光ファイバを用いた水素センサの開発動向

岡崎慎司*, 横山 隆*, 中川英元**, 朝倉祝治*

*横浜国立大学 大学院工学研究院(〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常磐台 79-5)

**東京大学先端科学技術研究センター(〒153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1)

A Fiber-Optic Hydrogen Gas Sensor

Shinji OKAZAKI*, Takashi YOKOYAMA*, Hidemoto NAKAGAWA** and Shukuji ASAKURA*

*Graduate School of Engineering, Yokohama National University (79-5, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240-8501)

**Research center for advanced science and technology, University of Tokyo (4-6-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8904)

Keywords : Hydrogen Gas Sensor, Optical Fiber ; Distributed Sensing, Hydrogen Leak Detection System

1. はじめに

近年、水素エネルギー社会の実現に向けた動きが本格化しており、これを見据えたさまざまな要素・周辺技術やそれらを統合した水素利用システム技術の研究開発が一層勢いを増している。このような状況をみると、まだまだ乗り越えなければならない技術的課題も数多く指摘されているが、化石燃料に替わる次世代エネルギー源として水素を大量に利用する時代がいずれ到来することに間違いはないと思われる。しかし水素は、発火温度こそ 585℃ と高いものの、着火エネルギーは 0.02 mJ とメタンの 1/15 であり、また燃焼範囲は 4~75 vol.% と非常に広い上、燃焼速度も 2.7 m/s と速いため、その利用にあたっては十分な安全対策を施すことが必須である¹⁾。したがって、水素エネルギーを安全に運用するために必要な水素センサデバイスおよびセンサシステムの開発は極めて重要な課題といえる。但し、センサを適用するシステムの種類、規模、使用される環境によって水素センサに求められる性能も異なるため、そのニーズは多様であり、きめ細かな技術開発が要求される。たとえば、水素製造施設、輸送タンカー、貯蔵タンクなどの大型設備と燃料電池自動車、家庭用燃料電池発電システムなどの末端利用設備では当然ながら水素センサに対するニーズは異なるため、如何に経済性を担保しつつ安全性を十分に確保できるかが実用化の成否を決定することになる。

本稿では、近年研究開発されている光ファイバ水素センサの原理および特徴について紹介するとともに、今後の方向性、実用化にむけた技術課題について述べる。

2. 光ファイバ水素センサの利点

現在、金属酸化物半導体式²⁾ および電気化学式³⁾ を代表としてさまざまな方式の水素センサが実用化あるいは研究開発

されている。中でも光ファイバ水素センサは、①光を利用するのでセンサデバイス自体は無接点であり爆発危険性の高い環境下での防爆計測を比較的容易に実現できる、②電磁無誘導のため、悪電磁雑音下での信頼性の高い計測や遠隔計測が容易に実現できる、③細径で可とう性が大きい極小空間での計測が容易であり、適用形状に関する自由度も大きい、④センサデバイスの小型化・軽量化が容易である、⑤石英系光ファイバ材料を使用する限り、有機被覆などを除いた光ファイバ自体は耐火性、耐環境性に優れており、高温あるいは腐食性の高い悪環境下での使用も可能である、⑥後方散乱光を利用した OTDR (Optical Time Domain Reflectometry) 技術などを利用することで光ファイバラインに沿った空間の濃度分布計測が可能である、⑦光ファイバを利用したさまざまな物理センサ(ひずみ、温度センサなど)と一体化させたセンサデバイスを実現することが可能であり、より高度な複合情報の取得が容易であるなど、多くの工学的メリットを有する。特に⑥で挙げた点は、光ファイバセンサの大きな特色といえる。他方式のセンサでは、その多くがセンサ素子自体を加熱する必要があるため、0次元計測すなわちスポット計測しかできない。そのため、比較的規模の大きな水素輸送・貯蔵・発電システムにおいて信頼性の高い水素漏洩検知システムを構築するため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が複雑化、高コスト化する可能性がある。一方、分布型光ファイバ水素センサを実現させることができれば、ファイバセンサ 1 本と 1 つの検出系だけで、空間的に広い範囲を迅速かつ低コストで監視でき、さらには漏洩箇所の位置特定まで可能な優れた水素漏洩検知システムを提供することができる。

