

## NEDO水素・燃料電池成果報告会2022

発表No.C-11

# 超高压水素インフラ本格普及技術研究開発事業/ 水素ステーションのコスト低減等に関連する技術開発/ 半導体レーザーを用いた次世代水素分析装置の研究開発

発表者名：市川祐嗣\*

\*株式会社四国総合研究所

学校法人東海大学

国立大学法人千葉大学

2022年7月28日

連絡先：市川祐嗣（株式会社四国総合研究所）  
（Tel: 050-8802-4685, E-mail: y-ichikawa@ssken.co.jp）

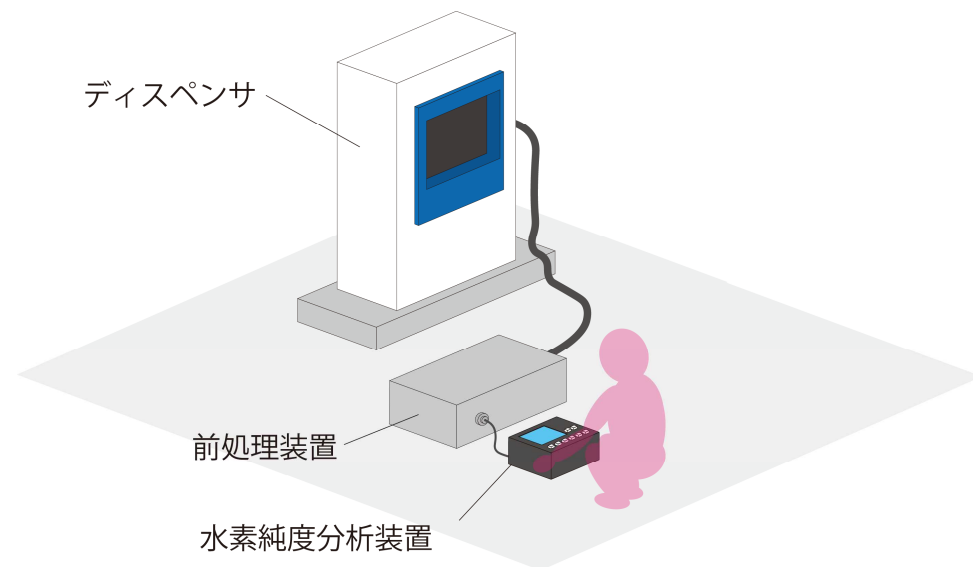
# 事業概要

1. 期間      開始           ： 2020年8月  
                  終了（予定）： 2023年3月

## 2. 最終目標

開発した小型の外部共振器型半導体レーザー（ECDL）を組み込んだ可搬型水素純度分析装置のプロトタイプ（40×50×30cm、10kg以下、応答速度1分以内、量産価格150万円以下）を製作し、水素ガス中の不純物分析能力を検証するとともに、ISO規格に規定された不純物全成分について、分析の可否、検出下限濃度等を明示する。また、実用化・製品化に向けた課題の抽出を行う。

## <実用化のイメージ>



## 3. 成果・進捗概要

- 当初の計画を上回る性能のレーザー光源（ECDL）を開発し、酸素、窒素、メタン等の複数の不純物成分について、水素ガス中における規格値濃度以下の分析が可能であることを確認した。
- その他の成分に関しても検出下限の評価を行い、全成分分析の短期間化、低コスト化に向けた開発を行っている。
- 今年度（2022年度）中に研究開発成果を反映させた分析装置プロトタイプを製作し、分析能力の検証を行うとともに、ISO規格の不純物全成分について、分析の可否、検出下限濃度等を明示する。また、社会実装に向けた課題の抽出を行う。

