

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6915859号
(P6915859)

(45) 発行日 **令和3年8月4日(2021.8.4)**

(24) 登録日 令和3年7月19日(2021.7.19)

(51) Int. Cl. F I
GO 1 N 21/41 (2006.01) GO 1 N 21/41 I O 1
GO 2 B 6/00 (2006.01) GO 2 B 6/00 B

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2017-153126 (P2017-153126)	(73) 特許権者	598123138
(22) 出願日	平成29年8月8日 (2017.8.8)		学校法人 創価大学
(65) 公開番号	特開2019-32229 (P2019-32229A)		東京都八王子市丹木町1丁目236番
(43) 公開日	平成31年2月28日 (2019.2.28)	(74) 代理人	110000800
審査請求日	令和2年7月3日 (2020.7.3)		特許業務法人創成国際特許事務所
		(72) 発明者	渡辺 一弘
			東京都八王子市丹木町1-236 創価大 学内
		(72) 発明者	西山 道子
			東京都八王子市丹木町1-236 創価大 学内
		(72) 発明者	細木 藍
			東京都八王子市丹木町1-236 創価大 学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光ファイバ水素センサ及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

入射端から入射された光を出射端から出射する光ファイバと、
 該光ファイバの周囲の水素濃度に応じて前記光を受けた際の応答が変化する光応答部と
 を備え、

前記光応答部は、水素吸蔵物質のナノ粒子が疎である状態で固定されており、

前記疎である状態とは、前記ナノ粒子が固定されている表面に占める割合である被覆率
 が1%以下であることを特徴とする光ファイバ水素センサ。

【請求項2】

前記光ファイバは、コア及びクラッドを有する光伝送部と、該光伝送部のコア及びクラ
 ッドに各々連なるコア及びクラッドを有するヘテロコア部とを備え、該ヘテロコア部は前
 記光伝送部のコアと異なる直径のコアを有し、

前記光応答部は、前記ヘテロコア部の前記クラッドの外周面に前記水素吸蔵物質のナノ
 粒子が疎である状態で固定されてなることを特徴とする請求項1に記載の光ファイバ水素
 センサ。

【請求項3】

前記光ファイバは、コア及びクラッドを有する光伝送部と、該光伝送部のコア及びクラ
 ッドに各々連なるコア及びクラッドを有するヘテロコア部とを備え、該ヘテロコア部は前
 記光伝送部のコアよりも小径のコアを有し、

前記ヘテロコア部の前記クラッドの外周面に、表面プラズモン共鳴又は局在プラズモン

共鳴を励起することが可能な金属膜が形成されており、

前記光応答部は、前記金属膜の外周面に水素吸蔵物質のナノ粒子が疎である状態で固定されてなることを特徴とする請求項 1 に記載の光ファイバ水素センサ。

【請求項 4】

前記光ファイバは、コア及びクラッドを有する光伝送部と、前記コア及びクラッドの少なくとも一部に形成された穴とを備え、

前記光応答部は、前記穴の表面に水素吸蔵物質のナノ粒子が疎である状態で固定されてなることを特徴とする請求項 1 に記載の光ファイバ水素センサ。

【請求項 5】

光ファイバの表面、又は光ファイバの表面上に形成された表面プラズモン共鳴又は局在プラズモン共鳴を励起することが可能な金属膜の表面をポリカチオン水溶液に浸し、前記表面に正の電荷を帯電させる工程と、

前記正の電荷が帯電した表面を水素吸蔵物質のナノ粒子が懸濁された懸濁液に浸し、前記表面に前記ナノ粒子を疎に固定する工程とを備えており、

前記疎である状態とは、前記ナノ粒子が固定されている表面に占める割合である被覆率が 1% 以下であることを特徴とする光ファイバ水素センサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光ファイバを用いた水素センサ及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、パラジウム、酸化タングステンなどの水素吸蔵材を水素感応物質とし、光ファイバを用いて水素濃度を検知する光ファイバ水素センサが知られている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、光ファイバのヘテロコア部の外周に、金などの表面プラズモン共鳴を励起可能な金属、五酸化タンタルなどの誘電体、及びパラジウムなどの水素吸蔵材を内側からこの順に積層した膜を設けた光ファイバ水素センサが開示されている。この光ファイバ水素センサにおいては、水素吸蔵材が水素を吸蔵、放出することによる膜の誘電関数の変化によって生じる光ファイバの表面プラズモン共鳴に基づいて水素濃度を検知している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2014 - 59300 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記特許文献 1 に開示された光ファイバ水素センサなどにおいては、水素の吸蔵、放出を行うたびに水素吸蔵材からなる層の体積が膨張、収縮するので、膜の表面膨張、層の剥離などが生じるおそれがある。そのため、長期間の使用によって、検知性能、応答性能などの特性が劣化するおそれがある。