3. 光ファイバ水素センサの基本構造

現在まで、さまざまな種類の光ファイバ水素センサが研

図1 光ファイバ水素センサの機能的成り立ち

究・提案されている。その情報変換の仕組みとセンサデバイスの基本構造の概念を図1に示す。センサの機能の中で最も重要な部分は、水素感応膜による情報変換機能である。ここでは、感応膜と水素との選択的な化学反応などが起こり、水素濃度という化学情報が感応膜の屈折率変化、光学吸収係数変化、形状変化などといった中間媒介量に変換される。したがって、感応膜の水素との反応性やそれにもなう物性変化は、感度、応答速度、選択性、長期安定性などのセンサ検出性能を大きく左右する。

中間媒介量を光ファイバによって光学情報に変換する方式にもさまざまなものがあり、感応物質が光ファイバに固定化される形態も異なる。図中のType(a)は光ファイバの端面に感応膜を固定化したものでオプトード方式と呼ばれる。この方式は、感応膜にファイバを介して光を入射し、その反射光の強度変化などから感応膜の光学特性変化を捉えるもので、光ファイバは伝送路としての役割を果たす。一方、Type(b)は光ファイバの円筒面に感応膜を固定化するもので、後に詳述するが、エバネッセント吸収方式、干渉方式、FBG (Fiber Bragg Grating) および LPG (Long Period Grating) 方式など、さまざまなセンサがこのタイプの形状をとる。但し、エバネッセント吸収方式は感応膜の光学特性変化を直接検知するためコアに感応膜を固定化する必要があるのに対して、それ以外の方法は感応膜の形状変化にともなうファイバ長の変化といった物理量の変化を検知するため、クラッドを除去する必要はなく、感応膜はクラッド上に固定化される。

各方式によって光学情報に変換された信号は、フォトダイオードや光電子増倍管などの一般的な光検出系によって最終的に電気信号に変換される。

4. 光ファイバ水素センサに用いられる感応物質

4.1 パラジウム

電気抵抗式および半導体式センサなどと同様に光ファイバ水素センサにおいてもPdが代表的な感応物質として用いら

れている。Pdは、体積で約900倍にも及ぶ多量の水素を吸蔵することができ、以下の反応によってPdH_xを生成することが良く知られている⁴⁾。水素を吸蔵すると、格子定数の大きなPdH_xの生成により体積は膨張するとともに、光学特性にも大きな変化が現れる。この反応は可逆であり、水素に対する選択性も極めて高い。

PdH_xは水素濃度が低い場合はα相となっているが、高濃度水素に曝露するとβ相への不可逆的な相転移が生じ、上記の物性変化に大きなヒステリシスが現れる。この現象は、水素感応膜としてセンサに適用した場合にも大きな問題となる。しかしながら、PdをNi, Ag, Crなどと合金化することで相転移を抑制できることが分かっており、実用化段階ではさまざまな改質手段がとられている⁵⁾。

4.2 貴金属触媒担持酸化タングステン

水素の還元作用によって光学特性が大きく変化する材料として、貴金属触媒と酸化タングステンからなる複合膜が使用されている。酸化タングstenは、電気化学反応によってアルカリ金属イオンあるいはプロトンと電子を注入出することで非量論的化合物を形成しうる遷移金属酸化物であることが知られている。

このとき、酸化状態の違い、すなわちxの値によって光学特性が大きく変化する。光の吸収は、5価のタングstenと6価のタングstenとの間を遷移する電子による原子価間移動吸収と考えられており、還元反応が進行するとタングstenブロンズの生成にともない、薄黄緑色の酸化タングstenは徐々に濃青色に着色する。この現象はエレクトロクロミズム⁶⁾と呼ばれ、ディスプレイ、スマートウインドウなどへの応用が盛んに研究されてきた。

