

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 25 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560442

研究課題名（和文） 光ファイバを用いた分布型化学センサデバイスの開発

研究課題名（英文） Development of a distributed fiber-optic chemical sensor device

研究代表者

岡崎 慎司（OKAZAKI SHINJI）

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号：50293171

研究成果の概要（和文）：大規模な水素貯蔵施設における信頼性の高い漏えい検知技術として適用可能な長尺の分布型光ファイバ水素センサの開発を試みた。白金担持酸化タングステン薄膜を水素感応クラッド、高屈折率材料である酸化ビスマス系光ファイバをコアとしたエバネッセント波吸収型水素センサを作製し、本センサが高感度かつ良好な繰り返し再現性を有することを明らかにした。さらに、低損失の多点水素センサデバイスを試作してライン型センサとして優れた漏えい検知特性を有することを実証した。

研究成果の概要（英文）：An evanescent-wave absorption type fiber-optic hydrogen gas sensor for distributed leakage monitoring was developed. A platinum-supported tungsten trioxide (Pt/WO₃) thin film as hydrogen sensitive material was successfully immobilized on periphery of bismuth based optical fiber by sol-gel method. In the presence of hydrogen, sharp sensor response based on the change in evanescent-wave absorption of sensing clad region was observed. Furthermore, reproducibility of the sensor with repeated exposure to hydrogen gas was good. Finally, multipoint sensing performance was demonstrated. These results indicate that the proposed sensor is promising for a low-cost and distributed leakage monitoring.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・計測工学

キーワード：センシングデバイス、広域モニタリング技術、水素センサ、酸素センサ、エバネッセント波吸収、高屈折率光ファイバ、分布計測

1. 研究開始当初の背景

近年、水素をエネルギーキャリアとしたクリーンな次世代エネルギーシステムの確立が切望されている。このシステムが実現すると、大型水素貯蔵タンカーが洋上を行き交い、

都市部には大規模な高圧貯蔵タンク、水素ステーション等が設置されることになる。一方、水素は爆発危険性を有しており、水素製造・輸送・貯蔵・利用システムにおいて大量の水素を安全にハンドリングするためには信頼

性の高い水素漏えい検知技術が必要不可欠といえる。さらに、大型インフラ設備を対象とする場合には、空間的に広い範囲を低コストで監視可能であることも同時に求められる。低コストで感知域が線状ないしは面状のライン型、エリア型センサがあれば、この要求を満足するシステムの構築が可能である。しかしながら、水素に関しては適当な波長領域で吸収がないため、エリア型センサの実現は困難といえる。さらに、これまでに様々な水素センサが提案・実用化されているが、その多くはセンサ素子自体を加熱する必要があるため、スポット計測（0次元計測）しかできない。そのため、比較的規模の大きな水素利用設備等において信頼性の高い水素漏えい検知システムを構築するには、多数のセンサを使用する必要性に迫られ、結果としてシステム全体の複雑化、高コスト化が懸念される。

2. 研究の目的

本研究の構想は、長尺の線状検知部を有する単一の化学センサデバイスを3次元的に張り巡らせることによって前述した空間的に広い範囲を低コストで監視できるセンサデバイスを実現しようとするものである。本申請では、社会的ニーズの高い水素の分布計測に主に着目し、長尺の線状検知部を有したエバネッセント波吸収式分布型光ファイバ化学センサを開発し、センサ感度、応答速度、長距離伝送特性、目的化学成分濃度の位置分解能を明らかにすることを目的とした。本研究では具体的に以下に示す項目に取り組んだ。

- ① 識別物質として用いる白金担持酸化タングステンを含むクラッドの光学特性及び被検物質との反応性を評価し、最適なクラッド構造を明らかにする。
- ② コア材料として屈折率の異なる石英(1.5)、サファイア(1.8)、酸化ビスマス(2.0)、カルコゲナイド(2.4)系コアを用いた長尺センサデバイスのセンサ感度、応答速度、長距離伝送特性を明確化し、高屈折率コア材料の有用性を定量的に実証する。
- ③ 線状検知部を有する均一なセンサデバイスを作製し、分布型センサとしての性能を明確化する。

3. 研究の方法

白金担持酸化タングステン膜の光ファイバ上への固定化方法に関しては、これまでに応募者が行ってきた研究において良好な密着性と感度特性を得る方法が基礎的な成果として既に得られている。その知見に基づき、白金担持酸化タングステンのクラッド膜はタングステン酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換して得られたタングステン酸水溶液