【0006】

本発明はかかる背景に鑑みてなされたものであり、長期間の使用する特性の劣化のおそれの低減を図ることが可能な光ファイバ水素センサ及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の光ファイバ水素センサは、入射端から入射された光を出射端から出射する光ファイバと、該光ファイバの周囲の水素濃度に応じて前記光を受けた際の応答が変化する光

応答部とを備え、前記光応答部は、水素吸蔵物質のナノ粒子が疎である状態で固定されていることを特徴とする。

【0008】

本発明の光ファイバ水素センサによれば、水素吸蔵物質のナノ粒子が疎である状態で光ファイバに固定されているので、その周囲に存在する水素によって水素吸蔵物質のナノ粒子が膨張、収縮しても、従来の上記特許文献1に開示された技術のように密に固定されていない。

【0009】

そのため、第1に、他のナノ粒子と接触しないように、又は接触しても盛り上がりが生じないように構成することが可能となる。これにより、長期間使用しても光応答部に表面膨張、剥離などが生じず、検知性能、応答性能などの特性が劣化する可能性の低減を図ることが可能となる。

【0010】

第2に、膜である場合と比べて、ナノ粒子であるために粒径が小さく同じ体積で比較すると表面積が大きい。これにより、ナノ粒子に水素が素早く吸蔵されるので、応答性の向上を図ることも可能となる。

【0011】

本発明の光ファイバ水素センサは、第1の態様として、前記光ファイバは、コア及びクラッドを有する光伝送部と、該光伝送部のコア及びクラッドに各々連なるコア及びクラッドを有するヘテロコア部とを備え、該ヘテロコア部は前記光伝送部のコアと異なる直径のコアを有し、前記光応答部は、前記ヘテロコア部の前記クラッドの外周面に前記水素吸蔵物質のナノ粒子が疎である状態で固定されてなるように構成すればよい。

【0012】

この場合、光伝送部からヘテロコア部のクラッドに進入する光が外部に漏洩する割合が、光応答部によって周囲の水素濃度に応じて変化することにより、水素濃度を検知することが可能となる。

【0013】

本発明の光ファイバ水素センサは、第2の態様として、前記光ファイバは、コア及びクラッドを有する光伝送部と、該光伝送部のコア及びクラッドに各々連なるコア及びクラッドを有するヘテロコア部とを備え、該ヘテロコア部は前記光伝送部のコアよりも小径のコアを有し、前記ヘテロコア部の前記クラッドの外周面に、表面プラズモン共鳴又は局在プラズモン共鳴を励起することが可能な金属膜が形成されており、前記光応答部は、前記金属膜の外周面に水素吸蔵物質のナノ粒子が疎である状態で固定されてなるように構成すればよい。

【0014】

この場合、光伝送部からヘテロコア部のクラッドに進入する光の割合が、周囲の水素濃度に応じて光応答部によって変更されるので、金属膜に光が作用することで励起される表面プラズモン共鳴又は局在表面プラズモン共鳴に起因して、ヘテロコア部での所定波長の光の吸収度合（ひいては、光ファイバでの所定波長の光の伝送強度の減衰度合）が変更されるので、水素濃度を検知することが可能となる。

【0015】

本発明の光ファイバ水素センサは、第3の態様として、前記光ファイバは、コア及びクラッドを有する光伝送部と、前記コア及びクラッドの少なくとも一部に形成された穴とを備え、前記光応答部は、前記穴の表面に水素吸蔵物質のナノ粒子が疎である状態で固定されてなるように構成すればよい。

【0016】

この場合、光伝送部から進入する光が穴から外部に漏洩する割合が、光応答部によって周囲の水素濃度に応じて変化することにより、水素濃度を検知することが可能となる。

【0017】

本発明の光ファイバ水素センサにおいて、前記疎である状態とは、前記ナノ粒子が固定

されている表面に占める割合である被覆率が1%以下である。

【0018】

本発明の光ファイバ水素センサの製造方法は、光ファイバの表面、又は光ファイバの表面上に形成された表面プラズモン共鳴又は局在プラズモン共鳴を励起することが可能な金属膜の表面をポリカチオン水溶液に浸し、前記表面に正の電荷を帯電させる工程と、前記正の電荷が帯電した表面を水素吸蔵物質のナノ粒子が懸濁された懸濁液に浸し、前記表面に前記ナノ粒子を疎に固定する工程とを備えており、前記疎である状態とは、前記ナノ粒子が固定されている表面に占める割合である被覆率が1%以下であることを特徴とする。

