

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560516

研究課題名(和文) 光ファイバグレーティングを用いた多点型水素漏えい監視デバイスの開発

研究課題名(英文) Catalyst-type optical fiber sensors based on fiber Bragg gratings for hydrogen detection

研究代表者

岡崎 慎司 (OKAZAKI, Shinji)

横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50293171

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：再生可能な自然エネルギーシステムにおけるエネルギーキャリアとして水素が注目されている。しかし、水素は漏洩しやすく、爆発危険性があるため、広い空間を低コストでモニタリング可能な水素漏洩検知センサが必要である。本研究では、1本の光ファイバラインに多数の検知部を集積化した多点型水素漏洩検知センサの開発を目的とした。白色光を入射すると特性波長を有する光のみを反射する光ファイバグレーティング素子を用い、ゾルゲル法により白金担持シリカ膜を水素感応物質として素子に固定化したセンサデバイスを開発した。センサは低濃度の水素に敏感に応答するとともに水素に対する選択性も高かった。

研究成果の概要(英文)：A highly sensitive hydrogen gas sensor based on a fiber Bragg grating (FBG) has been developed. Various potential hydrogen sensor materials were screened by assessing the catalytic activities of oxide-supported platinum particles prepared by a sol-gel method. It was determined that a Pt/SiO<sub>2</sub> film was the most appropriate sensor material; exposure of this film to 4 vol% H<sub>2</sub> in humid air for 30 s at room temperature produced a temperature change of 65 K. In addition, the Pt/SiO<sub>2</sub> was able to respond to a concentration as low as 0.1 vol% H<sub>2</sub> in dry air. Two types of sensor structures were fabricated and evaluated. The device incorporating a quartz glass substrate covered with the sensor film on one side was able to detect 0.4 vol% H<sub>2</sub> in dry air at room temperature with a response time of approximately 25 min. The other device, in which the sensor film was immobilized on the periphery of the FBG section, exhibited rapid response to 0.6 vol% H<sub>2</sub> within 20 s.

研究分野：化学センサ、計測工学

キーワード：センシングデバイス 光ファイバガスセンサ ファイバブラッググレーティング 水素漏えい検知  
白金担持酸化タングステン 白金担持シリカ

### 1. 研究開始当初の背景

近年、再生可能エネルギーなどを利用したクリーンなエネルギーシステムが求められており、そのエネルギーキャリアとして水素が注目されている。今後、燃料電池システムの普及に伴い、水素の需要は大きく増加することが予想される。しかしながら、水素は漏洩しやすく着火エネルギーの小さな可燃性ガスであるため、水素の製造・貯蔵・輸送・使用などで大量の水素を安全にハンドリングするためには、広い空間のモニタリングを低コストで実現できる水素漏洩検知用センサが必要である。しかしながら、半導体式や接触燃焼式に代表されるような既存の水素センサは、検知部において水素との電気的接点を有するため、防爆構造を実現しにくい。また、素子を加熱する必要があるため、スポット計測に限定されるため、インフラ設備等における広い空間の水素漏洩監視を行う場合、システムの複雑化や高コスト化を招くことになる。

### 2. 研究の目的

本研究は、1本のファイバラインに多数の検知部を集積化した多点型水素漏洩検知センサを実現することが目的である。センサの動作原理は、情報変換素子として光ファイバグレーティングを用い、水素感応物質を介して生じる水素の燃焼熱を温度変化として検出するものである。上記の水素センサの開発にあたり、水素感応物質の選定や水素燃焼特性の評価、センサデバイス構造が応答特性に与える影響を明らかにする。

### 3. 研究の方法

水素感応物質の作製にはゾルゲル法を用いた。6種類の酸化物( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の前駆体溶液に99%のエタノールと純水を8:1の体積比で混合した溶液をそれぞれの前駆体溶液に加えた後、0.77 Mの塩化白金酸を加え攪拌したものを出発溶液とした。このとき、酸化物の各原子とPt原子のモル比がおおよそ7:1に、Ptのモル濃度が0.005 Mとなるように、酸化物の前駆体溶液およびエタノール水混合溶液を混合した。調製したそれぞれの出発溶液を、石英管表面にディップコーティングにより成膜し、500℃、30分、空気中で焼成した。作製した感応膜の水素曝露による温度変化は熱電対を用いて測定した。実験装置図を図1に示す。キャリアガスの流量は1 L/minとしこれに水素を所定濃度添加した。混合ガスのキャリアガスとして、乾燥空気および純窒素を用いた。ガス流路に水トラップを設置し、高湿度環境も再現できるようにした。選定した水素感応物質を用いてセンサデバイスを作製し、水素応答特性を調べた。作製したセンサの構造を図2に示す。石英基板上にPt/SiO<sub>2</sub>を製膜してFBGと固定化したもの(Type A)と、FBG上に直接Pt/SiO<sub>2</sub>を固定化したもの(Type B)の