# 1. 事業の位置付け・必要性

## 本事業を実施する背景と目的

**(背景)** 現在水素ステーションでは、右表の規格に従い水素ガスの品質管理を行っているが、サンプリングしたガスを分析機関へ輸送し分析を行っており、分析に係る時間及びコストの低減が求められている。

**(目的)** 小型の外部共振器型半導体レーザーによって水素ガス中の不純物を短時間で分析可能な可搬型の次世代分析装置を開発し、水素ステーションにおける水素ガス品質管理に係るトータルコストを削減する。

## 本事業の位置づけ、意義、必要性

- 現状では分析機関による分析が主となっているが、現場で迅速に品質を確認できる装置が求められている。
- 開発中の装置1台で、オフサイト型水素ステーションにおける定期点検（酸素、窒素、水の3成分分析）が現場で短時間に行えるようになる。また、突発的なトラブル等が発生した場合の復旧確認の際にも、上記3成分の分析が必要となるため、ステーションの迅速な営業再開に貢献できる。
- ヘリウム、アルゴンを除く全13成分の分析に向けた研究開発を行い、全成分分析の短期間化及びトータルコスト削減を目指す。
- 小型の可搬型装置であるため、複数のステーションでシェアすることによって、水素品質管理のトータルコストを低減させ、ステーションのスムーズな運営に貢献できる。

## <燃料用水素ガスの品質規格（ISO14687）>

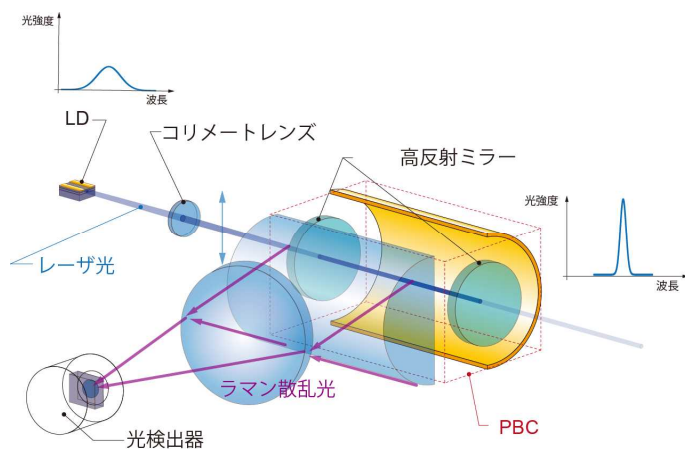
成分	規格値	単位
水素	> 99.97	%
水素を除く成分の合計	300	ppm
水	5	ppm
THC (メタンを除く全炭化水素、1炭素換算)	2	ppm
メタン	100	ppm
酸素	5	ppm
ヘリウム	300	ppm
窒素	300	ppm
アルゴン	300	ppm
二酸化炭素	2	ppm
一酸化炭素※	0.2	ppm
全硫黄化合物（1S換算）	0.004	ppm
ホルムアルデヒド※	0.2	ppm
蟻酸※	0.2	ppm
アンモニア	0.1	ppm
全ハロゲン化合物	0.05	ppm
微粒子	1	mg/kg