上述の反応は、酸化タングstenが電気化学反応の助けを借りて常温で還元されるというものである。一方、センサに適用可能な水素感応膜として機能させるためには、水素の化学的な還元力によって酸化タングstenが容易に還元されなければならない。水素による酸化タングstenの還元反応は高温下でのみ確認されているが、貴金属触媒を担持すると水素のスピルオーバー効果⁷⁾により低温でも酸化タングstenの還元反応が起こることが知られている⁷⁾。したがって、優れた水素解離能を有した貴金属触媒を反応系に導入すれば、常温で動作する水素感応膜を得ることができる。貴金属触媒としては、Pd, Ptが主に用いられ、以下のように酸化タングstenが常温で水素還元されるものと考えられる。

貴金属触媒上で解離吸着した水素(H_{ad}: 表面吸着水素)はスピルオーバーによって表面拡散し、酸化タングstenと反応

†) スピルオーバー：金属とキャリアからなる固体複合触媒系において、金属表面に吸着した化学種がキャリア表面上に表面拡散により移動する現象

図2 干渉型光ファイバ水素センサ

図3 オプトード式水素センサの開発例

して水素ブロンズを形成する。また、吸着水素は最終的にプロトンとなり、放出された電子とともに酸化タングステンに注入されたと考えれば、触媒を導入することでエレクトロクロミック反応と同様の形式でタングステンブロンズが形成されたといえる。酸化タングステンが上記反応でタングステンブロンズへ変化した場合の光学的特性変化を利用すれば、オプトード方式あるいはエバネッセント波吸収方式による水素検知が可能である。さらに、この光吸収係数の変化は長波長域ほど大きいので、一般的な光通信で用いられる安価な近赤外光源を使用して高い感度が得られることも利点の一つとなる。なお、酸化タングステン以外にこのような特徴を有した材料として、酸化モリブデン、酸化ニオブ、酸化ニッケル、酸化バナジウムなどがあり、センサへの適用も一部検討されているが、現段階では酸化タングステン系に関する研究が最も多い。

5. 光ファイバ水素センサの研究開発例

5.1 干渉方式

干渉方式はButlerとGinley⁸⁾が提案したもので、光ファイバ水素センサに関する先駆的な研究の一つといえる。センサの構造を図2に示す。センサ部はシングルモードファイバの有機被覆を除去してクラッド部を露出させた約28cmの部分にPd層を電着にて形成させた構造になっている。水素が存在するとPd層の膨張によりファイバ長が変化するため検出ファイバの光路長が変化する。この光路長の変化は検出

ファイバと参照ファイバで構成されるマッハツェンダー型干渉計で位相変化として検出される。応答特性に関する詳細な記述はないが、室温、窒素雰囲気下で20 ppb～2 vol.%の水素検知に成功している。

5.2 オプトード方式

PdマイクロミラーあるいはPd/WO₃薄膜を感応膜として用いたオプトード方式の光ファイバ水素センサの構造を図3に示す。センサ部は光ファイバの端面に感応膜を固定化した構造になっている。光ファイバを伝搬した光は端面に固定化された感応膜で反射・吸収されるが、水素濃度によって屈折率および吸収係数が変化するので反射光の強度変化から水素を検出することができる。

Pdマイクロミラー型センサ⁹⁾では、室温、窒素雰囲気下でダイナミックレンジが10 vol.%であり、2 vol.%付近の感度が最も高く、それ以上の濃度域では飽和傾向を示す。また、使用初期における反射率のドリフトや感応膜のはく離などの問題点が指摘されている。このセンサは、ロケットなどの宇宙機器への搭載に関する基礎検討も行われており、入力光に高出力レーザーを用いてPd膜を光学加熱することによって、-196℃における水素検知も可能であることが示されている¹⁰⁾。一方、Pd/WO₃薄膜型センサは、R. D. Smithらによって報告されている¹¹⁾。センサ部はスパッタリングで形成した膜厚500 nmのWO₃層と10 nmのPd層の二重構造となっており、その上に、触媒被毒による感度劣化を防ぐためフルオロポリマー保護層が施されている。水素検知濃度

図4 FBG素子の基本構造(a)とFBG型水素センサの開発例

図5 エバネッセント吸収式センサ基本原理

域は空気雰囲気下で0.2~10 vol.%, $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲で動作する。応答速度も速く、文献では1 s程度と報告されている。また、長期安定性も良好で感度低下は見られるものの約1年間の動作が確認されている。

