響分 L_0 、 H_0 は周囲温度 T を (1)、(2) 式に代入することで得られる。従って、任意環境下の出力 L 、 H を 0 点補正した値 Z_L 、 Z_H は次式で求められる。

【 0 0 5 8 】

$$Z_L = L - L_0 \quad (3)$$

$$Z_H = H - H_0 \quad (4)$$

なお、(1)、(2) 式で二次近似としたのは、一次近似では補正誤差が大きかったからである。

【 0 0 5 9 】

次に、周囲温度による感度補正を行う。これは、一般に気体の熱伝導率は同じ濃度のガスが存在していても周囲温度に応じて変化する、すなわち、熱伝導率のガス感度が温度特性を有するためである。このため、乾燥空気に水素を一定濃度 (ここでは 1 % とした) 混合したガスをガスセンサに流した状態で温度を変え、各温度における出力 T 、 L 、 H から補正式を用いて補正する。ここで、前記したように温度を変えると 0 点も変化するので、 L 、 H の値は (3)、(4) 式によりあらかじめ 0 点補正した値 (Z_L 、 Z_H) に対して感度補正を行う。

【 0 0 6 0 】

1 % 水素を含む乾燥空気に対する出力 Z_L 、 Z_H (= 1 % 水素感度) の実際の温度依存性を図 1 3 に示す。周囲温度は 0 点補正の時と同様に变化させた。また、横軸には T (周囲温度に相当) を、縦軸には Z_L 、 Z_H をそれぞれプロットした。図 1 3 より、1 % 水素感度も温度依存性を持つことがわかる。 Z_L 、 Z_H に対する感度補正式を最小二乗法で二次近似して求めると、以下のようにになった。

【 0 0 6 1 】

$$Z_{L1} = 0.0627 \times T^2 + 0.0424 \times T - 0.0472 \quad (5)$$

$$Z_{H1} = 0.0996 \times T^2 + 0.0566 \times T - 0.0623 \quad (6)$$

ここで、 Z_{L1} 、 Z_{H1} は温度による感度補正係数である。これにより、任意環境下の出力 Z_L 、 Z_H を感度補正して水素濃度に規格化した値 K_L 、 K_H は次式で求められる。

【 0 0 6 2 】

$$K_L = Z_L / Z_{L1} \quad (7)$$

$$K_H = Z_H / Z_{H1} \quad (8)$$

(7)、(8) 式により、 K_L 、 K_H の単位は水素濃度の % (以下、% H_2) に規格化されたことになる。なお、(5)、(6) 式で二次近似としたのは、0 点補正時と同様、一次近似では補正誤差が大きかったからである。

【 0 0 6 3 】

次に、湿度出力を求める。(7)、(8) 式は水素濃度で規格化した出力であるので、両者の差は任意環境における出力のうち水素濃度の影響を差し引いた値、すなわち、湿度に相当する。これは、水素が 4 % 程度までの範囲であれば、水素と水蒸気が混合した空気の場合、両者の熱伝導率への影響が単純に和として近似できることに基づく。さらに、水素感度と湿度感度は異なることから、水素濃度に対する感度が等しくなるように計算された規格化出力 K_L 、 K_H の差は水素感度のみを差し引くことになり、残った値は湿度を示すことになる。実際に両者の差を求めて湿度との相関をプロットしたものを図 1 4 に示す

10

20

30

40

50

。横軸はKLとKHの差Hum (= KH - KL)を、縦軸は80での相対湿度RHをそれぞれ示す。図14より、Humに対するRHの相関は従来例で述べたピークを持つ非線形特性ではなく、一義的に湿度を決定できる略線形特性であることがわかる。

【0064】

この相関を最小二乗法で二次近似した計算式を次式に示す。

【0065】

$$RH = 243.65 \times Hum^2 + 132.57 \times Hum + 0.1011 \quad (9)$$

従って、規格化出力差Humを(9)式に代入すれば、RHを求めることができる。なお、本実施の形態ではRHを80での相対湿度の単位で求めたが、周囲温度Tが変わった場合、Tに応じてRHを既知公式などを用いて絶対湿度に変換するなり、Tにおける相対湿度に換算することで、任意の温度下での湿度を求めることができる。

