

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18787

研究課題名（和文）自律アラート機能を有した超低コストガスセンサ開発と分散システムによる漏洩可視化

研究課題名（英文）Development of an ultra-low-cost hydrogen gas sensor device with an autonomous alerting function

研究代表者

岡崎 慎司（Okazaki, Shinji）

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50293171

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,700,000円

研究成果の概要（和文）：常温動作型超低コスト水素センサを実現することができれば、大規模水素インフラの安全性を確保するこれまでにない分布型センサシステムを構築できる。本研究では、自律的に警報を発する機能と連動可能なON-OFF機能を有した超低コスト簡易センサを開発した。具体的には、石英基板に固定化したくし形金電極にゾルゲル法により白金担持酸化タングステン膜を固定化したデバイスを作製し、様々な雰囲気下で応答特性の評価を行った。その結果、爆発下限界以下の低濃度水素に対しても良好な応答特性を得ることができた。さらに、通信機能を有したビーコンを組み込んだ自律アラート型デバイスを作製し、その機能を実証することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学センサに関する研究潮流は、目的化学物質に対する高選択性・高感度・高速応答性といった性能向上に注力するものが主流となっている。一方、本研究で提案する方法論は単一のセンサデバイスから高分解能のアナログ信号を得るのではなく、数多くの分散型ON-OFFセンサの出力頻度とその空間的分布から危険物漏洩量と漏洩位置を低コストでモニタリングするというこれまでにないガスセンサの応用システムをデバイス開発も含めて提案・実証するものでその学術的な意義は大きい。さらに、産業分野にブレークスルーをもたらす費用対効果の高い高度かつ低コストの次世代危険物漏洩センサシステムをもたらそうとするもので社会的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：A sensor device with an autonomous alert function as a key device to realize distributed hydrogen leakage detection system was developed. An interdigital electrode is formed on a silica substrate, a platinum-supported tungsten trioxide film is immobilized on the electrode as a hydrogen-sensitive substance, and a hydrogen gas switching function was achieved with a simple structure that only needs to be connected in series with a battery. The fabricated device showed good hydrogen response characteristics and showed sufficient performance as an element applicable to distributed sensor systems. In addition, the selection of electrode materials and fabrication condition of the films were evaluated and optimized. In order to realize gas switching device with an autonomous alert function and wireless data transfer, the device integrated with a beacon having built-in Bluetooth communication function was developed and demonstrated.

研究分野：化学センサ

キーワード：水素検知スイッチ 分散型ガス漏洩検知システム 自律アラート 白金担持酸化タングステン

1. 研究開始当初の背景

カーボンニュートラルへの動きが活発化する中、太陽・風力等の再生可能自然エネルギーによって製造した水素をエネルギーキャリアとして用いる水素エネルギーシステムの普及に大きな期待が集まっている。しかし、水素は空気中の爆発範囲が 4.0～75.0 vol.% と非常に広く、最小着火エネルギーも約 0.02 mJ と低いため、爆発・火災の危険性が高いことが懸念されている。また、水素は分子量が小さく、拡散しやすいため、漏洩の危険性が高いことから、大規模水素インフラの安全性を確保するためにも信頼性の高い水素漏洩監視技術の確立は非常に重要な課題である。そのためにも、一定の空間あたり高感度・高信頼性のスポット型センサを1カ所設置するなどの一般的な水素センサシステムではなく、可能であればよりきめ細かくセンサデバイスを設置して多点（準分布）センサシステムを構築することが望ましい。特に、空間内に独立したプロセスラインが複数存在し、運用の継続可否を個別に判定しなければならない場合は、多点センサシステムが必要不可欠である。しかし、スポット型センサと同等のものを複数使用するというのはシステム全体を高コスト化させてしまうためセンサの低コスト化が必要不可欠である。さらに、多点設置するために商用電源からの電源ラインを敷設するようなことになれば、システムが非常に複雑化してしまうため、長期間電池駆動で動作するシステムを実現することが望ましい。これらの課題を解決するためには、センサの消費電力を極力抑制するとともに、長期間メンテナンス不要で使用できるセンサデバイスの開発が求められる。