※ 3種の合計が0.2ppm以下 3

## 2. 研究開発マネジメントについて

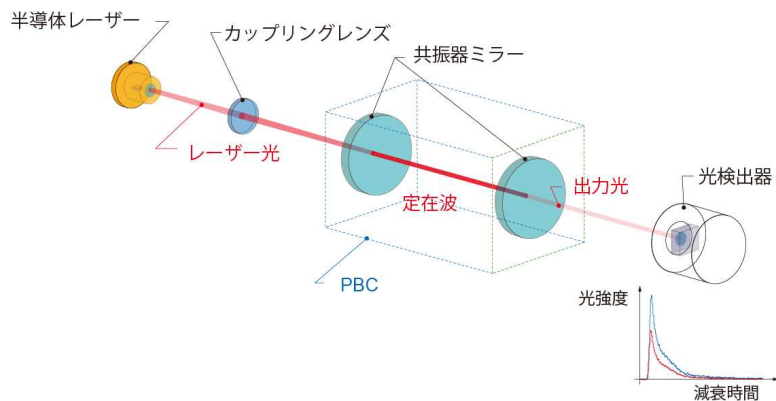
### 研究開発テーマ

#### [サブテーマ1] Violet-ECDLを用いたラマン分光式マルチガス分析装置の研究開発



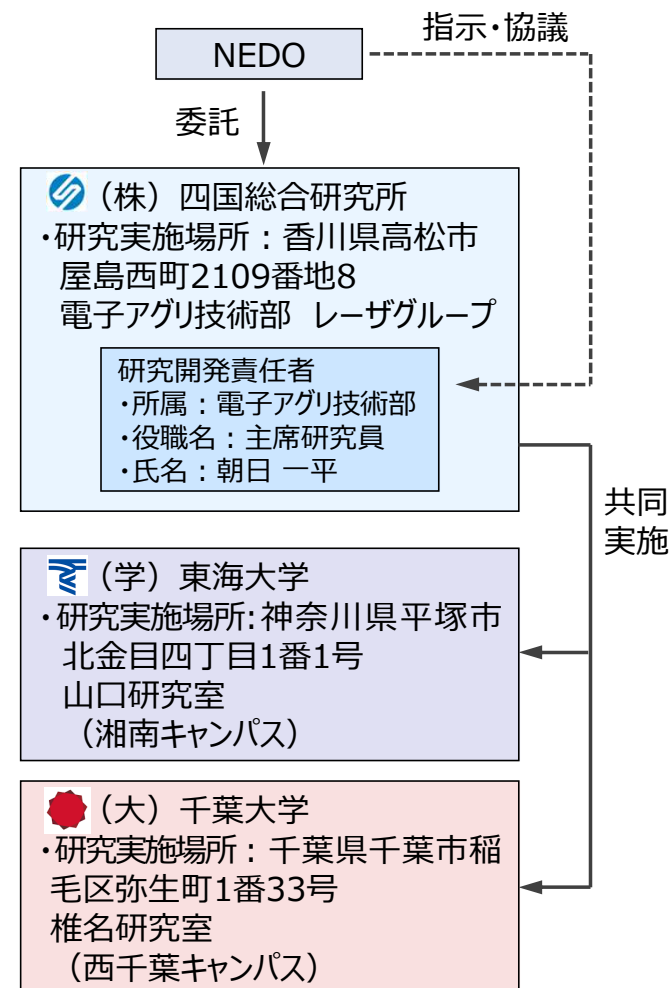
- 半導体レーザーを光共振器（PBC: Power Build-up Cavity）の内部で増幅することにより、1台で複数の不純物成分を分析可能なラマン分光計測装置の開発を行う。
- 光共振器そのものをガスセルとし、内部にガスを導入して計測を行う。
- 分析能力は主に共振器内部の光強度及び受光光学系の効率によって決まる。

#### [サブテーマ2] IR-LDを用いた赤外吸収分光式高感度ガス分析装置の研究開発



- サブテーマ1で分析が困難な極微量成分を分析する装置の開発を行う。
- 赤外半導体レーザーを光源とする吸収分光法を原理とし、共振器を超長光路のガスセルとして使用する。
- CRDS法による濃度計測を行う。

