

水素センサーの研究開発

— 水素安全技術から国際規格まで —

申 ウソク*、西堀 麻衣子、松原 一郎

水素ステーションでの水素漏れ検知に向けて開発した熱電式水素センサーは、優れた水素選択性と、0.5 ppmから5 %までの広範囲の水素濃度検知性能という特徴を示した。1年間のフィールドテストにおいてこれまでの技術を超える高感度と信頼性を実証し、その技術を実用化することで社会へ還元した。触媒燃焼と熱電変換技術を組み合わせた新しい原理、それを最大限活用するための微細加工技術、ガス燃焼に欠かせない高性能のセラミックス触媒部材、これら三つの構成要素を社会的なニーズという境界条件に合わせて、各要素の特長を最大に引き出すことができた。さらに、開発中に検討したセンサー性能評価技術を国際標準の提案へ発展させた。

キーワード：水素センサー、ガス検知、水素ステーション、フィールドテスト、熱電変換、燃焼触媒

Thermoelectric hydrogen gas sensor

- Technology to secure safety in hydrogen usage and international standardization of hydrogen gas sensor -

Woosuck SHIN*, Maiko NISHIBORI and Ichirou MATSUBARA

A thermoelectric hydrogen gas sensor developed for leak detection in hydrogen stations has shown good hydrogen selectivity and wide hydrogen detection concentration ranging from 0.5 ppm to 5 %. We have demonstrated high sensitivity and reliability of the sensor exceeding conventional technology through a field test of one year. We could optimize the following three constituent technology elements to meet the social needs, i.e. new principle integrating catalytic combustion and thermoelectric conversion technology, micro-fabrication technology to realize the principle and high performance ceramic catalyst for gas combustion. In addition, the sensor performance evaluation technology established during the development has been proposed for ISO standardization.

Keywords: Hydrogen sensor, hydrogen station, field test, thermoelectric, catalyst combustor

1 はじめに

私達がガスセンサーの研究開発を始めたのはわずか10年ほど前であり、その頃からこの論文で紹介する新しい原理の水素センサーの開発がスタートした。旧工業技術院から産業技術総合研究所への変革を迎える中で、私達は材料研究者として将来どのような研究を推進していくべきかを探っていた。すでに民間企業の研究レベルがとて高く、ハードウェアである分析設備やプロセス装置も大手メーカーが一步先を進んでいるうえ、大学との差別化をどのように図るかに対する一つの答えとして、機能性材料の物性およびプロセスの研究から、それらを利用したセンサー素子の製造へと進化を試みた。

水素燃料電池を筆頭にブームが起きた水素関連技術に着目し、水素の安全利用に最も重要となる漏れ検知用センサー技術を確認することを目標として、今までにない原理のセンサー開発を始めた。可燃性ガスセンサーの動作原理

である触媒を用いたガスの接触燃焼と、当時研究を行っていた熱電変換材料からなる“知識の融合”である。ガスの燃焼による発熱で生じる素子内部の局所的な温度変化を熱電材料で電圧に変換する新しい原理をもって、それまでに数多くの開発が行われてきた水素センサーの分野に飛び込んだ。

水素センサーに限らず、ガスセンサーにはさまざまな性能が要求される。まず挙げられるものとして、検出濃度範囲、検出限界濃度、ガス選択性等の検知性能がある。学会や学術論文における報告のほとんどが、これらの検知性能に基づいた議論を展開する材料研究やデバイス研究に関するものである。しかし、実際の社会で用いるためのセンサーには、検知性能の他に信頼性や経済性が求められる。特に、信頼性は実際のシステムにセンサーを適用する際に最も厳しく問われる課題である。

私達が開発したセンサーは、これらの課題に対して解決

産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 〒463-8560 名古屋守山区下志段味ヶ洞 2266-98
Advanced Manufacturing Research Institute, AIST 2266-98 Anagahora, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan
* E-mail: w.shin@aist.go.jp

Original manuscript received February 1, 2011, Revisions received April 26, 2011, Accepted April 27, 2011

策を出し続けることにより、水素漏れ検知応用において最も優れた性能を示す結果となった。これを実用するにあたっての社会受容性の観点から、私達は水素検知器に関する国際規格の提案を同時に進めた。

2 水素センサーに求められる社会的ニーズ (性能)

クリーンな反面、爆発の危険を併せ持つ水素を安全に利用するためには、安全担保技術が不可欠である。水素ステーションを代表とする高水準の安全管理が求められる水素関連施設では、水素漏れ濃度の変化を随時モニタリングする水素センサーが要求される。水素を大量に貯蔵し、さらには別の機器等に移し替える水素ステーションの安全管理は、今までの社会にはない新しい技術への挑戦であり、以下に述べるこれまでの技術の弱点を見直す契機となった。

市販されている水素センサーの多くは、接触燃焼式あるいは半導体式の動作原理のものである。これらの原理のセンサーでは、狭い濃度範囲のガスしか検知できなだけでなく、いずれの技術も水素を選択的に検知するには至っていない。