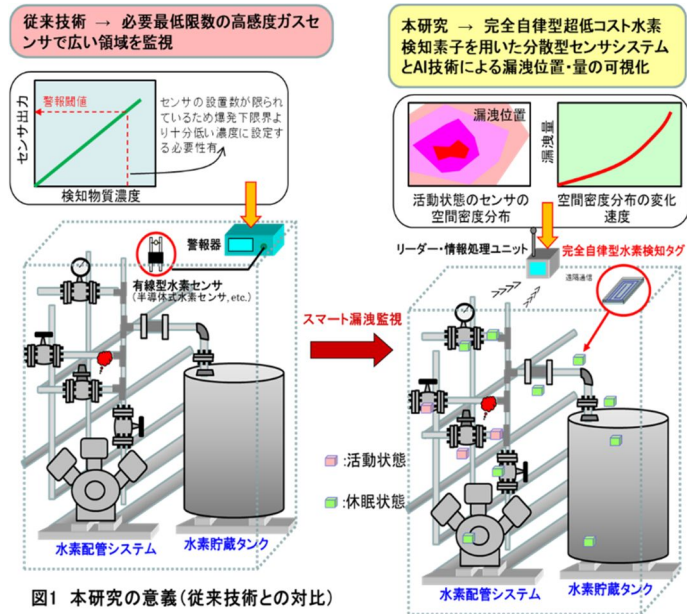


図1 本研究の意義(従来技術との対比)

2. 研究の目的

本研究では水素漏洩検知技術のイノベーションを目指し、単一のセンサデバイスから高精度・高分解能のアナログ信号を得て危険性ガスの漏洩をモニタリングする現行のシステムの在り方をブレークスルーする次世代漏洩検知システムを提案する。具体的には、センサの ON 出力の発生頻度と空間的分布及びそれらの時間的挙動変化から機械学習などの AI 技術を用いて漏洩位置と漏洩量を推定可能とするシステムを構築するため、数多くの超低コスト ON-OFF ガスセンサを用いた分散型センサシステムの実現を可能とする図 2 に示したセンサデバイスを開発する。

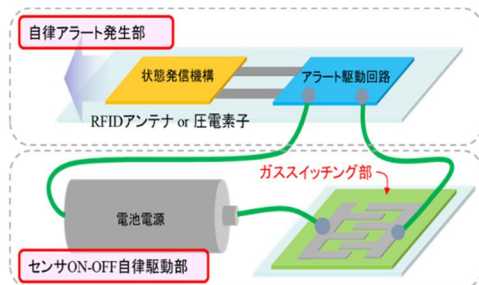


図2 ガススイッチング素子(Pt-WO₃薄膜)を利用した完全自律型水素漏洩検知用超低コスト簡易デバイス

その基本的機能は、まず水素が存在しない通常の状態では、ガススイッチング部の抵抗が大きいため消費電力がほぼゼロでエネルギー消費がなく、センサは OFF の休眠状態となり、環境変動によるドリフトの影響もない。一方、水素が存在した場合は、水素ガスによるスイッチング作用が生じ、センサ回路に自律的に電流が流れることになる。このアクティブ(ON)状態で流れる電流を用いてシステムに自律的にアラートを発生させる。その送信機構としては RFID 技術などを用いたアンテナ構造による伝送機構を利用して、水素検知機能とアラート発信機能を一体化したセンサデバイスを実現する。

3. 研究の方法

提案するセンサデバイスを実現するためには、加熱を必要とせず、常温下においても水素の存在によって選択的に物性変化が生じる感応物質が必要となる。申請者は白金触媒を担持した酸化タングステン膜の電気抵抗が、水素の存在により常温域はもちろんのこと -20 の低温環境においても、数桁のオーダーで絶縁体レベルの高抵抗状態から導体レベルの低抵抗状態まで劇的に変化することをこれまでの研究で発見している。本研究では、この現象をガススイッチング作用として利用し、石英基板に形成されたくし型電極に白金担持酸化タングステン膜を固定化した抵抗部を試作・評価する。次に、Bluetooth による無線通信機能を有したビーコンと電池電源を直列に接続することにより、分散型センサシステムの要素デバイスとなり得るメンテナン