に触媒前駆体として塩化白金酸水溶液を均一に混合したものを出発溶液としたゾルゲル法により得る方法を採用することとした。この固定化方法をベースとして、以下のような方法で開発を行った。

- ① 白金：タングステンの比率や焼成温度を変化させたものをガラス基板上に形成させて可視・近赤外分光エリプソメトリーによる評価を行い、屈折率及び消光係数の波長依存性を明らかにする。
- ② 長距離伝送特性が得られるものと期待される波長領域において、上記試料を様々な温湿度環境で水素に曝露した場合の光学特性変化すなわち感度特性を明らかにする。
- ③ 良好な光学特性と感度が両立される最適なクラッド構造を決定し、これを様々な屈折率の光ファイバ上に固定化してその特性を評価する。
- ④ 良好な長距離伝送特性が得られるセンサ構造を明らかにし、長尺センサデバイスを試作・評価する。
- ⑤ ディップコート法によって長尺ファイバ上に均一にクラッド膜を形成するためのデバイス作製法を確立するとともに、長尺センサデバイスを設置する評価試験チャンバーを作製する。
- ⑥ 長尺センサデバイスの水素検出能及び位置分解能などの諸特性を定量的に評価する。

次に、作製したセンサデバイスの特性評価実験の一例を以下に示す。(図1) 得られたセンサデバイスの両端には光伝送用ファイバとしてコア径 125 μm / クラッド径 140 μm の石英系プラスチッククラッドファイバをヘテロコア接合して光学系に結合させた。LED光源より 1310 nm の近赤外光を光ファイバに入射し、センサを透過した出射光を光パワーメーターに導入してセンサデバイスの光伝搬損失を求めた。センサデバイスは特性評価用ガスチャンバーに設置し、所定濃度の水素ガス(窒素バランス)を供給した。全ての実験は室温(293 \pm 2K)下で実施した。

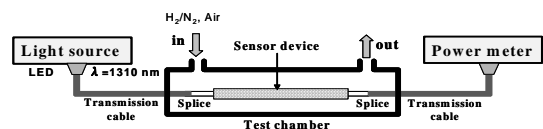


図1 センサデバイスの特性評価方法

4. 研究成果

分布型光ファイバ水素センサの感応クラッドとして用いる白金担持酸化タングステン膜について白金とタングステンの比率や焼成温度を変化させた水素感応薄膜を作製し、その特性を評価した。まず、400 - 1700 nm 領域におけるエリプソメトリー測定を行ったところ、屈折率の波長依存性は大きな

く、約 2.0 であることが分かった。また、消衰係数はほぼ 0 であり、透明性が高いことが示唆されたが、白金含有量が大きくなると短波長ほど消衰係数が大きくなった。一方、水素応答特性は膜組成に強く依存し、白金比率が 0.25 程度において最も優れた性能を示した。また、焼成温度が 500℃以上の領域では白金触媒の凝集による反応面積低下が生じるため、応答速度が低下することが分かった。次に、水素応答特性の湿度依存性を調べたところ、窒素雰囲気下における水素曝露特性は湿度の影響を受けないが、空気雰囲気下では大きな影響を受けることが分かった。次に、石英系コアファイバにクラッド膜を固定化した試料を作製・評価したところ良好な水素応答性が得られた。但し、水素感応クラッドの厚さが増大すると伝搬光量が大きく減少することが分かった。上記の薄膜構造をベースとして高屈折率コア材料に固定化したセンサデバイスを作製し、各センサデバイスの応答特性及び長距離伝送特性の評価を行った。まず、屈折率が約 1.7 のサファイアファイバへの Pt/WO₃ 薄膜の固定化を行った結果、前年度評価した石英系ファイバと比較するとデバイスの光伝搬損失はやや改善されたが、水素応答性はほぼ同様であることがわかった。また、屈折率約 2.4 のカルコゲナイドファイバの場合は、薄膜の固定化ができなかったため、十分な水素応答性が得られなかった。一方、屈折率約 2.0 の酸化ビスマス系ファイバにゾルゲル法で Pt/WO₃ 薄膜を固定化したところ、表面が比較的平滑で厚さ 100~200 nm の水素感応薄膜がファイバ外周に形成された均質なセンサを得ることができた。