半導体式センサーは超高感度の検知性能が達成できる動作原理であるため学術的な研究が多く行われており、ガスセンサーに関する論文の大部分を占めている。半導体式センサーの感度を向上させるための材料開発を行うと、高感度が達成される一方でさまざまな環境ノイズにも応答し易くなる問題が生じる。さらに、センサー信号がドリフトする問題のために精度（表示値のばらつき）^[1]が悪くなり、信頼性に欠けるものとなる。

接触燃焼式センサーは寿命および安定性に優れているため広く利用されている。このセンサーの場合、触媒燃焼によるわずかな素子温度の上昇（＝白金コイルヒーターの抵抗変化）を検知信号とする。触媒燃焼はシンプルな化学反応であるため、多少の環境ノイズが存在しても誤った信号出力は少ないが、信頼性と感度を両立させるのは難しい。接触燃焼式センサーではセンサーの抵抗変化分を検出信号としており低濃度での感度が著しく低下するため、実用的には1000 ppm から数%の検知濃度範囲で利用される^[2]。

図1に水素ステーションで必要とされるマルチレベルの安全システムのコンセプトを示す。広い濃度範囲を安定性よく検知できるシステムが構築できれば、設備全体のシャットダウンを回避し、水素濃度に合わせた高効率の運用ができる。さらに、ステーション等では、通常でも他の可燃性ガスや被毒性ガスが空气中に存在していることから、水素選択性や対被毒性も要求される。

実際の水素ステーションでは、高濃度では接触燃焼式

を、低濃度では半導体式を、それぞれ得意とする濃度領域に合わせて運用するところも多数存在する。小さな“水素漏れ”でも短時間で検知することを考慮すると、半導体式センサーを使えば良いと考えがちであるが、実際の現場では、低濃度での安定性の問題から半導体式センサーは参考用としてのみ利用し、接触燃焼式センサーを警報機として利用しているところもある。

3 ガスセンサー開発での構成学的要素

3.1 三つの性能に対する三つの技術要素：センサー素子作製

私達は触媒燃焼と熱電変換技術を組み合わせた全く新しい原理の水素ガスセンサーを提案した。このセンサーはこれまでの接触燃焼式センサーと同様に触媒上で生じるガスの燃焼発熱を用いるが、素子全体の温度変化を抵抗変化としてとらえるのではなく、素子内部の局所的な温度差の変化を熱電変換原理で電圧信号に直接変換するものである。私達はこれを熱電式センサーと名付けた。図2に、ガスセンサーに求められる基本的な三つの検知性能である3S、ガス選択性 (selectivity) 高感度 (sensitivity) 安定性 (stability) と、この研究での技術要素との相関を示す。

- ①新しい原理、“知識の融合”：熱電変換原理は、これまでの技術で実現できなかったガス選択性および検知範囲を可能にした最も重要な技術要素であり、開発当初からセンサー素子開発の土台となった^[3]。
- ②微細加工技術：低濃度ガスによる微小な熱量でさえ信号として利用するために、シリコンの異方性エッチングを代表とする微細加工技術を用いて、マイクロカロリーメーターとなるセンサー素子を作製した。
- ③触媒技術：マイクロデバイス上の熱電パターンの特定位置にガス燃焼に欠かせない高性能のセラミックス触媒部

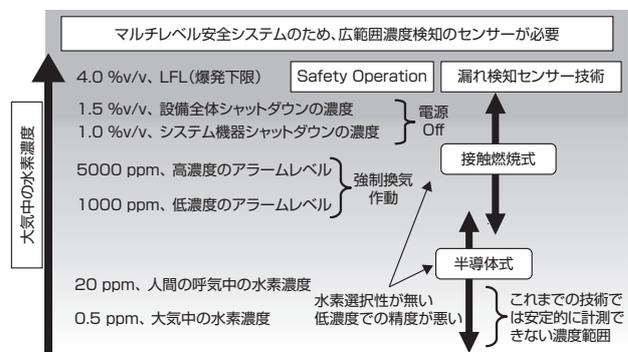


図1 水素濃度に対応するマルチレベルの安全システムの概要
水素は拡散が早く低濃度レベルから警報すべきであるが、これまでの技術は低濃度レベルでの安定性が悪く、水素選択性がない。

材を載せる技術を開発し、上記①の原理のセンサーをマイクロセンサーとして完成させた。

これらの技術要素①、②、③の統合により試作したセンサーは、優れた水素選択性と、0.5 ppm から 5 % までの広範囲の水素濃度検知性能を示し、1 年間のフィールドテストにおいてこれまでの技術と同じ安定性を実現することができた^[4]。センサーの高感度の特性は、選択性あるいは安定性とトレードオフとなるのが一般的であるが、熱電式センサーでは両立させることに成功した。接触燃焼式センサーの検知下限が 500 ppm 程度であることを考えると、熱電式センサーの検知性能は革新的である。

