

MEMS ガスセンサーを用いた 混合ガス濃度計測技術

Sensing Technology Using MEMS Gas Sensor Module to Individually Measure Multiple Gas Concentrations

秋元 陽介 AKIMOTO Yosuke 王 萍 WANG Ping 藤原 直也 FUJIWARA Naoya

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、CO₂（二酸化炭素）を化学原料や燃料に変換するCO₂資源化技術が注目されている。CO₂資源化装置の高効率な運用のために、装置が排出する混合ガスに含まれるH₂（水素）やCO₂などの複数種類のガスのそれぞれの濃度（以下、混合ガス濃度と呼ぶ）を、高速に計測する必要がある。

東芝は、検量線の異なる独自のMEMS（Micro Electro Mechanical Systems）熱伝導型ガスセンサーを複数個使用し、その出力電圧から混合ガス濃度を計測する技術を開発した。実証実験の結果、CO₂・H₂・CO（一酸化炭素）の混合ガス濃度を、ガスクロマトグラフィー（GC）と比較して150倍以上高速に、計測できることを確認した。

In recent years, carbon dioxide (CO₂) resource conversion technologies to convert CO₂ into chemical raw materials, fuels, etc., have garnered attention as a means of achieving a carbon-neutral society. To ensure highly efficient CO₂ resource conversion equipment, high-speed sensing of individual gas concentrations in gas mixtures emitted from equipment containing water vapor, CO₂, etc., is necessary.

Toshiba Corporation has developed new gas sensing technology capable of rapidly measuring individual concentrations in gas mixtures via multiple thermal conductivity gas sensors with different sensitivities fabricated using our proprietary microelectromechanical systems (MEMS) technology. Demonstration experiments on a prototype MEMS gas sensor module using gas mixtures containing CO₂, hydrogen (H₂), and carbon monoxide (CO), have confirmed that it can measure the concentrations of each gas more than 150 times faster than those obtained by commercial gas chromatography (GC) equipment.

1. まえがき

地球温暖化を防止するために、温室効果ガスの排出量を実質ゼロとするカーボンニュートラル社会の実現が求められている。その実現に向けて、カーボンリサイクルに関連した新しい技術（図1）の社会実装が期待されている。カーボンリサイクルは、排出されたCO₂を分離回収して再利用することで、CO₂排出量を削減する。

CO₂の再利用では、CO₂をそのまま利用する以外に、CO₂を燃料や化学原料に変換するCO₂資源化技術が注目されている。具体的には、CO₂とH₂から燃料であるCH₄（メタン）を生成するメタネーションや、CO₂から化学原料であるCOを生成するPower to Chemicals (P2C)⁽¹⁾などである。これらのCO₂資源化装置が排出するガスは、CH₄やCOのほか、CO₂・H₂といった未反応の原料ガスや副生成ガスなどを含む。このような混合ガス濃度をリアルタイムに計測することは、CO₂資源化装置の高効率な運用を実現するために重要である。

従来、混合ガス濃度の計測には、GCが用いられていたが、サイズやリアルタイム性の観点で改善が必要であった。GCは、カラムを通して各ガス成分を分離し、分離された各

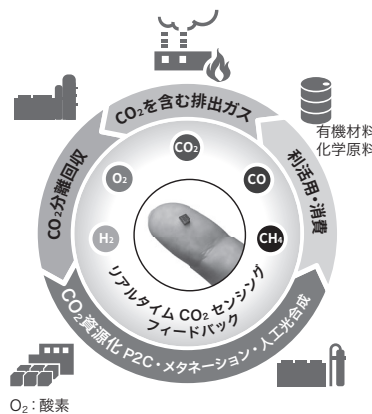


図1. カーボンリサイクルの概要

カーボンリサイクルの中で、様々な混合ガス濃度の計測が必要になる。
Circular use of CO₂ through carbon recycling

ガスの濃度を順次計測する。そのため、ガスを分離する時間が必要であり、混合ガス濃度をリアルタイムに計測することに適していない。

そこで東芝は、検量線の異なる独自のMEMS熱伝導型ガスセンサーを複数個利用して、混合ガス濃度を高速に計測する技術を開発した。

ここではまず、混合ガス濃度の計測原理と、原理検証の結果について述べる。次に、CO₂資源化装置から出力される3種混合ガス濃度を計測した実証実験結果について述べる²⁾。