4. 研究成果

(1) くし型電極に白金担持酸化タングステン膜を固定化した抵抗部の試作・評価

水素検知材料として用いた白金触媒を担持した酸化タングステン (Pt/WO₃) はゾルゲル法によって作製した。まず、0.5 M タングステン酸ナトリウム溶液を陽イオン交換樹脂に流通することによりプロトン交換した。得られた溶液に所定濃度の塩化白金酸水溶液及びエタノールを添加して前駆体溶液とした。これを石英ガラス板上にくし形金電極を形成させたセンサ基板に塗布し、室温で十分乾燥させた後、空气中 500℃、1時間の焼成を行い、白金担持酸化タングステン膜を固定化した。分光光度計に1回反射ユニットを取り付け、膜厚による干渉光を測定・評価した結果、膜厚にはムラが生じていたためばらつきがあったが、約 300 nm の膜厚であることを確認した。なお、くし形電極のくし部分の形状は 5×7 mm、くし歯数は 4 本で電極間距離は 0.5 mm とした。また、両端にはパッド部を設け、導電性ペーストなどを用いて導線を取り付けた。水素応答特性の評価を行う場合は、作製したデバイスに 1 V の直流電圧をかけ、乾き窒素・湿り窒素、乾き空気・湿り空気雰囲気下で、様々な濃度の水素を曝露した際の抵抗または電流値の経時変化を測定した。湿り窒素、湿り空気は、ポンベから供給される気体を純水にバブリングすることで加湿することによって得た。ガス流量は 1.0 L/min とし、水素濃度を 0.99, 2.0, 2.9, 3.8 vol.% と変化させてデバイスの抵抗等を測定した。測定はすべて室温下 (22±3℃) で行った。

図 3 に 500℃ の温度で 1 時間焼成した白金担持酸化タングステン膜を用いた水素デバイスの純水素に対する応答を示す。水素と白金担持酸化タングステン膜の反応は一般に次のような反応式で表される。



まず、白金触媒によって(1)式で表されるように水素分子が解離される。次に(2)のように水素原子が酸化タングステンを還元することで良好な導電性を有するタングステンブロンズと呼ばれる不定比化合物が生成する。酸化タングステンは電気的に絶縁性が高い物質なので、水素が存在しない環境ではデバイスの抵抗は大きく、水素雰囲気下では抵抗が減少することとなる。実際に観測されたデータでは水素曝露を開始してから直ちに抵抗値は減少していき、おおよそ 4 桁の大きな抵抗減少が確認できる。したがって白金担持酸化タングステン膜は常温で十分な水素検知能力を有すると判断できる。次に、白金担持酸化タングステン膜の作製条件が応答特性に及ぼす影響を調べるため、様々な温度で焼成した膜と純水素の応答特性を評価した。結果を

図 4 に示す。膜の焼成温度が上昇していくにつれて、水素との応答性は良好になる傾向があることが明らかとなった。また、650℃ で焼成した場合には応答が得られなかった。焼成後に白金担持酸化タングステン膜が著しく黒色化していたことなどから、白金の酸化反応が進み、酸化白金が析出したためと考えられる。

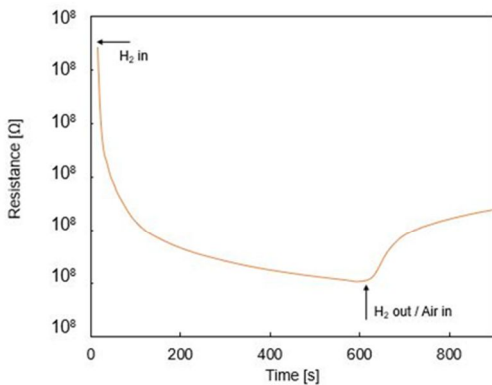


図3 500℃、1時間焼成した白金担持酸化タングステン膜の純水素に対する応答特性

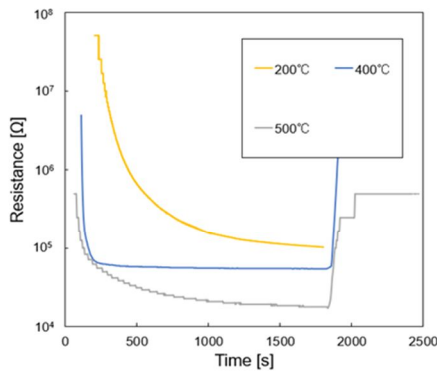


図4 様々な温度で焼成した白金担持酸化タングステン膜の純水素に対する応答特性

次に低濃度域での水素検出能を調べるため、爆発下限界以下の様々な濃度の水素を曝露させた場合の応答特性を評価した。結果を図 5 に示す。作製した白金担持酸化タングステン膜は、1.5 vol.% の水素濃度でも明確な応答が得られたことから爆発下限界以下の濃度領域においても水素センサとして十分機能するものといえる。さらに、図 6 に 30 分曝露後の応答量(最大電流値)と水素濃度との関係を示す。この結果より、水素濃度と最大電流値の間には良好な直線関係が得られた。