2種類のセンサを作製した。Type Aのセンサは長さ25 mm、幅12 mm厚さ1 mmの石英基板上に感応膜を固定化したのち、エポキシ樹脂を用いて裏面にFBGを接着した。FBGの反射波長の測定には、Optical Sensing Interrogator (Micron Optics社製sm125-500)を用いた。

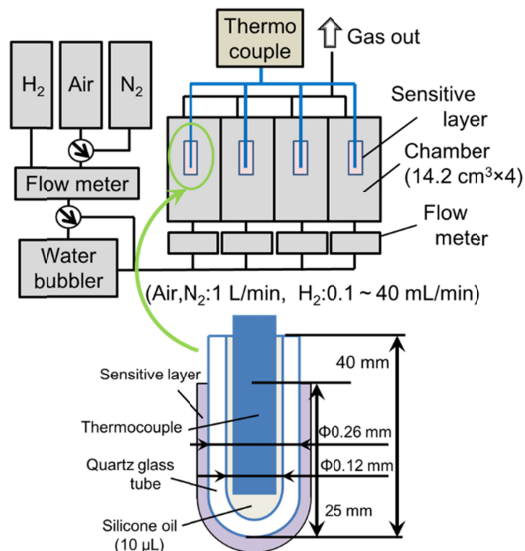


図1 実験装置概要

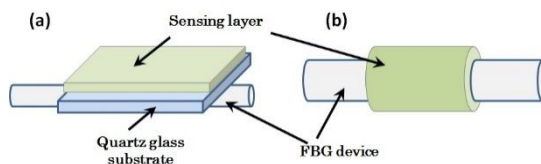


図2 (a)Type A センサと(b)Type B センサ

### 4. 研究成果

白金触媒を担持した様々な酸化物膜を60秒間、乾燥空气中4 vol.%水素に曝露した際の温度変化を図3に示す。横軸は時間、縦軸は温度変化である。60秒間の水素曝露によるPt/SiO<sub>2</sub>、Pt/WO<sub>3</sub>、Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pt/ZnO、Pt/SnO<sub>2</sub>の温度上昇はそれぞれ178、155、227、44、14 Kであったが、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では温度変化が生じなかった。水素の導入を止めると水素の燃焼による発熱が停止するため、自然放熱により温度が低下し、素子の温度はベースラインまで復帰した。それぞれの膜の温度の経時変化に注目すると、Pt/SiO<sub>2</sub>、Pt/WO<sub>3</sub>、Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は水素曝露直後に緩やかな温度上昇を示し、素子の温度が高くなるにつれ温度上昇速度が増大した。

次に、不活性ガス雰囲気での水素応答特性を調べるため、N<sub>2</sub>中で4%水素に曝露した。その結果を図4に示す。測定前に10分間、窒素置換を行った後、2分間4%水素に曝露した。その後2分間窒素ガスで置換し、その後乾燥空気に切り替えた。その結果Pt/WO<sub>3</sub>のみ窒素ガス中での水素曝露およびその後の空気置換によって比較的大きな発熱を示した。ほか

の膜は水素の注入によって多少温度上がっているものの、空気置換では温度が上昇しなかった。この結果から、Pt/WO<sub>3</sub>は、不活性ガス中でも水素との反応熱を生じ、その後の空気復帰で再び発熱することが分かった。また、Pt/WO<sub>3</sub>以外の膜は、空気雰囲気での水素に対してのみ、応答することも明らかとなった。

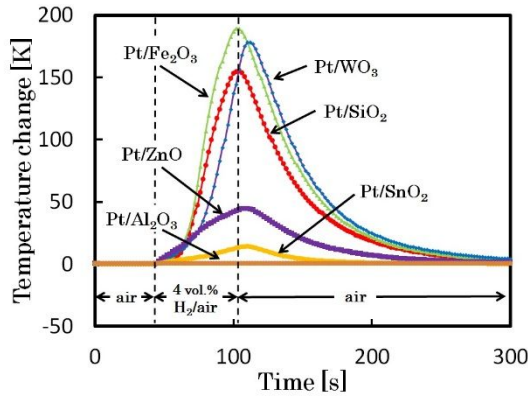
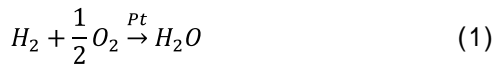