(図 2) 次に、酸化ビスマス系光ファイバ及び石英系光ファイバ上に Pt/WO₃ 薄膜を 0~90 cm 固定化したセンサデバイスを作製し、光損失のセンサ長依存性を調べた(図 3)。なお、縦軸は Pt/WO₃ 薄膜のない状況での光伝搬光量を 1 として規格化した値である。石英系光ファイバを用いた場合、Pt/WO₃ 薄膜を固定化すると大きな損失が観察され、センサ長が 10 cm を越えた程度でも伝搬光量は 20%以下に低下することがわかる。一方、酸化ビスマス系光ファイバの場合は損失が非常に小さく、単位長さ当りの損失値は約 0.25 dB/m であった。この値は、筆者らがこれまでに開発した光ファイバセンサデバイスの損失値(約 14 dB/m)の約 1/50 程度であり、酸化ビスマス系光ファイバの有効性が明らかになったといえる。また、OTDR 試験器の一般的なダイナミックレンジが 20 dB 程度であることを考慮すると、この結果は約 80 m のセンサ長が実現可能であることを示唆しており、ライン型センサとしての応用展開に大きな期待が持てるものと考えられる。なお、酸化ビスマス系光ファイバ自体にも 1 dB/m 以下ではあ

るが損失があるとされており 15)、この点に関しては今後さらなる検討が必要になるものと考えられる。

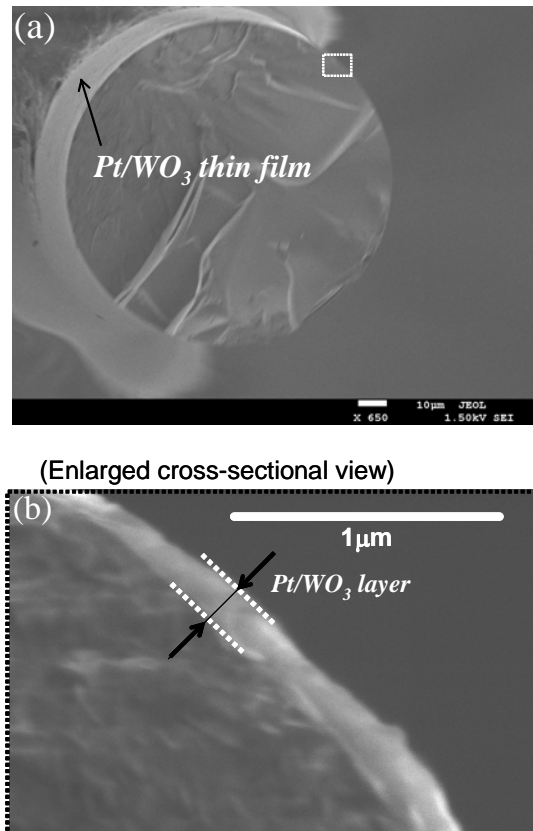


図 2 センサデバイスの断面画像(FE-SEM)

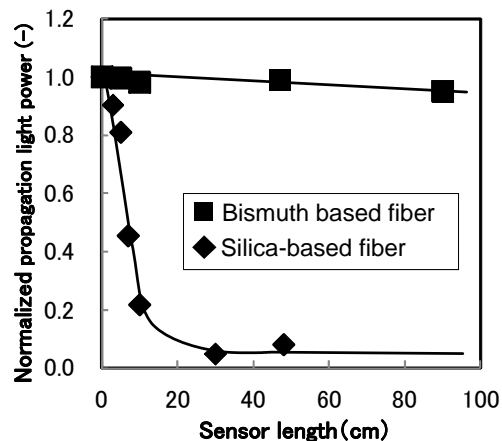
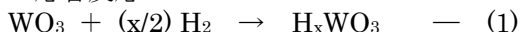


図 3 光損失のセンサ長依存性

次にセンサ長約 20 cm の光ファイバ水素センサの応答特性を図 4 に示す。図の縦軸は空气中での伝搬光量を 1 として規格化した値である。水素曝露により伝搬光量が 75%付近まで急激に減衰していることが分かる。これは水素曝露とともに次式の反応によりタンゲステンブロンズが形成され、水素感応クラッドの 1310 nm 帯における光吸収係数が増加し