5.3 FBGおよびLPG方式

Ge添加石英の屈折率は、紫外線照射によって半永久的に増加することが知られている。FBG素子は、この現象を利用してファイバコア内に1 μm 以下の周期で一定間隔の高屈折率領域を形成させた光学デバイスである(図4(a))。光通信分野では、波長選択素子、狭帯域フィルタ、分散補償素子などとして利用されているものであるが、センサとしての応用研究も活発であり、歪・温度センサなど、多くの物理センサに関する研究例が報告されている¹²⁾。水素センサへの応用としては、B. Suptanらが図4(b)に示した構造のセンサを報告している¹³⁾。回折格子が施された数cmの領域をクラッド径が30~60 μm 程度の範囲となるまで化学エッチングした後、Pd膜が蒸着されている。水素が存在するとPd層の膨張によりファイバ長が変化し、グレーティング周期が変化する。これをBragg波長のシフトとして検出することで水素を検知することができる。室温、窒素雰囲気下での水素検知濃度域は0.3~1.8 vol.%である。しかし、この方式は温度に対する感度も大きいため温度補償が必要なこと、Pd膜はく離の問題があることなどが今後の解決課題となっている。

LPG素子の構造はFBGと同様であるが、グレーティング周期は200~500 μm と大きい。LPG素子は、その透過光

の損失が強い波長依存性を示すという特徴を有しており、光増幅器の利得平坦化素子として光通信分野では用いられている。LPG素子内ではコアを伝搬する基本モード光とクラッドを伝搬するクラッドモード光との結合が起こるため、素子特性はクラッド周囲の屈折率などの変化に非常に敏感である。そのため、化学センサへの応用に関しても大きな可能性を有しており、近年注目を集めている。光ファイバ水素センサへの応用としては、A. Trouilletらが報告しており、Pd膜を固定化したLPG型水素センサは同様の構造をもつFBGセンサに比べて約500倍の感度を有することが示されている¹⁴⁾。

5.4 エバネッセント波吸収方式

この方法の原理を図5に示す。光ファイバは、屈折率の異なるコアとクラッドから構成されている光ケーブルであり、ステップインデックス(SI)型の光ファイバでは、光を閉じ込めるためコア部の屈折率はクラッド部より高くなっている。光は、コアとクラッドの界面で全反射を繰り返しながら伝播するが、コア-クラッド界面から波長オーダー程度の深さまでのクラッド領域においてはエバネッセント波と呼ばれる微弱な光がしみだしている。エバネッセント波吸収型センサは、クラッド部に検知対象となる物質に感応して光学特性の変化する材料を施したものである。たとえば、感応クラッドが水素によって化学反応を起こし、伝搬光の波長域におけるクラッド吸収係数が増加すれば、伝搬光量に減衰が生じることとなる。このセンサでは光ファイバケーブルに沿った部分がすべて感応部となるため、感知域が線状となったライン型セ

図6 光ファイバ水素センサを用いた多点および分布計測システムの概念図

ンサが容易に実現できる。

この方式に関しては、Pd 薄膜を感応クラッドとして用いた Tabib-Azar らの研究⁵⁾と Pt/WO₃ 薄膜を用いた筆者らの研究^{15)~17)} (後節で詳述)が報告されている。しかしながら、いずれのセンサも導波モードで動作しておらず、厳密にはエバネッセント波吸収型とはいえない。したがって、エバネッセント領域で生じている作用および動作機構の解明も今後の重要な課題である。

6. 光ファイバ水素センサシステムを用いた高次元計測技術

空間的に広い範囲に分布するガスを検知するためには、感知域が線状ないしは面状のライン型、エリア型センサが必要である。炭化水素は赤外域に強い吸収波長を有するため、赤外線カメラなどを利用したガス漏洩可視化技術が盛んに研究されており、エリア型センサの代表例といえる¹⁸⁾。しかしながら、水素に関してはエリア型センサの実現は困難である。

