

# 水素ガスの光学式検知技術の開発

電子情報科 主任研究員 田尻健志

脱炭素社会の実現に向けて、水素のエネルギー利用と関連産業の創出が期待されている。水素は電気や熱に変換し様々な用途に利用できるが、爆発し易い特徴を持っている。そのため、水素ガスを迅速に検知し、爆発を未然に防止する必要がある。しかし、既存の水素ガスセンサーは、検知できるガス濃度の範囲が狭く検出下限値の精度が悪い。また、大量にセンサーを配置できないため、水素ガスの漏洩箇所や空間分布を把握することができない。そこで本研究では、空間内の水素ガスを迅速・高感度に検知できる光学式の検知技術を開発する。初年度である令和2年度は、Mie 散乱理論により水素ガスを検知する微小球の仕様について検証した。

## 1. 緒言

パリ協定の目標を達成するために、世界各国で CO<sub>2</sub> 排出抑制や再生可能エネルギーの利用が促進されている。脱炭素化社会の実現に向けて、水素のエネルギー利用は注目を集め、水素関連産業の創出が期待されている<sup>[1], [2]</sup>。水素は正しい取扱いを行えば安全なガスであるが、他の可燃性ガスと比較すると拡散性や浸透性が高く、漏洩する危険性がある。また、燃焼性も高いため、万が一ガスが漏れた場合には水素ガス濃度が一定以上に達する前に検知し、爆発を未然に防止する必要がある。

従来から利用されている水素センサーとして、接触燃焼式や半導体式などがあるが、検知箇所を数百℃に加熱する必要がある。そのため、加熱により水素ガスが爆発する危険性があり、消費電力も大きい。検知できるガス濃度の範囲も狭く、検知時間に数十秒が必要である。さらに、コストを抑えるためにセンサーの設置数が制限され、水素ガスの漏洩箇所や空間分布までを把握することはできない。

そこで本研究では、水素ガスを吸収できる微小球プローブの開発、および微小球プローブで吸収した水素ガスを迅速・高感度に検知できる光学式の検知技術を開発する。

微小球プローブは、ある条件下で光を入射すると微小球内を周回する電磁波モードが発生し、特定波長の入射光が強く散乱されることが分かっている<sup>[3], [4]</sup>。この周回する特有の電磁波モードは、ウィスパリング・ギャラリー・モード (Whispering Gallery Mode、以下 WGM) と呼ばれており、微小球表面状態 (屈折率、コート厚み) に非常に敏感である。このため、本研究では WGM の変化を利用することで、微小球表面に吸収した水素ガスを高感度に検知できるセンサーの開発

を行う。微小球プローブはシンプルな構造であるため大量生産が容易であり、センサーの低コスト化に繋がる。また、空間に大量のセンサーを設置できるため、水素ガスの漏洩箇所や空間分布を把握することができる。

本報では、水素を検知できる微小球プローブを Mie 散乱理論により解析し、パラジウム (Pd) 薄膜をコーティングしたシリカ微小球の仕様を選定したので報告する。

## 2. 研究内容と結果

### 2.1 微小球プローブの選定

微小球の光閉じ込め効果は、周辺媒質との屈折率差が大きいほど高いため、高い屈折率を持つ微小球を選定する必要がある。また、微小球径が大きくなるほど共振ピーク波長の間隔が狭まるため、高分解能の分光器が必要となる。そこで、Mie 理論に基づき微小球の散乱断面積を計算し、最適な屈折率と微小球径を検証した。

図1は、Mie 理論に基づいたシリカ (SiO<sub>2</sub>) 微小球における散乱断面積の解析解である。微小球の直径 (d) と屈折率 (n<sub>s</sub>) は 10 μm と 1.40、周囲媒質は空気の屈折率 (n<sub>air</sub>=1) としている。励起する波長は実験で目視確認できる 500 nm ~ 600 nm とした。波長全域で WGM が励起され、共振ピーク波長が周期的に発生することを確認した。また、短波長ほど共振ピーク波長が鋭く高感度になることを確認した。

図2 (a) と (b) は、図1で共振ピーク波長が発生する 528.4 nm と 531.4 nm の波長を持つ光を入射した電界強度分布を示す。図2 (a) と (b) は TE 偏光と TM 偏光でそれぞれ励起している。このため、図1の共振ピーク波長は、TE 偏光 TM 偏光が対となり発生