【0019】

本発明の光ファイバ水素センサの製造方法によれば、前記表面に前記ナノ粒子を疎に固定することが簡易に行うことができると共に、前記表面に前記ナノ粒子が密に固定されることを確実に防止することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る光ファイバ水素センサを用いた測定システムの模式一部断面図。

【図2】本発明の第2の実施形態に係る光ファイバ水素センサを用いた測定システムの模式一部断面図。

【図3】本発明の第3の実施形態に係る光ファイバ水素センサを用いた測定システムの模式一部断面図。

【図4】実施例1に係る光ファイバ水素センサのSEM写真。

【図5】実施例1に係る光ファイバ水素センサを用いた場合における光損失の変化を示すグラフ。

【図6】実施例2に係る光ファイバ水素センサを用いた場合における光損失の変化を示すグラフ。

【図7】比較例1に係る光ファイバ水素センサのSEM写真。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明の第1の実施形態に係る光ファイバ水素センサ100について図1を参照して説明する。

【0022】

光ファイバ水素センサ100は、入射端から入射された光を出射端から出射する光ファイバ10と、光ファイバ10の周囲の水素濃度に応じて光を受けた際の応答が変化する光応答部20とを備えている。

【0023】

ここで、光ファイバ10は、コア11及びクラッド12を有する光伝送部13と、光伝送部13のコア11及びクラッド12に各々連なるコア14及びクラッド15を有するヘテロコア部16とを備え、ヘテロコア部16は光伝送部13のコア11の直径とは直径が異なるコア14を有している。また、光伝送部13及びヘテロコア部16は、シングルモード光ファイバ及びマルチモード光ファイバのいずれであってもよい。

【0024】

なお、本実施形態では、ヘテロコア部16のコア14は光伝送部13のコア11の直径よりも直径が小さいが、ヘテロコア部16のコア14は光伝送部13のコア11の直径よりも直径が大きくてもよい。

【0025】

図1にはヘテロコア部16のコア14の直径は一定である場合を示しているが、コア14の直径が、軸心方向で変化するよう、コア14が形成されていてもよい。例えば、コア14の直径が軸心方向の両端から中央側に向かって徐々に縮径していくようにコア14

10

20

30

40

50

が形成されていてもよい。

【0026】

なお、ヘテロコア部16の湾曲が変化しないように、光ファイバ水素センサ100は構成されている。これにより、ヘテロコア部16との境界で漏洩する光量の変化が、ヘテロコア部16の湾曲の変化によって影響を受けることを排除することができる。

【0027】

そして、光応答部20は、ヘテロコア部16のクラッド15の外周面に固定されている。光応答部20は、水素吸蔵物質のナノ粒子21が疎である状態でクラッド15の外周面15aに固定されている。なお、図1～図3は模式的に示されており、その寸法は実際のもの示していない。

10

【0028】

水素吸蔵物質は、水素を吸蔵することにより体積が膨張し、水素を排出することにより体積が収縮する物質である。水素吸蔵物質として、例えばパラジウム、酸化タングステンが挙げられるが、本発明における水素吸蔵物質はこれらに限定されない。

【0029】

ナノ粒子21とは、粒子の径がナノ単位であり、本実施形態で好ましいナノ粒子21は、粒径が例えば1nm～100nm、より好ましくは1nm～50nm、さらに好ましくは2～20nmである。

【0030】

ナノ粒子21が疎である状態とは、ナノ粒子21が凝集していない状態であり、水素吸蔵物質のナノ粒子21が水素を吸蔵してその体積が膨張しても、隣接するナノ粒子21と接触しない、または接触したとしても、そのナノ粒子21を脱落するほどに移動させるには至らない程度にばらけていることを意味する。例えば、疎である状態とは、ヘテロコア部16の表面上に固定化したナノ粒子21が表面を占める割合である被覆率が1%以下であることを意味する。

20

【0031】

また、本発明において、ナノ粒子21が疎である状態には、ナノ粒子21同士が接触している場合も含まれ、この場合、水素吸蔵物質のナノ粒子21が水素を吸蔵してその体積が膨張しても、接触するナノ粒子21が脱落しない程度の間隙がナノ粒子21の周囲に存在していればよい。

30

【0032】

さらに、本発明において、ナノ粒子21が疎である状態には、ナノ粒子21が積層している場合も含まれ、この場合も、水素吸蔵物質のナノ粒子21が水素を吸蔵してその体積が膨張しても、上下に存在するナノ粒子21が脱落しない程度の間隙がナノ粒子21の周囲に存在していればよい。