光ファイバセンサはさまざまな方式で多点あるいは分布型センサを容易に構築することができる¹⁹⁾。光ファイバ水素センサを用いた多点・分布計測の基本概念を図6に示す。測定系には光通信分野で用いられている汎用的な光パルス試験器あるいは光スペクトルアナライザが使用される。光パルス試験器(OTDR)は、光ファイバに ns~μs オーダーの短い光パルスを入射し、光ファイバ内でのレイリー散乱によって生じる後方散乱および屈折率差の大きな界面からのフレネル反射によって帰還する光を検知するもので、入射光との時間差および光強度からファイバに沿った位置と光損失に関する情報を得ることができる。光スペクトルアナライザは、光ファイバに白色光を入射し、主に反射光の波長損失特性を検知するもので、OFDR(Optical Frequency Domain Reflectometry)とも呼ばれる。図6(a)はオプトードを用いて多点計測を行うシステムである。このセンサは本質的にはスポット型であるが、各センサを長さの異なる時間遅延ファイバに接続することによって一台の光パルス試験機で各センサの出力を識別

することが可能となる。図6(b)はFBG型センサを用いて多点計測を行うシステムであり、1本の光ファイバラインに波長損失特性をずらしたFBG素子を複数直列に配置した構造をとる。光スペクトルに現れる各センサの特性波長における出力から各センサを識別することができる。この方式は、光損失が特定波長に重畳しないため、数多くのセンサを配置することができる。そのため、本質的には多点計測であるが、分布型センサに近いという意味で準分布型センサと呼ばれている。図6(d)はエバネッセント波吸収型センサを用いる理想的な分布型センサシステムである。光ファイバはすべてセンサ部として機能するため、ファイバに沿った部位の情報を連続的に取得することができる。このようなセンサを実現するためには、単位長さ当たりのセンサ感度が大きくかつ被検物質が存在しない場合の光損失が小さいという2つの要件を満たさなければならない。これが達成できない場合は、図6(c)のような複数の短い光ファイバセンサを一定間隔ごとに配した多点計測システムで対応せざるを得ない。

7. Pt/WO₃ 薄膜を感応クラッドとして用いたエバネッセント波吸収型光ファイバ水素センサの応答特性

上述したように、不感域のない連続的な分布型光ファイバ水素センサを構築するためにはエバネッセント波吸収型センサの開発が必要不可欠である。本節では、著者らが近年研究している Pt/WO₃ 薄膜センサの応答特性と分布型センサを開発する上での解決課題について詳述する。

7.1 感応クラッドの作製プロセスと水素感応特性

Pt/WO₃ 薄膜を光ファイバコアに固定化する手法として、低コストで大面積の基板や複雑な形状のものに薄膜を形成させることができるゾルゲル法を採用した。湿式法による酸化タングステン薄膜の作製例は、蒸着やスパッタによるものと比べると極めて少ないが、タングステナルコキシド²⁰⁾、塩化タングステン²¹⁾、およびタングステン酸²²⁾を前駆体として用いた方法が提案されている。これらの前駆体の中でタング

図7 Pt/WO₃薄膜を用いたエバネッセント波吸収型センサの応答特性

ステン酸を用いるゾルゲル法は低コストかつ操作が容易であるという特徴を有する。

具体的なセンサ作製手順は次の通りである。まず、タングステン酸ナトリウム水溶液を出発物質として、H⁺型イオン交換樹脂でイオン交換して前駆体であるタングステン酸水溶液を作製する。次に、得られた溶液に白金触媒を塩化錯体の形で加えて均一混合する。この溶液に、あらかじめクラッドを除去・洗浄した光ファイバ素線を浸漬し、一定速度で引き上げて成膜を行う。タングステン酸は酸化タングステンの水和物であり、乾燥あるいは適当な温度条件下におくことにより脱水縮合反応を起こして、安定な固体膜となる。得られたファイバセンサは、200℃で1時間乾燥させた後、500℃で1時間の焼成を行った。この焼成プロセスにおいて白金錯体は熱分解し、最終的に金属状態の白金として酸化タングステンに均一に分散担持させられる。同様の手法で、ガラス基板上に成膜したPt/WO₃薄膜の波長感度特性を空気中および水素存在下で調べたところ、空気中では酸化タングステン粉末が淡黄緑色を呈することに対応して、非常にブロードな波長感度特性が得られた。一方、水素中では、波長感度特性に大きな変化が現れ、長波長域ほど吸収が著しいことが分かった。これは、水素存在下でタングステンプロンズを形成し、濃青色を示すという目視観察結果とも一致する。