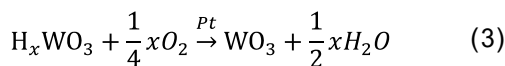
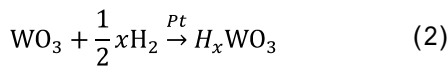
図3 4 vol.%水素に対する温度変化

この結果を踏まえ、それぞれの水素感応膜と水素の反応メカニズムについて考察する。まず、Pt/WO<sub>3</sub>以外の膜は、空気雰囲気の水素に対し応答したが、窒素雰囲気の水素に曝露した際、応答しなかった。このことから、発熱は水素と酸素が共存した時のみ起きると考えられる。一般的に、白金触媒上で次のような水素の燃焼反応が起きる。



測定前に窒素で10分間の置換を行ったため、チャンバー内に酸素は残留していないものとする。H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>注入後にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>で微小の温度変化が生じた理由は、すでに白金上に吸着していた酸素と水素が反応したためであると考えられる。なお、再び2分間の窒素置換を行った後、空気置換を行った場合は、Pt/WO<sub>3</sub>以外の膜では温度変化を生じなかった。

Pt/WO<sub>3</sub>の温度上昇は、前述したような特有のガスクロミック反応で生じた熱によるものであると考えられる。Pt/WO<sub>3</sub>以外の膜の担体自身は水素と反応しないが、白金を分散させたWO<sub>3</sub>は常温で水素と次のような反応が知られている。



従って、Pt/WO<sub>3</sub>のPt触媒上の水素燃焼ではなく、膜内部のH<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>が空気中の酸素と反応した際の反応熱が発熱の要因と考えられる。

図5はPt/SiO<sub>2</sub>とPt/WO<sub>3</sub>の復帰速度の違いについて調べた結果である。空気雰囲気において0.8 vol.%から0.6 vol.%へ水素濃度を減少させた際、その定常状態に達するまでの

時間に大きな差が生じた。Pt/SiO<sub>2</sub>は水素濃度減少後、速やかに定常状態に達した。

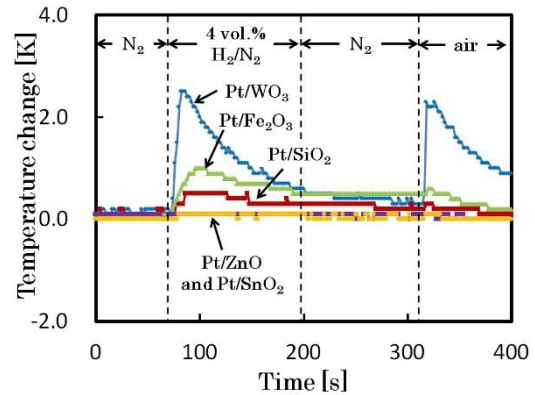


図4 窒素雰囲気での水素応答

一方、Pt/WO<sub>3</sub>は水素濃度を減少させた直後、大きく温度が減少したが、途中から温度変化が小さくなり、Pt/SiO<sub>2</sub>と比べて長い時間をかけて定常状態に達した。この差が生じた原因としては、Pt/SiO<sub>2</sub>では担体と水素が反応しないため、式(1)の反応のみが進行しているが、Pt/WO<sub>3</sub>では式(1)~(3)の反応が同時に進行しているためであると考えられる。図3でPt/WO<sub>3</sub>の復帰反応が遅れたことも、この並行した反応が原因であると考えられる。図3の結果から、乾燥空気中における水素曝露に対し、Pt/SiO<sub>2</sub>、Pt/WO<sub>3</sub>、Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の3種類の感応膜で大きな温度上昇が生じることがわかった。