2. MEMS熱伝導型ガスセンサーを用いた混合ガス濃度の計測

2.1 MEMS熱伝導型ガスセンサー

MEMS熱伝導型ガスセンサーとその動作原理を、図2に示す。

MEMS熱伝導型ガスセンサーは、薄膜のメンブレンを、高熱抵抗ばねを介してアンカーで支持する構造を、Si（シリコン）基板上に形成したものである。メンブレンには、温度センサーとマイクロヒーターが内蔵されている。マイクロヒーターに電圧を印加するとメンブレンが加熱され、温度変化で温度センサーの抵抗値が変わり、抵抗値に応じて出力電圧が変化する。MEMS熱伝導型ガスセンサーは半導体製造技術で数mm角のチップ上にセンサー素子を形成するため、超小型である。また、メンブレンは中空に支持されており、更にメンブレンに接続しているばねは高熱抵抗なので、マイクロヒーターへの電圧印加により高速に局所加熱できる。

メンブレンを加熱した状態で周囲のガス組成が変わると、ガスの熱伝導率の変化に応じてメンブレンの温度が変化する。その変化を温度センサーで測定することで、ガス濃度を計測できる。

各ガスの熱伝導率を表1に示す。基準ガスをN₂（窒素）として、N₂よりも熱伝導率の低いCO₂濃度が増加した場合、メンブレン周囲のガス熱伝導率は低下する。そのため、メンブレン温度は上昇する。反対に、N₂よりも熱伝導率の高いH₂濃度が増加した場合、メンブレン温度は低下する。このように、基準ガスに対して、熱伝導率が異なるガス濃度の

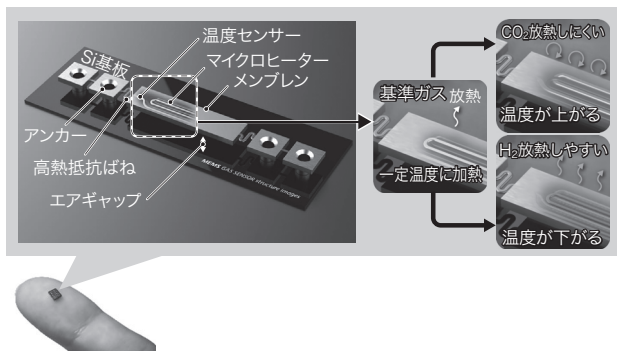


図2. MEMS熱伝導型ガスセンサー

指先に乗るサイズのSi基板上に、半導体技術でガスセンサーを形成する。

Thermal conductivity gas sensor fabricated using MEMS technology

変化を計測できる。

一方、3種以上の混合ガスの場合は、基準ガスに対して周囲のガス濃度が2種以上変化するので、熱伝導型ガスセンサーはどのガスの濃度変化なのかを、原理的に区別できない。これが、熱伝導型ガスセンサーによる混合ガス濃度計測の問題であった。

2.2 混合ガス濃度の計測原理

複数のMEMS熱伝導型ガスセンサーを用いた混合ガス濃度の計測原理を、図3に示す。ここでは、二つのMEMS熱伝導型ガスセンサー（センサー1・センサー2）を用いて、ガスA、B、Cの3種混合ガス濃度C_A、C_B、C_Cを計測する（図3(a)）。