10

【0066】

ここで、Humの湿度に対する特性がピークを持つ非線形特性にならない理由について図15を用いて説明する。図15は水素を含まない湿り空気における湿度RHに対するKL, KH, Humの相関図であり、横軸はRHを、左縦軸はKL, KHを、右縦軸はHumをそれぞれ示す。図15より、規格化出力KL, KHのRHに対する特性はいずれもピークを持つ非線形特性であることがわかる。これは湿り空気の持つ熱伝導特性を直接表していることになる。従って、湿度に対するKL, KHの近似式は必ず二次以上の方程式で表さなければならないので、従来例のようにこの近似式(推定式)を用いて連立方程式を解くと解が複数存在することになり、一義的に湿度をひいては水素濃度を決定できないわけである。

20

【0067】

しかし、湿り空気のような混合ガスの熱伝導率をSutherland-Wassiljew型理論式から計算すると、式中の結合係数や構成ガスの純成分の熱伝導率が温度特性を持つことから、たとえ同濃度の混合ガスでも温度が変わると熱伝導率が変化することがわかる。従って、発熱素子の発熱温度を違えると、同湿度下であっても湿度感度が互いに異なることになる。これは図15でKLとKHのプロットが異なることから裏付けられる。この点に着目し、異なる発熱温度における発熱素子の出力(ここではKL, KHに相当)の差を上記理論式から計算すると、ガスセンサの使用湿度範囲では略線形特性になることを発見した。実際にKLとKHの差(=Hum)を求めた結果を図15に示す(縦軸は右側を参照のこと)。図15よりRHに対するHumは略線形特性を示しこれも理論計算を裏付ける結果となった。これらのことから、従来、湿度を一義的に決定できなかったものが、本発明の演算手法により(9)式を用いて決定できるようになった。

30

【0068】

次に、水素濃度を求める手法について説明する。

【0069】

図11より湿度に応じたオフセットを差し引けば湿度補正を行えることがわかる。従って、湿度とオフセットの相関を求めれば湿度補正が可能となる。ここで、図14でHumが湿度を表すことを明確にしたので、HumとオフセットOffとの相関を求めた。結果を図16に示す。横軸はHumを、縦軸は図11から求めたOffをそれぞれ示す。図16よりHumから差し引くべきオフセット量Offを一義的に決定できることがわかる。両者の相関を最小二乗法で三次近似した計算式を次式に示す。

40

【0070】

$$Off = 11.247 \times Hum^3 - 27.502 \times Hum^2 + 17.242 \times Hum - 0.0351 \quad (10)$$

従って、湿度補正後の水素出力Outは次式より得られる。

【0071】

$$Out = KH - Off \quad (11)$$

なお、(10)式で三次近似としたのは低次の近似では補正誤差が大きかったからであ

50

る。

【0072】

以上の補正手法を用いて、実際に図11の出力を湿度補正した結果を図17に示す。横軸は非検出ガス中の水素濃度、縦軸は水素出力Outである。図17より明らかなように、図11と比べ湿度補正が極めて良好になされていることがわかる。

【0073】

また、(11)式までに示した計算はいずれも簡単な四則演算であるため、従来例のような連立方程式を二次以上の次数で計算するのに比べ複数の解が存在することなく正確に、さらに計算速度が極めて速く、応答性のよいガスセンサが実現できる。従って、湿度が影響する系のような場合には本実施の形態の計算方法が極めて有利であることが分かる。

10

【0074】

以上の計算手法はマイクロコンピュータ27にプログラムされており、ガスセンサ動作時に得られる発熱素子の出力T, L, Hが入力されると、上記(1)式から(11)式の計算を行い水素濃度、湿度を出力するようになっている。この計算手順サブルーチンを図18のフローチャートに示す。