7.2 光ファイバ水素センサの作製と検知特性

直径100μmの石英ファイバの表面に上述した方法でPt/WO₃薄膜を形成させた。得られたファイバセンサの両端には、光学系との結合のためにコア径100μm、クラッド径140μmの擬似Siファイバを融着接続した。なお、光源には1.3μmの近赤外光を使用し、伝搬光量は光パワーメータにより測定した。

室温下において得られた光ファイバセンサの典型的な応答特性を図7に示す。被検ガスには、1 vol.%水素(窒素中および空気中、いずれも湿度は約85%RH)を使用し、復帰ガスには空気(85%RH)を使用した。水素への曝露によっていずれの雰囲気においても伝搬光量が大きく減衰していること

図8 エバネッセント波吸収型センサを用いた多点計測の実証試験結果

が分かる。但し、1 %H₂/Airに対する感度は1 %H₂/N₂の場合と比べて約60%であった。酸化タングステンからタングステンプロンズが生成するエレクトロクロミック反応は電気化学的に可逆な反応であったが、Pt/WO₃膜と水素および酸素との気-固反応は以下に示す不可逆な反応であることがこれまでの研究で明らかとなっている¹⁶⁾。

応答反応(酸化タングステンの還元反応)

復帰反応(タングステンプロンズの酸化反応)

したがって、空気雰囲気では感度が減少したのは、上記に示した復帰反応の影響によるものと考えられる。次に、応答特性に関しては、窒素雰囲気では水素に対する応答は速いが(63%応答時間: 約40s)、空気による復帰特性は緩慢であることが分かる(63%復帰時間: 約720s)。一方、空気雰囲気下では、水素応答が窒素雰囲気下と比較して非常に遅いが(63%応答時間: 約370s)、復帰速度は逆に非常に迅速であった(63%復帰時間: 約230s)。実用的な面から考えると、スポット型センサとして使用するには応答速度の改善が必要不可欠である。しかしながら、応答速度は水素濃度の増加に伴って速くなり、純水素に曝露した場合は10s以内となるため、水素漏洩点を検知する分布型センサとしての用途であれば十分な性能といえよう。

最後に、分布型水素センサとしての開発状況について述べる¹⁷⁾。現在、図6(c)のような複数の短い光ファイバセンサを一定間隔ごとに配した多点計測での実証を行っている。具体的には、800mの光ファイバライン上に10cmのセンサを3箇所に接続した測定系を作製し、特定のセンサ部にだけ水素曝露を行うという実験を行った(図8)。図からも分かるように、水素曝露を行ったセンサ部の損失量のみが大きく変化していることが分かる。したがって、1本の光ファイバラインで複数箇所の水素漏洩を同時にモニタリングでき、かつ水素漏洩位置も検出可能であるといえる。但し、空気中でのOTDR波形からも分かるように、水素曝露をしていない場

合にも各センサ部で数 dB の損失が認められる。一般的な OTDR 測定器のダイナミックレンジが 20~40 dB 程度であることを考慮すると、この損失量は無視することのできない大きさであり、理想的な分布型センサを実現するためには空気中における損失量の大幅な低減が必要である。この損失量には融着接続損も含まれるが、最も大きな要因となっているのは、感応膜の屈折率と考えられる。白金担持酸化タングステン薄膜の屈折率は約 2 程度であり、石英コアの約 1.5 という屈折率に対して非常に大きい。したがって、損失低減化には、感応クラッドの水素との反応性を損なわずに、その実効的な屈折率を低下させることが有効である。そのためには、Pt/WO₃ 薄膜と低屈折率材料との複合化・多層化などによってクラッドの屈折率制御を行い、光導波構造を最適化する必要があると考えられる。

8. おわりに

近年、欧米諸国を中心に活発な研究が進められている光ファイバ水素センサの開発動向を概説した。光ファイバセンサは半導体式センサをはじめとする既存センサと競合するものではなく、全く異なった新しい価値を提供し得るユニークな特徴を数多く有している。今後、水素センサに対するニーズは益々増大するものと考えられるが、その特徴を有効に活用し、いかに多様化するニーズに密着したセンサの機能を引き出せるかが実用化のための重要な鍵となろう。

