

福岡水素エネルギー戦略会議 平成20年度研究開発支援事業

## 超低価格簡易式水素検知器の実用化と 多点計測システムの開発

2011年8月5日

株式会社アツミテック  
九州計測器株式会社

# 研究の背景(市場ニーズ)

Confidential

超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

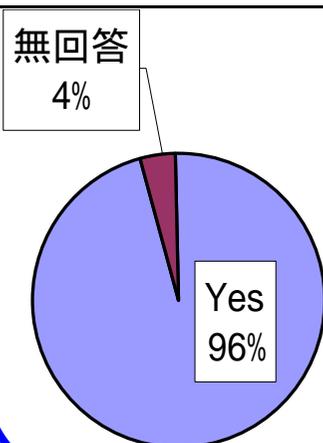
## 現状の水素センサに対する要望

- ・拡散の早い水素を確実に検出できるのか疑問
- ・価格が高い
- ・定期校正が必要である
- ・頻繁に校正が必要な為、複数台必要である
- ・装置の起動立上りが遅い(起動安定化が必要)
- ・簡単で手軽に使える水素センサが無い

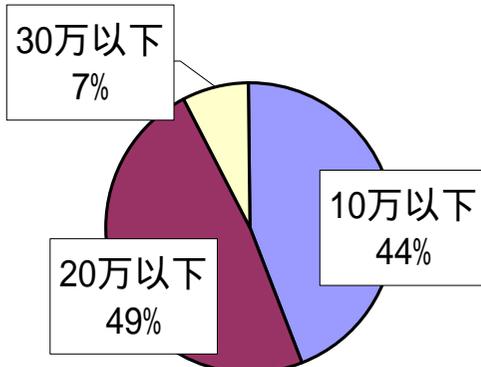


FC EXPO 2008 出展結果

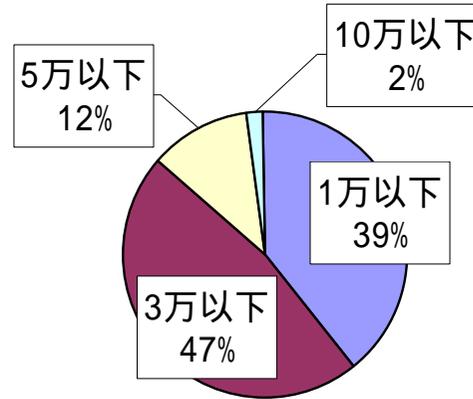
水素を可視化したい



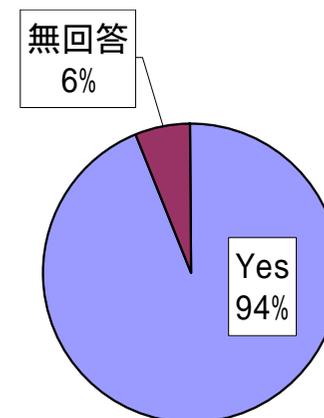
水素センサに求める価格帯



校正 / 消耗品に求める価格帯



消耗品が安価なら使い捨てでも構わない

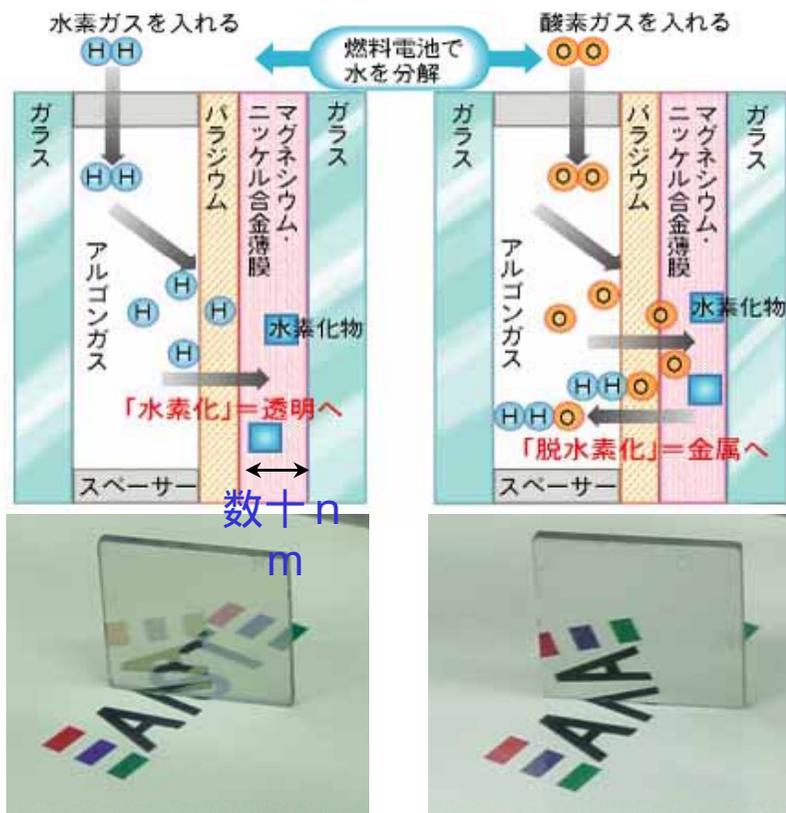


# 技術シーズ - 調光薄膜(水素吸蔵合金薄膜) -

Confidential

超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

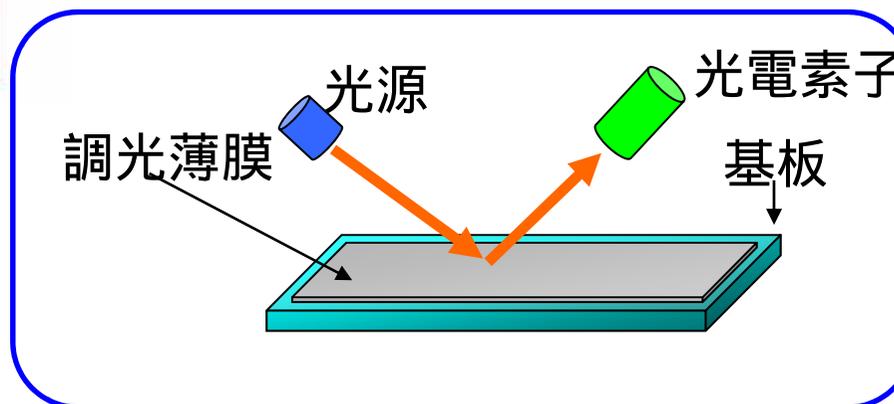
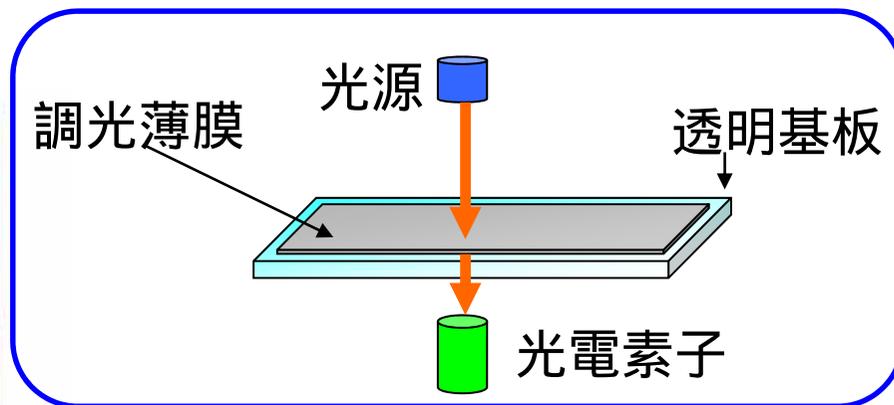
## 調光薄膜



