

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：82645

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760328

研究課題名(和文)安全な水素ガス漏洩検出を実現するヘテロコア光ファイバセンサの研究

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

研究代表者

西山 道子(NISHIYAMA, Michiko)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・航空本部・宇宙航空プロジェクト研究員

研究者番号：60509769

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水素ガスの漏洩検出を安全に行うための光ファイバによる水素センサの研究開発を行った。光ファイバはヘテロコア構造という、ファイバの外界に伝播光を効率よく漏洩させながら、その構造は機械的な強度が保たれ、実用性の高い水素センサを実現できる可能性を持っている。この構造を利用して、水素吸蔵金属として知られているパラジウムを利用し、また感度が高くリアルタイムで応答する表面プラズモン共鳴を利用し、金、五酸化タンタル、パラジウムの3層多層膜構造による表面プラズモン共鳴を利用した光ファイバセンサをシミュレーションで応答を確認し、試作、評価を行った。試作したセンサは水素に感受性を持つことを確認した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we proposed and developed a fiber optic sensor for safety hydrogen leakage detection. We employed a hetero-core fiber structure, which is mechanically robust and can induce effectively light leakage. Palladium is known to be hydrogen absorption metal. Surface Plasmon resonance was utilized for the hetero-core fiber optic hydrogen sensor, which has high sensitivity to refractive index change with real-time responsibility. The hetero-core fiber optic hydrogen sensor has three thin metal layers around the hetero-core portion, which are Au, Ta₂O₅ and Pd, as a result, surface Plasmon resonance is enhanced. We simulated the proposed structure for surface Plasmon resonance, as a result, the proposed three metal layers hetero-core fiber sensor has surface Plasmon resonance curve and sensitivity to hydrogen concentration change. Additionally, we fabricated the proposed hetero-core fiber hydrogen sensor, which can also be sensitive to hydrogen gas in real-time.

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：光ファイバセンサ ヘテロコア 水素センサ

1. 研究開始当初の背景

<本研究の位置づけ>

ヘテロコア型光ファイバセンサは、融着によって光ファイバのコア径の異なる箇所を作りこむため、伝搬光をクラッド外界に取り出し容易にエバネッセント波を生じさせることができる。一方、表面プラズモン共鳴 (SPR) を利用した光ファイバセンサは、センサ部周囲に皮膜した金属薄膜の誘電率の変化を鋭敏に捉えられるものとして研究開発されている。特にヘテロコア光ファイバ SPR 型センサは、他のエバネッセント光波 SPR センサであるアンクラッド型ファイバ、テーパ型ファイバに比べ、機械的強度に優れているため、実用性の高い光ファイバ SPR センサとしての有用性が示されている。更に、機械的強度が確保されていることから、センサ部を柔軟に曲げることができるため、SPR の感度を決定する共鳴角度条件の調整が可能といった、従来の光ファイバセンサに持ちえない特徴を有している。一方、単一モードファイバで構成されるヘテロコア光ファイバ歪み型センサは、歪みに対して鋭敏かつ単調な光損失変化を生じ、原理的に温度依存性が無く、光ファイバ歪みセンサの有用性が確認されている。

パラジウム (Pd) は水素を吸蔵するとその格子定数が変わり、膨張し、かつ誘電率も変化する水素吸蔵合金であることが知られている。従って、ヘテロコア光ファイバの周囲に Pd を皮膜することで、水素を吸蔵時の膨張や誘電率の変化を捉えることができ、光ファイバによる安全で実用性の高い水素ガス漏洩検知を実現できる。

<社会的背景>

燃料電池や宇宙機等の水素燃料利用装置からの水素ガス漏洩の有無、および漏洩個所の特定ができるセンサは、発火や爆発を未然に防ぐことができ、その安全性を高める上で重要な技術である。従来は電気化学式、熱伝導式、白金触媒式、電気式が主に用いられている。これらは水素濃度の対する検知感度は十分であるが、信号伝送のための電気線を用いているため、引火、爆発の危険性を有しており安全性を高める技術として適しているとは言いがたい。

ここで、光ファイバによる水素センサは、従来の電気式のセンサ技術に比べて、小型、軽量であるといった実用性に対する利点に加え、電源供給、電線が不要であり、爆発の恐れのある環境下で安全に使用可能であるため、その実現が期待されている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ヘテロコア光ファイバセンサのセンサ部周囲に水素吸蔵合金である Pd を皮膜し、水素吸蔵による Pd の誘電率変化や膨張/収縮に着目した、高感度で安全性の高い水素ガス濃度検知のセンサを構築することである。水素吸蔵合金として知られて