我々が開発を進めているエバネッセント波吸収型水素センサは、理想的な分布計測を実現できるという大きな工学的メリットを有している。水素感応クラッドとして白金担持酸化タングステン薄膜を用いた当該センサは、室温域においても水素に応答し、かつ高感度である。また、多点計測の実証にも成功しており、空間的に広い範囲を監視できるライン型水素センサの実現に向けた研究が進んでいる。しかしながら、応答速度の改善、光伝搬損失低減化のための導波構造の最適化、センサ保護被覆の開発など、解決しなければならない技術的課題も多い。中でも導波構造の最適化に関しては、感応クラッドの反応性を維持させながらその光学特性を改善していかなければならないので、技術的なハードルが非常に高く、膜改質には高度な成膜および表面制御技術が求められるものと考えられる。

謝 辞

横浜国立大学工学部 4 年生の松山直人氏には第 7 節で取り上げた実験およびデータ解析を担当頂いた。ここに深く感謝の意を表する。

(2005-12-5 受理)

文 献

- 1) 太田時男; 水素エネルギー, p.119 (森北出版, 1986)
- 2) 勝木章, 福井 清; 化学センサ supplement A, **14**, 25 (1998)
- 3) R. Bouchet, E. Siebert and G. Vitter; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L 95 (1997)
- 4) R. B. King Ed.; Encyclopedia of Inorganic Chemistry Vol. 6, p. 3011 (John Wiley & Sons, Chichester, 1994)
- 5) M. Tabib-Azar, B. Suptapun, R. Petrick and A. Kazemi; *Sensors and Actuators B*, **56**, 158 (1999)
- 6) B. W. Faughnan, R. S. Crandall and P. M. Heyman, *RCA Rev.*, **36**, 177 (1975)
- 7) 千鯛真信, 市川 勝; 均一触媒と不均一触媒入門, p.130 (丸善, 1983)
- 8) M. A. Butler and D. S. Ginley; *J. Appl. Phys.*, **64**, 3706 (1988)
- 9) M. A. Butler; *J. Electrochem. Soc.*, **138**, L 46 (1991)
- 10) X. Bevenot, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire and M. Clement; *Sensors and Actuators B*, **67**, 57 (2000)
- 11) R. D. Smith, P. Liu, S.H. Lee, C.E. Tracy and R. Pitts; Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-610-32405 (2002)
- 12) K. T. V. Grattan and Dr. T. Sun; *Sensors and Actuators*, **82**, 40 (2000)
- 13) B. Suptapun, M. Tabib-Azar and A. Kazemi; *Sensors and Actuators B*, **60**, 27 (1999)
- 14) A. Trouillet, E. Marin and C. Veillas; *Proc. SPIE*, **5855**, 395 (2005)
- 15) S. Sekimoto, H. Nakagawa, S. Okazaki, K. Fukuda, S. Asakura, T. Shigemori and S. Takahashi; *Sensors and Actuators B*, **66**, 142 (2000)
- 16) S. Okazaki, H. Nakagawa, S. Asakura, Y. Tomiuchi, N. Tsuji, H. Murayama and M. Washiya; *Sensors and Actuators B*, **93**, 142 (2003)
- 17) S. Sumida, S. Okazaki, S. Asakura, H. Nakagawa, H. Murayama and T. Hasegawa; *Sensors and Actuators B*, **108**, 508 (2005)
- 18) 佐野 尊, 竹花立美, 関根和喜; 圧力技術, **42**, (1), 36 (2004)
- 19) R. A. Potyrailo and G. M. Hieftje; *Trends in analytical chemistry*, **17**, 593 (1998)
- 20) J. M. Bell, D. C. Green, A. Patterson, G. B. Smith and K. A. MacDonald; *Proc. SPIE*, **1536**, 29 (1991)
- 21) D. Craigen, A. Mackintosh, J. Hickman and K. Colbow; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1529 (1986)
- 22) P. Judenstien and J. Livage; *Proc. SPIE*, **1328**, 344 (1990)