透明状態

ミラー状態

## 水素検知手法



光の透過 / 反射を利用した水素検知

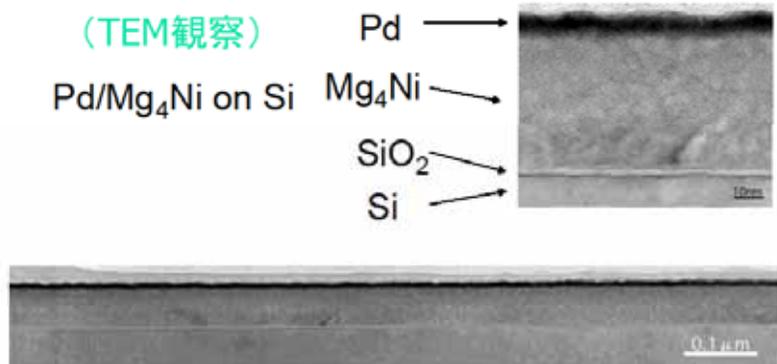
特徴：常温（加熱なし）で反応、リトマス試験紙のように使用可能。

課題：透過 / 反射法では太陽光など他の光の影響を受ける。

# 調光薄膜の基本特性

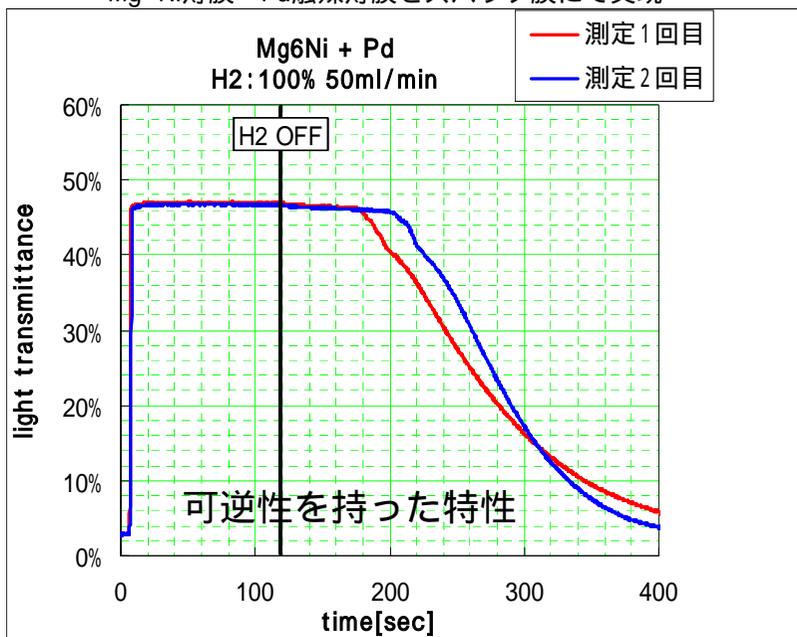
Confidential

超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

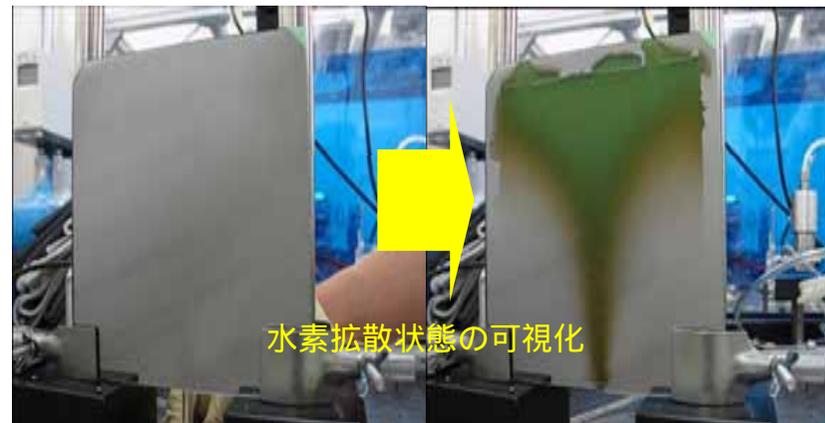


Low Magnification Image

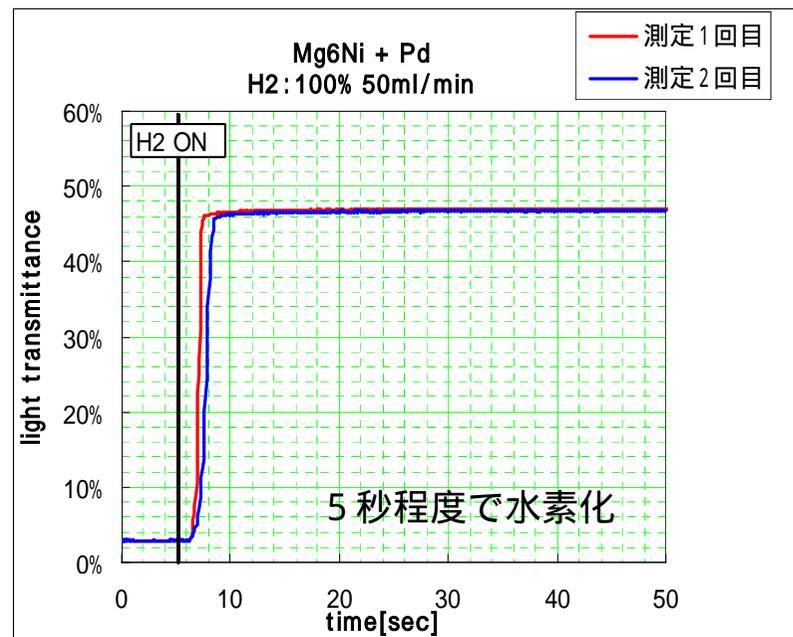
Mg-Ni薄膜 + Pd触媒薄膜をスパッタ膜にて実現



Mg-Ni薄膜 + Pd触媒薄膜の調光特性 (水素化 脱水素化)



水素のみに反応し透明化する薄膜シートを実現



Mg-Ni薄膜 + Pd触媒薄膜の調光特性 (水素化拡大)

# 調光のメカニズム(大気中)

Confidential

超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

## MgNi合金の調光メカニズム基本式

MgNi合金は、 $Mg_2Ni$ と単体Mgの混在状態からなる

最初に $Mg_2Ni$ と $H_2$ が反応し、 $Mg_2NiH_4$ となり、次に $Mg_2NiH_4$ から単体のMgに $H_2$ が橋渡しされ、 $MgH_2$ となる