していることがわかる。なお、本研究では、入射面に対して電界ベクトルが垂直、および平行となる方向を、それぞれ TE 偏光、TM 偏光としている。

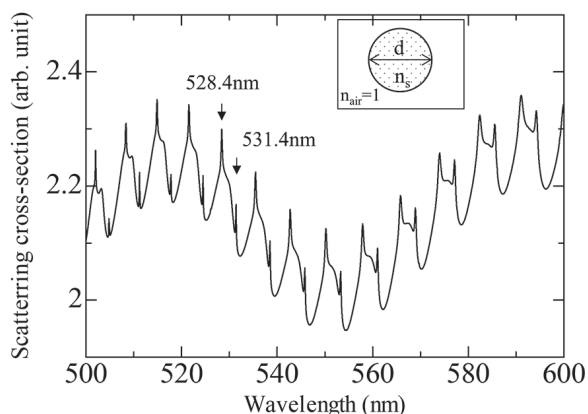


図1 SiO<sub>2</sub> 微小球の散乱断面積

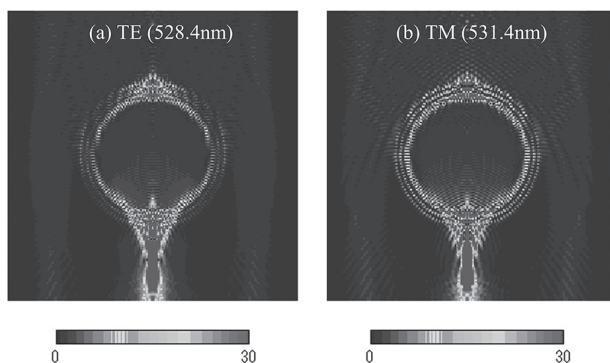


図2 電界強度分布

## 2.2 水素吸蔵合金の検討

水素吸蔵合金には、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、パラジウム(Pd)、マグネシウム(Mg) などがある<sup>[6]</sup>。水素吸蔵合金は水素を吸収すると膨張し、屈折率に変化が生じる。このため、水素吸蔵合金をコーティングした状態で微小球を励起すると、共振ピーク波長に変化が生じる。本研究では水素を常温で吸蔵し、シリカ微小球(10 μm)にコーティングできるパラジウム(Pd)を選定した。

## 2.3 コーティング微小球の検討

水素吸蔵合金は光の吸収係数が大きいため、微小球全体をコーティングすると WGM を励起することができない。図3は Pd の屈折率(n)と消衰係数(k)を示す。長波長になるほど消衰係数(k)が大きくなり、WGM を励起できない。しかし、表面波を利用したボールセンサーによると、感応膜のコーティング領域を小さくし薄膜にすることで表面波の減衰を抑えられる

ことが報告されている<sup>[6]</sup>。そこで本研究では、微小球を伝搬する周回上に Pd 薄膜を部分的にコーティングし、WGM の励起を行う。また、微小球表面から染み出すエバネセント光と Pd 薄膜の作用を抑えるため、Pd 薄膜の厚みを100 nm以下とした。

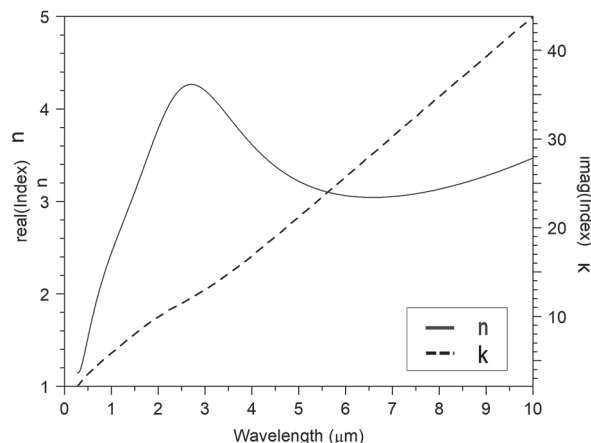


図3 パラジウムの光学定数

## 3. 結 言

水素を検知するコーティング微小球の仕様を選定した。共振ピーク波長の間隔、検出強度、実験操作性を考慮し、直径10 μm、屈折率1.40のシリカ微小球を選定した。WGMの励起波長には500 nm～600 nmを選定した。また、100 nm以下のPd薄膜を微小球表面に部分的にコーティングすることで、光の吸収を軽減できることがわかった。次年度は、蒸着、およびめっきによりプローブを作製し、顕微分光計測システムの構築を行う。

## 参考文献

- [1] 資源エネルギー庁, 第5次エネルギー基本計画(2018).
- [2] 経済産業省, 水素・燃料電池戦略ロードマップ基本戦略(2019).
- [3] 福井萬壽夫, 大津元一, 光ナノテクノロジーの基礎, オーム社(2003).
- [4] T. Tajiri, S. Matsumoto, T. Imato, T. Okamoto, and M. Haraguchi, Anal. Sci., 30, pp. 799-804(2014).
- [5] 宮村弘, 軽金属, 55巻12号, pp. 629-632(2005).
- [6] 山中一司, 日本音響学会誌, 67巻8号, pp. 351-355(2011).