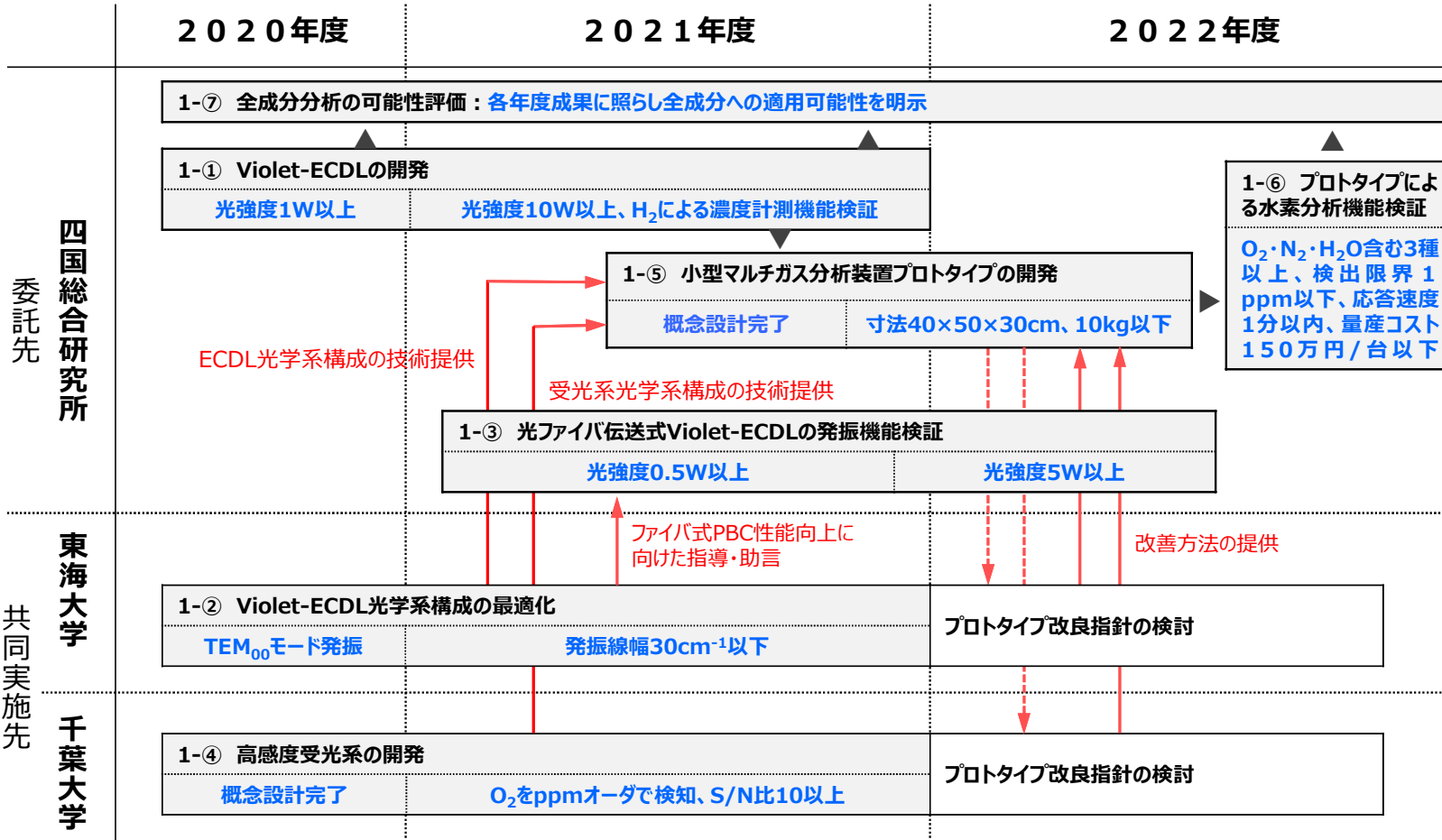
### 実施体制



## 2. 研究開発マネジメントについて

### 研究開発スケジュール・開発目標

#### [サブテーマ1] Violet-ECDLを用いたラマン分光式マルチガス分析装置の研究開発



### 目標設定の考え方

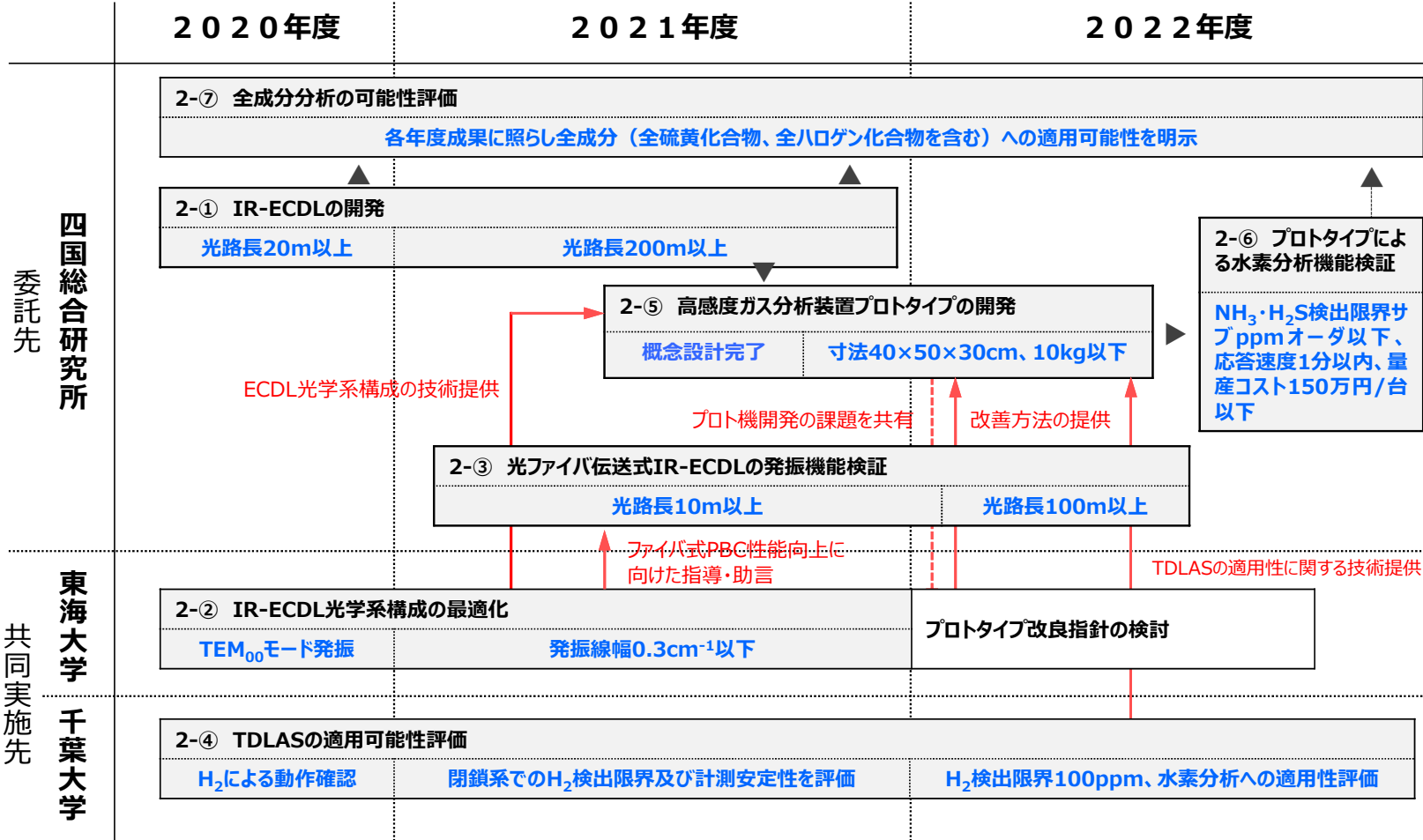
レーザー光源の開発 (2020、2021年度)	
考え方	水素ガス中の不純物分析に必要なレーザー光源の仕様を見積もり、開発目標とする数値等を決定
目標	数ppm以下の不純物を分析するためには、10W以上の光強度が必要等
プロトタイプ装置製作 (2022年度)	
考え方	現場のニーズ、現在使用されている分析機器の価格、現在分析に要している費用等を考慮して決定
目標	酸素、窒素、水を含む3種以上を対象とし、 検出限界：1ppm以下 応答速度：1分以内 量産価格：150万円/台以下 寸法：40×50×30cm以下 重量：10kg以下 を目標に装置製作及び機能検証試験を実施

※共同実施先と年6回以上の研究推進会議を行い、進捗状況の共有や技術開発に関するディスカッションを実施。

## 2. 研究開発マネジメントについて

### 研究開発スケジュール・開発目標

#### [サブテーマ2] IR-LDを用いた赤外吸収分光式高感度ガス分析装置の研究開発



### 目標設定の考え方

サブテーマ1で分析が困難な極微量成分（アンモニア、硫黄化合物等）を分析可能な装置を開発

IR-ECDLの開発 (2020、2021年度)	
考え方	理論上、検出感度はガスセルとして使用する共振器の光路長に比例することに基づき決定
目標	0.1ppm以下の分析を行うためには、200m以上の光路長が必要
プロトタイプ装置製作 (2022年度)	
考え方	現場のニーズ、現在使用されている分析機器の価格、現在分析に要している費用等を考慮して決定
目標	アンモニア及び硫化水素を対象とし、 検出限界：0.1ppm以下 応答速度：1分以内 量産価格：150万円/台以下 寸法：40×50×30cm以下 重量：10kg以下 を目標に装置製作及び機能検証試験を実施