センサーの安定性については、応答性能の劣化を引き起こす要因を科学的なアプローチで明らかにし、触媒の組成および膜厚を制御する等の改良研究によって向上させることができた^[5]。しかし、開発した新しい原理のセンサーが、それだけで実用化に向けた信頼性が確保できているとは言い難い。そこで、開発したセンサーの信頼性を実証するために、東京有明水素ステーションに実際に熱電式センサーを 1 年間設置し、アラームレベル 100 ppm でも十分な応答を示すことを実証するフィールドテストを実施した^[6]。

3.2 もう一つの構成的要素：センサー（製品）評価技術

それぞれの技術要素をまとめていくと、センサー素子という構成された形が作られる。その“出来栄”を分析・評価する技術要素は、最終的な製品の構成要素に含まれないように見えるが、実は不可欠な要素である。開発された“製品”を使うユーザーにとっては、製品の特性がどのように表現されているかによって、さまざまな判断を下す指

標となるためである。この研究では、図 3 に示した次の三つの評価方法が活用された。

- ・ガス応答中の素子表面温度変化を IR カメラでその場観察する試験方法
- ・万人が同一の方法で応答速度を評価できる試験方法 (ISO CD26142 付録)
- ・量産技術としてガス応答性能を評価するシステム

前述のとおり、熱電式ガスセンサーは熱電変換デバイスおよびそれに載せるセラミックス触媒の二つの構成要素からなる。

1 番目の試験方法はセンサーとして構成するために融合した異なる二つの要素を切り分けて評価することで、各構成要素の間の有機的なバランスを明確に把握するために活用した。

2 番目の試験方法は、特別な設備を用いることなくセンサー応答性能の評価が誰でも同じ方法で実施できることを考慮し、容積 30 リッターのチャンバー内に計測するガスを充填させただけの簡単なものである。この方法は、2010 年に発行された国際規格 (ISO) の中で応答速度評価方法として記載された。

3 番目の試験方法は量産技術としての評価法である。ガスセンサー素子の製造コストは一体どのくらいであろうか？ 小さな部品を一つ一つ覗いてみると、それほど費用がかかっているようには見えない。高付加価値のセンサー素子は商品となる前のテストにかかるコストが最も大きい。部材や部品に対する評価装置は市販されているが、センサーの

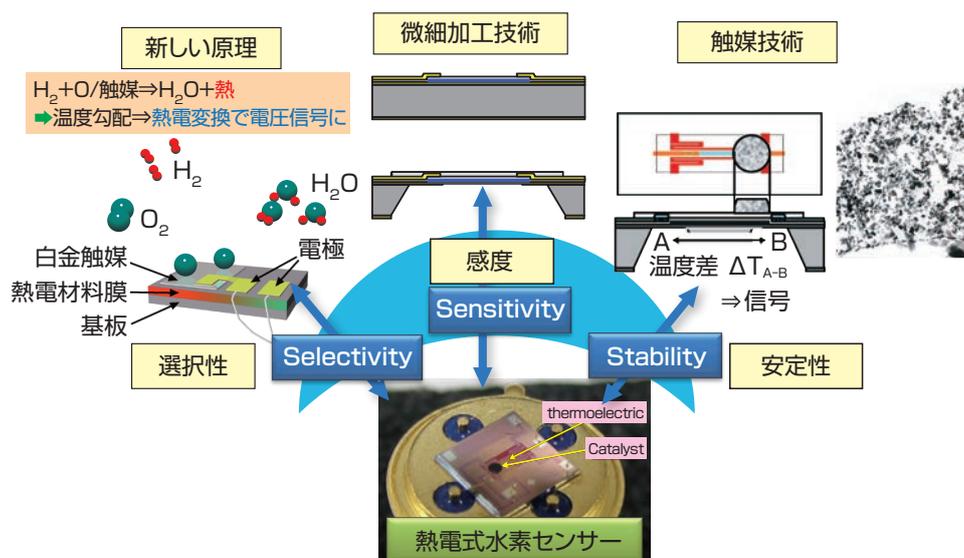


図2 水素センサーに求められる性能と技術要素の相関図
センサーは高感度であるべきだが、選択性または安定性とのトレードオフとなる。熱電式センサーはセンサーデバイスの局所的な温度差を熱電変換する新しい原理により、高感度でありながら選択性と安定性を併せもつことができる。

ような“製品”に対する評価装置は市販されておらず、量産用の製品テスト装置は各メーカーにおいて最も重要な機密事項である。そこで私達は、研究開発を始めた頃から、素子の量産技術の最重要課題として高効率な評価システムの開発に取り組んだ。

3.3 構成的方法はまずシナリオを作ること

ここまで述べた技術要素の構成による統合は社会のニーズに対応するためにさまざまな技術課題の解決を目的とした研究開発の流れそのものである。図4に熱電式水素センサー開発のシナリオを時系列で示す。平成12年度から3年間の研究開発で得られたシーズは、触媒燃焼と熱電変換を融合させる“知識”の技術要素であった。そのアイデアは最初はとても脆いものであり、開発を開始してすぐに、優れた原理のセンサーであっても十分な性能を引き出すにはマイクロ化が不可欠であることが分かった。

