

水素ガスの光学式検知技術の開発

(爆発誘因性の低い光学式ガスセンサー手法の開発と安全評価技術の構築)

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、爆発を未然に防ぐ必要がある。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。本報では微小球センサーに水素ガスを充填し、微小球からの散乱光スペクトル変化を Mie 散乱理論と実験の両面で検証した。また、水素ガスの濃度を変化させ、本システムの検知時間と検知濃度範囲を評価した。

1. 緒言

パリ協定の目標を達成するために、世界各国で CO₂ 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^[1-3]。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、爆発を未然に防ぐ必要がある。

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°C 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。また、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^[4-5]。この周回する特有の電磁波モードは、ウィスパーリング・ギャラリー・モード (Whispering Gallery Mode、以下 WG モード) 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 WG モードの変化を利用することで、微小球表面に

吸蔵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、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、水素を吸蔵する微小球センサーに水素ガスを充填し、微小球からの散乱光スペクトル変化を確認した。Mie 散乱理論で解析した散乱断面積と比較することで、水素を吸蔵した微小球の表面状態を評価した。また、充填する水素濃度を変化させ、本検出システムの検知時間と検知濃度範囲を評価した。

2. 実験方法

2.1 微小球センサー

微小球の光閉じ込め効果を高めるため、高い屈折率と真球性を持つ直径 10 μm 、屈折率 1.40 のシリカ (SiO₂) 微小球を選定した。また、シリカ微小球の表面にコーティングする水素吸蔵合金は、常温常圧で反応するパラジウム (Pd) を選定した。

図 1 はパラジウムをコーティングしたシリカ微小球に水素ガスを充填した近似モデルを示している。

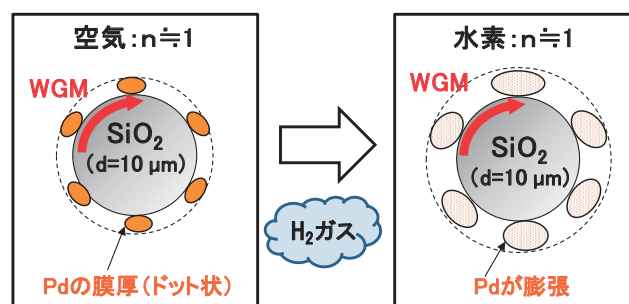


図 1 水素ガスによる表面状態の変化

水素ガスを吸蔵するとパラジウム薄膜が膨張し、微小球表面の屈折率に変化が生じる。この状態で微小球を励起すると、WGモードに起因した共振ピーク波長に変化が生じ、ガスの判定が可能となる。

2.2 単一微小球の散乱光検出システム

油浸対物レンズを使用し、全反射減衰配置における単一微小球の励起と散乱光を検出するシステムを構築した^[6]。

図2で示すように、油浸対物レンズ(ニコン製、100×)により、全反射減衰配置で照射された単一のシリカ微小球は、TE偏光とTM偏光に対応するWGモードが励起される。微小球はガラスベースディッシュ(IWAKI製、底面厚み0.15 mm~0.18 mm)の中に配置し、水素ガスは側面のチューブから吸排気した。水素の漏洩を防止するため、ガラスベースディッシュはOリングとシールテープで密閉し、顕微鏡のステージプレート部に固定した。水素ガスを充填してもCCD観測画像に焦点のズレは発生せず、経時的に安定したスペクトル測定が可能となった。また、微小球の表面状態の情報を含んだ散乱光は、検出用の対物レンズ(50×)で受光し光ファイバーで導光した後、分光器で検出した。

