[Regular Paper]

Novel Method for Detection of Hydrogen Gas Leak Sites
Using Pt/WO₃ Imaging DevicesShinji OKAZAKI^{†1)}, Naoya KASAI^{†2)*}, and Sayaka YAMASHITA^{†3)}^{†1)} Faculty of Engineering, Yokohama National University, Tokiwadai 79-5, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, JAPAN^{†2)} Center for Risk Management and Safety Sciences, Yokohama National University, Tokiwadai 79-5, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, JAPAN^{†3)} Nissan Motor Co., Ltd., Okatsukoku 560-2, Atsugi, Kanagawa 243-0192, JAPAN

(Received May 11, 2009)

A detection method of hydrogen leakage locations has been proposed and characterized. Platinum-supported tungsten trioxide (Pt/WO₃) was utilized as a sensing material whose color changes from semi-transparent to blue in the presence of hydrogen gas. The Pt/WO₃ thin film was coated on the glass plate by sol-gel technique and evaluated with the exposure to hydrogen gas squirting out of the test nozzle at the different leak rate. The colored area was determined with binary image processing of the differential picture before/after the hydrogen exposure. The colored area expanded quickly and reached to an plateau level after 30 s, suggesting the reaction took place quite fast even at room temperature. Furthermore, the colored area in the steady state became larger as the hydrogen leak rate increased. This relationship and response kinetics was significantly affected by the angular orientation of the imaging device. The proposed method would be applicable to the inspection of various equipments using hydrogen, such as fuel cells, hydrogen storage tanks and hydrogen engine systems.

Keywords

Platinum catalyst, Tungsten trioxide, Gasochromic reaction, Hydrogen leak detector, Gas leak visualization

1. はじめに

石油化学産業では硫黄などの不純物の除去をするための水素化精製において水素が使用されたり、接触改質により高オクタン価ガソリンを製造する際に副生成物として水素が発生するなど、多量の水素が取り扱われている。また、近年、水素エネルギー社会の実現に向けた燃料電池をはじめとする各種発電技術やそれを支える要素・周辺技術等が盛んに研究されており、今後、次世代エネルギー源として水素を大量に利用する時代が到来すれば、これを安全にハンドリングするための様々な技術が必要になるものと考えられる。水素は発火温度こそ高いものの、着火エネルギーはメタンの約1/15であり、また空気中での燃焼範囲は非常に広いので、その利用にあたっては十分な安全対策を施すことが必須であり、このような観点から水素の漏えい検知技術の開発は極めて重要性が高い¹⁾。現在、水素センサーとしては、金属酸化物半導体式²⁾、電気化学式³⁾、光学式⁴⁾等、様々な方式のものが実用化あるいは研究開発されている。これらの多くはセンサー素子自体を加熱しなければならない等の制約があるため、スポット計測にしか利用することができない。

このようなスポット型センサーを用いて水素を利用する装置や構成部品等の水素漏えい箇所を特定するためには、検出器を走査する必要があり、実用性に乏しい。また、漏えい箇所を高精度で特定するために高感度のセンサーを用いると出力が飽和

しやすくなるという問題もある。こうした観点からもスポット計測ではなく、面あるいは空間で水素漏えいを検知できる技術の開発は重要である。このような空間型センサーの代表例として、炭化水素ガスの漏えい可視化技術がある。炭化水素類は赤外領域に強い吸収を有しているため、フィルター等を使用した適切な光学系と赤外線カメラを利用することで比較的容易にガスの漏えい箇所を可視化することができる⁵⁾。これに対し水素の場合では、水素ガスを直接モニターできる安価な分光学的手法がないため、空間型センサーを構築することは困難であるが、水素により呈色を示す感応物質を用いれば、面計測を行うことができ、準空間的な応用が可能と考えられる。