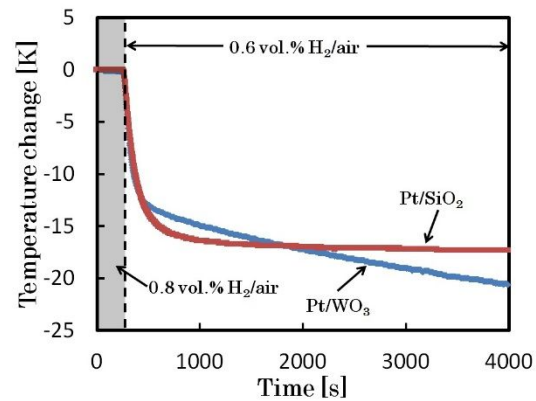


図5 Pt/SiO<sub>2</sub>とPt/WO<sub>3</sub>の復帰時間の比較

これらの感応膜の湿度の影響を評価するため、湿潤空気雰囲気における水素応答特性を調べた。図6は、4%水素に30秒間曝露した際の温度変化である。途中、バブリングによってキャリアガスの湿度を変化させた。まず、乾燥空気中で4%水素に曝露した後、5分間湿潤空気中で置換した。湿潤空気中で4%水素への曝露を3回行った後、再び乾燥空気に切り替え、5分間置換した。その後、乾燥空気中で4%水素への曝露を3回行った。初めに乾燥空気中で水素に30秒曝露した際のPt/SiO<sub>2</sub>、Pt/WO<sub>3</sub>、Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の温度変化は、それぞれ146、

87、139 K であった。次に湿潤空気に切り替え、チャンバー内が十分に置換した状態で水素に曝露した。湿潤空気中において、Pt/WO<sub>3</sub> は繰り返し水素に曝露するうちに温度上昇が著しく小さくなり、Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は始めから非常に小さな温度変化(2~3 K)しか示さなかった。一方、Pt/SiO<sub>2</sub>の感度の低下は小さく、湿潤環境中でも比較的大きな温度上昇(約 65 K)を示した。再び乾燥空気中で水素に曝露した際、Pt/SiO<sub>2</sub>、Pt/WO<sub>3</sub> ははじめの乾燥空気中とほぼ同じ、それぞれ 139、83 Kの温度上昇を示した。しかし、Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の温度変化はそれぞれ 5.5 Kであり、初めと比較すると感度が著しく低下していた。それぞれの感応膜の挙動についてまとめると、Pt/WO<sub>3</sub>は乾燥空気中では約 140 Kと非常に大きな温度上昇を生じ、水素感度が高いことが分かった。しかしながら、湿潤空気中では感度が著しく低下し、ほとんど水素に対し応答しなかった。湿潤空気による感度低下は湿度に対し可逆的な変化であり、再び乾燥空気に置換し水素曝露した際は、感度の低下は見られなかった。Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、乾燥空気中での水素応答はPt/WO<sub>3</sub>と同等に高感度であるものの、湿潤空気中では感度が著しく低下した。またこの感度低下は湿度に対し不可逆的な変化であり、再び乾燥空気中で曝露した際、感度は低下したままであった。これらに対し Pt/SiO<sub>2</sub>は、乾燥空気中での温度上昇は他の膜に劣り、約 85 K程度であったが、湿潤空気中でも感度があまり低下しない特徴を示した。以上の結果から、センサの信頼性を考慮し、湿潤環境でも高い水素感度を有する Pt/SiO<sub>2</sub>をセンサの感応物質に決定し、より詳細な Pt/SiO<sub>2</sub>の水素応答特性を調べた。

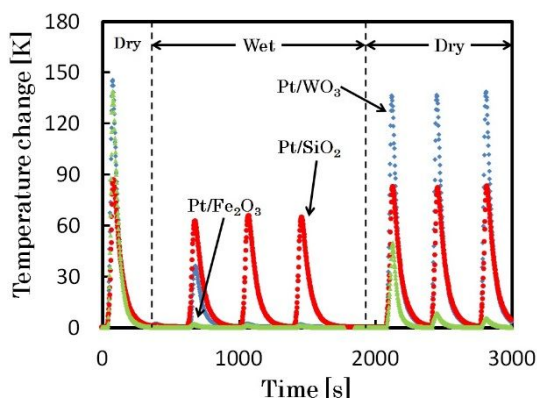


図6 湿潤雰囲気における温度変化

Pt/SiO<sub>2</sub>の微細構造を観察した。図7は、そのSEM画像である。画像の倍率は1万倍である。SEMの観察結果から、今回の条件で作製したPt/SiO<sub>2</sub>は多孔質構造であり、直径1 μm以下の細孔を有していることがわかった。このような多孔質構造はガスの拡散を促進し、比表面積を大きくする働きがあるため、触媒の担体として適しているものと考えられる。