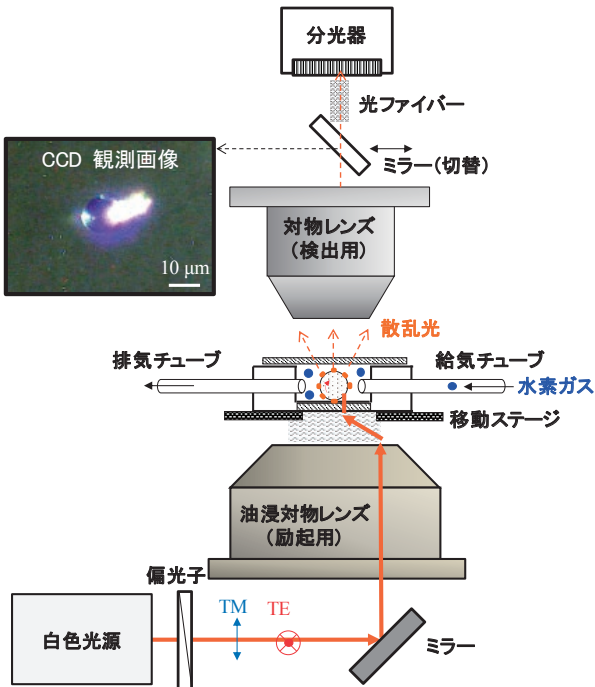


図2 単一微小球の散乱光検出システム

図3で示すように、水素ガスは、太陽日酸社、および、ジーエルサイエンス社の水素ガスカセット缶に圧力調整器(ユタカ製、eco-CAN CR-10-2)を接続し充填

した。水素濃度は窒素でバランス調整した5種類(3.92%、9.83%、30.00%、50.30%、99.99%)を使用した。また、窒素ガスだけの充填も行い、水素ガスの共振ピーク波長と変化量を比較した。なお、測定中はガスの滞留を防止するため、部屋を換気した状態で行い、排気ガスは大気へ放出した。

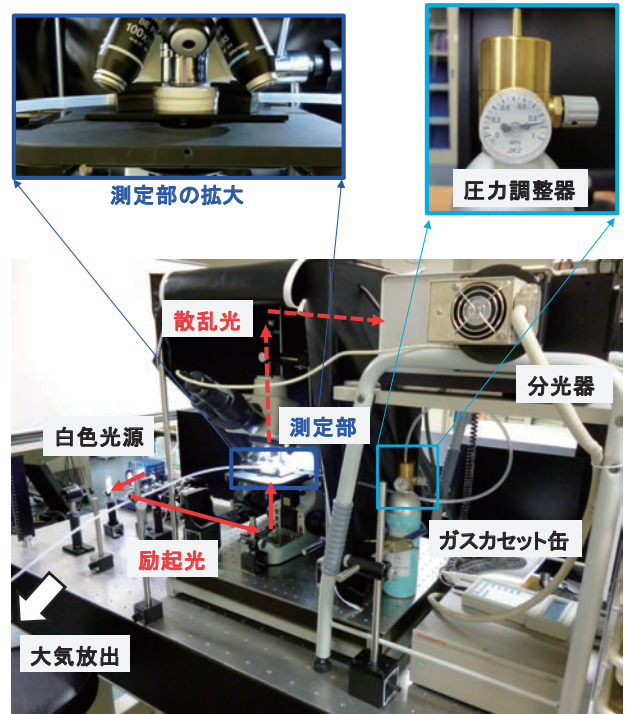


図3 水素充填による計測システム

2.3 微小球表面状態の評価方法

シリカ微小球にWGモードが励起されると、散乱光スペクトルの特定波長に鋭い共振ピーク波長が確認される。本測定では、白色光源(ENERGETIQ社製、LDLS白色光源EQ-99、 $\lambda=170\text{ nm}\sim 2100\text{ nm}$)の555 nm~610 nmの波長帯域に着目し、TE偏光とTM偏光に対応する周期的な共振ピーク波長を検出した。図4(a)と(b)は、空気中におけるシリカ微小球の散乱光スペクトルと散乱断面積スペクトルを示す。微小球モデルの球径と屈折率をそれぞれ10.0 μm と1.40、空気の屈折率を1.0としてフィッティングすると、実験で検出した散乱光スペクトルのピークとほぼ一致することがわかった。このため、共振ピーク波長をMie散乱理論で得られる散乱断面積の波長ピークと比較することにより、周囲ガスによる微小球の表面状態を評価した。また、共振ピーク波長の反応時間や水素ガス濃度による変化量を確認することで、本検知システムの判定時間や検出濃度範囲を評価した。