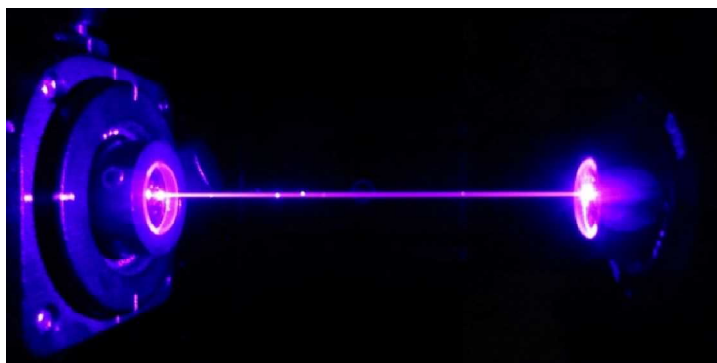
※共同実施先と年6回以上の研究推進会議を行い、進捗状況の共有や技術開発に関するディスカッションを実施。

### 3. 研究開発成果について

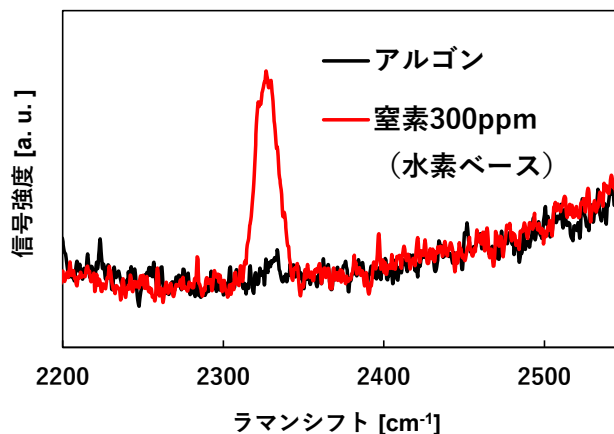
#### [サブテーマ1] Violet-ECDLを用いたラマン分光式マルチガス分析装置の研究開発

実施項目	最終目標	達成見通し
1-① Violet-ECDLの開発	・ PBC内光強度10W以上を持つECDLを開発する。	達成済
1-② Violet-ECDL光学系構成の最適化	・ ECDLの発振線幅 $30\text{cm}^{-1}$ 以下を達成する。	達成済
1-③ 光ファイバ伝送式Violet-ECDLの発振機能検証	・ PBC内光強度5W以上を達成する。	達成見込み
1-④ 高感度受光系の開発	・ 受光系を試作し、酸素ppmオーダー（S/N比10以上）の感度を達成する。	達成済
1-⑤ マルチガス分析装置プロトタイプの開発	・ 寸法 $40\times 50\times 30\text{cm}$ 以下、重量10kg以下を達成する。	達成見込み
1-⑥ プロトタイプによるガス濃度計測機能検証	・ 1ppm以下、応答時間1分以下、コスト150万円以下（量産効果含む）を達成する。	達成見込み
1-⑦ 全成分分析の可能性評価	・ 研究開発成果等に基づき、ISO品質規格全成分を対象として分析装置の適用可能性を検討し、検出可否（測定方法、濃度等）を含めて明示する。	達成見込み