近年、筆者らのグループでは、白金触媒担持酸化タングステン薄膜を利用した水素センサーの開発を行っている^{6),7)}。酸化タングステンとは安定な物質であるが、貴金属触媒を担持すれば常温で水素と速やかに反応して、タングステンブロンズを形成することが知られている。タングステンブロンズは濃青色であるため、この反応に伴って薄膜の可視光領域での光学特性が大きく変化する。本研究ではこの点に着目し、白金触媒担持酸化タングステン薄膜を用いた水素漏えい箇所の可視化検知手法について検討を行った。

2. 水素検知メカニズム

水素による酸化タングステンの還元反応は実際には起こりにくく、400℃を越える高温条件を必要とするが、貴金属触媒を担持すると水素のスピルオーバー効果により低温でも酸化タン

* To whom correspondence should be addressed.

Fig. 1 Experimental Set-up for the Hydrogen Leakage Detection System Employed in This Study

グステンの還元反応が起こることが報告されている⁸⁾。したがって、優れた水素解離能を有したパラジウムや白金等の貴金属触媒を反応系に導入すれば、常温で動作する水素感应膜を得ることができる。反応式を以下に示す。

貴金属触媒上で解離吸着した水素原子 (H_{ad}) はスピルオーバーによって表面拡散し、酸化タングステンと反応して不定比化合物であるタングステンプロンズ (H_xWO_3) を形成する。タングステンプロンズは長波長域の可視光を吸収するため濃青色を呈するが、吸収係数の大きさは酸化還元状態の違い、すなわち x の値によって変化する。タングステンプロンズは、ディスプレイやスマートウインドウ等への応用が盛んに研究されているエレクトロクロミック反応⁹⁾ によっても得ることができるが、上記反応は電気エネルギーの供給を必要としないことが大きな特徴であり、ガスクロミック反応と呼ばれている¹⁰⁾。

3. 実験方法

100 mm × 100 mm、厚さ 1 mm の石英ガラス基板にゾルゲル法により白金担持酸化タングステン薄膜を固定化した試料を作製した。具体的な試料作製手順は次の通りである。まず、0.5 M ($1 \text{ M} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) タングステン酸ナトリウム水溶液を出発物質として、 H^+ 型イオン交換樹脂でイオン交換して前駆体であるタングステン酸水溶液を作製した。次に、得られた溶液に白金触媒の前駆体としてヘキサクロロ白金酸を所定量 ($\text{Pt} : \text{W} = 1 : 13$) 加えて均一混合した。作製した溶液に基板を浸漬し、約 1 mm/s にて引き上げて基板上に薄膜を固定化した。得られた試料を 200℃ で 1 時間乾燥させた後、500℃ で 1 時間の焼成を行った。この焼成プロセスにおいて白金錯体は熱分解し、最終的に金属状態の白金として酸化タングステンに分散担持させることができる。

水素漏えい検知性能を評価するための実験装置を Fig. 1 に示す。白金担持酸化タングステン薄膜を固定化した石英ガラス基板にリーク量校正用標準器 (コスモ計器: リークマスタ, JM-

1B-J1-5: LEAK MASTER, Cosmo Instruments Co., Ltd.) により所定リーク流量の水素ガスを噴射し、噴射された面の裏面からビデオカメラで薄膜の光学的性質の変化を追跡した。リーク発生器から基板までの距離は 1 mm に規定し、リーク流量はリーク発生器にかかる圧力負荷により精密に制御した。なお、周囲光の影響を排除するため、ビデオカメラ撮影の際には、白色 LED 光源を使用し、リーク発生器と基板の間には白色の厚紙を配し、リーク発生器の先端部配管のみが厚紙に設けた穴から突き出すような形態とした。実験時の温湿度環境は、精密な空調を行っていないので若干ばらつきがあるが、温度 16 ~ 21℃、相対湿度 22 ~ 32% の範囲であった。また、室内の空気の流れの影響をなるべく受けないように、実験系は暗幕で遮へいし、静止系にて実験を行った。リーク発生器からの水素ガスの吹き付け方向は基板に対して垂直方向に固定したが、基板の配置方向は変化させた。具体的には、鉛直に基板を立てて水平方向に吹き付ける方法、基板を水平にして鉛直上および下方向に吹き付ける方法の計 3 方向について検討を行った。呈色挙動を定量化するために行った画像処理は、まずビデオカメラで撮影した画像を切り出し、赤色フィルターを介して数値化した。次に、反応前後の画像データを差分処理し、閾 (いき) 値によって 2 値化した。これをもとに呈色領域を特定し、画素数積算数値から面積を算出した。画素数から面積への変換にあたっては画像データ中に表示されているスケールを基準とした。

