

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：63801

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15001

研究課題名（和文）ヘテロコア光ファイバ水素センサの長寿命化に関する実験的研究

研究課題名（英文）Hetero-core fiber optic sensor for long-term hydrogen detection

研究代表者

細木 藍（Hosoki, Ai）

国立遺伝学研究所・情報研究系・特任研究員

研究者番号：30748835

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、長期的に運用可能な光ファイバ水素センサを開発することを目的とした。酸化タングステンナノ粒子と白金ナノ粒子を組み合わせたヘテロコア光ファイバ水素センサを構築した。試作したセンサの水素ガスと窒素ガスに対するスペクトルを計測したところ、波長500nm付近と波長530nm付近にそれぞれ光損失ピークが生じることを確認した。さらに、このセンサを空気中で保管し、数か月後に再計測したところ、応答性能が劣化しないことを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素社会の実現に向けて、安全で実用的な水素漏洩モニタリングシステムを構築するには、高速な応答性、広範囲な多点計測、安定した長期計測が可能な水素センサが重要となる。現在、様々なタイプの水素センサが提案されているが、長期的な運用を目指す場合に必要となるセンサの劣化性能や耐久性に関する報告例は少ない。本研究では、無機化合物の水素感応物質である酸化タングステンが水素吸蔵合金特有の相転移を持たないことに着目し、長期的に運用可能な水素センサの開発を目指した。成果として、センサの応答速度に課題は残ったものの、酸化タングステンナノ粒子を用いることで応答性能の劣化抑制に繋がることを見出した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to develop an optical fiber hydrogen sensor that can be used in the long term. A hetero-core optical fiber hydrogen sensor was fabricated by combining tungsten oxide nanoparticles and platinum nanoparticles. The optical loss spectra of the sensor for hydrogen gas and nitrogen gas were measured. The loss peaks were observed around the wavelength of 500 nm for hydrogen and around the wavelength of 530 nm for nitrogen. In addition, this sensor was stored in air and remeasured several months later. As a result, the sensor response showed no deterioration.

研究分野：光ファイバセンシング、計測工学

キーワード：光ファイバ水素センサ 長寿命化 ヘテロコア

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素社会の実現に向けて、安全で実用的な水素漏洩モニタリングシステムを構築するには、高速な応答性、広範囲な多点計測、安定した長期計測が可能な水素センサが重要となる。これまでに、水素感応物質として代表的なパラジウム(Pd)や酸化タングステン(WO₃)を利用した、電気式や光ファイバ等の様々な種類の水素センサが提案されている。しかし、これらの研究の多くはセンサ単体の応答速度や感度といった応答性能を対象としており、長期的な運用を目指す場合に必要となるセンサの劣化性能や耐久性に関する報告例は少ない。

申請者は、光ファイバによる安全で実用的な水素センサシステムの構築を目指して5年前から研究を行い、応答速度が速く、多点計測を可能とするPdによるヘテロコア光ファイバ水素センサを提案してきた。さらに、センサの耐久性の評価実験を行い、Pdは水素を吸蔵すると、経時変化に伴って応答性能が劣化していくことを初めて明らかにした。Pdの水素吸蔵に伴って形成される水素化物の状態は、水素吸蔵量の多いβ相とα相に大別される。Pdが水素吸蔵に伴って劣化するのには、水素吸蔵に伴うα相からβ相への相転移が原因と考えられる。Pdの水素吸蔵に伴う劣化抑制のために、Pd薄膜に金(Au)薄膜や白金(Pt)薄膜を含ませた合金膜の提案や、Pd薄膜とは異なる水素吸蔵性能を示すPdナノ粒子を固定化した水素センサでの検討も行ったが、センサ性能の劣化の抑制には至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、無機化合物の水素感応物質であるWO₃が水素吸蔵合金特有の相転移を持たないことに着目し、長期的に運用可能な光ファイバ水素センサを構築することを目的とする。WO₃ナノ粒子とPtナノ粒子を組み合わせて固定化したヘテロコア光ファイバセンサの水素還元反応後の経時変化に伴う応答性能を明らかにし、本センサの有用性を実証する。水素感応物質である酸化タングstenはPdやPtなどの優れた水素解離能を有する貴金属触媒との複合膜にすることで、常温で水素還元し光学特性が大きく変化する。また、ナノ粒子は表面に占める原子の数が多いため、WO₃ナノ粒子を用いることで、従来のWO₃薄膜よりも応答性を高められると考えられる。

3. 研究の方法

本研究では、WO₃ナノ粒子とPtナノ粒子を利用したヘテロコア光ファイバ水素センサを構築し、水素還元反応後の経時変化に伴うセンサの応答性能の評価を行う。

ではWO₃による光ファイバセンサが常温で水素と反応するように、水素解離能を有するPtナノ粒子をWO₃ナノ粒子上に固定化する割合を検討する。Ptナノ粒子溶液への浸漬時間の変化によるセンサ感度と応答速度への影響を評価する。さらに、可視光～近赤外光の帯域を有する白色光源と光ファイバ分光器を用いて、WO₃ナノ粒子の水素ガスとの反応に伴う屈折率の変化を捉えられているかを光損失スペクトルから明らかにする。