2002年度は動作確認ができたばかりのセンサーをマイクロガスセンサーデバイスまで開発を広げる、5年間の壮大な“開発シナリオ”を描いていた節目の時期であった。2003～07年度が構成学的な研究の一つのサイクルであった。最初は構成要素がばらばらにあるが、これらを融合し構成することで必要な性能を実現させる成果を出し、最後は研究成果が収穫され次の研究がスタートする、という一つの循環が明確であった。この循環を以下の四つのステップに分け、ここでは主に【③構成する】に対して方法論を論じる。

- ①アイデア：新しい着想・発見する、またはニーズを発掘する
- ②知識の融合：それを具体化した実験等で定量化する
- ③構成：応用に必要な特性を定め（目標）、開発を進める

④仕上げ：研究成果をまとめ、次の研究に繋げる

それぞれ異なる特長の要素に対し、うまく構成するには長い時間がかかる。性能向上のための新しいアイデアを基にセンサー製造プロセスを行い、結果を確認し、次の方法を探ることで、各要素技術を担当するメンバーに新たな方向性を示す、いわゆるフィードバックには、数カ月から1年の時間が必要なこともある。これはオーケストラの練習に近いものがある。私達が熱電式センサー開発で実践した最も機動力の高い方法論は、以下の二つである。

- ・最初から実用化を目指したラボ設計（自動化プロセス設備とセンサー評価装置）
- ・開発シナリオ全体の共有と現場中心のディスカッション

たとえ知識の融合といえども、いかに迅速に実験による結果の確認を行えるかが重要である。そのためには、プロセスツールと分析ツールの両者を充実させる必要がある。この論文でラボ設計の詳細を述べるのは難しいが、この研究のマイクロセンサー素子製造に対して、クリーンルーム空間を最小限にし、半径5メートル以内におよそすべてのプロセス設備群を集約した極めて効率の高いラボ設備でプロセスを行ったことが、実用化まで開発を進めることができたポイントである。

全自動のプロセス設備の導入が良い結果をもたらした。通常、研究の初期段階では実験用設備を導入しがちであるが、私達は汎用的セミ量産装置を導入したことにより実用化を見据えた開発ができた。このような設備は高い知識

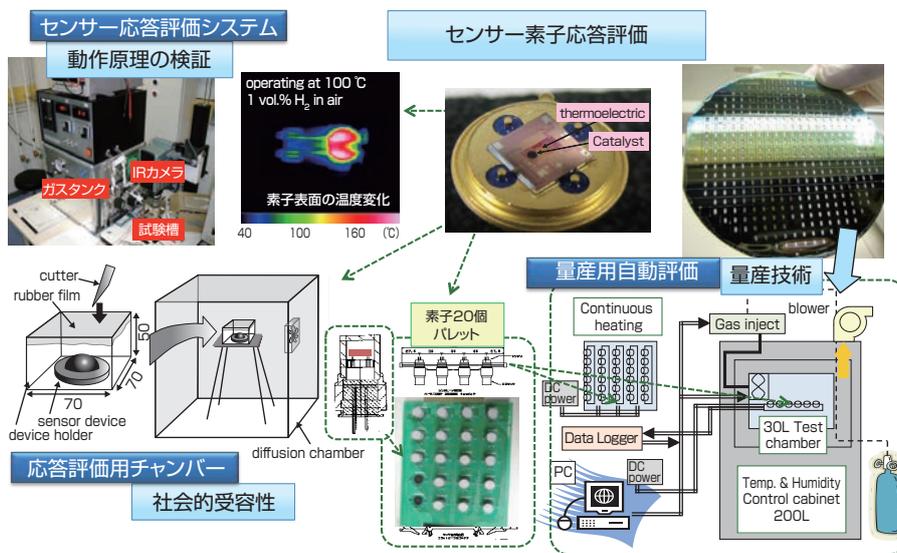


図3 三つのセンサー素子応答評価
動作原理の確認、評価方法の社会的受容性、量産技術としての評価法としてそれぞれ意義をもつ。

をもつ専門のスタッフを必要とせず、メンテナンスも容易であるため、開発コストの大幅な削減に繋がった。

設備を稼働して結果を出すのは同じチームのメンバーである。メンバーの適材適所な配置、各自の専門に縛られない環境作り、担当する要素技術開発の奨励もまた構成に必要な要素である。それぞれのメンバーの要素技術を守りながら一つの目標に向かわせることは簡単ではないが、【シナリオの共有】ができればベクトルを揃えることができる。熱電式センサー開発では、メンバーが自分の担当技術をしっかり持ちながら他のメンバーの技術領域も理解することで、有機的な連携を実現した。

最近ソフトウェア開発でよく使われる概念としてアジャイル型がある。計画重視であるウォーターフォール型の開発ではスタッフ間のコミュニケーションがなかなか難しいとの反省から、現在は適応の開発であるアジャイル型の概念が多く用いられている。私達が行った研究は、メンバー間の意思疎通を強調した点からはアジャイル型に近いが、同じではない。アジャイル型の弱点はなかなか進捗しない議論に陥るリスクにある。私達の成果は全体のシナリオを開発スタート時に作り上げたために得られたものである。初期の頃にどういうものをどう作るかというイメージとシナリオはほとんど纏まっていた。