いる Pd をセンサ部周囲に皮膜し、多モードヘテロコア光ファイバでは SPR を起こす金属薄膜として利用し、その水素濃度変化を SPR 共鳴波長から検出可能であることを明らかにする。また、その濃度に対する、感度、応答性についても明らかにし、実用的な光ファイバ SPR 型水素センサの実現を目指す。更に、これらのセンサの実用性向上のために、同一伝送路上でセンサを多点に配置できる、光ファイバ多点計測システムの構成も明らかにする。

3. 研究の方法

(1) ヘテロコア光ファイバ SPR センサの反射率シミュレーションによる Pd 膜厚の最適化

Pd 薄膜による光ファイバ SPR センサの SPR 共鳴スペクトルカーブを、シミュレーションで予測し、Pd 膜厚と共鳴波長の関係を明らかにする必要がある。測定可能な水素濃度のレンジの調整や、水素濃度の測定可能レンジを狭めて感度を向上させる際に、シミュレーションで予め SPR カーブを得ることで、膜厚を調整し必要な光源波長を選定でき、水素センサの性能の制御が可能となる。

(2) Pd を皮膜した光ファイバ SPR センサの試作と評価

SPR シミュレーションの結果を踏まえ、Pd を成膜した光ファイバ SPR センサの試作検討を行う。光ファイバ周囲に均等に Pd 薄膜を形成するために、高周波スパッタリング装置を用いる。シミュレーションで明らかにした膜の条件に基づいて、金属箔膜構造を形成する。また、水素ガス濃度に対する特性、窒素雰囲気から水素 4% 雰囲気に対するセンサ応答速度特性を取得する。センサの性能としては、水素ガス濃度に対する感度として、SPR 共鳴波長のシフト量、850nm の特定波長に着目した場合の損失変化量がある。この感度と応答速度が Pd 膜厚に対してトレードオフの関係があると考えられるので、特性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 図 1 にヘテロコア光ファイバ水素センサの構成を示す。従来 SPR センサとして機能すると知られている金 (Au) 薄膜に、近赤外領域での SPR 励起を可能にするため 5 酸化タンタル (Ta₂O₅) を加えた、Au、Ta₂O₅、Pd の多層膜 SPR センサとなっている。この 3 層多層膜構造において、Au/Ta₂O₅/Pd = 20 nm/60 nm/5 nm として、SPR シミュレーションを行った結果を図 2 に示す。図 2(a) に示す h は水素の濃度に関するパラメータで、値が小さいほど濃度が低い状態を示す。水素の濃度の変化に対して、SPR スペクトルがシフトしているのが分かる。また波長 850nm に着目すると、光強度も変化することを確認した。さらに、5 酸化タンタルの膜厚を 40 ~ 120nm と変化させたと

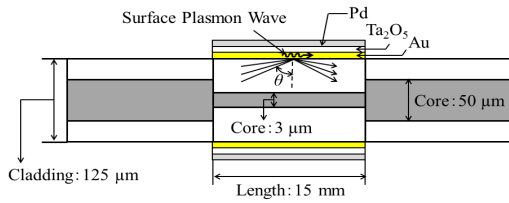


図1 ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサ

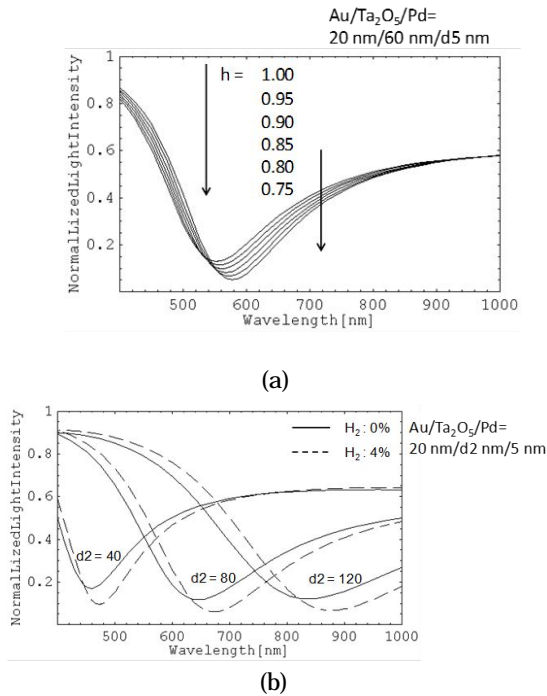


図2 多層膜水素センサのSPRシミュレーション結果; (a) 水素濃度の違い、(b) 5酸化タンタルの膜厚の違い

きのSPRシミュレーション結果を図2(b)に示す。5酸化タンタルの膜厚を厚くするにしたがって、SPRスペクトルが長波長側にシフトし、またスペクトルがブロードになっているのが分かる。この結果から、5酸化タンタルがSPR共鳴波長を長波長側にシフトさせる役割を持っていることが確認できた。