### 水素化

$Mg_2Ni$ が最初に水素化物化し茶色に変色する（薄膜である為目視確認可能）

$Mg_2NiH_4$ からMgに水素が受け渡され水素化物化したMgが透明に変化する

（薄膜である為目視確認可能）



### 脱水素化(大気中)

$O_2$ と $H_2$ が反応し、 $H_2O$ となって放出されもとの金属色に戻る



# 研究の目標

Confidential

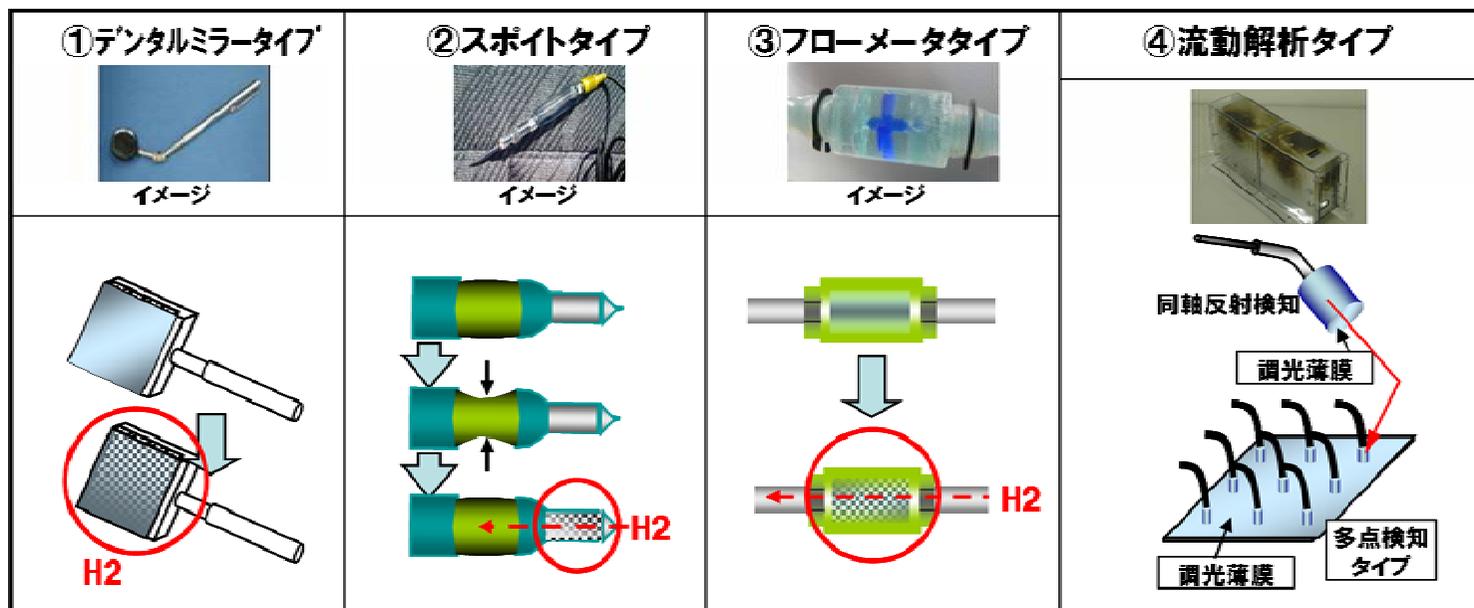
超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

【目的】 水素との反応により光透過率が変化する調光薄膜を利用し、ユーザーの要望に適した「水素可視化センシング」を可能とする新しい検知器を開発する。

## 開発目標

- (1) 水素の有無の確実な目視確認 (下限界 1%、応答速度 1sec以下)
- (2) 調光特性の可逆性の制御
- (3) 耐久性 (水素雰囲気中で1年以上)
- (4) 水素拡散状況の面的な検知を可能とする多点計測アルゴリズムの確立

上記課題を達成し具体的な水素検知器としての試作及び実証を確実に実施する



# 研究計画

Confidential

超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

開発項目	水素の有無の確実な目視確認	調光特性の可逆性の制御	耐久性	水素拡散状況の面的な検知を可能とする
分担	(株)アツミテック	(株)アツミテック	(株)アツミテック	九州計測器(株)
開発目標	水素検知濃度: 下限界1% 反応速度:1sec以下	制御可能なこと	水素雰囲気中で 1年以上	多点計測アルゴリズムの確立
開発内容詳細 20年度	製造条件の最適化	温度コントロールによる可逆性 検証	水素雰囲気中での耐久性 能把握	基本センシング回路の設計
	見え易さの定量化	組成による非可逆性の検証		入出光同軸方式の検討 多点計測システムの検討
開発内容詳細 21年度	ハッファ層の研究、基板研究	触媒層の研究による非可逆 性の向上検証	保護膜構造の研究	高効率構造開発
			水素雰囲気評価	反射率最適化に対する光 量、波長の選定 誤検知防止アルゴリズム検討
開発内容詳細 22年度	ハッファ層の研究、基板研究 条件別判定速度の検証	可逆性、非可逆性の安定化	保護膜構造の研究(継続)	水素流量/水素濃度別テ タハースの作成
			水素雰囲気評価(継続)	誤検知防止アルゴリズムの確 立 解析結果を分布図として表 現するアルゴリズムの確立

# 研究の成果(目標値達成状況)

Confidential

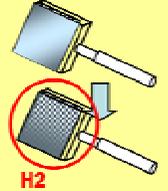
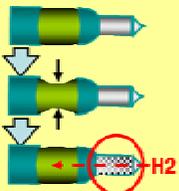
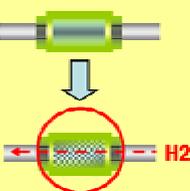
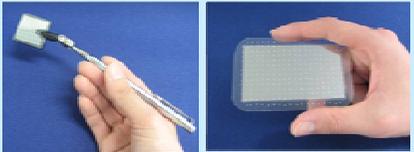
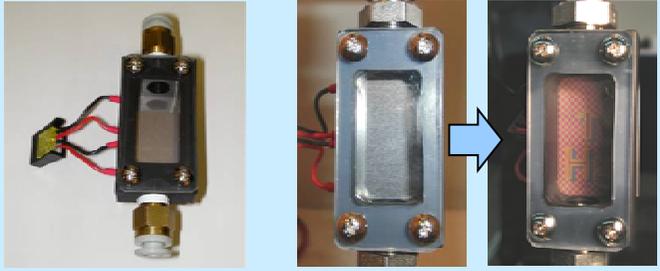
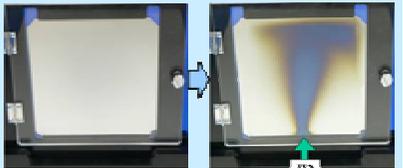
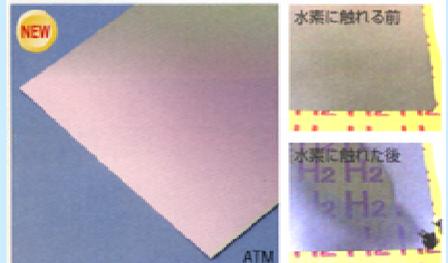
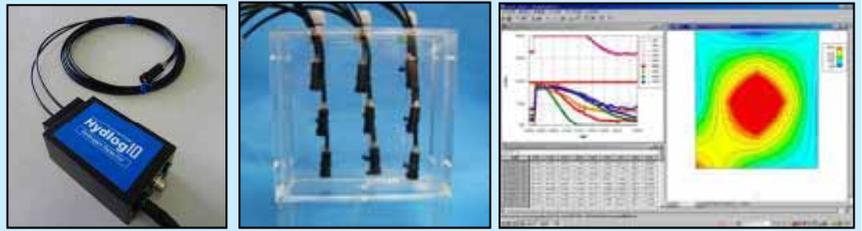
超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

項目	目標値		達成値	達成度
(1)水素の有無の確実な 目視確認	水素検知濃度	下限界:1%	可視化:4%~100% センシング:0.1%~100%	100%
	反応速度	1sec以下	100%H <sub>2</sub> :1sec以下	100%
(2)調光特性の可逆性の 制御	制御可能なこと		酸素有り:可逆性有り 酸素無し:非可逆性有り	100%
(3)耐久性	水素雰囲気中で1年以上		評価継続中	70%
(4)水素拡散状況の面的 な検知を可能とする	多点計測アルゴリズムの確立		アルゴリズム完成(P-1)	100%

# 研究の成果(試作・実証)

Confidential

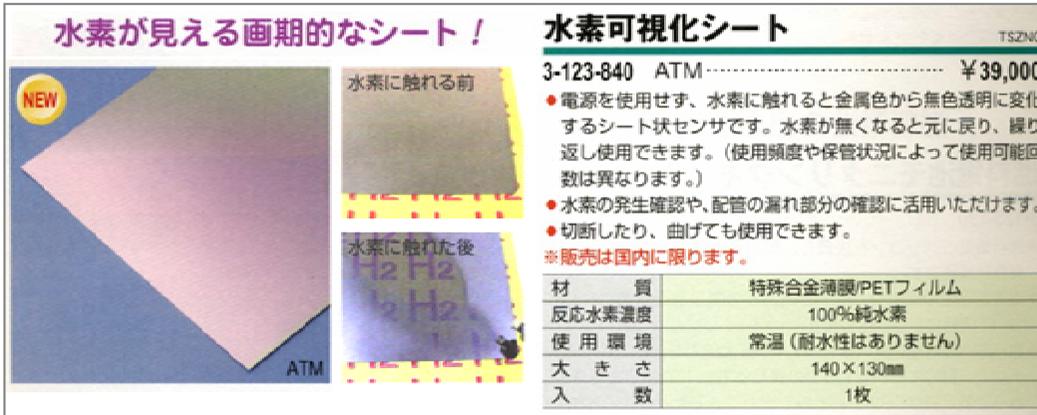
超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