一例として、私達のプロジェクトでの設備導入案は3年後についても当初の計画のまま進められた。プロジェクトのリーダーは、一緒に汗をかくメンバーに対して、5年間のシナリオと5年後の見える成果の形を、初めから語り続けるべきである。これはオーケストラの指揮者に近いものがある。つまり、本質的な部分は、大きなビジョンと詳細な情

報の共有に尽きる。

4 どう構成すればいいのか

4.1 構成要素と構成条件

単なる組合せだけでは構成学にはならない。図5にそれぞれの要素を構成する考え方を示す。左側には自然現象と工学的な構成要素があり、それらの特長を定量化するツールとして観察・分析を関連付けた。ここでは各要素の特長を最大に引き出すことが重要であり、観察された各性能は学術的または工学的な価値をもつ。しかし、それらを構成し、新規に統合する際には、具体的で詳細な境界条件が不可欠である。その境界条件は社会的な価値観であるさまざまなニーズである。

例えば、触媒と熱電変換材料を構成する場合、触媒燃焼発電機への応用とガスセンサーへの応用とでは構成の条件が異なる。高カロリーのガス燃料を燃焼させることにより大きな電圧と電流を得る発電機の構成では、触媒が高温に達するため耐熱性の触媒材料を選択する構成が必要であり、導入した燃料を効率よく燃焼させるための複雑なガス流路とシステム全体の熱容量を十分に大きくするのが望ましく、電流を多く流せる熱電デバイスの設計が必要である。

一方、数 ppm から数%までのガス濃度に対して、高い信頼性で確実に、線形性よく検知信号を出力するセンサーの構成では、低濃度でも確実に燃焼発熱を発生させるために、希薄なガスでも確実に燃焼させることができる活性の高い触媒が必要であり、検知ガスが高速で拡散しやすいセンサー構造、高速応答のためのセンサー部材の熱容量の最小化、さらには微弱な温度変化を検知するために高い電

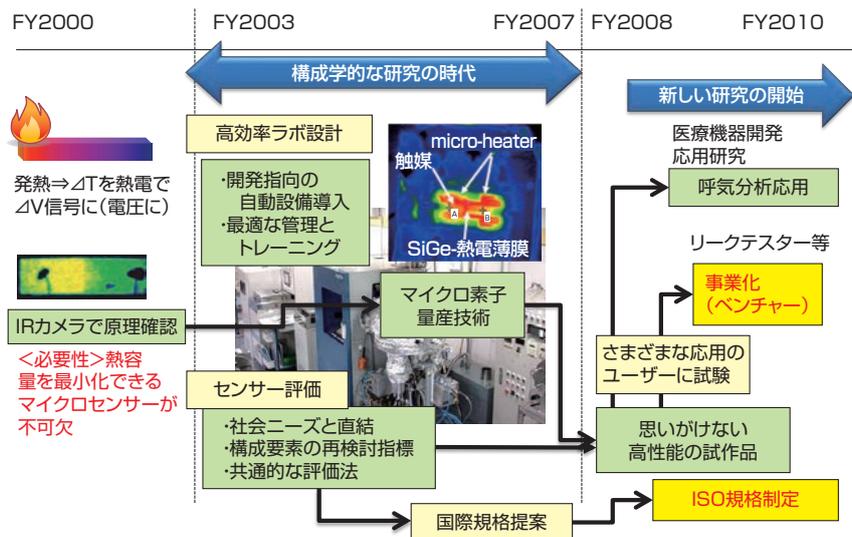


図4 熱電式水素センサー素子開発を進めるシナリオ
2000年度からのNEDO産業技術助成事業で新しい動作原理のセンサーを具体化し、その後の水素基盤技術プロジェクトにより水素センサー開発を本格化した。

圧が発生できる熱電デバイスの設計が求められる。

私達の開発では、これらのガスセンサーの構成の条件を、図5の右に示す高感度、安定性、高速応答等のユーザーのニーズから要請される具体的な数値目標で定めることができた。実際にセンサー素子を試作し、さらにその性能を評価し、目標値に対する達成度を確認するプロセスの中で構成要素を選択し、その組み合わせと統合を行った。

構成条件から構成要素を選択する際には、過去の知識だけでは不十分で、実際に試作したデバイスでの評価結果が最も重要な指針となることを認識する場面が多い。私達の熱電式センサーの開発当初、触媒に関する論文報告等を過信して失敗するという経験を味わった。当時、白金薄膜の触媒をセンサーに載せていたが、過去の論文等から厚み数ナノメートルの薄膜が高い触媒活性を示すと認識していた。しかし、結果的には厚い膜の触媒が室温でも水素をよく燃焼した^[7]。この教訓を活かす場合がその後にあった。

マイクロデバイスに集積化した触媒は、触媒分野での常識である数 wt%の貴金属担持量ではなく、20～40 wt%の貴金属担持量の触媒で高い検知能力を発揮することが分かった^[8]。ガスセンサーの場合は通常触媒の化学反応と違って、極めて薄い可燃性ガス濃度でも確実にガスを燃やす能力が要求される。そのガスセンサーという応用が構成要素を刺激し、結果として全く質の違うものを作ることができたのである。