(2) 本提案の構造における光ファイバ水素センサを試作した。図3に、Pd10nmのときのPd表面状態をSEMで観察した画像を示す。Pdは多少の厚さのムラが見られるものの、ほぼ均質に製膜できていると考えられる。試作した水素センサのSPRスペクトルカーブ、単一波長850nmにおける応答特性を取得するため、図4に示す水素ガス供給系と水素センサとの特性取得の計測系を構築した。ここで、光ファイバ水素センサは小型ガスチャンバ内に装填し、N₂、H₂ガスをマスフローメータで流量をモニタしながら流す。また、1秒以内にチャンバ内のガスは入れ替わる程度の十分な流量を送っている。SPRスペクトルカーブの試験結果を図5に示す。図5(a)では、Au 40or60nm/TaO₅ 60nm/Pd 5nmとした場合の結果で、本提案のセンサでSPRカーブが得られ、また水素ガス中ではそのSPRカーブが長

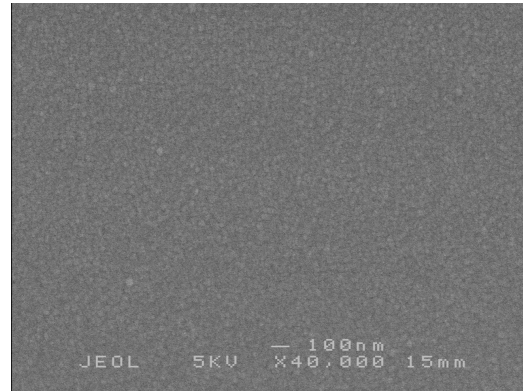


図3 パラジウムの膜厚10nmをスパッタリングした表面画像

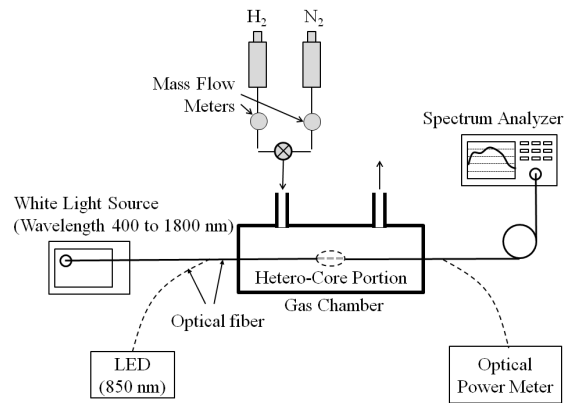


図4 水素センサのN₂/H₂雰囲気下特性取得のための実験装置構成

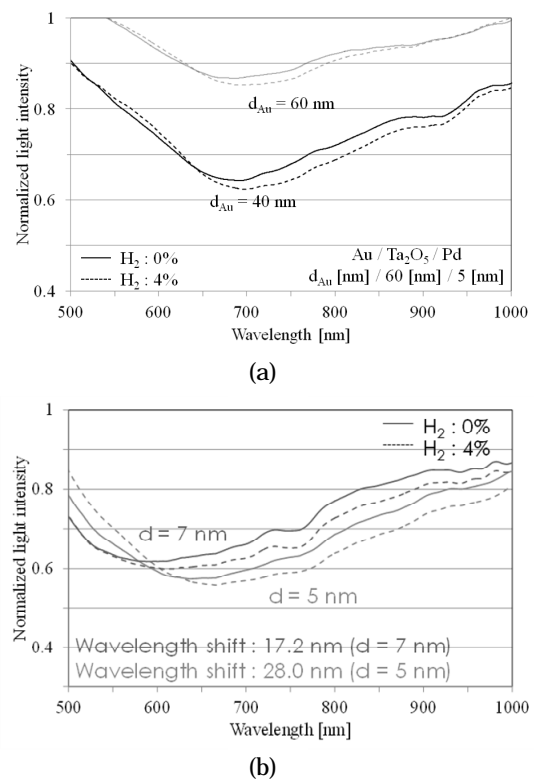
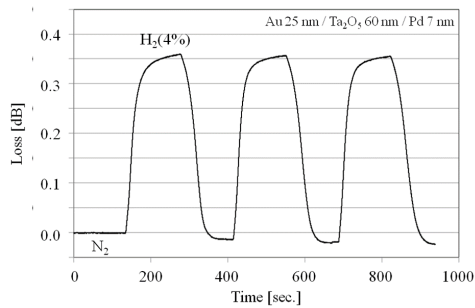
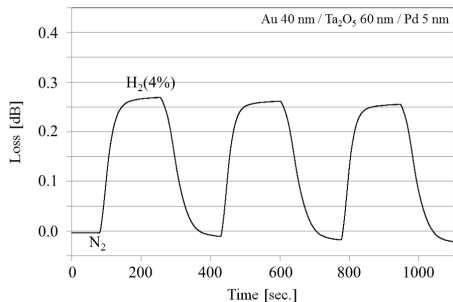


