

事業名：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：株式会社四国総合研究所（共同実施：学校法人東海大学，国立大学法人千葉大学）

○ 事業概要

[背景] 水素ステーションにおける水素ガスの品質については，ISOの規格により下表のとおり定められているが，現状では，サンプリングしたガスを持ち帰り，複数の分析機器を組み合わせることで不純物の分析を行っているため，分析に時間とコストがかかっており，水素ステーションの本格的な普及に向けて，より簡便かつ低コストな分析手法の開発が望まれている。

[目的] 本事業では，半導体レーザーを光源とする光学的手法により，オンサイトで複数の不純物を迅速に分析可能な装置を開発し，水素ステーションにおける水素品質管理に係るトータルコストの削減を目指す。

<ISO規格に定められた水素ガス純度分析項目と現在使用されている分析機器の一覧>

分析項目	単位	ISO規格値	現状の分析機器等	
水素	H ₂	Vol.%	≥99.97	計算値
水	H ₂ O	ppm	≤5	水分計
酸素	O ₂	ppm	≤5	酸素計
メタン	CH ₄	ppm	≤100	ガスクロマトグラフ（水素炎イオン化検出器）
全炭化水素	(CH ₄ 換算)	ppm	≤2	
二酸化炭素	CO ₂	ppm	≤2	
一酸化炭素	CO	ppm	≤0.2	
ヘリウム	He	ppm	≤300	ガスクロマトグラフ（熱伝導度検出器）
窒素	N ₂	ppm	≤100	ガスクロマトグラフ（ヘリウムプラズマイオン化検出器）
アルゴン	Ar	ppm	≤100	ガスクロマトグラフ（質量分析計）
全硫黄化合物	(H ₂ S換算)	ppm	≤0.004	全硫黄計
ホルムアルデヒド	HCHO	ppm	≤0.01	DNPH誘導体化高速液体クロマトグラフ
蟻酸	HCOOH	ppm	≤0.2	イオンクロマトグラフ
アンモニア	NH ₃	ppm	≤0.1	
全ハロゲン化合物	(イオン換算)	ppm	≤0.05	
最大微粒子濃度		mg/kg	≤1	フィルタ捕集

連絡先

株式会社四国総合研究所 担当:市川 E-mail: y-ichikawa@ssken.co.jp TEL: 087-843-8111 (代表)

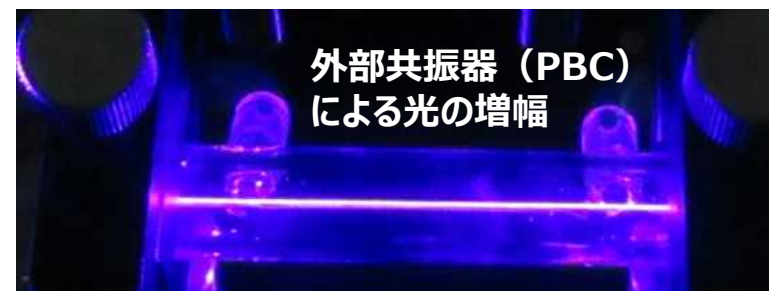
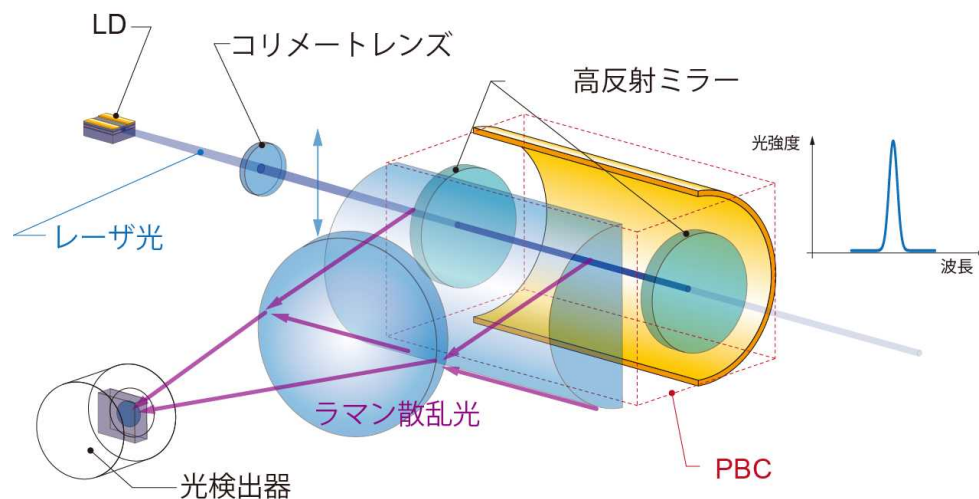
○ 研究開発成果 [サブテーマ1] Violet-ECDLを用いたラマン分光式マルチガス分析装置の研究開発