4.2 製品化へのシナリオ

開発予算、研究所の設備と人的資源を投入して実施した研究開発の結果、具体的な論文と特許の両者をいかに収束するかが次につながる重要課題である。さらに突き進み、得られた技術を実用化することが研究開発が完結する最終ゴールである。事業部を持つ組織ではないが、特許等の知的財産を事業会社等に技術移転することで研究開発を完結するのが産総研の本格研究だと考えられる。

私達の試作したセンサーデバイスの量産技術開発では、

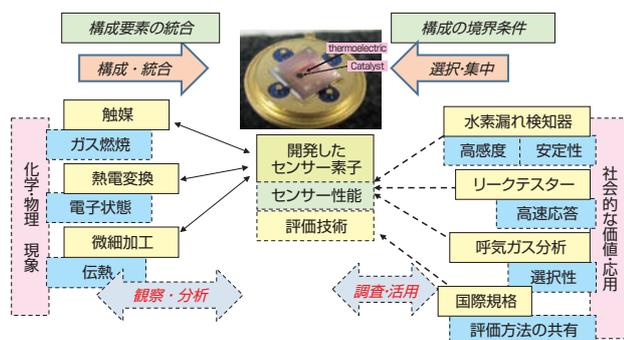


図5 センサー開発における構成学的な要素とそれを構成するための境界条件の相関図

幸いにも研究室での性能がそのまま量産化においても達成できた（前述した実用化思考の結果でもある）。半導体プロセスの関連設備を所有していない事業会社に対しても技術移転が可能となるように、私達は研究室での試作品製造だけでなく民間のファンドリ施設を利用した4インチおよび6インチのウェハプロセスを実施することで、量産化技術を実証した。また国内のファンドリサービスは営業実績が少なく、技術的な問題の他にも契約上の問題とサービスの検収の問題を含めて、当初は想定できなかった大変難しい実証プロセスであったが、実用化に十分な歩留まりも確認できたことで、実用化へ大きく前進できた。特に幸運だったのは、熱電式センサーは熱電パターンのゼーベック係数が最も重要なパラメータであり、この物性は比較的過程に依存しないことだった。そのため、センサーデバイス性能のバラつきを抑えた製造技術が確立できた。

4.3 成果はシナリオを超える

思いがけないセンサー性能が開発当初は想像できなかった新しいニーズへの展開を進めることができる。開発された熱電式水素センサーの数 ppm レベルの水素漏れ検知能力は、水素漏れ検知器としてはオーバースペックである。しかし、それを活用し新産業分野を切り拓く挑戦的な研究開発事業を推進している。ヘリウムに代わって水素を用いる水素リークテスター用検知器がその一つである。真空装置のリーク検知、または製造品の気密性検査等にヘリウムガスを使っているが、ヘリウム供給への不安から、この代替ガスとして水素 5 % 窒素 95 % のガスを利用する検査機器が最近普及している。熱電式水素センサーもこの応用に活用できる性能を持っている。

また、人間生活を支える医療機器として、呼気中の水素ガスを計測するセンサーとしての応用展開を図っており^[9]、これまでのガスクロと半導体式ガスセンサーを用いる 300 万円程度の高価なシステムに代わる小型センサーシステムの開発を進めている。このような新しい分野では ppm 以下の水素濃度検知が要求されており、さらに一桁高い高感度化の達成が望ましい。現在、産総研技術移転ベンチャーとしても試作品を商業化しており、今後も水素ステーション等の水素関連施設だけでなく具体的なさまざまな分野への応用が期待できる。

5 研究成果を活かした国際規格策定

水素エネルギー利用技術の普及と深く関係する水素センサーの市場がどのようなものは、実用化にとって重要な問題である。現状は厳しく、水素ステーションでもほとんどこれまでのガスセンサーが採用されている状況であり、水素漏れ検知に特化した新しい技術がユーザーに受け入れられ

なければ、単なる技術開発で終わってしまう。そこで私達は、「標準化先取り研究」というキーワードで水素センサーの規格作りを始めた。これは、製品または技術開発とそれに関する規格化を並行して進める、当時の経済産業省の政策でもあった。

私達は、自ら開発した“水素選択性に優れた広い検知濃度範囲をもつ熱電式水素センサー”の性能を基に、2005年ISO/TC197 (Hydrogen technologies)へ新規提案(NWIP)を提出した。さらに、議長国としてWG13 (Hydrogen Detectors)を推進し、2010年6月に国際規格を発行することができた。これは、技術開発の成果を活かして国際規格を提案した一例であり、提案した規格内容の多くを満足する最も優れた検知技術が、私達の開発した熱電式水素センサーであった。しかし、当然のことながら草案をそのまま会議で通すことはできず、2005年に結論として得られた最終案は草案と大きく変わっていった。