次に、より感度を増強するために膜厚を増大させたセンサデバイスを作製して、その応答特性を評価した。具体的には、ゾルゲル法による製膜過程で、前駆体溶液を二回塗りしたデバイスを作製して評価を行った。結果を図 7 に示す。膜厚が増大することは導体の断面積が増大することに対応するため、当然ながらデバイスの抵抗値が大きく減少することが確認できた。今後は膜厚を精密に制御する手法を確立し、アラート発信部の駆動条件に適したセンサ感度や応答特性が得られるように膜厚の最適化する必要がある。

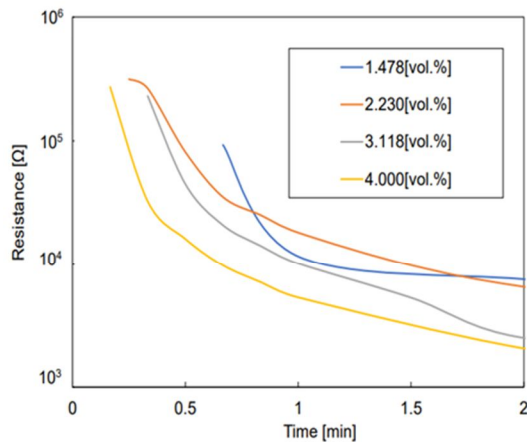


図5 爆発下限界以下の様々な濃度の水素を曝露させた場合の応答特性

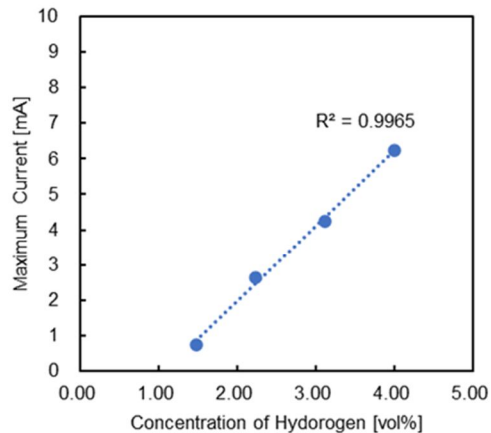


図6 1VEP加時に得られる最大電流値と水素濃度との関係

次にセンサデバイスの水素に対する選択性を評価するため、共存する可能性のある各種ガスに対する応答性を評価した。結果を図8に示す。応答量は5Vの電圧を印加した状態で各種ガスを曝露した際に得られる最大電流量として表した。純水素に対しては96mAの電流値が得られたが、その他ガスとして、不活性ガスや炭化水素ガス、一酸化二窒素に対しては反応しておらず極めて選択性が高いことが分かる。一方、水素以外にセンサデバイスに唯一反応を示したガスが一酸化炭素であった。しかしながら、得られた電流は140μAと微弱であった。一酸化炭素も水素と同様に還元性ガスであるため、酸化タングステンをやや還元したものと考えられるが、その作用は小さいものと考えられる。また、一酸化炭素を曝露した後に水素に曝露した場合、水素に対する応答に大きな変化はなかった。一般に、一酸化炭素は白金触媒への被毒作用が知られているが、空気による復帰過程で二酸化炭素に酸化されるため、空気雰囲気においては懸念すべき被毒成分にはならないものと考えられる。以上より、白金担持酸化タングステン膜は水素に対する高い選択性を有しているものといえる。