デンタルミラータイプ	スポットタイプ	フローメータタイプ	流動解析タイプ(多点)
			
 <p>デンタルミラータイプ    カードタイプ</p> <p><u>20年度成果物</u> サンプル提供・実証実績: 6件</p>	 <p>フローメータタイプ    水素OFF    水素ON</p> <p><u>21年度成果物</u></p>		 <p>流動解析タイプ</p> <p><u>20年度成果物</u></p>
  <p>シートタイプ</p> <p><u>20~22年度成果物</u> サンプル提供・実証実績: 6件</p>		 <p>流動解析タイプ(多点)</p> <p><u>21~22年度成果物</u> サンプル提供・実証実績: 1件</p>	

# 研究の成果(22年度最終成果物詳細)

Confidential

超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

商品名	説明写真	詳細										
<p>水素可視化シート</p> <p>超低価格簡易式水素検知器</p>	 <p><b>水素可視化シート</b></p> <p>3-123-840 ATM..... ¥39,000</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>電源を使用せず、水素に触れると金属色から無色透明に変化するシート状センサです。水素が無くなると元に戻り、繰り返し使用できます。(使用頻度や保管状況によって使用可能回数は異なります。)</li> <li>水素の発生確認や、配管の漏れ部分の確認に活用いただけます。</li> <li>切断したり、曲げてでも使用できます。</li> </ul> <p>※販売は国内に限ります。</p> <table border="1"> <tr> <td>材 質</td> <td>特殊合金薄膜/PETフィルム</td> </tr> <tr> <td>反応水素濃度</td> <td>100%純水素</td> </tr> <tr> <td>使用環境</td> <td>常温(耐水性はありません)</td> </tr> <tr> <td>大 小</td> <td>140×130mm</td> </tr> <tr> <td>入 数</td> <td>1枚</td> </tr> </table>	材 質	特殊合金薄膜/PETフィルム	反応水素濃度	100%純水素	使用環境	常温(耐水性はありません)	大 小	140×130mm	入 数	1枚	<p>2010年5月カタログ販売開始</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>水素を可視化可能</li> <li>対象: 100%H<sub>2</sub> (4% ~ 100%に対して使用可能)</li> <li>高濃度水素に対して安全に使用可能(エネルギーを必要としない為爆発の危険性なし)</li> <li>切断、折り曲げ可能</li> <li>酸素の無い環境下でも使用可能</li> </ul> <p>販売実績: 18枚 (2011年4月現在)</p>
材 質	特殊合金薄膜/PETフィルム											
反応水素濃度	100%純水素											
使用環境	常温(耐水性はありません)											
大 小	140×130mm											
入 数	1枚											
<p>Hydlog 10</p> <p>多点計測システム</p>	 <p>検出部: 水素可視化シート (光学反射検知方式)</p> <p>検知器</p> <p>レーザー</p> <p>フォトダイオード</p> <p>演算判定出力 (誤検知防止アルゴリズム)</p> <p>水素検知器「Hydlog 10」</p> <p>モジュールの複数使用による多点計測システム</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>検出範囲(水素濃度): 0.1% (1000ppm) ~ 100%</li> <li>反応速度: 100%H<sub>2</sub> 1sec以下</li> <li>自己防爆型(光センシング方式)</li> <li>1モジュールによる単体使用から、複数モジュールによる多点計測まで柔軟に対応</li> <li>多点計測結果は2次元的に解析可能</li> <li>酸素の無い環境下にて安定的に水素検知可能(Ar、N<sub>2</sub>環境下にて動作確認済)</li> </ul> <p>水素エネルギー製品研究試験センター (HyTReC) に設置</p> <p>その他2社より実証試験の引き合い有り</p>										

# 開発成果の活用(実績)

Confidential

超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

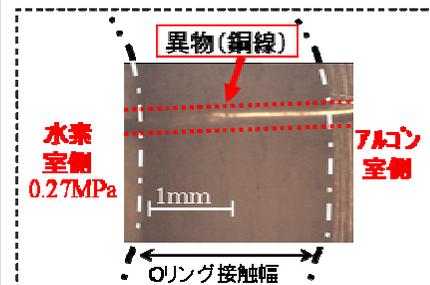


## 異物による水素の界面漏れ観察

○リングにて遮断された「水素室」「アルゴン室」間の水素漏洩状況を「水素可視化シート」+「顕微鏡」にて観察した。

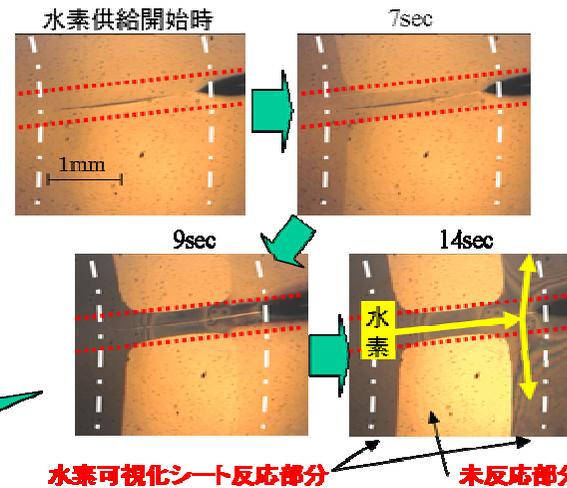
観察リング: P-18  
(内径17.8mm, 太さ2.4mm)

材質  
フッ素ゴム(FKM)  
エチレンプロピレンブタジエンゴム (EPDM)