規格では、以下に示すような、水素検知器に対する要求性能の項目を決めることから始まった。

- ・測定範囲および濃度校正、アラーム設定点
- ・安定性（短期および長期）
- ・応答・回復時間、選択性、被毒性
- ・温度、圧力、湿度等の動作環境（標準的なセンサーテスト環境）
- ・測定範囲以上の高濃度時の動作、電力変動、停電、過渡電圧

最も議論された重要な点は、図6に示すガス検知濃度の測定範囲に関する考え方である。すでに存在する可燃性ガスの国際規格(IEC)では、検知器の最高検知可能濃度のみを明記し、これを検知範囲として定義している。キャ

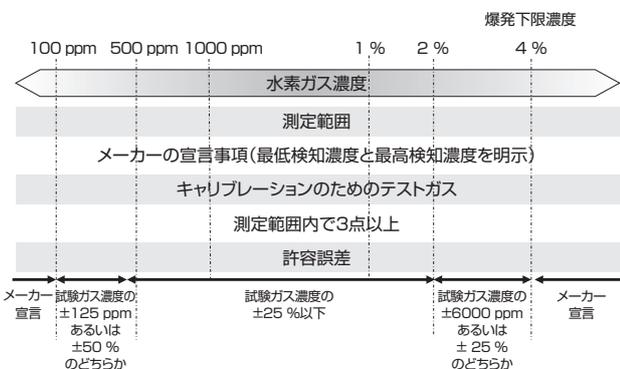


図6 測定範囲とキャリブレーション

検知範囲を規格で明記するのは困難を極める。最終案を決める際に使われた検知濃度範囲を500 ppmから2%までとした会議資料の日本語版。結局は、この案での最終合意に至らず、検知濃度範囲はメーカーの宣言によるものとした。

リブレーションの際の許容誤差の要求は、この範囲の5%あるいは指示値の10%のどちらか大きい方と規定しているため、低濃度での許容誤差が大きくなり、実質低濃度域の検知は想定していない。

私達は低濃度から高濃度で検知することの重要性を説明し、低濃度から高濃度まで十分な精度で水素漏れを検知するセンサーが使われるよう規格内容を提案した。これには高濃度のガスセンサー技術に優れた国内メーカーが歓迎する一方、低濃度での検知を不得意にするセンサー技術を採用している欧米諸国から猛烈に反対された。議論の結果、ISO規格では検知濃度の絶対値は規定しないものの、検知濃度範囲として必ず最低検出濃度と最高検出濃度を宣言することを求めることとし、低濃度側をどこまで信頼して検知できるかという点を明確にした。

6 まとめ

私達は、水素ステーション等で活用する水素漏れ検知器として、熱電デバイス上に触媒を集積化し、可燃性ガスによる微弱な燃焼熱を熱電変換して検知する動作原理のセンサーを提案し、さまざまな技術要素を統合し融合することで、全く新しい熱電式水素センサーを開発した。これまでの技術の場合、ガス選択性がなく低濃度が検知できなかったことに対して、優れた水素選択性をもち、水素濃度0.5 ppmの低濃度から5%の高濃度まで、優れた直線性の応答特性をもつ水素センサーを開発するに至った。また、技術開発の成果を活かし、水素センサーの国際規格(ISO)の策定を同時に進めた。

開発した熱電式水素センサーのさまざまな分野での実用化はもとより、私達が提案した国際規格が広く普及することで、国際協力の促進と水素エネルギーの利用推進に貢献できると期待している。

参考文献

- [1] ISO 5725-1:1994 (JIS Z 8402-1: 1999) Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions 測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度).
- [2] 定置型可燃性ガス検知警報器, JIS-M 7626, 日本規格協会 (1994).
- [3] W. Shin, K. Imai, N. Izu and N. Murayama: Thermoelectric thick-Film hydrogen gas sensor operating at room temperature. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, L1232-1234 (2001).
- [4] M. Nishibori, W. Shin, L. Houlet, N. Izu, T. Itoh, N. Murayama and I. Matsubara: New structural design of micro-thermoelectric sensor for wide range hydrogen detection. *J. Ceram. Soc. Japan*, 114, 853-856 (2006).
- [5] M. Nishibori, W. Shin, L. Houlet, K. Tajima, N. Izu, T. Itoh and I. Matsubara: Long-term stability of Pt/alumina catalyst combustors for micro-gas sensor

- application, *J. European Ceramic Society*, 28, 2183-2190 (2008).
- [6] M. Nishibori, W. Shin, K. Tajima, L. Houlet, N. Izu, T. Itoh and I. Matsubara: Robust hydrogen detection system with a thermoelectric hydrogen sensor for hydrogen station application, *Int. J. hydrogen energy*, 34, 2834-2841 (2009).
- [7] M. Matsumiya, W. Shin, N. Izu and N. Murayama: Nano structured thin-film Pt catalyst for thermoelectric hydrogen gas sensor, *Sens. Actuators, B*, 93, 309-315 (2003).
- [8] Y. Choi, K. Tajima, N. Sawaguchi, W. Shin, N. Izu, I. Matsubara and N. Murayama: Planar catalytic combustor application for gas sensing, *Applied Catalyst A* 287, 19-24 (2005).
- [9] M. Nishibori, W. Shin, N. Izu, T. Itoh and I. Matsubara: Sensing performance of thermoelectric hydrogen sensor for breath hydrogen analysis, *Sen. Actuators B*, 137, 524-528 (2009).