青紫 (violet) 色の半導体レーザー (LD) と外部共振器 (PBC: Power Build-up Cavity) を組み合わせた外部共振器型半導体レーザー (Violet-ECDL) を構築し、分析装置の光源として要求される性能の達成に向けた開発を行うとともに、受光検出光学系の設計等を行い、ISO品質規格全成分分析の可能性について検討した。

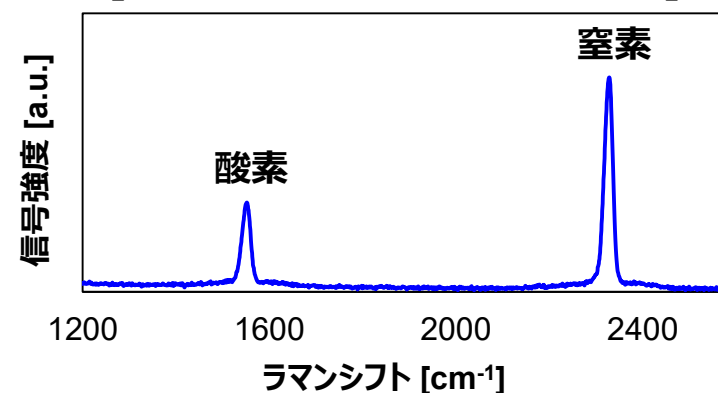
実施項目	2020年度 開発目標	達成状況
1-①	PBC(小型外部共振器)内光強度 1 W以上を持つECDL (外部共振器型半導体レーザー) を開発する。	○
1-②	ECDL発振の安定化を達成する。(横モードがガウス分布)	○
1-④	受光光学系の概念設計を完了する。	○
1-⑦	研究開発成果等に基づき、ISO品質規格全成分分析の可能性の検討、検出可否を含めて明示する。	○

[ラマン分光法]

外部共振器 (PBC) 内部に水素ガスを導入し、増幅した半導体レーザー (LD) の光によって発生するラマン散乱光を分光計測する。ラマン散乱波長のレーザー波長からのシフト量は物質固有の値 (ラマンシフト) を取るため、1つの光源で複数成分の同時計測が可能。



[大気成分のラマンスペクトル計測例]



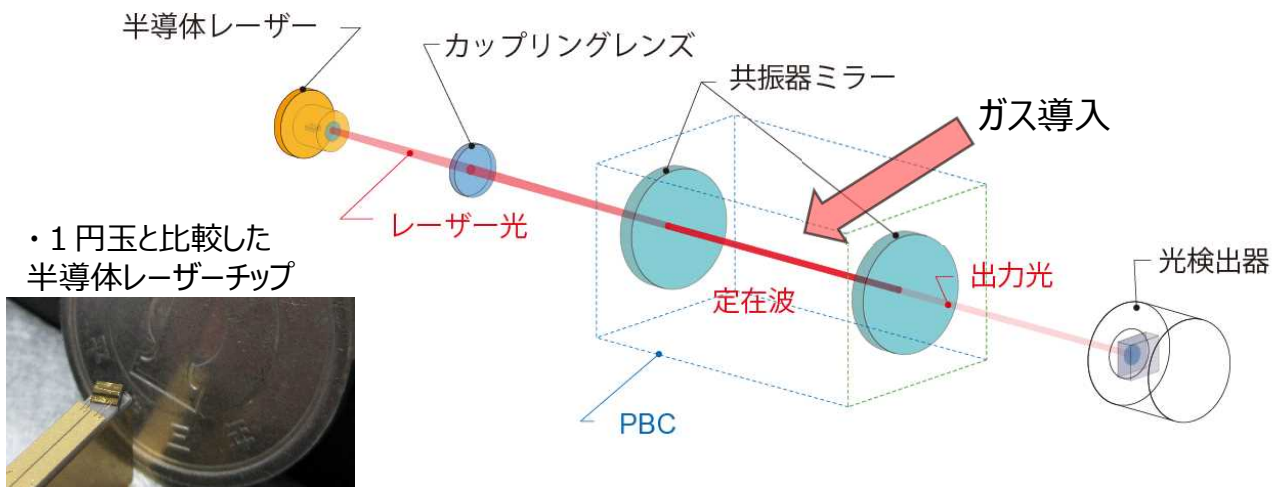
○ 研究開発成果 [サブテーマ2] IR-LDを用いた赤外吸収分光式高感度ガス分析装置の研究開発