【0033】

なお、水素吸蔵物質のナノ粒子21は、図示しない保護剤によって凝集が生じないように保護されていることが好ましい。保護剤は、ナノ粒子21の周囲を取り囲み、ナノ粒子21の凝集を防止し、且つ、ナノ粒子21が水素を吸蔵、放出を妨げないものであればよく、例えばPVP（ポリビニルピロリドン）などの樹脂を用いればよい。

40

【0034】

光ファイバ水素センサ100は、測定システム150に使用される。

【0035】

測定システム150は、光ファイバ水素センサ100の光伝送部13に入射する光を出力する光源110と、光ファイバ10から出射する光を受光する光検出器120と、光検出器120の出力を図示しないAD変換器を介して取り込むデータ処理装置130とを備える。

【0036】

光源110は、例えば発光ダイオード(LED)、レーザダイオード(LD)等により構成され、光ファイバ水素センサ100の光ファイバ10の一方側の端部に接続される。

50

【 0 0 3 7 】

光検出器 1 2 0 は、例えばフォトダイオード (P D) 等により構成され、光ファイバ水素センサ 1 0 0 の光伝送部 1 3 の他方側の端部に接続される。

【 0 0 3 8 】

データ処理装置 1 3 0 は、例えばパーソナルコンピュータ等のコンピュータ、あるいは、CPU等を含む電子回路ユニットにより構成される。

【 0 0 3 9 】

このように構成された測定システム 1 5 0 の光源 1 1 0 から光伝送部 1 3 に光が入射され、光伝送部 1 3 からの出射光が光検出器 1 2 0 により検出される。

【 0 0 4 0 】

そして、データ処理装置 1 3 0 により、光検出器 1 2 0 の出力により示される出射光の強度が計測され、該出射光の強度の計測値と、入射光の既定の強度との比率等を指標値として、光ファイバ水素センサ 1 0 0 における光の伝送損失 (以降、単に光損失という) が計測される。なお、光ファイバ水素センサ 1 0 0 の光損失は、入射光の強度に対する出射光の強度の比率が小さいほど、大きなものとなる。

【 0 0 4 1 】

従って、光検出器 1 2 0 で受光した光量を計測することにより、光応答部 2 0 の体積変化を介して、周囲の水素濃度を検出することができる。ここで、光損失と水素濃度を予め関係付けておくことにより、得られた光損失から水素濃度を求めることができる。

【 0 0 4 2 】

本実施形態においては、水素吸蔵物質のナノ粒子 2 1 が疎である状態でクラッド 1 5 の外周面 1 5 a に固定されているので、ナノ粒子 2 1 の表面の大部分が露出している。そして、ナノ粒子 2 1 であるために粒径が小さく同じ体積で比較すると、粒径が大きな粒子である場合と比べて表面積が大きい。

【 0 0 4 3 】

これにより、ナノ粒子 2 1 の周囲に水素が存在するとき、ナノ粒子 2 1 は水素を素早く吸蔵して、その誘電率 (屈折率) の変化が生じると共に、体積が直ぐに膨張するので、光伝送部 1 3 とヘテロコア部 1 6 との境界から漏洩する光の量が素早く増加し、光損失が増加するので、ヘテロコア部 1 6 の外側付近に存在する水素の濃度の増加を素早く検出することができる。

【 0 0 4 4 】

また、逆に、水素吸蔵物質の周囲に水素が存在しなくなれば、水素吸蔵物質は水素を素早く放出して、その体積が直ぐに収縮するので、光伝送部 1 3 とヘテロコア部 1 6 との境界から漏洩する光の量が素早く減少し、光損失が素早く減少するので、ヘテロコア部 1 6 の外側付近に存在する水素の濃度の減少を素早く検出することができる。

【 0 0 4 5 】

さらに、水素吸蔵物質のナノ粒子 2 1 が疎である状態でクラッド 1 5 の外周面 1 5 a に固定されているので、水素吸蔵物質は水素を素早く吸蔵して、その体積が膨張しても、隣接するナノ粒子 2 1 が脱落などが生じないので、長期間に亘って同じように良好な再現性で水素濃度を検出することができる。

【 0 0 4 6 】

これらにより、光ファイバ水素センサ 1 0 0 によれば、ヘテロコア部 1 6 の外側周囲における水素の濃度変化を素早く検出することが可能であると共に、長期間に亘って検出精度を良好に維持することが可能になる。