図5 ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサのスペクトル特性; (a)五酸化タンタルの膜厚、(b)パラジウムの膜厚の違いによる比較



(a)



(b)

図6 ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサの中心波長 850nmLED 光源による伝播光強度リアルタイム応答結果; (a) パラジウム膜厚 7nm、(b) 5nm

波長側にシフトすることも確認した。従って、Pdの水素吸蔵による誘電率の変化を、本 SPR センサが検出できていることになる。Auの膜厚を厚くすることで、その共鳴波長は長波長側に移動し、Au単層 SPR センサと同様の傾向も確認した。また、図 5(b)は、Pd 膜厚を変化させたときの SPR スペクトルの実験結果となっている。Pd 膜厚が 5nm と薄くすると、SPR 共鳴波長が長波長側に移ることを確認した。

更に、提案する光ファイバセンサの SPR カーブが伝送波長に対してブロードなスペクトルとなっているため、ある波長に着目すると、伝播光強度の変化も顕著に見られることがわかる。そこで、実用的な計測システムを想定し、光ファイバ通信において利用される近赤外光波長 850nm を中心帯域とする LED 光源による光強度の計測を検討した。図 6 に、光ファイバ SPR 水素センサに N₂ ガス、N₂ ベースの H₂ 4% ガスを交互に晒したときの、伝播光強度損失のリアルタイム応答結果を示す。図 6 に示すとおり、N₂ から H₂ にガスを入れ替えると、光損失変化が生じ、繰り返し再現性も確認できた。Pd 膜厚が 5nm のとき、応答速度は立ち上がり応答時間が 49 秒、回復時間が 67 秒となった。また、Pd の膜厚を薄くすることで、水素吸蔵・放出に要する時間が短くなり、応答が早くなる。これまでに Pd3nm までの薄さで応答速度 15 秒、回復時間

40 秒までを確認している。SPR センサが周囲の誘電率変化に鋭敏に反応するために、Pd を薄くしても感度を得られるため、従来の光ファイバ水素センサに対して応答速度を高められる可能性を有している。更なる応答速度の改善については研究開発を進めている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

細木藍、西山道子、井川寛隆、関篤志、崔龍雲、渡辺一弘、A surface plasmon resonance hydrogen sensor using Au/Ta2O5/Pd multi-layers on hetero-core optical fiber structures、Sensors and Actuators B: Chemical、査読有、Volume 185、2013、53-58
DOI: 10.1016/j.snb.2013.04.072
佐々木博幸、西山道子、渡辺一弘、ヘテロコア型光ファイバを用いたセンシング技術、レーザー研究、査読無、Vol. 41、No. 5、(2013) 337-341

〔学会発表〕(計 2 件)

細木藍、西山道子、井川寛隆、関篤志、崔龍雲、渡辺一弘、Au/Ta2O5/Pd の多層膜構造を利用したヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサの開発、第 50 回光波センシング技術研究会、2012 年 12 月 4 ~ 5 日、東京理科大学(東京)、同研究会講演論文集、33-38

細木藍、西山道子、井川寛隆、崔龍雲、渡辺一弘、Surface Plasmon Resonance Hydrogen Sensor based on Hetero-core Optical Fiber Structure、Proc. Eurosensors XXVI、クラクフ(ポーランド)、2012 年 9 月 9 日 ~ 12 日、Poland、PT1-3

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 水素センサ、および、それを用いた水素検出装置

発明者: 西山道子、井川寛隆、葛西時雄、渡辺一弘、関篤志、細木藍

権利者: 学校法人 創価大学、独立行政法人宇宙航空研究開発機構

種類: 特許

番号: 特許願 2013-174019 号

出願年月日: 2013 年 8 月 23 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西山 道子 (NISHIYAMA, Michiko)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・航空本部・宇宙航空プロジェクト研究員

研究者番号: 60509769