【0075】

まず、発熱素子に最初の電流(ここでは1mA)を流す(S1)。次に既定時間(0.1秒)待つ(S2)。既定時間経過後の発熱素子の両端電圧Tを読み込む(S3)。次に発熱素子に2回目の電流(ここでは7mA)を流し(S4)、既定時間(0.1秒)待ち(S5)、発熱素子の両端電圧Lを読み込み(S6)。同様に、発熱素子に3回目の電流(ここでは7.5mA)を流し(S7)、既定時間(0.1秒)待ち(S8)、発熱素子の両端電圧Hを読み込む(S9)。次に、(1)式から(4)式を用いて温度による0点補正計算を行い(S10)、その結果を用いて(5)式から(8)式により温度による感度補正計算を行う(S11)。次に、(9)式より湿度計算を行い(S12)、(10)、(11)式より湿度補正による水素濃度を計算する(S13)。最後に水素濃度と湿度を出力する(S14)。以上の動作を1サイクルとして繰り返し、水素濃度と湿度を出力し続ける。

20

【0076】

なお、本実施の形態では水素濃度と湿度のみを出力しているが、必要に応じてTの値から周囲温度を出力するようにしてもよい。

30

【0077】

以上の構成、動作により、水素と水蒸気が共存した環境下において水素濃度と湿度を区別して検出することができるガスセンサが得られた。

【0078】

【発明の効果】

以上のように本発明は湿気を含む大気と混合した被検出ガスに接触する発熱素子と、この発熱素子に電流を流す電源装置と、この発熱素子の両端電圧を測定する電圧計と、この電圧計の出力電圧から湿度および被検出ガスの濃度を演算出力する演算部を有し、前記発熱素子に少なくとも3段階以上の電流をステップ状に規定時間連続して流し、それぞれの電流値に対する前記発熱素子の規定時間経過後の両端電圧を前記演算部へ取り込み最も電流の少ない時の前記発熱素子の両端電圧から温度を求め、前記温度と濃度既知の被検出ガスであらかじめ求めた0点および感度の補正式とからその他の電流を流した時の前記発熱素子の両端電圧の値を補正することで規格化出力をそれぞれ求め、この規格化出力の差から湿度を求め、湿度と濃度既知の被検出ガスであらかじめ求めた湿度補正式で前記規格化出力を補正することで被検出ガスの濃度を求める行程を1サイクルとして繰り返すことで湿度および被検出ガスの濃度を出力するものである。湿気があっても水素濃度と湿度をそれぞれ区別して検出することができるガスセンサを実現できる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態におけるガスセンサのガス検出部の分解斜視図

【図2】 同センサの発熱素子の概略斜視図

50

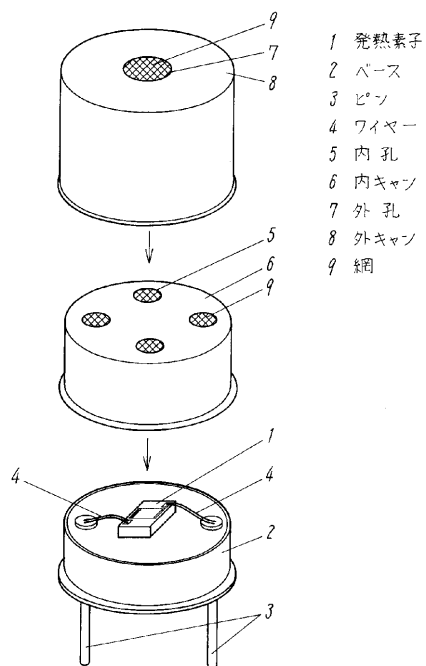
【図 3】	同センサの発熱素子の概略断面図	
【図 4】	同センサの発熱素子の拡大断面図	
【図 5】	同センサの発熱素子の概略製造プロセス図	
【図 6】	同センサの概略断面図	
【図 7】	同センサを定置型燃料電池システムに取り付けた際の概略ブロック図	
【図 8】	同センサを用いた燃料電池自動車の概略構造を示す断面図	
【図 9】	同センサの概略回路図	
【図 10】	同センサの発熱素子に加える印加電圧の概略波形図	
【図 11】	同センサの発熱素子が高温発熱時の加湿下における水素濃度出力特性図	
【図 12】	同センサの発熱素子が低温発熱時および高温発熱時の 0 点温度特性図	10
【図 13】	同センサの発熱素子が低温発熱時および高温発熱時の温度による温度補正特性図	
【図 14】	同センサの発熱素子が低温発熱時および高温発熱時の補正後の出力差と 80 における相対湿度との相関図	
【図 15】	同センサの湿度と 0 点および感度補正後出力の相関図	
【図 16】	同センサの発熱素子が低温発熱時および高温発熱時の補正後の出力差とオフセットとの相関図	
【図 17】	同センサの湿度補正後の加湿下での水素濃度出力特性図	
【図 18】	同センサの水素濃度と湿度を計算する手順を示すフローチャート	
【符号の説明】		20
1	発熱素子	
2	ベース	
3	ピン	
4	ワイヤー	
5	内孔	
6	内キャン	
7	外孔	
8	外キャン	
9	網	
10	台座	30
11	発熱体	
12	ランド	
13	窪み部	
14	絶縁層	
15	保護層	
16	検出部	
17	検出回路	
18	容器	
19	取出しケーブル	
20	容器フタ	40
21	耐湿樹脂	
22	ガス取込口	
23	ネジ部	
24	ガスセンサ	
25	定電流源	
26	電圧計	
27	マイクロコンピュータ	
51	水素タンク	
52	遮断弁	
53	水素加湿器	50