【 0 0 4 7 】

次に、本発明の第 2 の実施形態に係る光ファイバ水素センサ 2 0 0 について図 2 を参照して説明する。

【 0 0 4 8 】

光ファイバ水素センサ 1 0 0 は、入射端から入射された光を出射端から出射する光ファイバ 3 0 と、周囲の水素濃度に応じて光を受けた際の応答が変化する光応答部 4 0 とを備

10

20

30

40

50

えている。

【0049】

ここで、光ファイバ30は、前述した光ファイバ10と同様に、コア11及びクラッド12を有する光伝送部13と、光伝送部13のコア11及びクラッド12に各々連なるコア14及びクラッド15を有するヘテロコア部16とを備え、ヘテロコア部16は光伝送部13のコア11の直径とは直径が異なるコア14を有している。

【0050】

さらに、ヘテロコア部16のクラッド15の外周面15aに、表面プラズモン共鳴又は局在プラズモン共鳴を励起することが可能な金属膜17が形成されている。例えば、金属膜17は、クラッド15の外周表面に蒸着により形成した厚さ数nm程度の金膜と、この金膜の外表面に蒸着により形成した厚さ数十nm程度の五酸化タンタル膜とが積層されて構成されている。なお、クロム、銀やアルミニウム等の他の金属を用いて、あるいは、蒸着以外の方法を用いて金属膜17を形成してもよい。

【0051】

光応答部40は、水素吸蔵物質のナノ粒子21が疎である状態で金属膜17の外周面17aに固定されている。光応答部40は、前述した光応答部20と同様に構成されている。

【0052】

さらに、光ファイバ水素センサ200は、前述した光ファイバ水素センサ100と同様に、前述した測定システム150と同様の構成の測定システム250に使用される。

【0053】

光伝送部13とヘテロコア部16との境界から漏洩する光はヘテロコア部16のクラッド15と金属膜17との境界において反射する。このとき、エバネッセント相互作用と呼ばれる現象により、クラッド15内の光と金属膜17との間において相互作用が発生し、光損失としてスペクトル上に変化が現れ、反射率が変化する。大部分の場合には、光の反射率が低下して反射光の強度が減少する。なお、本実施形態では、光源110から光ファイバ10に入射させた光の強度変化を利用して計測するため、1つの波長に対するモード群の合算の光強度のみを考慮すれば十分である。

【0054】

金属膜17を設けたことによって、表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance: SPR)と呼ばれる現象により、光のエネルギーが表面プラズモン共鳴波を作り出すために奪われ、失われるので、反射率の変化をより大きくすることができ、光の強度変化の計測をより容易化することができる。

【0055】

ここで、金属膜17に接している物質である光応答部40の屈折率とその周囲の水素濃度に応じて変化すると、クラッド15内の光の反射スペクトルが変化し、反射光の強度が変化する。

【0056】

従って、光検出器120で透過光を計測し反射光の強度を求めることにより、光応答部40の屈折率を介して、周囲の水素濃度を検出することができる。ここで、光損失と水素濃度を予め関係付けておくことにより、計測した透過光から得られる光損失から水素濃度を求めることができる。

【0057】

そして、光ファイバ水素センサ200は、前述した光ファイバ水素センサ100と同様に、水素吸蔵物質のナノ粒子21が疎である状態で金属膜17の外周面17aに固定されているので、水素吸蔵物質は水素を素早く吸蔵して、その体積が膨張しても、隣接するナノ粒子21が脱落などが生じないので、長期間に亘って同じように良好な再現性で水素濃度を検出することができる。より好ましくは、金属膜17上に設けた誘電体の膜の外周面17aに固定すればよい。

【0058】

10

20

30

40

50

次に、本発明の第3の実施形態に係る光ファイバ水素センサ300について図3を参照して説明する。

【0059】

光ファイバ水素センサ300は、入射端から入射された光を出射端から出射する光ファイバ50と、周囲の水素濃度に応じて光を受けた際の応答が変化する光応答部60とを備えている。

【0060】

ここで、光ファイバ50は、コア51及びクラッド52を有する光伝送部53と、コア51の少なくとも一部と外部とを連通する穴54とを備えている。光伝送部53は、前述した光伝送部13と同様に構成されている。

【0061】

光ファイバ50には、穴54が形成されている。穴54は、図3では1個であるが、複数であってもよい。また、穴54は、図3では貫通孔ではあるが、少なくとも外部とコア51の一部とを連通するものであれば非貫通孔であってもよい。穴54は、例えばフェムト秒レーザを使用して形成すればよい。

【0062】

そして、光応答部60は、水素吸蔵物質のナノ粒子21が疎である状態で穴54の表面54aに固定されている。光応答部60は、前述した光応答部20, 40と同様に構成されている。