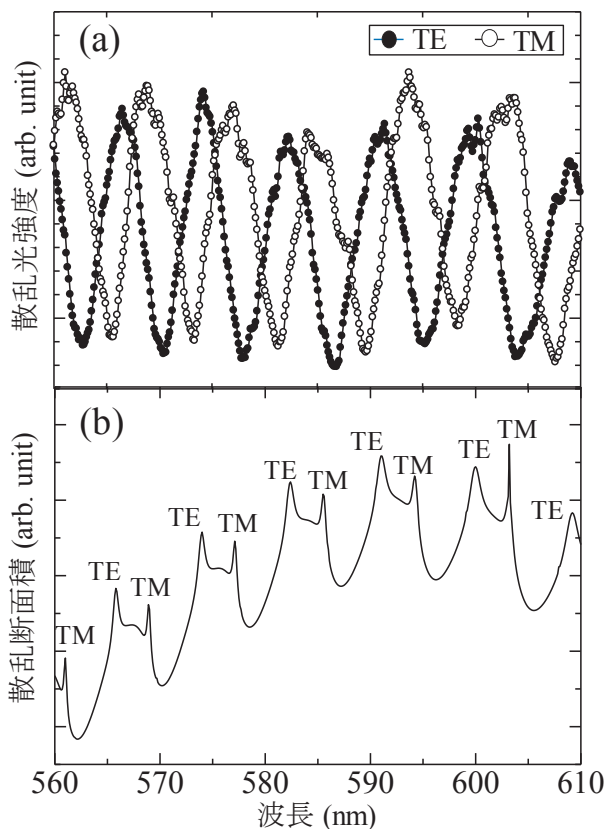


図4 シリカ微小球の散乱光スペクトル

3 結果と考察

3.1 微小球センサーの評価

図5は、パラジウムを全体にコーティングしたシリカ微小球①（左下）とパラジウムの厚みを薄くし、ドット状にコーティングした微小球②（右上）を示す。全体をコーティングした微小球①は、光を照射すると表面が黒く観察され、図6（a）で示すように、微小球を励起しても共振ピーク波長を検出できなかった。コーティングしたパラジウムは光吸収係数が大きく、WGモードの増強効果を生じることができなかつたと推察される。

一方、厚みが薄く、ドット状にコーティングした微小球②は、光を照射すると表面が透明に観察され、図6（b）で示すように、WGモードに起因した周期的な共振ピーク波長を検出することができた。コーティングした薄膜が薄く、WGモードと作用する面積が減少したことで、光の減衰を抑え、共振ピーク波長を検出できたと推察される。散乱光の共振ピーク波長とMie理論による散乱断面積のピーク波長を比較した結果、薄膜の屈折率は1.4、厚みは40 nm以下になると算出できた。また、光減衰の影響は少ないとみなし吸収係数は0とした。