図8は、Pt/SiO<sub>2</sub>のXRD試験の結果である。2θ=40、46、68および81°の部分に比較的

シャープな白金のピークを観察することが出来た。ピークの解析結果から、結晶子サイズはそれぞれ、82、82、15および14 Åであった。

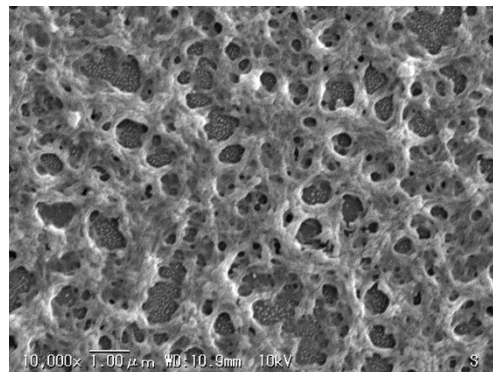


図7 Pt/SiO<sub>2</sub>膜のSEM画像

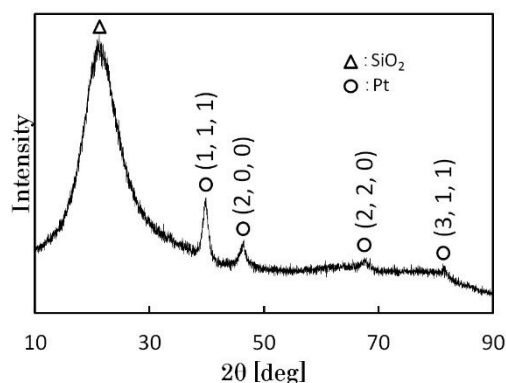


図8 Pt/SiO<sub>2</sub>膜のXRDパターン

図9はPt/SiO<sub>2</sub>を空気雰囲気中で4%水素に10秒間繰り返し曝露した際の温度変化である。繰り返し曝露に対し、Pt/SiO<sub>2</sub>の再現性は良好であることがわかる。

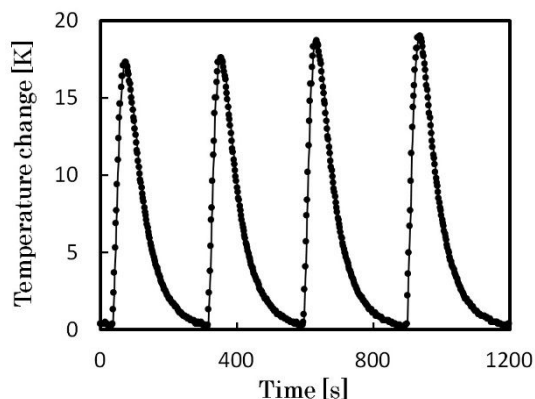


図9 4 vol.%水素に対する繰り返し応答

次にPt/SiO<sub>2</sub>の発熱挙動の水素濃度依存性について調べた。図10はPt/SiO<sub>2</sub>を1~4 vol.%の水素に60秒間曝露した際の温度変化である。水素濃度が大きくなるにつれて、60秒間の温度変化が大きくなることがわかった。また、水素濃度が大きい時の温度上昇量は、水素濃度が小さい時よりも大きくなることがわかった。これらの応答からも、発熱速

度は水素濃度に依存する傾向があると考えられる。

次に Pt/SiO<sub>2</sub> を用いて作製したセンサの水素応答特性を評価した。まず、Type A センサの典型的な応答曲線を図 1 1 に示す。横軸は時間、縦軸は波長シフト [pm] である。