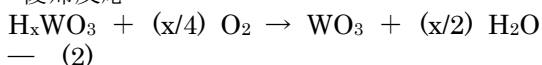
たことを示す。

応答反応



このときの 63% 応答時間は約 2 s と非常に速かった。従って、酸化ビスマス系ガラス上に固定化された Pt/WO₃ 薄膜が優れた水素感応クラッドとして機能しているといえる。一方、雰囲気気を空気に置換した場合、復帰速度は応答に比べて緩慢であり、63% 復帰には約 30 s を要した。また、図には復帰の途中段階である 100 s までしか表示していないが、約 450 s を経過するとほぼベースラインに復帰することを確認した。復帰反応は次式に示したように酸素による酸化タングステンの再生反応であるが、この反応速度は今後改善の必要があるものといえる。

復帰反応



但し、水素漏えい点を特定する分布型センサとしては本センサデバイスが十分な性能を有していると考えられる。

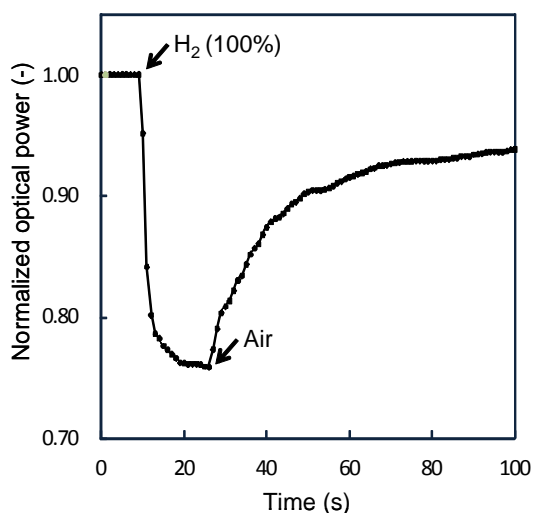


図4 光ファイバ水素センサの応答特性

次に、繰り返し応答特性を調べた結果を図5に示す。ややばらつきはあるものの比較的良好な再現性を有することが分かった。次に、応答の水素濃度依存性を調べた結果を図6に示す。応答速度は水素濃度に強く依存し、濃度が高いほど応答速度が速くなることが分かる。さらに、応答反応の初速度と水素濃度の関係を整理した結果を図7に示す。図のように初速度と水素濃度の対数は広い濃度範囲にわたって直線関係にあり、その傾きはほぼ1であった。従って、タングステンブロンズの生成反応は水素濃度に関して1次であるといえる。

次に、センサ長約 15cm のセンサ素子を1本のファイバケーブル上に4箇所直列に配置し

たセンサを作製した。各センサ部の雰囲気は個別に変化させることのできるガスチャンバに設置し、その応答特性を調べた。図8は各センサ部に単独で水素を曝露したときと4つのセンサ部を同時に水素曝露した場合のセンサ応答をファイバケーブルの伝搬光量の変化からモニタリングした結果である。図のように各センサを単独で水素曝露及び空気置換した場合、S1~S4までのそれぞれの素子の応答が独立して現れている。また、最後に全てのセンサ素子を同時に水素曝露した場合は、各センサの応答が重畳した大きな応答が得られていることが分かる。