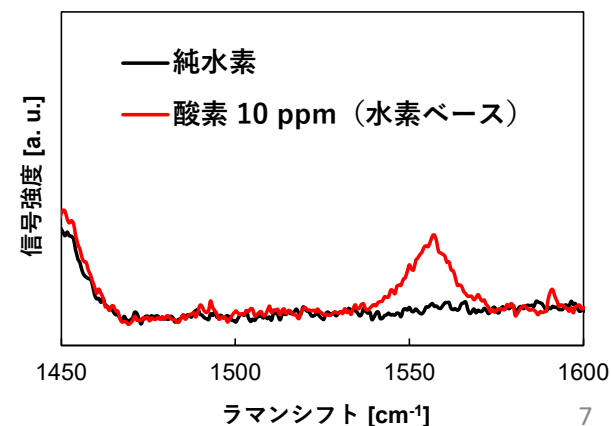
<開発したViolet-ECDL>



<窒素300ppmの計測結果事例>



<酸素10ppmの計測結果事例>

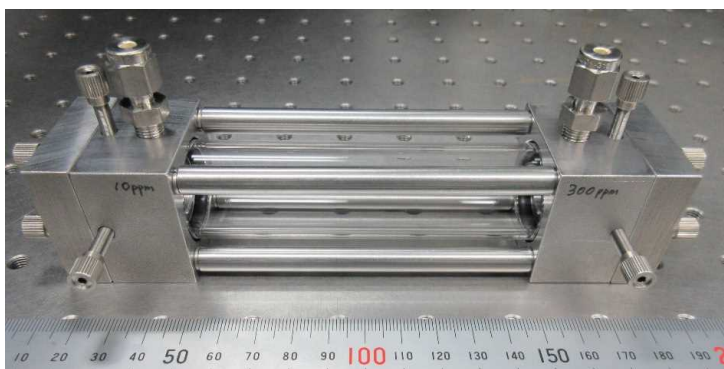


### 3. 研究開発成果について

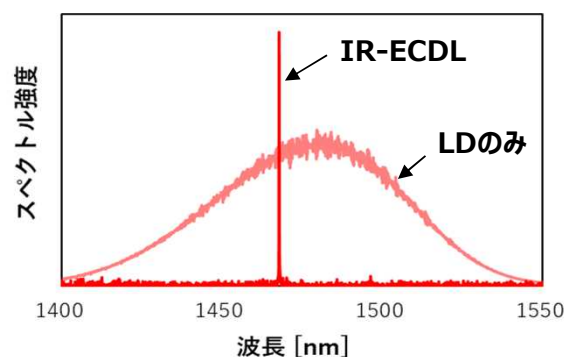
#### [サブテーマ2] IR-LDを用いた赤外吸収分光式高感度ガス分析装置の研究開発

実施項目	最終目標	達成見通し
2-① IR-ECDLの開発	・ 光路長200m以上を達成する。	達成済
2-② IR-ECDL光学系構成の最適化	・ ECDLの発振線幅 $0.3\text{cm}^{-1}$ 以下を達成する。	達成済
2-③ 光ファイバ伝送式IR-ECDLの発振機能検証	・ 実効光路長100m以上を達成する。	達成済
2-④ TDLASの適用可能性評価	・ 水素検出限界100ppm以下を達成する。水素分析への適用可能性を評価する。	達成見込み
2-⑤ 高感度ガス分析装置プロトタイプの開発	・ 寸法 $40\times 50\times 30\text{cm}$ 以下、重量10kg以下を達成する。	達成見込み
2-⑥ プロトタイプによるガス濃度計測機能検証	・ アンモニアを対象として、検出限界サブppmオーダー以下、応答時間1分以下、コスト150万円以下（量産効果含む）を達成する。 ・ 硫化水素を対象として検出限界ppbオーダー以下を目指す。	達成見込み
2-⑦ 全成分分析の可能性評価	・ 研究開発成果等に基づき、ISO品質規格全成分を対象として分析装置の適用可能性を検討し、検出可否（測定方法、濃度等）を含めて明示する。 ・ 全硫黄成分について、計測方法を確立する。	達成見込み