ではWO₃ナノ粒子とPtナノ粒子を固定化したヘテロコア光ファイバ水素センサが、水素還元反応後の経時変化によって、応答性能の劣化が抑制可能であるかを検証する。で構築したヘテロコア光ファイバ水素センサを、ある一定の水素濃度で還元反応させた後、室温、1気圧下または真空状態で数週間～数か月間保存した場合の、経時変化に伴うセンサの応答性能を明らかにする。

4. 研究成果

WO₃ナノ粒子とPtナノ粒子を利用したヘテロコア光ファイバ水素センサの構築

図1に提案センサの構造を示す。ヘテロコア光ファイバセンサは伝送路用マルチモードファイバ(GI)の途中に長さ数十mmのシングルモードファイバ(SI)を挿入融着した構造となっている。本実験では、コア径50μmのGI型マルチモードファイバと挿入長15mmのコア径3μmのSI型シングルモードファイバを用いた。図2にナノ粒子の固定化方法を示す。WO₃ナノ粒子(粒径:10-20nm)をヘテロコア光ファイバに固定化するために、センサ部表面をポリリジン水溶液に浸して正に荷電させた。その後、WO₃ナノ粒子の分散液を滴下して長時間放置し、WO₃ナノ粒子を修飾した。センサ部表面を純水でリンスした後、Ptナノ粒子懸濁液(粒径:4nm、濃度:0.1%)に浸すことで、Ptナノ粒子を固定化した。また、同様の手順でWO₃ナノ粒子のみ、Ptナノ粒子のみを修飾したセンサもそれぞれ用意した。作製したセンサは容積15mlのアクリルチャンバーにセンサ部が直線状にな

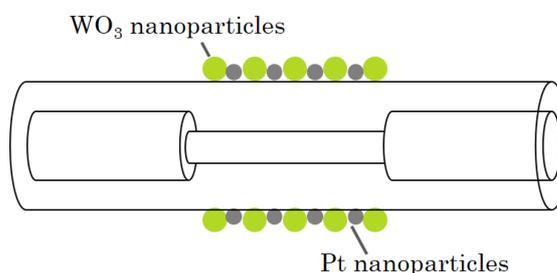


図1 WO₃ナノ粒子とPtナノ粒子を固定化したヘテロコア光ファイバセンサ

るように設置した。窒素ガスと水素ガスの流量はそれぞれ 1 l/min とし、白色光をマルチモード光ファイバの一端に導入し、分光器を用いて水素ガス 4% と窒素ガスに対する光損失スペクトルを測定することによりセンサ特性を評価した。

図 3 に実験結果を示す。図 3 (a) は、WO₃ と Pt ナノ粒子を固定化したヘテロコア光ファイバ水素センサの窒素ガスと

水素ガス 4% に対する光損失スペクトルである。水素ガス 4% に対して、波長 500 nm 付近に光損失のピークが生じていることが確認できる。また、窒素に対しては、長波長側にピーク波長がシフトし、波長 530 nm 付近で光損失ピークを確認できた。再度、水素ガスに晒した場合、ピーク波長は短波長側にシフトし、再現性のあるスペクトルを確認することができた。Pt や Pd を担持した WO₃ はタングステンブロンズの生成にとまなない、薄黄緑色から徐々に濃青色に着色することが知られている。ここで、WO₃ ナノ粒子のみ、Pt ナノ粒子のみをヘテロコア光ファイバに固定化したセンサの場合、水素と窒素に対して光損失変化はほとんど生じず、図 1 に示すようなピーク波長は現れなかった (図 3 (b) (c))。このことから、WO₃ ナノ粒子と Pt ナノ粒子を固定化したヘテロコア光ファイバ水素センサにおいては、WO₃ ナノ粒子に Pt ナノ粒子を担持したことで、タングステンブロンズが形成され、水素ガスと窒素ガスそれぞれに対して光損失変