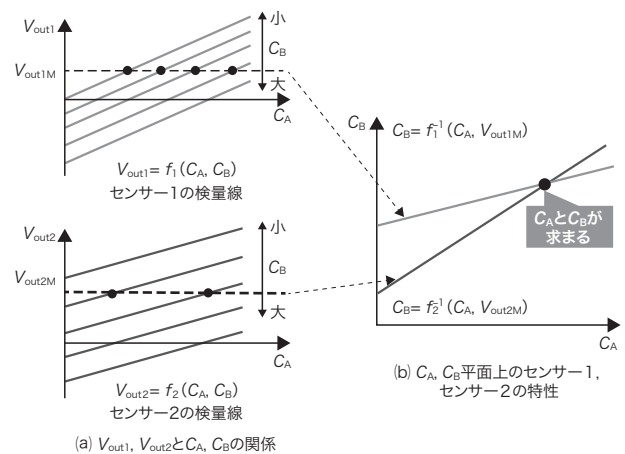
センサー1とセンサー2はガスに対して異なる検量線を持つように設計されている。基準ガスC中のC_A、C_Bが変化すると、二つのセンサーの出力電圧V_{out1}、V_{out2}はそれぞれ変化する（図3(a)）。V_{out1}、V_{out2}は、C_Aの増加に伴って増加しており、C_Bの増加に伴って低下している。それぞれのセンサーのある出力電圧（V_{out1M}、V_{out2M}）に対応するC_AとC_Bの組み合わせは無限に存在する（図中黒点）ため、2.1節で述べたとおり出力電圧からガス濃度を一意に求めることができない。

ここで、縦軸をC_B、横軸をC_Aとしたガス濃度平面に、各

表1. 各ガスの熱伝導率

Differences in thermal conductivities of each gas

ガス	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	CH ₄	He	H ₂
熱伝導率 (W/(m・K))	16.8	25.0	26.0	26.5	34.4	155.7	186.6



●:ある出力電圧に対応するC_A、C_Bの組み合わせ

図3. 混合ガス濃度の計測原理

二つのガスセンサーを用いて、3種混合ガスの濃度を計測する。

Method for individually measuring gas concentrations in gas mixture

検量線の逆関数を示すと、センサー1とセンサー2に対応した C_A と C_B の関係が得られる(図3(b))。もし、異なる二つの逆関数が交点を持てば、この交点から C_A と C_B が一意に決まる。 C_C は、 $100 - (C_A + C_B)$ (体積%)で算出できる。

このように、3種混合ガスのガス濃度を、二つのセンサーで、同時に求められる。GCとは異なり、ガスを分離する必要がないので、高速に計測できる。

2.3 原理検証

原理検証のために、試作した二つのMEMS熱伝導型ガスセンサーの3種混合ガスに対する検量線を取得した。3種混合ガスの組成は、実験室環境で混合可能な CO_2 、He (ヘリウム)、 N_2 とした。図4に、例として、 CO_2 濃度5体積%、He濃度45体積%、 N_2 濃度50体積%とした場合の、 V_{out1} 、 V_{out2} と検量線から求めた逆関数のグラフを示す。二つの逆関数の間に、交点が存在することが確認できる。交点から、 CO_2 濃度5.27体積%とHe濃度45.06体積%が得られ、設定したガス濃度とよく一致した。

このように、二つのMEMS熱伝導型ガスセンサーを用いることで、3種混合ガス中の各ガス濃度を計測できることを確認した。

3. CO_2 電解セルを用いた実証実験

P2C向け CO_2 ⁽¹⁾電解セルを用いて、ガス濃度を計測する実証実験を行った。

二つのMEMS熱伝導型ガスセンサーを使って、センサーモジュールを試作した(図5)。センサー1とセンサー2はそれぞれパッケージに入れて、信号処理回路などとともにモジュール基板の上に実装した。測定対象のガスは、ガスチューブでそれぞれのパッケージに流す。