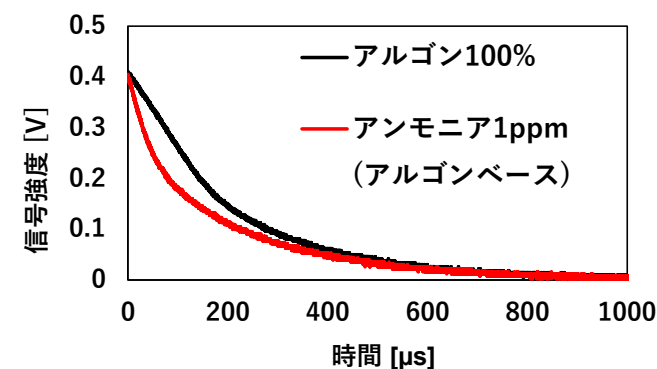
<計測試験用に製作したガスセル>



<IR-ECDLの発振スペクトル>



<アンモニア1ppmの計測結果>





### 3. 研究開発成果について

#### 研究開発の成果と意義

##### 水素ガス中の複数の不純物を1台で分析可能な可搬型分析装置が実現可能

- ⇒ 分析のニーズが高い**酸素、窒素、水**に関して、短時間でISO規格値濃度以下の分析が可能な装置が実現可能  
特に、水素関連事業者へのヒアリングでは、**窒素**に関して現場で分析できる装置が存在しないため、現場分析可能な装置があれば導入を検討したい旨のコメントをいただいた。
- ⇒ 分析コストを低減させ、水素ステーションのスムーズな運営に貢献  
現状では酸素計・露点計・GC-TCD等複数の機器を組み合わせて行っている分析が1台の可搬型装置で短時間に分析可能

##### 小型でありながら短時間で混合ガスの高感度分析が可能

- ⇒ 水素ステーションにおける水素純度分析のみならず広範な応用が可能  
小型高感度な水素センサ、車・船・ドローン等搭載用のガス分析計、呼気分析など医療分野への応用等

##### 赤外域の広い波長域をカバーする波長可変光源が実現可能

- ⇒ 新しい小型の広帯域波長可変光源としてガス分析等への応用が可能

#### 特許、論文、学会発表、広報等の取り組み

特許	現在、本技術について出願手続き中
論文	【予定】論文発表 2件 $\left[ \begin{array}{l} \text{Violet-ECDLによるラマン分光式マルチガス分析装置の開発 (サブテーマ 1) に係る論文} \\ \text{IR-ECDLの開発 (サブテーマ 2) に係る論文} \end{array} \right]$
学会発表	【実施済】国内学会 6件、国際学会 1件      【予定】学会発表 2件以上
広報等	【実施済】インターネットTV (アペルザTV) 内のイベント「科学分析機器LIVE 2022 Spring」における研究開発の概要及び成果の発表 【予定】展示会 (FC EXPO 2022) における研究開発成果の発表

## 4. 今後の見通しについて

### 事業化方針（ロードマップ）

ニーズに合わせて3種類の商品として実用化することを検討

	2022 (本年度)	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030
商品① 3成分分析装置	<ul style="list-style-type: none"> <li>・実証試験 ・プロトタイプ開発</li> </ul>	製品設計	製品製作 機能評価	サンプル出荷 ブラッシュアップ	生産				
商品② 6成分分析装置（オンサイトステーション用）	<ul style="list-style-type: none"> <li>・実証試験結果に基づき本手法の適用可能性を明示</li> </ul>	製品設計	製品製作 機能評価		以降、オンサイトステーションの普及状況に併せて 市場投入時期を検討 生産 ブラッシュアップ				
商品③ 全成分分析装置（ステーション開設時に使用）	<ul style="list-style-type: none"> <li>・実証試験結果に基づき本手法の適用可能性を明示 ・全成分分析装置構成と方法を明示</li> </ul>	製品設計		以降、ステーションの普及拡大状況に併せて製品開発スケジュール、 市場投入時期を検討 製品製作 機能評価 サンプル出荷 ブラッシュアップ		生産			
		ライセンサー確定時期	ライセンサー確定時期	ライセンサー確定時期					事業化続行・中断判断

### 実用化・事業化に向けた取り組み

#### 複数の水素関連事業者へのヒアリング

- ・水素ステーションにおいて、水素ガス純度の現場分析に関する高いニーズがあることを確認
- ・分析には全成分分析、6成分分析、3成分分析の3種類があるが、3成分（酸素・窒素・水）の現場分析に対するニーズが最も高い
- ・3成分分析に対応した装置の製品化を優先的に検討中

#### 大手分析機器メーカーとの協議

- ・次世代分析計の方向性のひとつとして注目いただいております。製品化に向けた課題の抽出と解決策に関する協議を実施中