4. 結 果

得られた白金担持酸化タングステン薄膜は、灰色がかった半透明状態であった。なお、膜と基板の密着性は良好であったが、外観は一様ではなく、部分的に小さな点が見受けられた。ただし、画像処理に及ぼす影響はほとんどなかった。Fig. 2 に水素ガスを基板に吹き付けた場合の典型的な応答例を示す。基板に水素ガスを吹き付けるとリーク発生器先端付近が青く呈色し、先端部に近いほど濃い青色を呈した。白金担持酸化タングステンは水素によって還元されて青く呈色することは上述のとおりであるが、空気中では酸素によるタングステンプロンズの酸化反応 (脱色反応) によって酸化タングステンが再生する反

Temperature 18°C, relative humidity 29%, elapsed time 6.7 s, leak rate 109 ml/min.

Fig. 2 Typical Response of the Imaging Device by Local Exposure to Hydrogen Gas

応も同時に起こる。したがって、空気中での定常状態は、酸化タングステンの水素化反応速度、タングステンブロンズの酸化反応速度の釣り合いによって決定されているものと考えられる。実際に空気雰囲気中で水素ガスの吹き付けを止めるとタングステンブロンズの酸化反応が優勢となるため、呈色領域は徐々に小さくなり、約1分以内に完全に消失した。なお、不活性ガス雰囲気中で水素ガスを吹き付けた場合、呈色した部分は拡大しつづけ、やがて基板全面に呈色がみられた。これはタングステンブロンズの酸化が起こらないためと考えられる。図中の青く呈色した部分の外周輪郭線が画像処理によって求められた呈色領域と非呈色領域の境界線である。この内側が水素ガス暴露による呈色領域で、この条件では707 mm²と算出された。なお、基板からの反射によってビデオカメラのレンズフレームが写っている図の左上部に線状のわずかなノイズが見られるが、その影響はほとんど無視できる程度であった。

呈色領域が時間とともに変化する様子を Fig. 3 に示す。水素ガスを吹き付けてから3.3秒でも目視で呈色が十分確認できることが分かる。また、呈色領域の形状は基板のわずかな傾斜や周囲空気の流動状態に敏感であったが、条件が一定に保たれていれば同心円状に大きくなり、やがて定常状態に達した。ここで、本研究では鉛直に基板を立てて水平方向に水素を噴射した場合を Case 1、基板を水平にして鉛直上方向に水素を噴射した場合を Case 2、基板を水平にして鉛直下方向に水素を噴射した場合を Case 3 と定義した (Fig. 4)。

Fig. 5 に基板と水素噴出口の配置方向の影響について調べた結果を示す。図のように同じリーク流量でも基板配置方向によって検出特性に大きな差が生じていることが分かる。水素ガスを鉛直上方向に吹き付けた場合 (Case 2) は、比重の軽い水素ガスが基板面に停留しやすいため、比較的広範囲の領域が呈色していることが分かる。一方、鉛直下方向に吹き付けた場合 (Case 3) はその逆で水素ガスが上方向に流れ基板面に停留しにくいので、呈色面積は小さい。また、水平横方向の場合 (Case 1) は、吹き付けた位置から水素ガスが上方向に流れるため、呈色領域はブルーム状になっている。このようにリーク流量が

Temperature 22°C, relative humidity 30%, leak rate 108 ml/min.