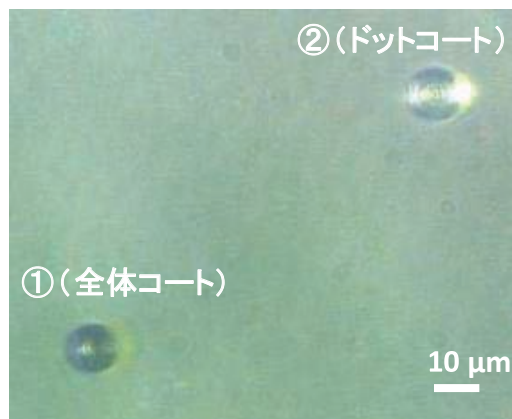


図5 コーティング微小球の観測

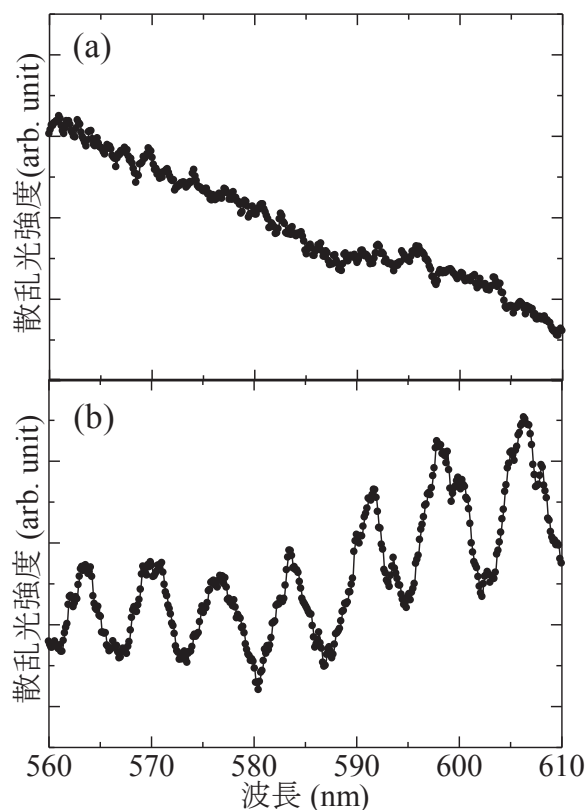


図6 微小球プローブの励起

3.2 単一微小球からの散乱光スペクトル

図7（a）は、水素充填の前後で検出したTM偏光の散乱光スペクトルを示す。555 nm～580 nmの波長帯域の中にTM偏光に対応した周期的な共振ピーク波長を確認することができ、コーティングしたシリカ微小球からWGモードを検出していることがわかる。散乱光の隣り合う共振ピーク波長の間隔は約9 nmであり、水素を充填すると、1秒～2秒で共振ピーク波長が3 nm～4 nm短波長側へシフトする。これは、水素を吸蔵

したパラジウムの薄膜が膨張し、屈折率が低下することで共振ピーク波長がシフトしたと考えられる。なお、ここでの縦軸の散乱光強度は、散乱光強度の最大値によって規格化した。

次に、図7(b)は、Mie 理論による散乱断面積スペクトルを示す。散乱光スペクトルとのフィッティングにより、水素ガスの有無における微小球の光学モデルを検証した。計算において、コーティングしたシリカ微小球の直径は10 μm 、微小球と周囲媒体(空気と水素)の屈折率はそれぞれ1.40と1.0とした。また、コーティングした薄膜の厚みは20 nm から22 nm、屈折率は1.40から1.0に変化することを算出できた。薄膜が膨張したことにより密度が減少し、屈折率が低下したと推測できる。なお、コーティング無しのシリカ微小球でも2 nm~3 nm 短波長側へのシフトを確認したが、ポリスチレン微小球はシフト変化を確認できなかった。これは、シリカ微小球表面では水素が透過し、表面状態が変化していたと考えられる。