観察環境概略

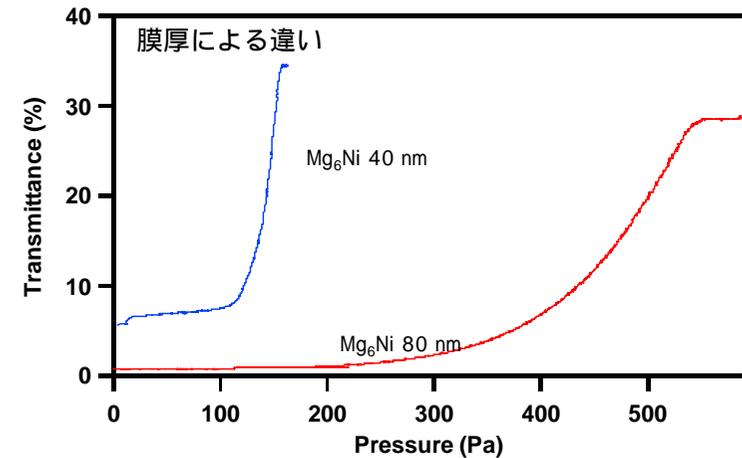
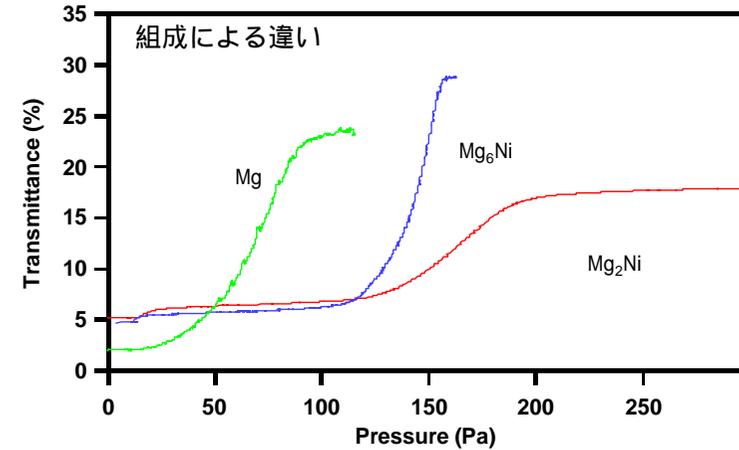
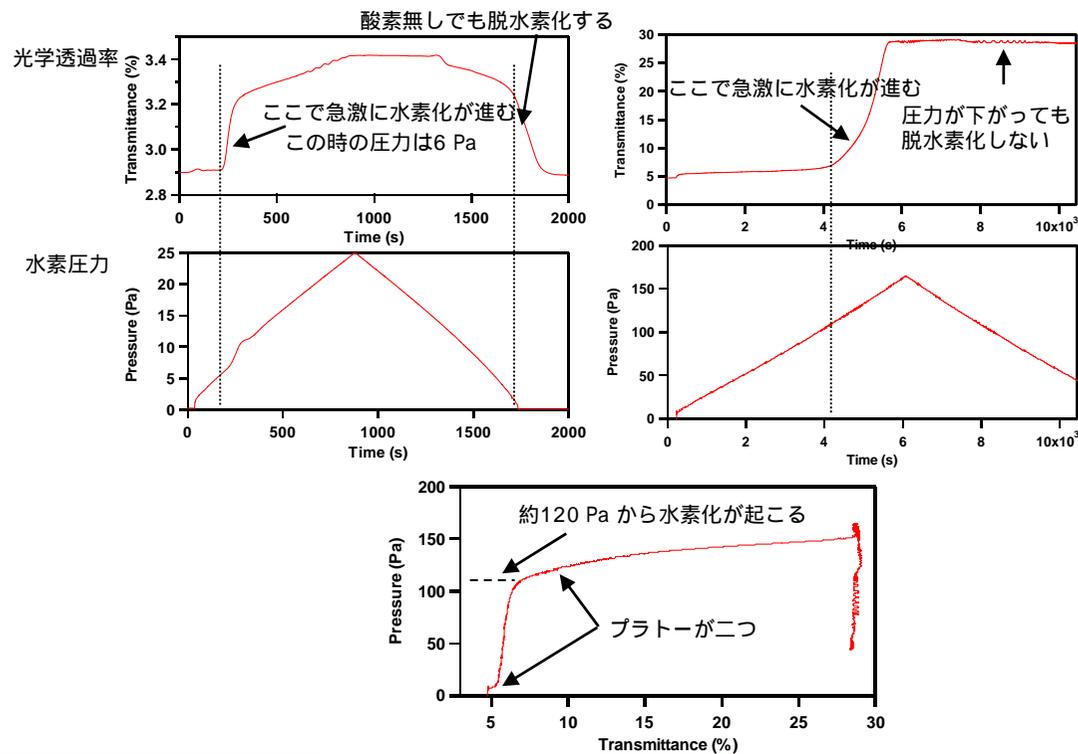
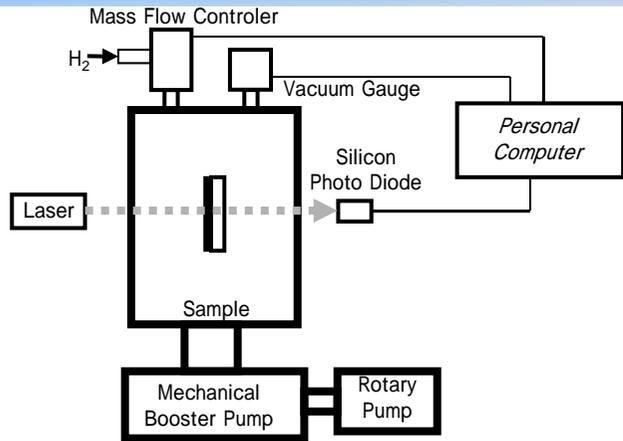
異物の脇を短時間で  
水素が通過



# 研究の成果: 基本特性の確認

Confidential

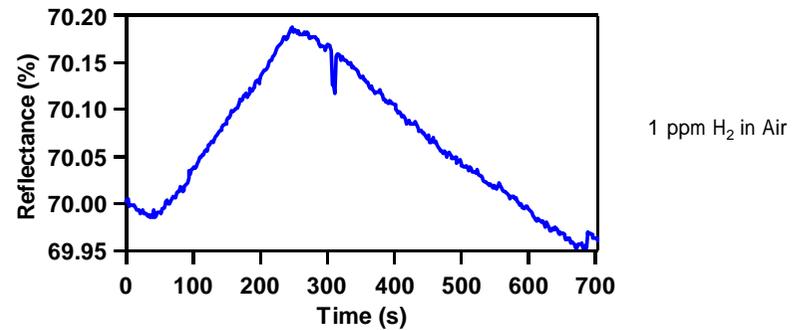
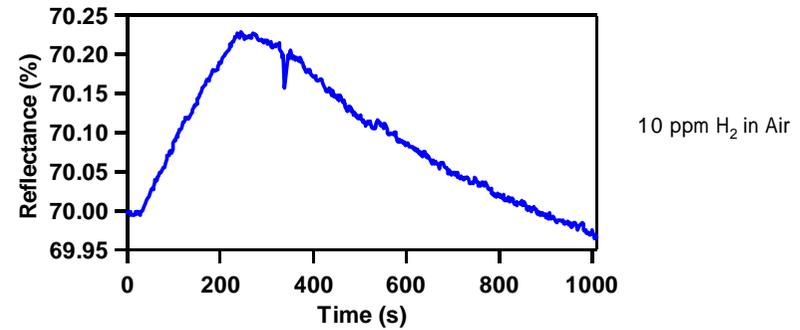
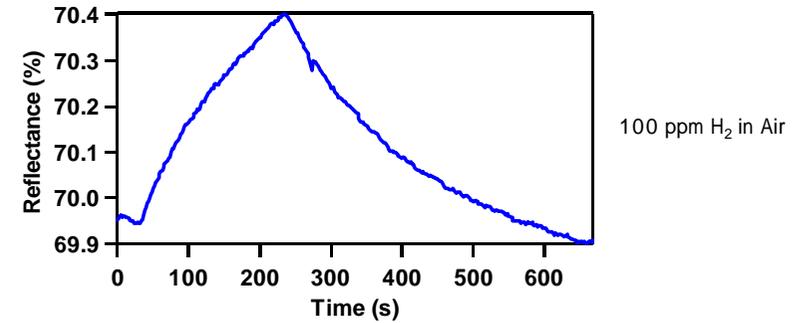
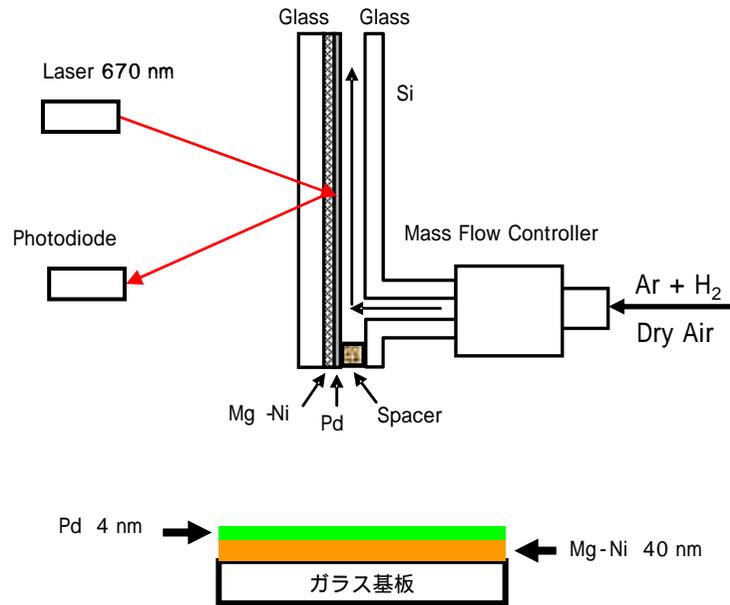
超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project