Fig. 3 Variation of the Colored Areas of the Imaging Device by Local Exposure to Hydrogen Gas with Respect to Elapsed Time

Fig. 4 Positions of the Imaging Devices and the Leak Directions of the Hydrogen Gas

同じでも基板の配置方向と水素ガスの噴射方向の関係で検出される呈色面積が大きく異なることが分かる。

鉛直方向に立てた基板に水平方向から水素ガスを吹き付けた場合と水平に配置した基板に対して鉛直上方向に水素ガスを吹き付けた場合の呈色面積の時間変化を Fig. 6 に示す。水平方向から水素ガスを吹き付けた場合、反応初期段階において呈色面積の増加速度は緩やかであるが、徐々に大きくなり、30秒を経過すると再び緩やかとなった。一方、鉛直上方向に吹き付けた場合も同様の傾向を示しているが、呈色面積が500 mm²に達するまでの応答時間は水平方向の場合と比較して約8倍短くなった。なお、双方の実験とも40秒を経過するとほぼ定常状態に達している。

Fig. 7 に呈色面積と水素リーク流量の関係を示す。本実験ではリーク流量が2～110 ml/min の範囲で評価を行ったが、いず

Elapsed time 30 s, leak rate 25 ml/min.

Fig. 5 Effects of the Positions of the Imaging Devices and the Leak Directions of the Hydrogen Gas on the Response Behavior

Fig. 6 Comparison of the Colored Areas of the Imaging Devices between the Cases 1 and 2 under the Same Leak Rate

Fig. 7 Relationship between the Colored Areas and the Leak Rate after 30 and 60 s, Respectively

れの条件においても応答性は良好であり、リーク流量によらず30秒後と60秒後のデータはほぼ同程度であった。したがって、呈色反応は30秒以内にほとんど定常状態に達しているものと考えられる。ただし、実際の水素使用機器などで起こる水素の漏えいでは、噴出孔の形状は様々であり、また漏えい流量も大きく異なると考えられるため、水素漏えい応答の挙動については今後より詳細に検討する必要があると思われる。

リーク流量が少ない場合では、呈色面積は流量に対して、直線的に増大したが、流量が40 ml/minを超えると、その増加はそれほど顕著ではなくなった。おそらく低リーク流量下では水素ガスの拡散挙動が大きく関与しているものと考えられる。すなわち、低リーク流量下では、周囲ガスの流動状態に及ぼす影響が少ないため、拡散や密度流れによって高濃度水素が広範囲に到達するものと考えられる。また、高リーク流量下ではリーク発生器先端から噴出するガス流の影響で強い対流が行くため、脱色反応を促進する酸素が反応面に到達しやすい状況になり、呈色面積の増加が抑制されたものと考えられる。

Fig. 8に各方向から水素ガスを吹き付けた場合の呈色面積と水素リーク流量の関係と比較した。水平に配置した基板に鉛直

上方向に水素ガスを噴射した場合、3.1 ml/minの水素リークが検出可能であった。水平方向から水素ガスを噴射した場合も検出下限に関してはほぼ同等であるが、高リーク流量下での感度を比較すると、鉛直上方向に水素ガスを吹き付けた場合の方が約2倍高感度であった。また、鉛直下方向に吹き付けた場合は、他の2方向と比べ検出下限が高いため、感度がやや劣るものと考えられる。ただし、高リーク流量下では、水平方向から吹き付けた場合とほぼ同程度の感度を示した。なお、下方向に2.3 ml/minで吹き付けた場合、画像処理では基板の呈色を検出することはできなかったが、目視ではリーク穴直下に呈色した部分を確認することができた。したがって、画像処理等により水素検知を行う場合は、基板を斜めから撮影する等の工夫が必要と言える。

5. まとめ

ゾルゲル法によりガラス基板上に白金担持酸化タングステン薄膜を固定化した試料を作製し、面状水素漏えい検知デバイスとしての基礎特性評価を行った。その結果、水素ガスに暴露さ

Fig. 8 Relationship between the Colored Areas and the Leak Rate of Hydrogen Gas at Elapsed Time 30 s under Each Condition