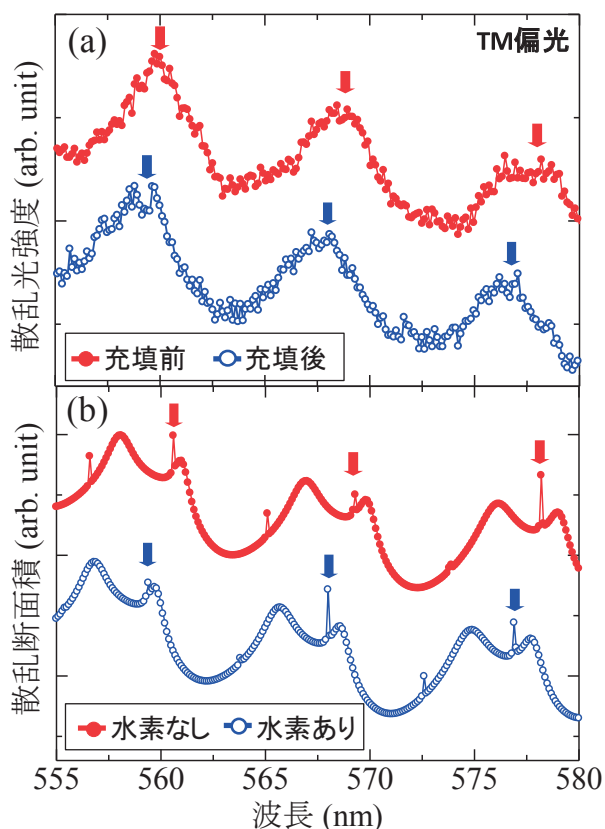


図7 水素充填による散乱光スペクトルと散乱断面積スペクトルの変化

3. 3 水素濃度による共振ピーク波長のシフト

図8は、充填する水素濃度を4%~100%の範囲で変化させたTM偏光の共振ピーク波長の変化を示す。励起

した微小球プローブは直径10 μm のコーティング無しのシリカ微小球とした。表1で示すように、大気中の共振ピーク波長(581 nm)からのシフト量 $\Delta\lambda$ は、ガス濃度4%では1.25 nm、ガス濃度100%では2.5 nmとなり、水素濃度が高濃度になるにつれて、短波長側へ大きくシフトする傾向を確認した。一方、窒素ガスを充填するとシフト量 $\Delta\lambda$ は0.87 nmとなり、本システムで使用した分光器の波長分解能1 nmからも、シフト変化はないと判断した。また、水素ガスの充填を停止すると、共振ピーク波長が充填前の位置に復帰し、復帰する時間は水素濃度が高濃度になるにつれて、遅くなる傾向を確認した。

これらの結果より、本システムは水素ガスに依存した散乱光の共振ピーク波長を検知しており、水素ガスの爆発範囲である4%~74%をカバーできることがわかった。

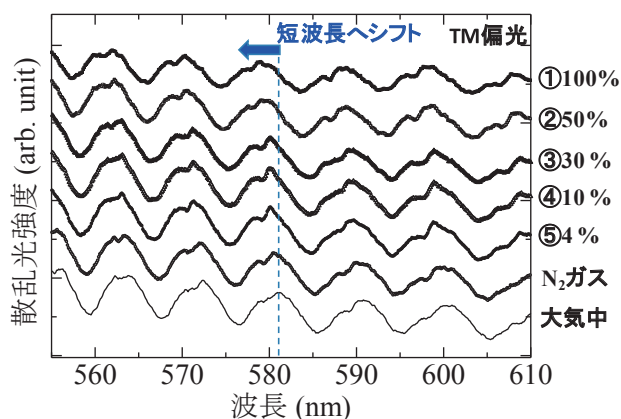


図8 水素濃度変化による共振ピーク波長のシフト

表1 水素濃度における共振ピーク波長の変化

水素濃度 %	共振波長ピークの シフト量 ($\Delta\lambda$)/nm	復帰時間 (t)/min:s
4	1.25	1:20
10	1.37	1:38
30	1.50	2:08
50	1.75	4:18
100	2.50	10:42

4. 結言

単一のシリカ微小球の散乱光検出システムにより、水素ガスを検知した。Mie 理論を利用した散乱断面積の光学モデルにより、微小球表面にコーティングした

薄膜の屈折率は1.40 から1.0 へ低下し、厚みは10% 膨張することが算出できた。また、共振ピーク波長のシフト量を確認することで、本検知システムの判定時間は1秒～2秒、検知濃度範囲は4%～100%であることがわかった。このため、本検出システムは水素ガスの爆発範囲である4%～74%をカバーすることができる。

今後、検知装置の実用・事業化を図るためには、シフト量の再現性や作業性を向上させていく必要がある。また、本検知技術を応用し、水素以外の可燃性ガスの検知へ応用展開を図っていく。

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] 経済産業省、水素基本戦略、2023.
- [4] 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.
- [5] T. Tajiri, S. Matsumoto, T. Imato, T. Okamoto, and M. Haraguchi, *Anal. Sci.*, 30, pp. 799–804, 2014.
- [6] 田尻健志：長崎県工業技術センター研究報告、No. 51, pp. 32–33, 2022.