【0063】

さらに、光ファイバ水素センサ300は、前述した光ファイバ水素センサ100と同様に、前述した測定システム150, 250と同様の構成の測定システム350に使用される。

【0064】

これにより、光検出器120で受光した光量を計測することにより、光応答部60の体積変化を介して、周囲の水素濃度を検出することができる。ここで、光損失と水素濃度を予め関係付けておくことにより、得られた光損失から水素濃度を求めることができる。

【0065】

そして、光ファイバ水素センサ300は、前述した光ファイバ水素センサ100, 200と同様に、水素吸蔵物質のナノ粒子21が疎である状態で穴54の表面54aに固定されているので、水素吸蔵物質は水素を素早く吸蔵して、その体積が膨張しても、隣接するナノ粒子21が脱落などが生じないので、長期間に亘って同じように良好な再現性で水素濃度を検出することができる。

【0066】

次に、本発明の実施形態に係る光ファイバ水素センサ100の製造方法について説明する。

【0067】

まず、光伝送部13とヘテロコア部16とを備える光ファイバ10を用意する。

【0068】

次に、ヘテロコア部16のクラッド15の外周面15aをポリマー電解質（ポリカチオン）の水溶液（ポリカチオン水溶液）に浸し、正の電荷を帯電させる工程を行う。

【0069】

次に、正の電荷が帯電したクラッド15の外周面15aを水素吸蔵物質のナノ粒子が懸濁された懸濁液に浸し、クラッド15の外周面15aにナノ粒子を疎に固定する工程を行う。これにより、クラッド15の外周面15aにナノ粒子を疎に固定された状態からなる光応答部40が形成され、光ファイバ水素センサ100が完成する。

【0070】

光ファイバ水素センサ200, 300においても、同様に、光応答部40, 60を形成すればよい。

【0071】

10

20

30

40

50

なお、本発明は実施形態に限定されるものではない。例えば、本発明の光応答部は、周囲の水素濃度に応じて光を受けた際の応答が変化するものであればよく、上述した光応答部 20, 40, 60 の構成に限定されない。また、本発明の光応答部は、水素吸蔵物質のナノ粒子 21 が疎である状態で光ファイバ 10, 30, 50 の外端側に固定されていればよく、上述した光応答部 20, 40, 60 が設けられている部分に設けられるものに限定されない。

【0072】

また、実施形態では、ヘテロコア部 16 を中間部に備える光ファイバ 10 の一端から他端まで光を伝送する測定システム 150, 250, 350 について説明した。しかし、これに限定されず、例えば、ヘテロコア部 16 又は光ファイバ 10, 30, 50 の一端部に反射鏡を装着し、光ファイバ 10, 30, 50 の一端部に、カプラを介して光源 110 及び光検出器 120 を接続することにより、測定システムを構成してもよい。

【0073】

このように構成された測定システムにおいて、光源 110 から光ファイバ 10, 30, 50 にカプラを介して入射される光は、ヘテロコア部 16 に進入、又は穴 54 を通過した後、反射鏡で反射されて光ファイバ 10, 30, 50 に戻る。そして、この戻り光は、カプラを経由して光検出器 120 で受光される。このような測定システムにおいても、水素濃度を検出することができる。

【実施例】

【0074】

(実施例)

以下、本実施形態の光ファイバ水素センサ 100 に係る実施例 1, 2 について説明する。

【0075】

図 1 に示す光ファイバ水素センサ 100 を製造した。光伝送部 13 は、コア 11 の直径が $50 \mu\text{m}$ 、クラッド 12 の直径が $125 \mu\text{m}$ であるシングルモード光ファイバを用いた。ヘテロコア部 16 は、コア 14 の直径が $3 \mu\text{m}$ 、クラッド 15 の直径が $125 \mu\text{m}$ であるシングルモード光ファイバを用いた。ヘテロコア部 16 の長さは 15mm であった。

【0076】

実施例 1 においては、保護剤として PVP を用いて保護した粒径 4nm のパラジウムを水素吸蔵物質のナノ粒子 21 として用い、このナノ粒子が懸濁された懸濁液に 5 分間浸して、クラッド 15 の外周面 15a にナノ粒子を固定する工程を行った。

【0077】

そして、クラッド 15 の外周面 15a を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) を用いて観察した。観察結果を図 4 に示した。この SEM 写真には、粒径 4nm のナノ粒子は観察されず、ナノ粒子が凝縮したものが観察された。被覆率は 1.6×10^{-5} であった。