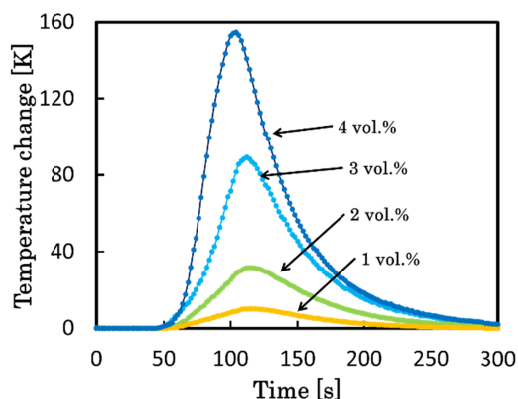


図 1 0 60 秒曝露の水素濃度依存性

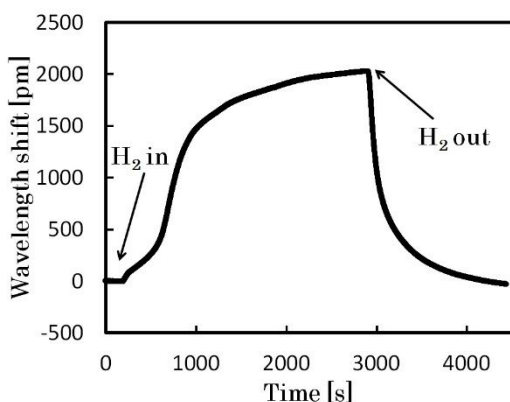


図 1 1 Type A センサの典型的な応答曲線

乾燥空気中で、4%水素に曝露した際の応答曲線である。4%水素注入後、定常状態になったのを確認してから空気置換を行った。水素の注入直後、なだらかに中心波長が増加し、徐々に時間当たりの波長増加が大きくなった。およそ 700 pm のシフトを生じた辺りで変曲点を迎え、次第に波長増加は緩やかになり、やがて定常状態に達した。時間当たりの波長増加量が徐々に大きくなる理由は、発熱速度がセンサ温度の上昇に伴い指数関数的に増加するためである。これは、図 3 の感応膜の温度上昇の様子と一致している。その後、温度が高くなるにつれ周囲との温度差が大きくなり、放熱速度が次第に大きくなる。このため温度上昇はなだらかになり、やがて発熱速度と放熱速度が等しくなったところで定常状態に達する。定常状態におけるシフト量は 2030 pm であった。これが全て FBG の温度変化によるものだとすると、およそ 161 の温度変化に相当する。ベースラインから始まり、最大波長シフトの 90% の波長シフトを生じるまでにかかる時間を、90% 応答時間と定義すると、Type A センサの 4% 水素に対する、90% 応答時間はおよそ 25 分であった。

乾燥空気中において 0.4 ~ 0.8 vol.% の水素に 4 分間曝露した際の応答を図 1 2 に示す。この結果から、作製したセンサは 0.4 vol.% の水素に対して応答することが分かった。0.4 vol.% 水素に曝露した際の応答・復帰曲線が他の濃度と異なっている理由は、室温の変化によってベースラインのドリフトが生じているためであると考えられる。

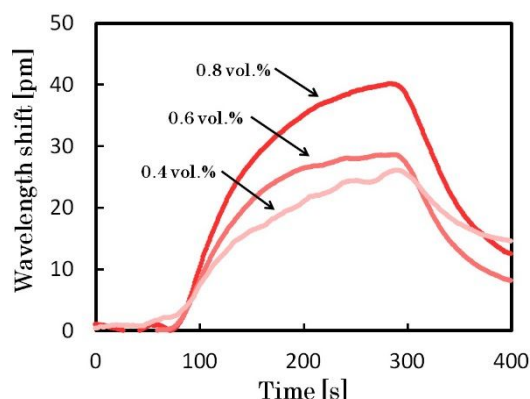


図 1 2 低濃度水素に対する応答 (Type A)

次に、Type B のセンサを作製し、水素応答を調べたところ、測定可能な波長シフトが得られなかった。この理由として、FBG の直径が 125 μm と非常に細いため、固定化できる感応物質の量が少なかったことが挙げられる。そこで作製したセンサの表面に、先ほどと同様の手順でもう一度製膜し、感応物質の厚膜化を行った。2 回目の成膜ではまだ応答が出なかったが、3 回目の製膜で水素に対するセンサ応答を確認することができた。

合計で 3 回成膜したセンサの水素応答曲線を図 1 3 に示す。乾燥空気中で 4 vol.% までの水素に曝露した。4 vol.% の水素に曝露した時の応答幅は約 7 pm であった。その波長シフトを温度に換算すると、およそ 0.6 温度上昇である。Type A センサと比較すると、その応答幅は非常に小さくなった。

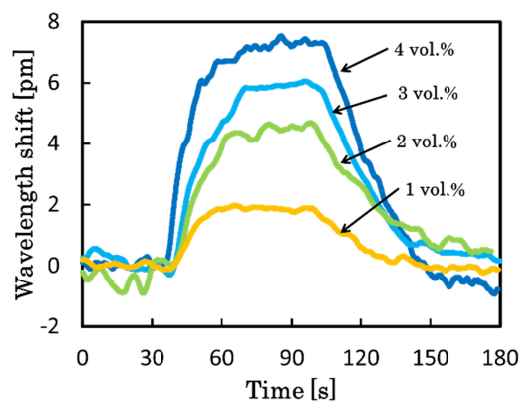


図 1 3 Type B センサの水素応答

このセンサの定常状態における波長シフトの水素濃度依存性を図 1 4 に示す。0.6 vol.% の水素に曝露した際、1 pm の波長シフトを生じたことから、このセンサの検出下限