# 研究の成果: 基本特性の確認

Confidential

超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

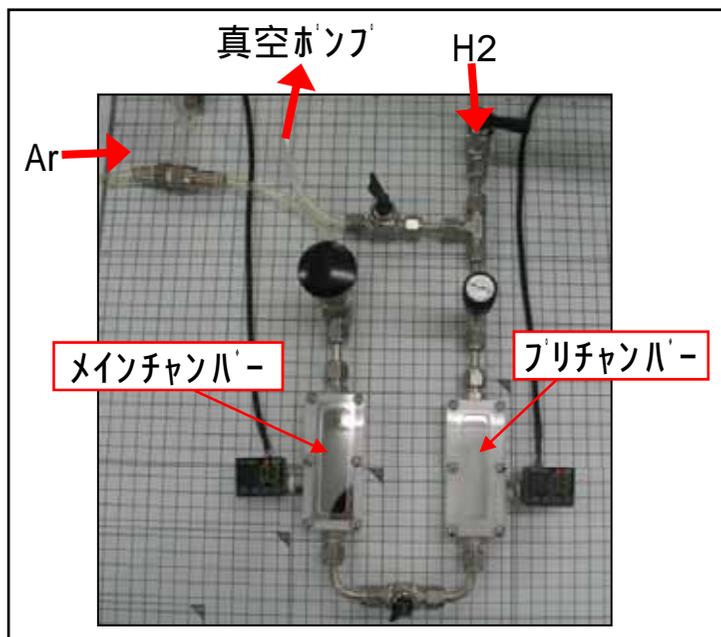


# 研究の成果: 基本特性の確認

Confidential

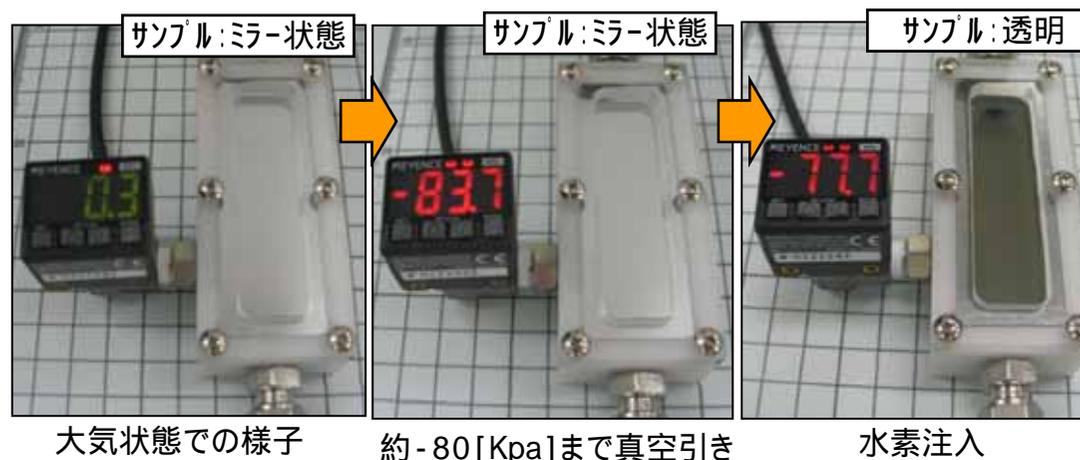
超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

- [条件・方法] チャンバーは樹脂の削り出しで作成 大気圧 ± 100 [Kpa]での耐圧性は事前に確認済み
- メインチャンバー (評価サンプルセット側)、プリチャンバー (注入水素調整側) 内をArにて置換
  - メインチャンバー、プリチャンバー内を - 80 [Kpa]程度まで真空引き
  - 水素注入配管内を水素にて置換
  - プリチャンバー内に水素を注入
  - プリチャンバー内の水素をメインチャンバーに注入