【0078】

このようにして製造した光ファイバ水素センサ 100 を使用した測定システム 150 において、LED からなる光源 110 から光ファイバ 10 に 850nm のレーザー光を入射し、ヘテロコア部 16 の周囲の雰囲気の水素濃度 4% の窒素から雰囲気と水素濃度 0% の窒素からなる雰囲気との交互に変化させた。このときに、光検出器 120 で検出した光損失の変化を図 5 のグラフに示した。図 5 から、良好な応答性において水素濃度の変化を検出できることが分かる。

【0079】

次に、本実施形態の光ファイバ水素センサ 200 に係る実施例 2 について説明する。

【0080】

図 2 に示す光ファイバ水素センサ 200 を製造した。光伝送部 13 は、コア 11 の直径が $50 \mu\text{m}$ 、クラッド 12 の直径が $125 \mu\text{m}$ であるシングルモード光ファイバを用いた。ヘテロコア部 16 は、コア 14 の直径が $3 \mu\text{m}$ 、クラッド 15 の直径が $125 \mu\text{m}$ であ

るシングルモード光ファイバを用いた。ヘテロコア部 16 の長さは 15 mm であった。

【0081】

金属膜 17 として、クラッド 15 の外周表面に蒸着により数 25 nm の金膜を形成し、この金膜の外表面に蒸着により厚さ 60 nm の五酸化タンタル膜とを形成した。水素吸蔵物質のナノ粒子 21 として粒径 4 nm のパラジウムを用いた。

【0082】

このようにして製造した光ファイバ水素センサ 200 を使用した測定システム 250 において、LED からなる光源 110 から光ファイバ 10 に 850 nm のレーザ光を入射し、ヘテロコア部 16 の周囲の雰囲気の水素濃度 4 % の窒素から雰囲気と水素濃度 0 % の窒素からなる雰囲気との交互に変化させた。このときに、光検出器 120 で検出した光損失の変化を図 6 のグラフに示した。図 6 から、良好な応答性において水素濃度の変化を検出できることが分かる。

【0083】

(比較例)

以下、比較例 1 について説明する。

【0084】

実施例 1 と同様にして光ファイバ水素センサ 100 を製造したが、比較例 1 においては、実施例 1 と異なり、粒径 40 nm の金ナノ粒子をクエン酸で還元したコロイドを用いて、クラッド 15 の外周面 15 a にナノ粒子を固定する工程を行った。

【0085】

そして、クラッド 15 の外周面 15 a を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。観察結果を図 7 に示した。この SEM 写真には、最も密な箇所では $1 \mu\text{m}^2$ 当たり約 65 個、平均すると $1 \mu\text{m}^2$ 当たり約 30 個のナノ粒子が観察された。これから被覆率は 0.054 (5.4%) であることが分かった。

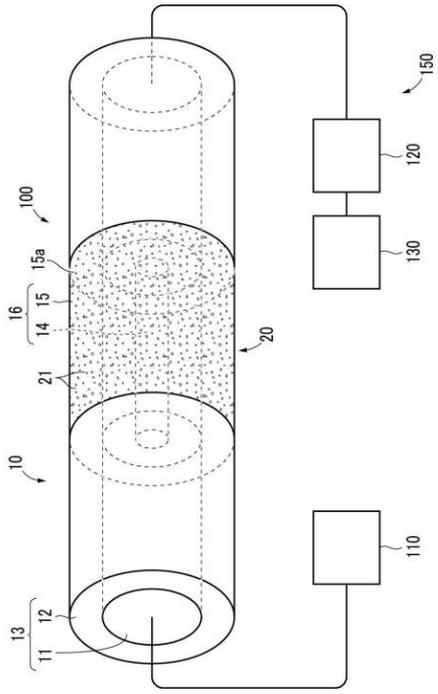
【符号の説明】

【0086】

10, 30, 50 光ファイバ、 11 コア、 12 クラッド、 13, 53 光伝送部、 14 コア、 15 クラッド、 15 a クラッドの外周面、 16 ヘテロコア部、 17 金属膜、 17 a 金属膜の外周面、 20, 40, 60 光応答部、 21 水素吸蔵物質のナノ粒子、 54 穴、 54 a 穴の表面、 100, 200, 300 光ファイバ水素センサ、 110 光源、 120 光検出器、 130 データ処理装置、 150, 250, 350 測定システム。