- 5 4 燃料電池スタック
- 5 5 コンプレッサ
- 5 6 空気加湿器
- 5 7 燃料電池制御回路
- 5 8 筐体
- 5 9 警報器
- 6 0 換気扇
- 1 0 1 本体
- 1 0 2 乗車空間
- 1 0 3 水素タンク収納空間
- 1 0 4 駆動手段収納空間
- 1 0 5 床下空間
- 1 0 6 タンク
- 1 0 7 外側タンク
- 1 0 8 内側タンク
- 1 0 9 モーター
- 1 1 0 燃料電池スタック
- 1 1 1 タイヤ
- 1 1 2 ハンドル
- 1 1 3 ガスセンサ

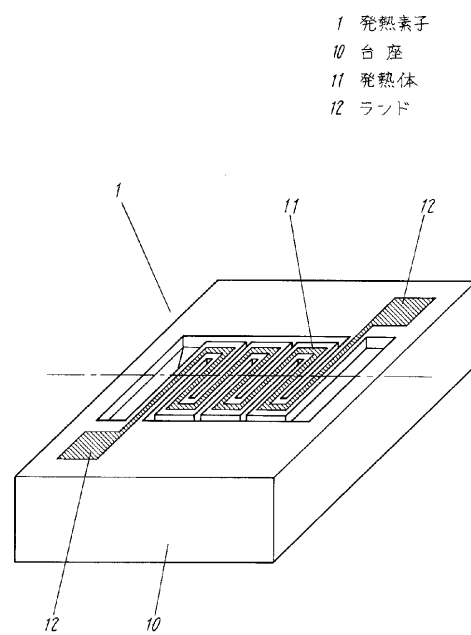
10

20

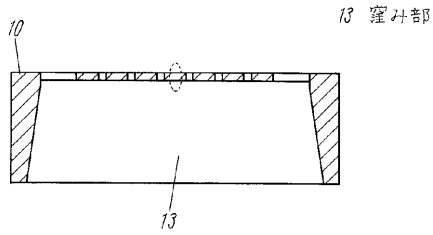
【図 1】



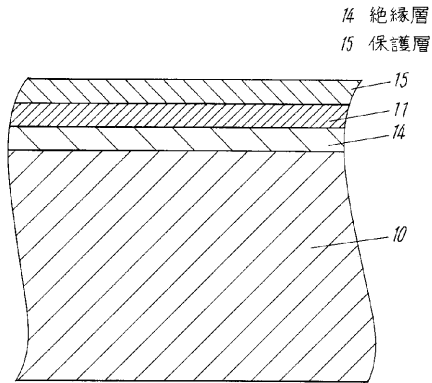
【図 2】



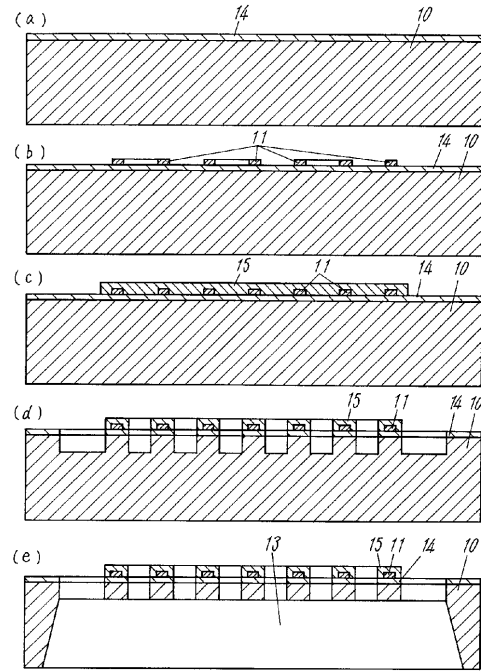
【図3】



【図4】

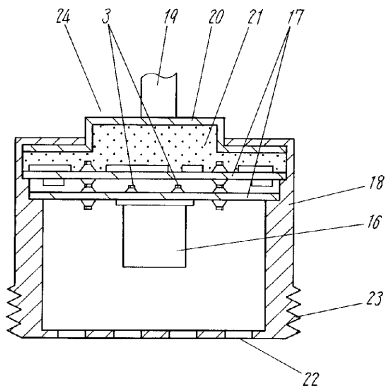


【図5】



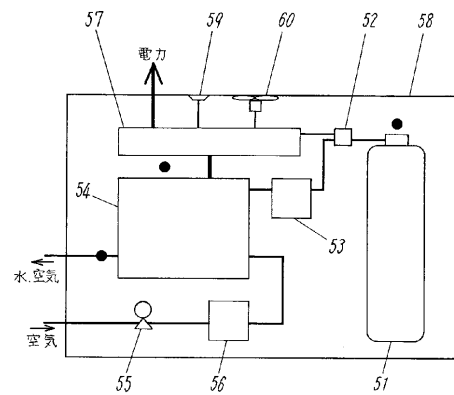