センサーモジュールに、 CO_2 電解セルのカソードアウトを

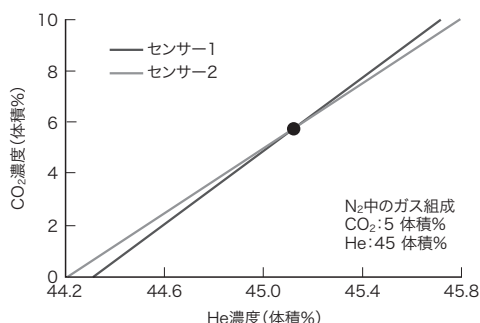


図4. 二つのMEMS熱伝導型ガスセンサーの検量線から得られた逆関数

二つの逆関数は交点を持っており、この交点から各ガスの濃度が分かる。
Inverse function obtained from calibration curves of two thermal conductivity gas sensors

接続した図を、図6に示す。比較データを取るため、センサーモジュールの後段にGCを接続した。

CO_2 電解セルのアノード-カソード間へバイアス電流を印加すると、 CO_2 が CO に変換される。カソードアウトのガス組成は、変換された CO と未反応の CO_2 、更に副生成された H_2 の3種混合ガスである。バイアス電流値を変えて、カソードアウトの混合ガス濃度を変化させた。

センサーモジュールとGCによる計測結果を、図7に比較して示す。センサーモジュールはGCに比べて、バイアス電流値の変化に伴うガス濃度変化を高速に捉えていることが確認できる。更に、定常状態では、センサーモジュールが算出した混合ガス濃度がGCの計測値とほぼ一致している。

これらから、センサーモジュールで、3種混合ガス濃度の高速な計測が可能であることを確認した。

センサーモジュールとGCの、サイズと計測間隔を比較したグラフを、図8に示す。GCの測定間隔約5分に対して、センサーモジュールは約1.7秒であり、150倍以上の高速

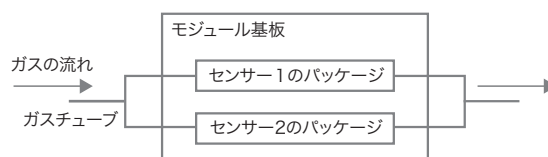


図5. センサーモジュールの構成

センサー1・センサー2のほか信号処理回路などをモジュール基板に実装し、測定対象のガスをそれぞれのセンサーを入れたパッケージに流す。

Schematic diagram of MEMS gas sensor module

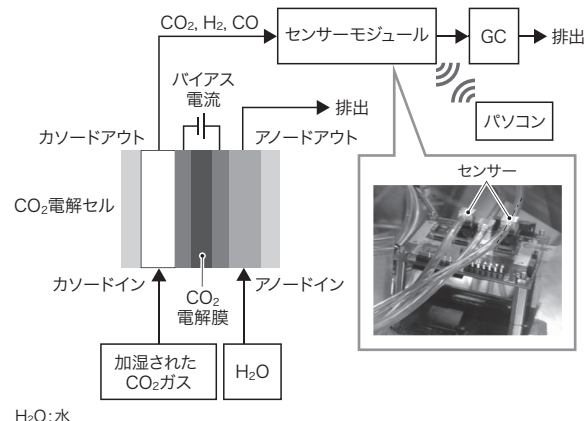


図6. CO_2 電解セルを用いた実証実験の概要

CO_2 電解セルが生成するガスをセンサーモジュールとGCに流し、それぞれ混合ガス濃度を計測する。

Outline of demonstration experiments on prototype MEMS gas sensor module using CO_2 electrolysis cell