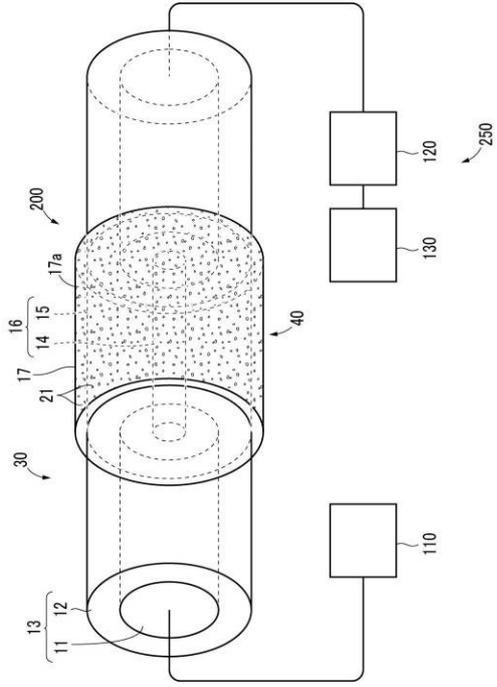
【図1】

FIG.1



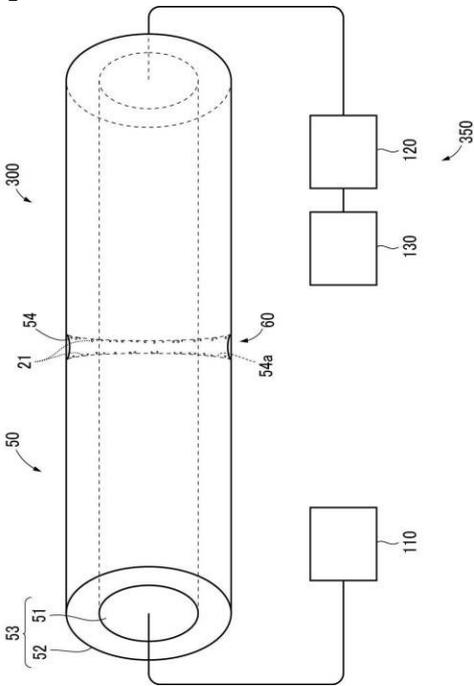
【図2】

FIG.2



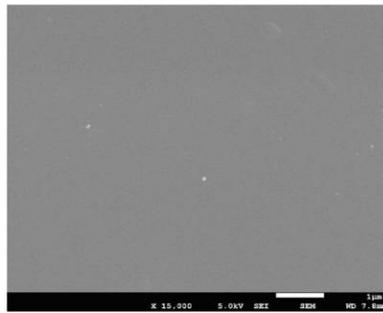
【図3】

FIG.3



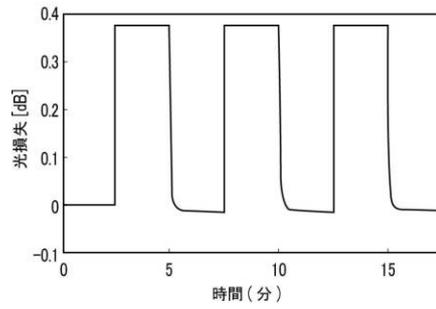
【図4】

FIG.4



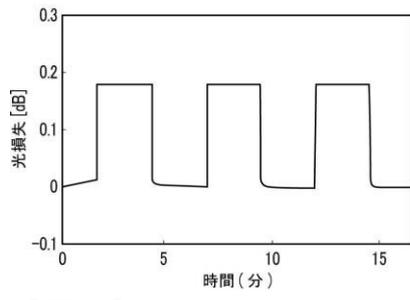
【図5】

FIG.5



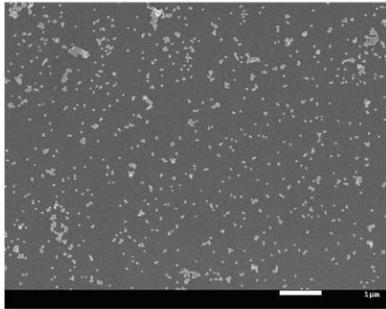
【 図 6 】

FIG.6



【 図 7 】

FIG.7



フロントページの続き

(72)発明者 窪寺 昌一

東京都八王子市丹木町1 - 236 創価大学内

(72)発明者 白石 正彦

東京都八王子市丹木町1 - 236 創価大学内

審査官 小澤 瞬

(56)参考文献 特開2013 - 140113 (JP, A)

特開2014 - 059300 (JP, A)

特開2015 - 232522 (JP, A)

特開2010 - 223817 (JP, A)

特開2016 - 211867 (JP, A)

特開2013 - 076652 (JP, A)

特開2009 - 244262 (JP, A)

特開2013 - 076599 (JP, A)

特開2009 - 025289 (JP, A)

特開2015 - 169486 (JP, A)

米国特許出願公開第2013/0175437 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 21/00 - G01N 21/01

G01N 21/17 - G01N 21/61

G02B 6/00 - G02B 6/54

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)