【図6】

- 16 検出部
- 17 検出回路
- 18 容器
- 19 取出ケーブル
- 20 容器フタ
- 21 耐湿樹脂
- 22 ガス取込口
- 23 ネジ部
- 24 ガスセンサ



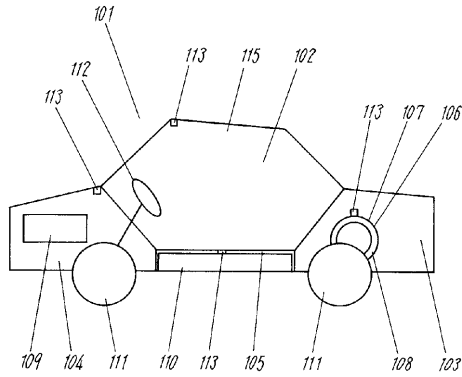
【図7】

- 51 水素タンク
- 52 遮断弁
- 53 水素加湿器
- 54 燃料電池スタック
- 55 コンプレッサ
- 56 空気加湿器
- 57 燃料電池制御回路
- 58 筐体
- 59 警報器
- 60 換気扇

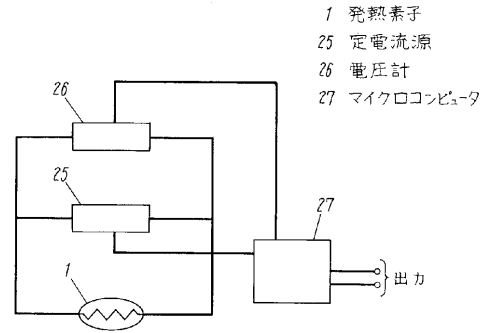


【図8】

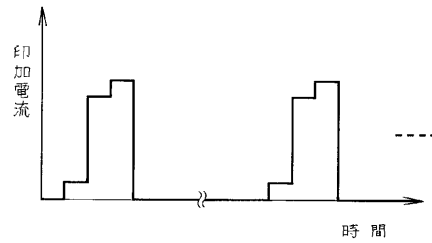
- | | |
|---------------|--------------|
| 101 本体 | 107 外側タンク |
| 102 乗車空間 | 108 内側タンク |
| 103 水素タンク収納空間 | 109 モーター |
| 104 駆動手段収納空間 | 110 燃料電池スタック |
| 105 床下空間 | 111 タイマ |
| 106 タンク | 112 ハンドル |
| | 113 ガスセンサ |