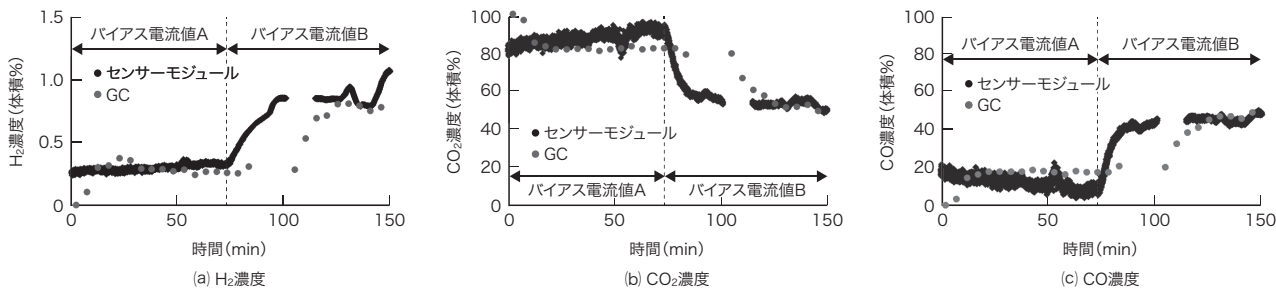


図7. センサーモジュールとGCによる混合ガス濃度の計測結果

GCはバイアス電流値の変化に伴うガス濃度変化を細かく捉えられないが、センサーモジュールは即応性がある。また、定常状態での計測値は、センサーモジュールとGCではほぼ一致した。

Results of gas concentrations obtained by GC equipment and prototype MEMS gas sensor module

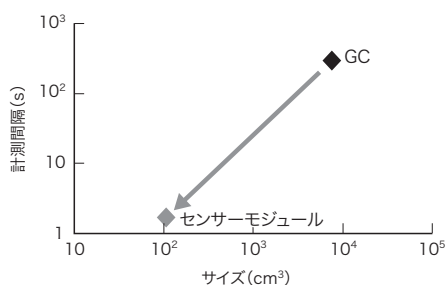


図8. GCとセンサーモジュールの計測間隔とサイズの比較

センサーモジュールはGCに比べて、体積比で約1/72の小型化と、150倍以上の高速化を実現した。

Comparison of measurement time and device size of GC equipment and prototype MEMS gas sensor module

この研究のセンサー試作の一部は、(株)ジャパンセミコンダクターによる支援の下、実施した。

文献

- (1) Kofuji Y. et al. Efficient Electrochemical Conversion of CO₂ to CO Using a Cathode with Porous Catalyst Layer under Mild pH Conditions. Chemistry Letters. 2020, **50**, 3, p.482–484. <<https://doi.org/10.1246/cl.200731>>, (accessed 2024-05-15).
- (2) Yamazaki H. et al. "Fast and Simultaneous Gas Sensing Method in Mixed Gases Using Multiple Micromachined Thermal Conductivity Detectors for Future Carbon Neutral Society". Proc. of 2023 22nd International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers). Kyoto, 2023-06. IEEE, 2023, p.498–501.

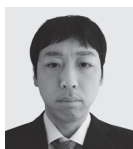
化を達成した。また、市販の小型GC装置本体と比較して、約1/72の小型化を実現した。

4. あとがき

MEMS熱伝導型ガスセンサーを用いて、混合ガス濃度を高速に計測する技術を開発し、その原理検証を行った。また、試作したセンサーモジュールを用いて、CO₂電解セルが生成する3種の混合ガス濃度を、高速に計測できることを確認した。

ここで述べた計測技術は、カーボンニュートラル社会の実現に必要なCO₂資源化装置の高効率運用に貢献することが期待できる。また、工場からの排出ガスやその排出ガスから分離回収したCO₂の濃度計測など、CCU (Carbon Dioxide Capture and Utilization) 技術全体の混合ガス濃度の計測に適用できる。

今後この技術を、カーボンニュートラル社会の実現を加速するキーテクノロジーとして、実用化を目指して開発を継続していく。



秋元 陽介 AKIMOTO Yosuke
研究開発センター 先端デバイス研究所
集積デバイスラボラトリー
Device Integration Technology Lab.



王 萍 WANG Ping, Ph.D.
研究開発センター 研究企画統括部 企画部
博士(工学) 電気学会会員
Strategic Planning Dept.



藤原 直也 FUJIWARA Naoya, Ph.D.
研究開発センター ナノ材料・フロンティア研究所
トランスデューサ技術ラボラトリー
博士(工学) 化学工学会・電気化学学会会員
Transducer Technology Lab.