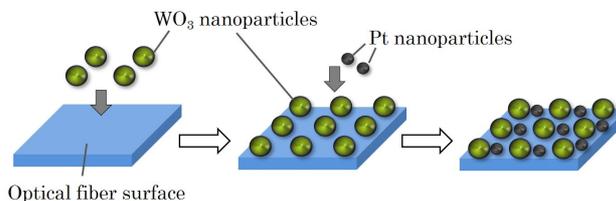


図 2 ナノ粒子の固定化方法

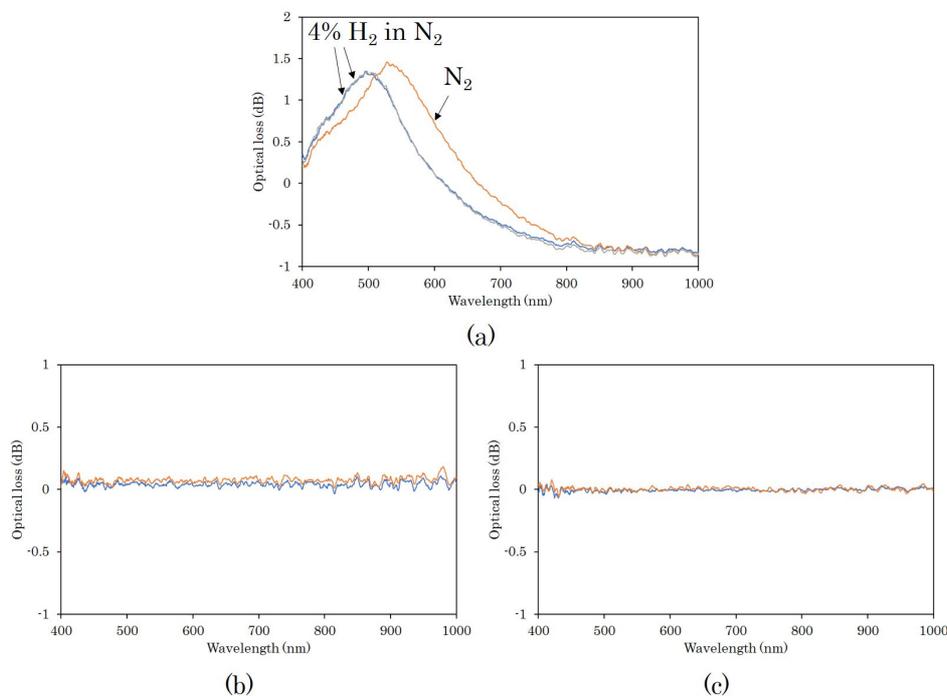


図 3 実験結果

(a) WO₃ ナノ粒子と Pt ナノ粒子 (b) WO₃ ナノ粒子 (c) Pt ナノ粒子

化が生じたと考えられる。

水素還元反応後の経時変化による提案センサの応答性能の評価

WO₃ ナノ粒子と Pt ナノ粒子を固定化したヘテロコア光ファイバ水素センサが、水素還元反応後の経時変化によって、応答性能の劣化が抑制可能であるかを検証した。作製したセンサを、水素 4% ガスで還元反応させた後、室温で約 3 か月間保存した場合の、経時変化に伴うセンサの応答性能を明らかにした。計測には、分光器と白色光源を用いた。センサ作製時の応答時間は約 130 秒 (90% 応答) とやや遅い応答性能ではあったが、3 か月後に計測したセンサの応答時間は約 120 秒 (90% 応答) であり、応答速度の劣化は確認されなかった。このことから、WO₃ ナノ粒子を用いることで、センサ性能の劣化が抑制されることが確認された。一方で、本センサは水素に対する応答速度に課題が残った。そこで、WO₃ ナノ粒子上に固定化する Pt ナノ粒子分散溶液の濃度や分散液への浸漬時間を変えた場合の、応答速度への影響を調べた。結果として、応答速度を大幅に改善する要因を見つけることはできなかった。これは、使用した Pt ナノ粒子の粒径が小さいことが原因と考えられる。水素解離能を有する貴金属触媒の Pt ナノ粒子の粒径をより大きいものにするなどの対策を取ることで、応答速度の改善を検討している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hosoki Ai, Nishiyama Michiko, Sakurai Nozomu, Igawa Hiroataka, Watanabe Kazuhiro	4. 巻 20
2. 論文標題 Long-Term Hydrogen Detection Using a Hetero-Core Optical Fiber Structure Featuring Au/Ta2O5/Pd/Pt Multilayer Films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IEEE Sensors Journal	6. 最初と最後の頁 227 ~ 233
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/JSEN.2019.2942599	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mikami Masahiro, Komatsu Daisuke, Hosoki Ai, Nishiyama Michiko, Igawa Hiroataka, Seki Atsushi, Kubodera Shoichi, Watanabe Kazuhiro	4. 巻 29
2. 論文標題 Quick response hydrogen LSPR sensor based on a hetero-core fiber structure with palladium nanoparticles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 48 ~ 58
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OE.412789	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 細木 藍, 西山 道子, 久米川 宣一, 渡辺 一弘, 矢田部 壘, 田原 祐助, 小野寺 武, 杉山 暁史, 櫻井 望
2. 発表標題 脂質膜を固定化したヘテロコア光ファイバの化学センシングへの応用
3. 学会等名 光ファイバ応用技術研究会（OFT）2019年度
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 細木 藍, 西山 道子, 渡辺 一弘
2. 発表標題 W03/Ptナノ粒子を用いたヘテロコア光ファイバ水素センサ
3. 学会等名 2020年 電子情報通信学会総合大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 細木 藍、西山 道子、久米川 宣一、渡辺 一弘、矢田部 隼、田原 祐助、小野寺 武、杉山 暁史、櫻井 望
2. 発表標題 脂質膜を用いたヘテロコア光ファイバケミカルセンサの開発
3. 学会等名 2021年 第68回応用物理学会春季学術講演
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔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

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