は 0.6 vol.%程度になるものと考えられる。また、水素濃度の増加に伴い波長シフトが直線的に増加することがわかった。水素濃度に対して波長シフトが直線的に増加したという結果から、白金上で起こる水素と酸素の燃焼反応は、水素濃度の 1 次反応になるものと推測される。上述のように、4 vol.%水素に曝露した際の温度変化は 0.6 であり非常に小さな温度変化であった。水素に曝露した際の微小な温度変化を  $dT$  とすると、反応速度に関する式は次のように表すことができる。

$$[H_2]^n \cdot (-\Delta H) \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R(T_e + dT)}\right) = hSdT \quad (4)$$

温度変化  $dT$  が室温  $T_e$  と比べ非常に小さいとき、 $T_e + dT \approx T_e$  という近似が成り立つ。

$$[H_2]^n \cdot (-\Delta H) \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_e}\right) = hSdT \quad (5)$$

このとき指数関数部分  $\exp(-E_a/(RT_e))$  を定数とみなすことができるため、温度上昇  $dT$  は水素濃度  $[H_2]$  のみの関数となる。このとき、水素濃度に比例して波長シフトつまり温度変化  $dT$  が大きくなったため、反応速度は水素濃度の 1 次反応 ( $n=1$ ) であることが理論的にも裏付けられたものと考えられる。

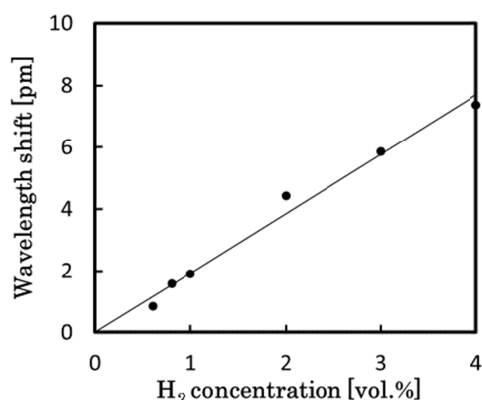


図 14 波長シフトの水素濃度依存性

最後に、作製したセンサの水素選択性を調べた。乾燥空気中でいくつかの炭化水素ガス ( $CH_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_3H_8$ ) に曝露したところ、いずれのガスに対しても波長シフトを生じなかったことから、Pt/SiO<sub>2</sub> 膜は水素に対してのみ応答することがわかった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

S. Masuzawa, S. Okazaki, Y. Maru, T. Mizutani, Catalyst-type-an optical fiber sensor for hydrogen leakage based on fiber Bragg gratings, Sensors and Actuators B: Chemical, 査読有, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014>

.10.026

S. Okazaki, Y. Maru, T. Mizutani, Sensing characteristics of a fiber Bragg grating hydrogen gas sensor using sol-gel derived Pt/WO<sub>3</sub> film, ECS transaction, 査読有, Vol. 50(12), 2013, 289-294, doi: 10.1149/05012.0289ecst

〔学会発表〕(計 5 件)

S. Masuzawa, S. Okazaki, Y. Maru, T. Mizutani, A fiber Bragg grating sensor for hydrogen leakage detection based on catalytic oxidation heat, 15<sup>th</sup> International meeting on chemical sensors, 2014 年 3 月 16-19 日, Buenos Aires, Argentina

S. Masuzawa, S. Okazaki, Y. Maru, T. Mizutani, Development of a fiber Bragg grating sensor for hydrogen leak detection using noble metal catalyst, The 10<sup>th</sup> Asian conference on chemical sensors, 2013 年 11 月 11-14 日, Chiang Mai, Thailand

## 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

(2) 研究分担者

水谷 忠均 (MIZUTANI, Tadahito)  
宇宙航空研究開発機構・つくば宇宙センター研究開発本部・研究員  
研究者番号: 00401232

(3) 研究分担者

丸 祐介 (MARU, Yusuke)  
宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・助教  
研究者番号: 20524101