評価系外観

## [結果] Mg6Ni (40nm) + Pd (4nm) でのトライ結果

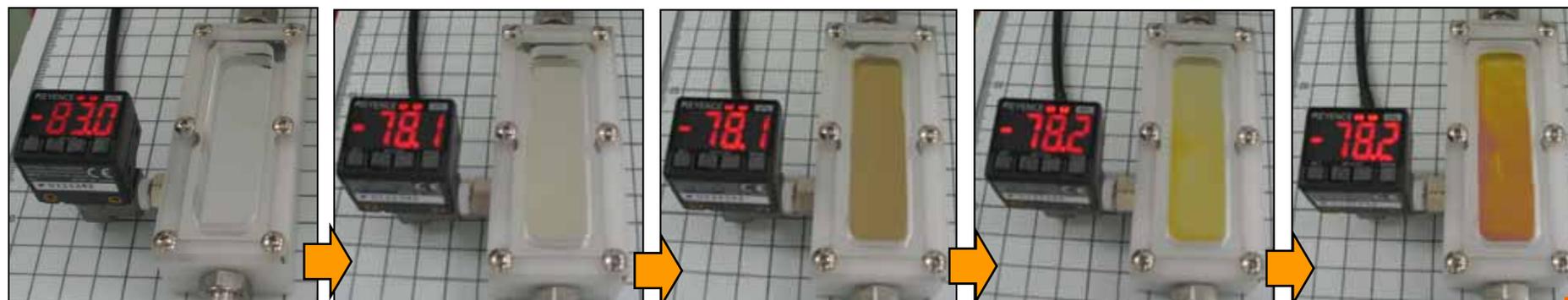


# 研究の成果: 基本特性の確認

Confidential

超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

[結果] Mg6Ni(270nmねらい)+Pd(4nm)でのトライ結果



約 -80 [Kpa]まで真空引き

水素注入直後

水素注入1分後

水素注入2分後

水素注入3分後



水素注入4分後

水素注入5分後

水素注入6分後

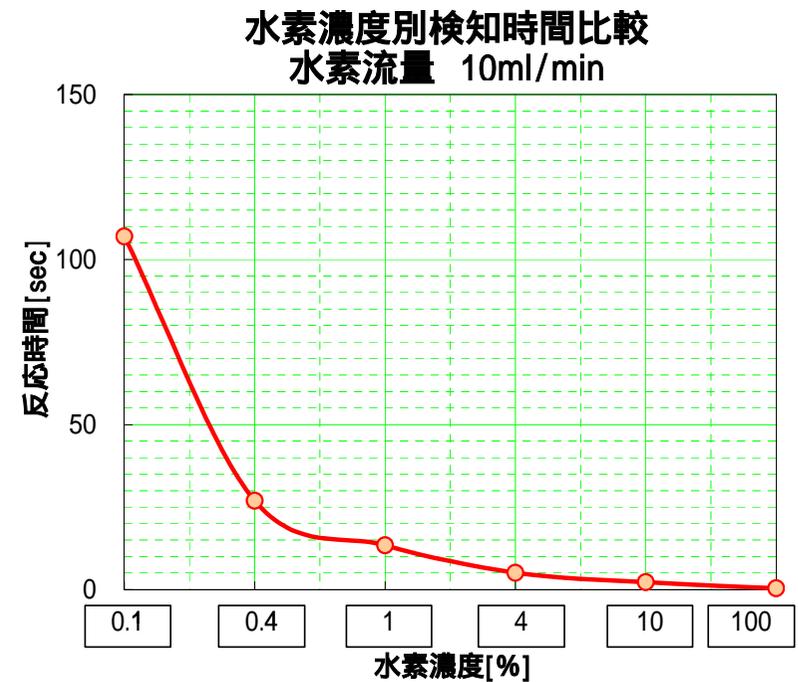
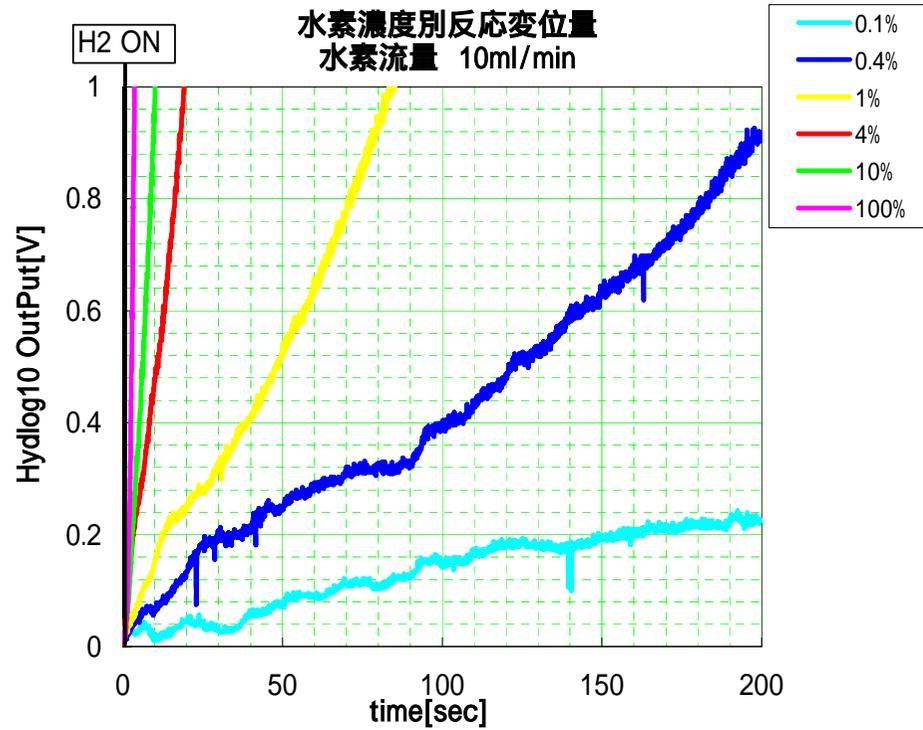
水素注入7分後

水素注入8分後

# 研究の成果: 達成レベル(水素濃度別 反応性能/検知性能)

Confidential

超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project



水素濃度	0.1%	0.4%	1%	4%	10%	100%
検知時間	107[sec]	27[sec]	13.4[sec]	5.1[sec]	2.3[sec]	0.4[sec]

# 研究の成果:達成レベル(Hydlog10による多点計測)

Confidential

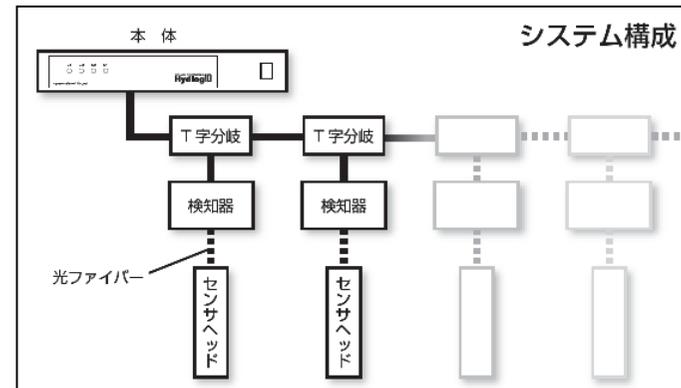
超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project



Hydlog10単体モジュール



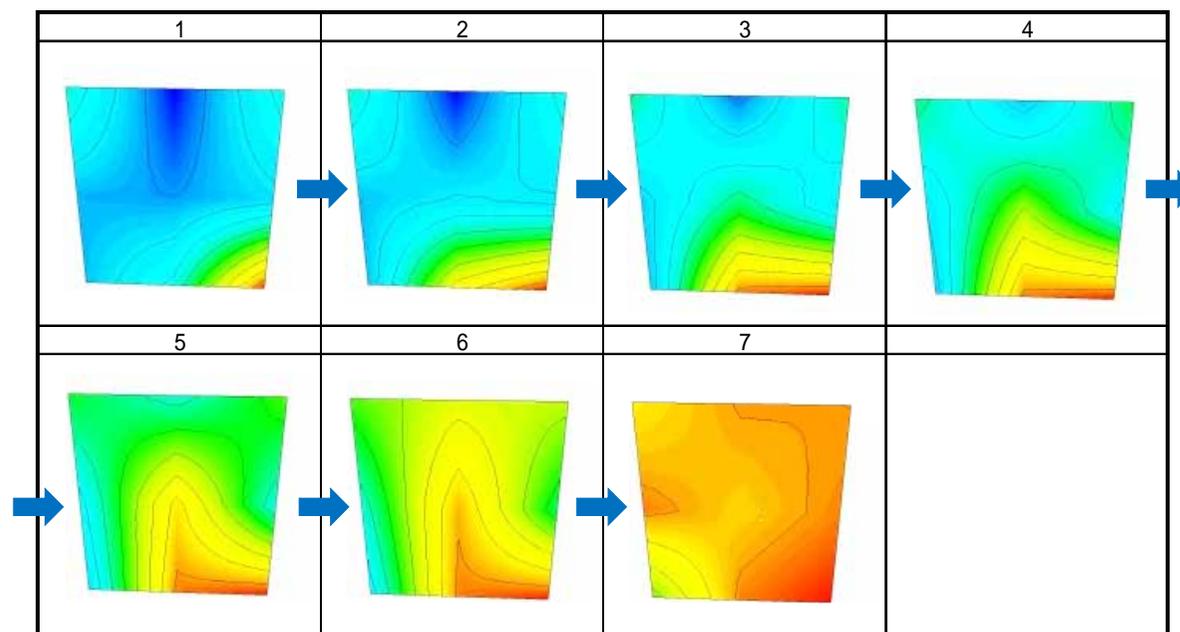
Hydlog10本体



Hydlog10システム図



実験用チャンバーおよび多点システム計測点

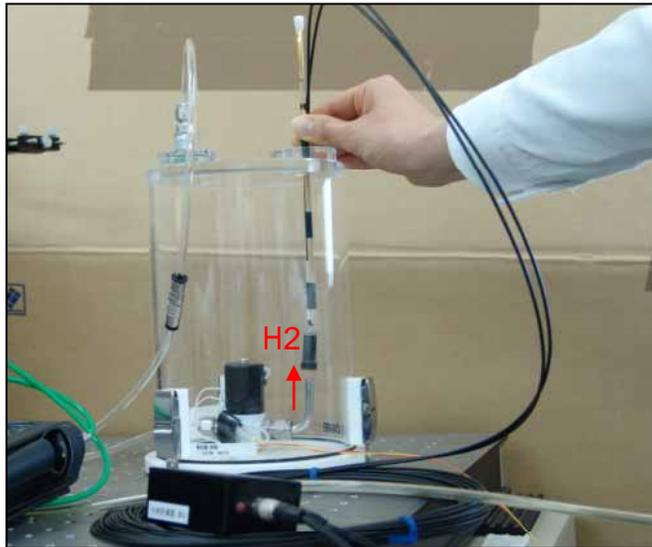


チャンバー内多点計測システムによる水素拡散の様子(平面表示)