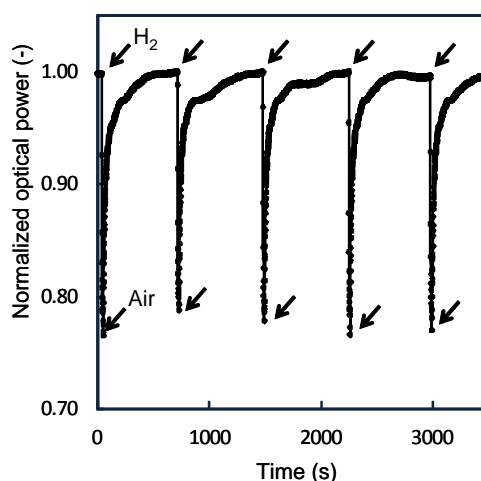


図5 センサの繰り返し応答特性

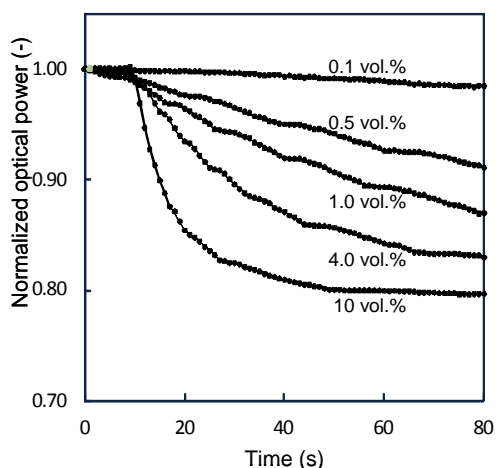


図6 センサ応答の水素濃度依存性

さらに、それぞれのセンサを順次水素曝露していき、最後に全てのセンサを空気雰囲気に戻して同時に復帰させた場合、図9に示すようなそれぞれに対応した応答特性が得られた。以上のように1本の光ファイバケーブルで複数箇所の水素漏えいを同時にモニタリングできることが実証された。

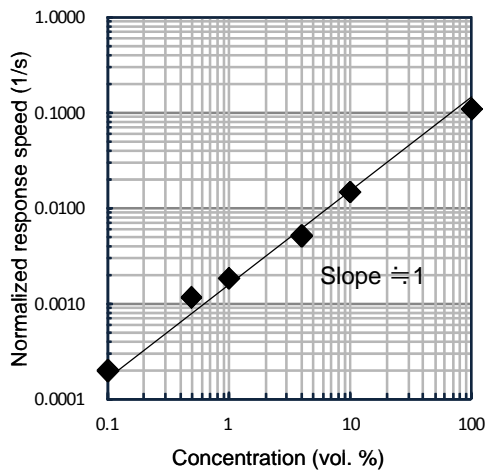


図7 規格化応答速度と水素濃度の関係

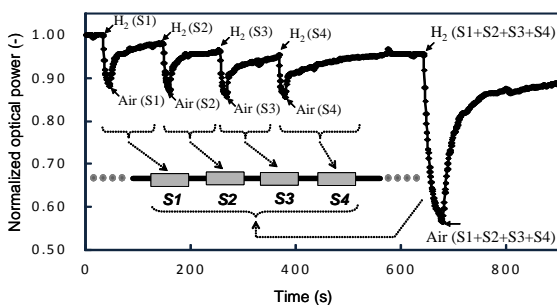


図8 分布型センサとしての動作特性(1)

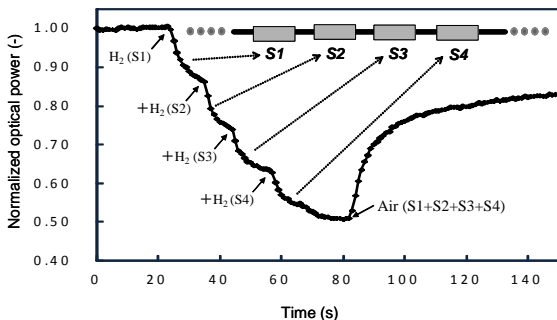


図9 分布型センサとしての動作特性(2)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① S. Okazaki, A distributed hydrogen gas sensor using high refractive index optical fiber, *Sensor Letters*, 査読有、Vol. 9、2011、688-690、DOI:10.1166/sl.2011.1592
- ② Y. Koshiha, S. Okazaki, Development of a durable fiber-optic oxygen sensor for harsh underground environments, *Talanta*, 査読有、Vol. 82、2010、1495-1499、DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.07.027
- ③ T. Watanabe, S. Okazaki, A fiber-optic

hydrogen gas sensor with low propagation loss、*Sensors and Actuators B: Chemical*、査読有、Vol.145、2010、781-78、DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.040

[学会発表] (計10件)

- ① S. Okazaki、Multipoint fiber-optic hydrogen gas sensor、2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、平成22年12月17日、アメリカ・ハワイ
- ② 山崎亮介、岡崎慎司、Pt/WO₃ 薄膜のガスクロミック特性に及ぼす湿度の影響、電気化学会第77回大会、平成22年9月3日、神奈川県・神奈川工科大学
- ③ S. Okazaki、A distributed hydrogen gas sensor using high refractive index optical fiber、The 13th International Meeting on Chemical Sensors、平成22年7月13日、オーストラリア・パース

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：光ファイバ水素センサ及びそれを備えた光ファイバ水素センサシステム

発明者：岡崎慎司

権利者：横浜国立大学

種類：特許

番号：特開2011-85576

出願年月日：平成22年4月21日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡崎 慎司 (OKAZAKI SHINJI)

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号：50293171