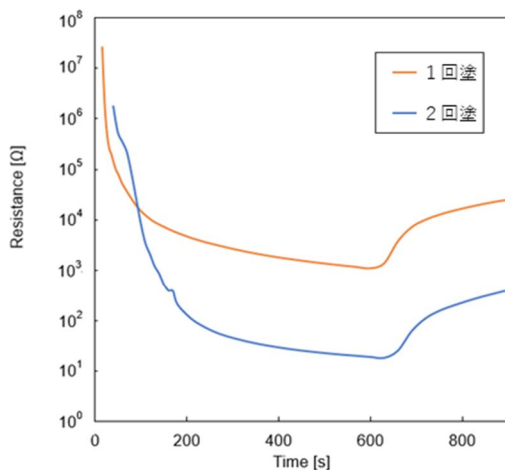


図7 膜厚を増加させたセンサデバイスの水素応答特性

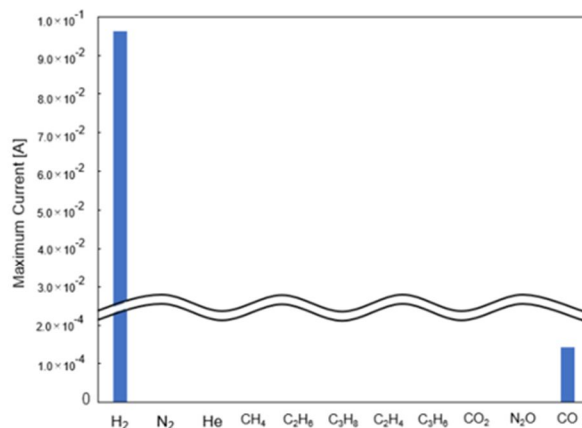


図8 妨害ガスに対するセンサデバイスの応答性評価

最後に、図9に様々な雰囲気下で水素曝露を行った場合の水素応答特性を示す。乾き窒素・湿り窒素とともに、水素濃度が大きくなるにつれ、電流値も大きくなる傾向にあり、水素濃度に応じた抵抗値低下が観察されが、いずれの雰囲気下でも水素濃度が3.8%に近づくにつれ、電流値が飽和する傾向にあった。また、乾き窒素では約20mAに収束しているが、それと比較して湿り窒素では約17mAとやや低い電流値を示した。また、いずれの水素濃度においても、乾き窒素よりも、湿り窒素のほうが収束値に早く到達する傾向にあった。乾き空気・湿り空気の場合も、水素濃度の増加とともに電流値も大きくなる傾向にあった。しかしながら、実験を行った60分間の範囲では、定常状態に至らず緩慢な電流値の増加が続いた。また、湿り空気のほうが乾き空気よりも電流値の上昇が、すなわち水素応答が小さかった。以上のように白金担持酸化タングステンを製膜したくし型電極の応答性を評価した結果、白金担持酸化タングステンの電気抵抗は感度特性が異なるものの、乾湿いずれの環境でも水素に対して常温下で応答することを明らかにした。以上により、超低コストの簡易型無線型水素検知センサデバイスが実現できれば、多点漏洩監視システムの構築が極めて容易になるものと期待できる。

(2) 無線通信機能を有したビーコンと電池電源を接続したセンサデバイスの試作・評価

システム要素の選定

構築するセンサシステムとして抵抗部とBLE通信部の2つの要素を組み込んだデバイスを検討した。抵抗部で要求される性能は、水素漏えい時に抵抗値が大きく変化し、そのギャップでセンサデバイスのON-OFFが可能となることであり、前述した白金担持酸化タングステン膜をくし型電極に固定化したものを用いた。次にBLE通信部で要求される性能は、多点かつ無線で使用可能なBluetooth通信を用いた制御ができる安価なシステムをシステム要素として選定した。この要求を具体的に満たす要素として、セントラルにRaspberryPi4を、ペリフェラルにBLE-TM511ビーコンを選定した。制御側であるRaspberryPi4はBluetooth通信、ならびにpythonが搭載されており、自作BLEシステムの構築も可能なものであり、今後のシステム拡張や応用展開も容易である。

通信デバイスとハイブリッド化するための抵抗部の水素応答特性評価

実際にセンサシステムを構成する抵抗部の形態でセンサ検出限界や閾値設定について基礎特性を調べた。具体的には水素曝露時の応答時間と電流値変化の2つについて各々評価を行った。応答時間特性調査では、市販のIoT管理ソフトであるOpenBlocks IoT FX1をロガーとして用いて、漏えい濃度条件ごとのデバイスの応答時間を調べた。結果を図10に示す。その結果、水素漏えい濃度と応答時間の間に直線関係が得られることが分かった。得られた直線に、水素の爆発下限界の1/4である1vol%を外挿すると、12.4sの応答時間を要すると考えられる。電流値変化特性調査では、回路にマルチメータを組み込むことで水素漏えい濃度条件ごとの電流値の変化挙動を調べた。結果を図11に示す。その結果、漏えい後に極大となった時の電流値(ピーク電流)と漏えい濃度との間に直線関係を示す範囲があることが分かった。この範囲において得られた直線に、ビーコンの起動電流である15mAを外挿すると、2.94vol%以上の水素漏えいを検知できるということが分かった。