れた箇所がタングステンブロンズの生成により青色に呈色するため、差分画像データの2値化処理を用いて呈色領域を特定することで、微小な水素漏えいを容易に可視化検知できることを明らかにした。また、基板の配置および基板に対する水素ガス吹き付け角度を変化させて検出性能の違いを調べたところ、リーク流量が同じ条件でも検出特性が大きく異なることが分かった。ただし、傾斜センサーや流速センサーを組み合わせ、基板の傾斜や周囲大気の流れ状態を補正することにより、このような影響は低減可能と考えられる。さらに、リーク流量を変化させて漏えい検知性能を評価した結果、基板を水平に配置し、

水素ガスを鉛直上方向に吹き付けた場合、3.1 mL/min という低い流量でも水素リークを検出できることを見出した。

本技術は、石油プラントのように様々な大型の水素使用設備や燃料電池のような小型の水素使用機器に対する高感度な水素漏えい箇所特定技術として有望と考えられる。

References

- 1) Ota, T., "Hydrogen energy," Morikita Publishing Co., Ltd., Tokyo (1986) p. 119.
太田時男, "水素エネルギー," 森北出版, 東京 (1986), p. 119.
- 2) Fukui, K., Katsuki, A., *Chemical Sensors Supplement A*, **14**, 25 (1998).
- 3) Bouchet, R., Siebert, E., Vitter, G., *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L95 (1997).
- 4) Bevenot, X., Trouillet, A., Veillas, C., Gagnaire, H., Clement, M., *Sens. Actuators B*, **67**, 57 (2000).
- 5) Sano, T., Takehana, T., Sekine, K., *Journal of High Pressure Institute of Japan*, **42**, (1), 36 (2004).
- 6) Sekimoto, S., Nakagawa, H., Okazaki, S., Fukuda, K., Asakura, S., Shigemori, T., Takahashi, S., *Sens. Actuators B*, **66**, 142 (2000).
- 7) Sumida, S., Okazaki, S., Asakura, S., Nakagawa, H., Murayama, H., Hasegawa, T., *Sens. Actuators B*, **108**, 508 (2005).
- 8) Hidai, M., Ichikawa, M., "Introduction of homogeneous and heterogeneous catalysts," Maruzen Co., Ltd., Tokyo (1983), p. 130.
干綱真信, 市川 勝, "均一触媒と不均一触媒入門," 丸善, 東京 (1983), p. 130.
- 9) Faughnan, B. W., Crandall, R. S., Heyman, P. M., *RCA Rev.*, **36**, 177 (1975).
- 10) Wittwer, V., Datz, M., Ell, J., George, A., Graf, W., Walze, G., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **84**, 305 (2004).

要 旨

白金担持酸化タングステン薄膜をイメージング素子として用いた水素漏えい箇所の特定技術の開発

岡崎 慎司^{†1)}, 笠井 尚哉^{†2)}, 山下 彩^{†3)}

^{†1)} 横浜国立大学大学院工学研究院, 240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

^{†2)} 横浜国立大学安心・安全の科学研究教育センター, 240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

^{†3)} 日産自動車(株)計測技術部, 243-0192 神奈川県厚木市岡津古久560-2

化学プラントの水素を使用する設備や燃料電池のような水素利用機器等の水素漏えい位置を可視化検知する技術として、水素ガスと常温で反応して色が半透明状態から青色状態に変化する白金担持酸化タングステン薄膜 (Pt/WO₃) を利用した手法に着目し、その基礎特性を調べた。ガラス基板上にゾルゲル法によって形成させた Pt/WO₃ 薄膜に様々なリーク流量で水素ガ

スを吹き付け、画像処理によって呈色した部分を抽出したところ、リーク流量の増大に応じて呈色面積が増加した。また、呈色面積の時間変化すなわち応答速度は良好で、約30秒後には定常状態に達した。ただし、呈色面積とリーク流量との関係および応答性は基板の配置および水素ガスを吹き付ける方向に大きく依存した。