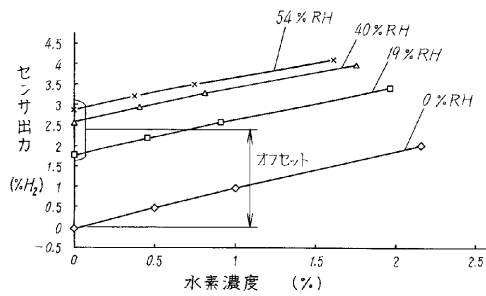
【図9】



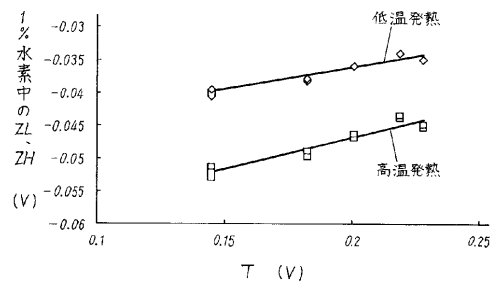
【図10】



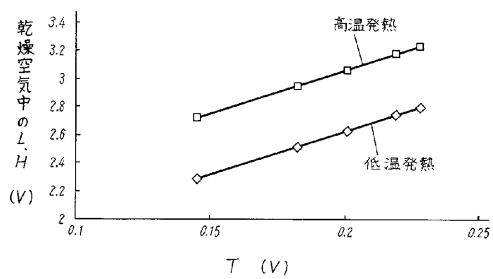
【図11】



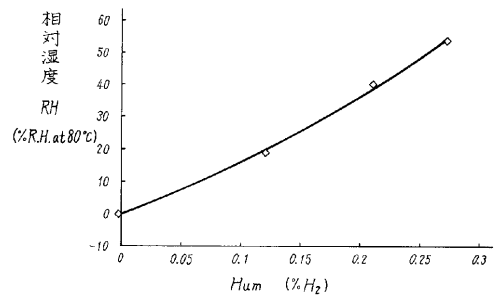
【図13】



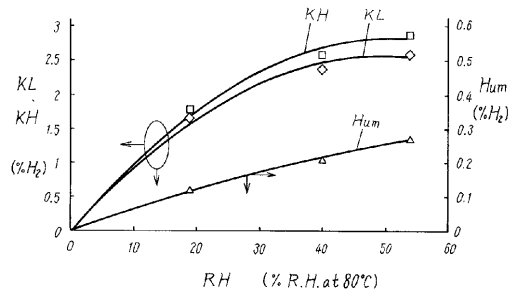
【図12】



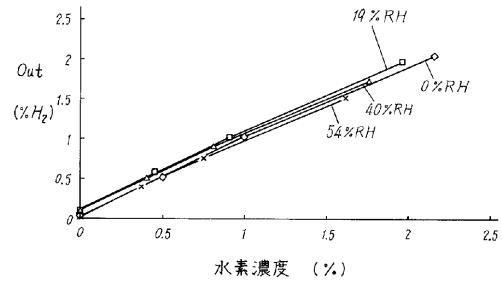
【図14】



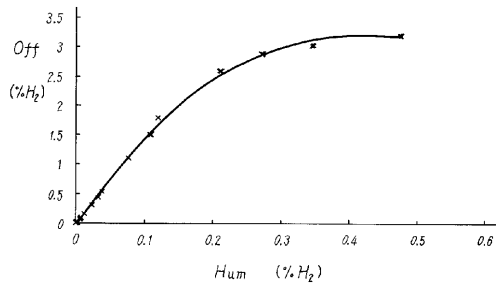
【図15】



【図17】



【図16】



【図18】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M 8/04

Z

(56)参考文献 特開平08 - 184576 (JP, A)
特開平58 - 014045 (JP, A)
特開平08 - 050109 (JP, A)
特開平07 - 055748 (JP, A)
特開平09 - 005277 (JP, A)
特開2003 - 098147 (JP, A)
特開平06 - 223850 (JP, A)
特開平08 - 101156 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/00-27/24

JSTPlus(JDream2)

JST7580(JDream2)