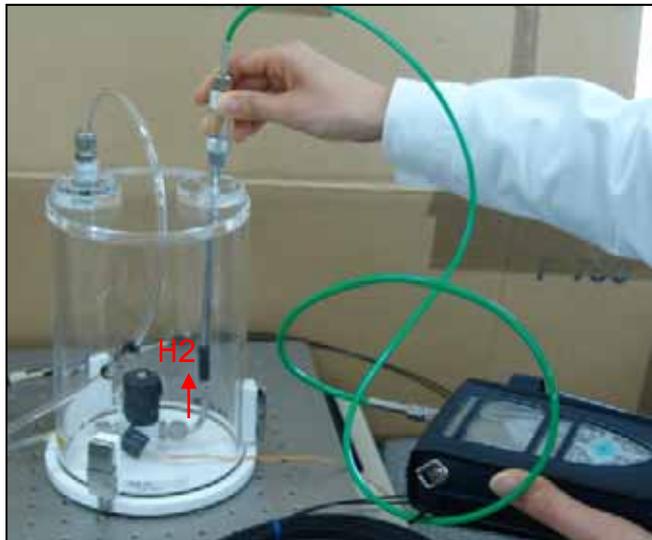
# 研究の成果:達成レベル(無酸素環境下彼我比較 Hydlog10 vs 接触燃焼式センサ)

Confidential

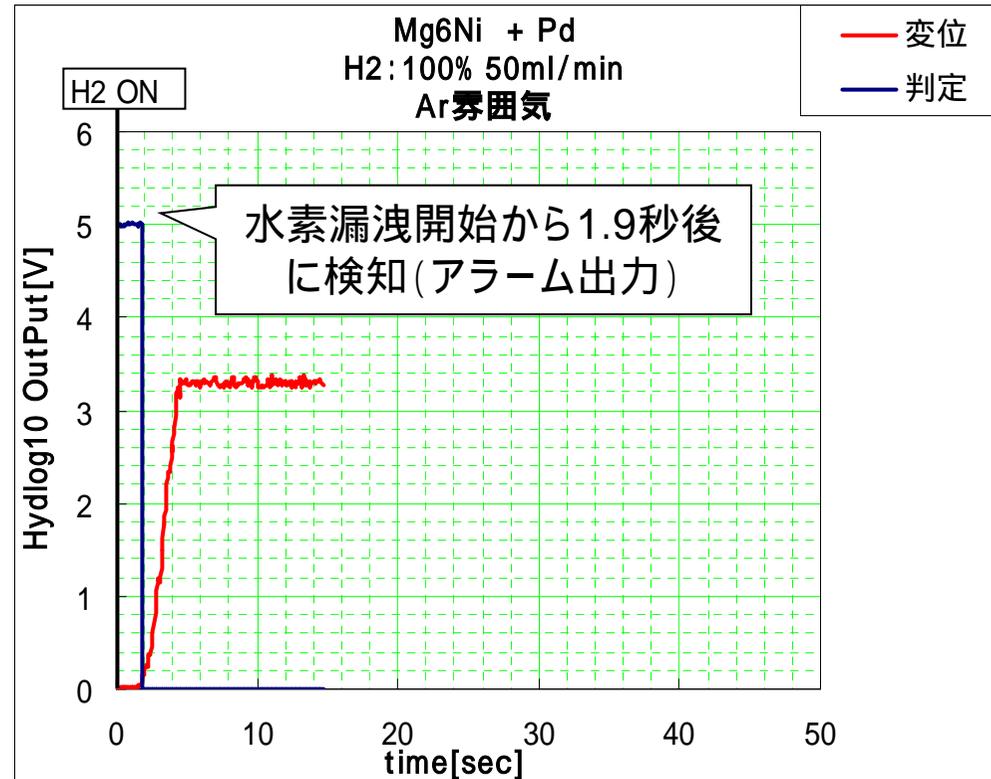
超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project



Hydlog10



接触燃焼式センサ(他社製品)



検知信号変位グラフ(立ち上がり詳細)

4%濃度検知出力未発生(3分間で測定打ち切り)

モニターに微弱な数値が表示値されたがそのまま放置したらERRORが発生し停止してしまった

# 展示会への出展結果

Confidential

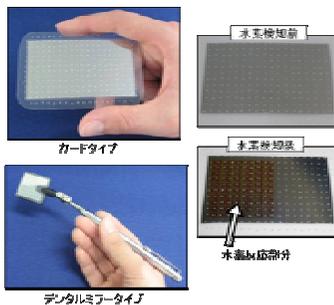
2009年10月

●水素エネルギー先端技術展2009(西日本総合展示場:10月21日~23日)  
目的:平成20年~22年度福岡水素エネルギー戦略会議達成事業採択テーマの成果発表

出展内容

テーマ:超低価格簡易式水素検知器の実用化研究  
出展コンセプト:世界「安全」「簡単」「安価」な水素検知技術(高濃度水素も「目視」で安全検出!!)

【簡易式水素検知器(電源不要・可視化タイプ)】



【センシング式小型水素検知器】



【水素用フローメータ】



超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

2010年3月

●FC EXPO 2010 第6回国際水素・燃料電池展(東京ビッグサイト 東展示棟:3月3日~5日)  
目的:平成20年~22年度福岡水素エネルギー戦略会議達成事業採択テーマの成果発表

出展内容

テーマ:超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発  
出展コンセプト:「水素可視化シート(水素が見えるシート)」をコア技術とした多点計測システムの紹介

【水素可視化シート(水素が見えるシート)】

水素検知のコア技術として調光薄膜  
膜色のものを「水素可視化シート」として紹介

1. 水素を目で見ることで可能(水素水素は青色・無臭)
2. 外部電源なしで水素のみを選択的に検出
3. 窓際である為、使用材料が少なく安価
4. 検知・計測可能、自由な形状で使役可能

水素反応前 → 水素反応後  
:100ppmEL, 500ppmELの濃度のH<sub>2</sub>の検出

【多点計測システム】

【開発初期~2008年】ATCの開発する「調光薄膜」とは、どういった物であるのか、実際の水素化デモを実施し“手品の様な不思議さ”で来場者の興味を引きつけながら「調光薄膜」の認知に勤めた。

【2009年】「調光薄膜」による水素検知の必要性をご理解頂く為に、数パターンのモジュール試作を実施し展示。より具体的な活用方法を提示しながらお客様のご要望を引き出した。

【2010年】手軽で安全な水素検知に特化し、一番ご要望の高かった“膜”のみでの販売を開始。モジュール試作としては、爆発の危険のない「光学式水素検知器」として「Hydlog10」を試作。的を絞った展示へと転換。

【2011年】「水素可視化シート」カタログ販売のご紹介と、同シートを活用した「Hydlog10」及びその複数使用による多点計測技術を引き続き紹介。検知器としての精度も向上し、具体的な引き合いも頂けるまでに至った。

2011年3月

●FC EXPO 2011 第7回国際水素・燃料電池展(東京ビッグサイト 東展示棟:3月2日~4日)  
目的:平成20年~22年度福岡水素エネルギー戦略会議達成事業採択テーマの成果発表

出展内容

テーマ:超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発  
出展コンセプト:福岡水素エネルギー戦略会議「実用化製品」水素可視化シート「販売開始」の紹介  
「水素可視化シート」をコア技術とした多点計測システムの紹介

【水素可視化シート】  
水素検知のコア技術である調光薄膜そのものを「水素可視化シート」としてカタログ販売開始

水素が見える面白いシート! 水素可視化シート

水素反応前 → 100%水素に反応した様子

【多点計測システム】  
水素可視化シートを利用して水素検知器

水素検知器「Hydlog10」

複数検知器による多点計測システムの構築

多点計測による検出水素の把握が可能

# 開発成果の活用(展開)

*Confidential*

超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

不活性ガス充填容器内での水素漏洩試験への活用

真空環境下での水素漏洩試験への活用



# 今後の展開 スキーム図

Confidential

超低価格簡易式水素検知器の実用化と多点計測システムの開発Project