赤外波長域（IR）の半導体レーザー（LD）と外部共振器（PBC）を組み合わせた外部共振器型半導体レーザー（IR-ECDL）を構築し、分析装置の光源として要求される性能の達成に向けた開発を行うとともに、全硫黄成分等の微量成分を含むISO品質規格全成分分析の可能性について検討した。また、水素ガスの吸収線を利用したTDLAS法（Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy）の適用可能性について検討した。

実施項目	2020年度 開発目標	達成状況
2-①	光路長20m以上を達成する。	○
2-②	ECDL発振の安定化を達成する。(横モードがガウス分布)	○
2-④	TDLASの適用可能性を水素ガスにて確認する。	○
2-⑦	研究開発成果等に基づき、ISO品質規格全成分分析の可能性の検討，検出可否を含めて明示する。全ハロゲン化合物について，成分計測の可否を明らかにする。全硫黄成分について，ISO規格値に対しての計測方法を検討する。	○

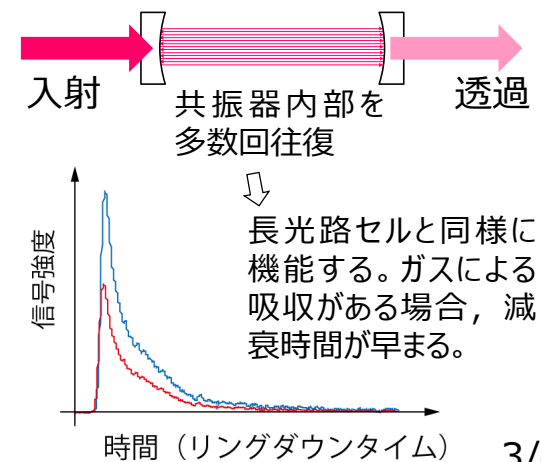
[赤外吸収分光法]

レーザーの波長をガスの吸収線に合わせ、吸収される光の量からガス濃度を算出する手法。光路長が長いほど高感度化できる。CRDS法との併用を検討している。



[CRDS分光法]

入射光を瞬時に遮断し、透過光強度の減衰時間からガス濃度を算出する。

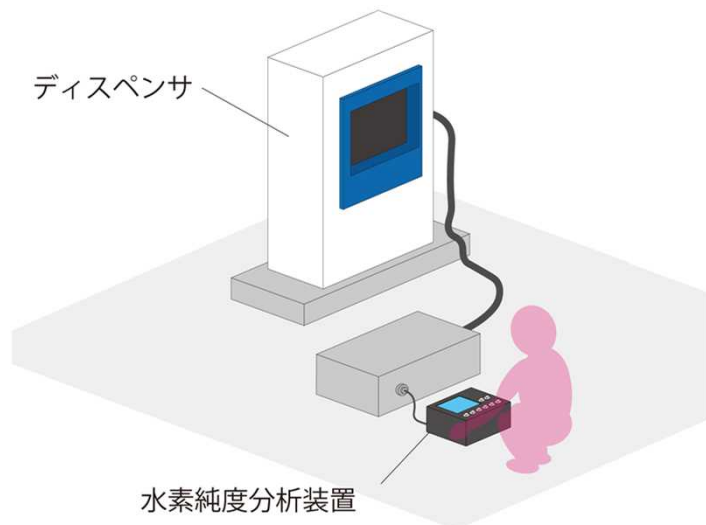


○ 実用化・事業化の見通し

高感度水素純度分析装置を実現し、水素ステーション関連市場の獲得を推進することにより、水素品質管理市場をターゲットとした事業化を実現すると共に、環境・医療分野等オンサイト分析が求められる幅広い市場への進出を目指す。

■ 製品イメージ

製品①：水素純度分析装置
(商用水素製造メーカ向け)



製品②：マルチガス分析装置
(環境・医療・産業・学術等幅広い分野へ展開)



イメージ：
(<https://www.picarro.com/applications/industrial> より)

■ 本事業成果の優位性：小型・軽量・低コスト

	既存技術	本事業成果による 分析装置
寸法	40×50×30cm 5台以上	40×50×30cm 1台 1/5
重量	20kg 5台以上	20kg以下 1台 1/5
装置コスト	2千万円以上	6百万円以下 1/3

※7種類の不純物をオンサイト分析した場合を想定

■ 事業化の見通し

製品①：水素純度分析装置

従来手法に対し、コストの優位性に加え、サイズ・重量共に本事業成果の優位性が顕著であることから、水素ステーションにおける水素純度分析市場の高い占有率を目指す。

製品②：マルチガス分析装置

本事業成果の「高感度」「小型・軽量」「低コスト」が同時に実現できる強力な優位性を軸に、特にオンサイト分析が求められる環境分析や、医療分野における生体物質検出、産業分野における各種工場における工程管理、品質管理、学術分野における工芸品・遺物等の現地調査など幅広い分野への進出を目指す。