システム構築

システム構築では、回路の設計とセントラルでのデータ取得・解析の2つに取り組んだ。組み込んでいるビーコンは電位情報を送信する機能を持つ。そのため、得られた電位情報からセンサ部の抵抗変化を測定できるような仕組みが必要であり、その要求を満たすため図12のような回路を設計した。検証結果より、採用したくし型抵抗部の抵抗変化が十分であれば、水素検知能が大きく損なわれることはないと判断できた。以上より、設計した回路によって抵抗値の変化から水素漏洩情報を簡易かつ安価に抽出できることが分かった。さらに、セントラルでのデータ取得・解析においては、RaspberryPi4内のpythonによってBLE制御を行うプログラミングを行い、セントラルとペリフェラルの接続を行った。スキャンによって得られるデータ群から、ビーコンのTLMデータを抽出し解析することによって電圧データを取得した。またbeacon set+という携帯アプリ上で表示されるデータと照合したところパラメータが一致したので、無線によるデータ取得に成功したといえる。今後、時間的に同期した多数のセンサを使用したシステムを低コストで構築できれば、センサのON-OFF信号をトリガーとしてそのタイミングなどを検知することでユニークな分布型センシングシステムを将来的に構築できるものと期待される。

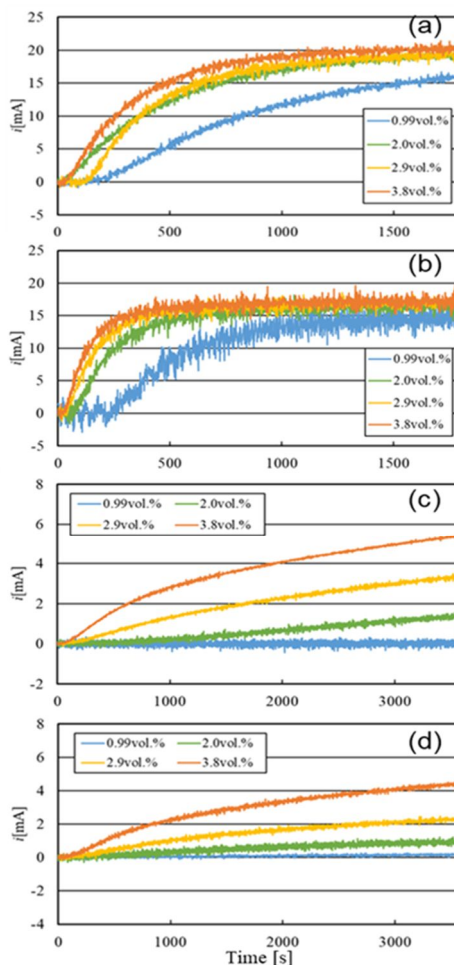


図9 様々な雰囲気下でのセンサ応答特性
乾燥窒素(a), 湿潤窒素(b), 乾燥空気(c), 湿潤空気(d)

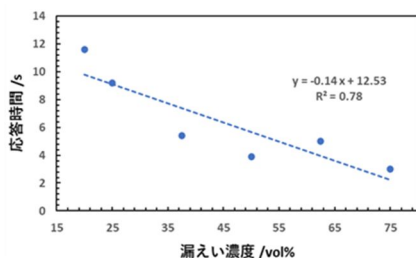


図10 漏えい濃度条件ごとのデバイスの応答時間

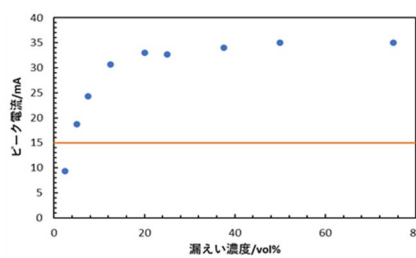


図11 水素漏えい濃度条件ごとの電流値の変化

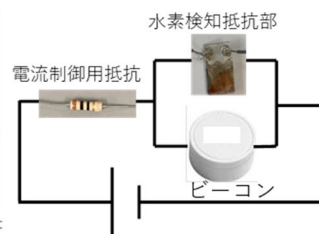


図12 自律アラート機能付水素漏洩簡易検知デバイス

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岡崎慎司, 笠井尚哉
2. 発表標題 自律アラート機能を有した超低コスト水素センサデバイスの開発
3. 学会等名 第39回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金田 遼平、岡崎 慎司、笠井 尚哉
2. 発表標題 自律アラート機能を有した超低コスト水素センサデバイスの開発
3. 学会等名 電気化学会 2023電気化学秋季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 執筆者：59名、技術情報協会	4. 発行年 2022年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 603
3. 書名 水素の製造とその輸送, 貯蔵, 利用技術 (第4章 第9節 水素漏えい検知システムの高度化を目指した分布型水素センサの開発 468-480)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	笠井 尚哉 (Kasai Naoya) (20361868)	横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授 (12701)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------