執筆者略歴

申 ウソク (しん うそく)

1994年韓国科学技術院修士課程修了。1998年名古屋大学工学研究科博士課程後期応用化学専攻修了、同年工業技術院名古屋工業技術研究所入所。2001年産業技術総合研究所、2008年より名古屋工業大学大学院工学研究科未来材料創成工学専攻准教授(兼務)、2011年より先進製造プロセス研究部門研究グループ長。博士(工学)。産総研技術移転ベンチャーを立ち上げて産総研のセンサー技術の実用化に従事。専門は水素センサー、熱電変換材料、熱電物性計測技術およびマイクロデバイス加工技術の開発。この論文では、熱電式水素センサーデバイスおよび全体構想の取りまとめを行った。



西堀 麻衣子 (にしほり まいこ)

1998年愛媛大学大学院理工学研究科博士前期課程生物地球圏科学専攻修了、同年高輝度光科学研究センター放射光研究所入所。2006年産業技術総合研究所の産総研特別研究員、2007年同所先進製造プロセス研究部門研究員。博士(理学)。専門は機能性セラミック材料、ナノ構造を制御した触媒を活用し新規ガスセンサーを開発、放射光を用いた材料分析およびデバイスの動作条件下でのその場分析。この論文では、センサー製造プロセス、触媒材料の開発、センサーの応用に関する検討を行った。



松原 一郎 (まつばら いちろう)

1987年大阪大学理学研究科高分子学専攻博士前期課程修了、同年工業技術院大阪工業技術研究所入所。2001年産業技術総合研究所、2005年より先進製造プロセス研究部門研究グループ長、2011年よりナノテクノロジー・材料・製造分野研究企画室長。博士(理学)。専門はガスセンサー、機能性材料、ナノ材料。ISO/TC197/WG13(水素検知器)およびTC146/WG16(VOC検知器の試験方法)のコンビナー。この論文では、水素検知器の国際標準に関する検討を行った。



査読者との議論

議論1 社会ニーズの把握

質問(村山 宣光:産業技術総合研究所先進製造プロセス研究部門)

この論文では、研究を始めるにあたり、社会ニーズの把握が重要であることを指摘されていますが、社会ニーズの把握の方法論について、ご意見をお聞かせ下さい。

回答(申 ウソク)

研究を始めた頃は、国内外の技術委員会の報告書と技術ロードマップ(TRM)の情報を入手しまとめました。その結果を素早くチーム内で発表して質疑を重ねることで、社会ニーズに対する客観的な分析および評価を行いました。

議論2 要素技術の選択

質問 (一條 久夫:(株)つくば研究支援センター)

要素技術の統合・融合を明確に記述するよう工夫されていると思いますが、“選択”はどのようになされたのでしょうか。

回答(申 ウソク)

社会ニーズという境界条件から要素技術を選択することは簡単ですが、それをより詳細に選び、さらに組み合わせるのが必要でした。その具体的プロセスは、実際、素子を試作し、それを評価しながら行いました。

議論3 研究のオリジナリティー

質問(村山 宣光)

この研究のオリジナリティーの一つは、触媒燃焼と熱電変換との組み合わせだと思えます。このアイデアに至った経緯をお聞かせ下さい。

回答(申 ウソク)

この研究を始める前に開発していた熱電変換技術をガスセンサーに新規応用する文献調査を行いました。その中で、酸化物焼結体の電極として白金を使ったガスセンサーの論文(1985年)を見つけました。そのセンサーの要素部材と素子構造を進化させて開発したのがこの研究の水素センサーです。

議論4 製品化研究

質問(村山 宣光)

この研究では、当初から量産化を見越した装置を導入し、それが製品化に大きく寄与したと指摘されています。ただし、すべての研究でこの方法論は適用できるのでしょうか。あるいは、この方法論の適用可能な研究とそうでない研究に分類できるとお考えでしょうか。

回答(申 ウソク)

研究開発の中には常に材料探索的な研究が必要です。この研究開発でも触媒材料の開発プロセスは通常の化学実験室レベルのもので進めました。【量産化を見越した装置を導入】は、実用化の壁になるプロセス変更を最小限にしたものです。原則、この方法論はほとんどの研究開発で適用可能であり、スピーディーな製品開発においてますます重要な方法論であると思えます。

議論5 研究成果の広報活動

質問(村山 宣光)

当初水素ステーションの水素漏れセンサーの応用を想定していたのが、真空容器等のリークチェック用センサーや呼気センサーという想定外の応用に展開したことを紹介されています。このような、想定外の応用を開拓するためには、広報活動が効果的ではないかと推測しますが、実際にはどのようなアクションが効果的であったのでしょうか。

回答(申 ウソク)

産総研のプレス発表と研究試料提供が非常に効果的でした。そのおかげで新しいアプリケーション開発に繋げることができました。