

CARSによる水素ガス検知感度向上に向けた励起条件の最適化

杉本 幸代¹, 朝日 一平¹, 椎名 達雄²

¹ 四国総合研究所 (〒761-0192 香川県高松市屋島西町 2109 番地 8)

² 千葉大学 (〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)

Optimization of excitation conditions for sensitivity improvement of hydrogen gas detection by CARS

Sachiyo SUGIMOTO¹, Ippei ASAH¹, and Tatsuo SHIINA²

¹ Shikoku Research Institute, 2109-8 Yashimanishi-machi, Takamatsu-shi, Kagawa 761-0192

² Chiba University, 1-33 Yayoicho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-8522

In this study, a light source for hydrogen gas leak detection using Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS) was developed. Stokes light was generated by a Raman cell with a light path length of 400 mm. One light path passed Raman cell as Stokes light, while the other bypassed the Raman cell as pump beam, and both were combined prior to irradiate to hydrogen gas. The ratio of pump and Stokes beam intensities was changed. When the CARS signal was strongest, the intensity ratio of the Stokes light(E_S) and the pump beam(E_P) that was irradiated to hydrogen gas was $ES = \alpha EP$ ($0.141 \leq \alpha \leq 0.173$).

Key Words: Laser, CARS, Hydrogen, Anti-Stokes, Raman cell

1. 序論

近年、水素社会の実現に向けた取組が加速しており、2020年の東京オリンピック・パラリンピックにおける燃料電池バスや燃料電池自動車の活用、選手村等への定置用燃料電池等によるエネルギー供給を実現し、環境負荷の低い水素社会の可能性を世界に発信することが掲げられている。こうした動きの中で、水素関連技術に関し様々な実証試験が実施されており、水素の運用・管理に係る保安技術として、水素ガス漏洩時に迅速・正確に漏洩箇所を特定する技術開発の需要が飛躍的に高まっている。

一般に利用されている接触式水素ガスセンサは、ガスがセンサ部に触れ発報するまでに数秒～数十秒のタイムラグがあり、漏洩箇所の探査には不向きである。これに対し著者らは、CARS（コヒーレントアンチストークスラマン散乱）を用い、水素ガスのアンチストークス光を捉えることにより、配管等にレーザー光を照射した際に発生するレーザー誘起蛍光の影響を避け、素早く漏洩箇所を特定するための技術開発を進めている¹⁾。

CARSは、アンチストークス光を発生させるために、レーザー光（ポンプ光）と同時にストークス波長の光を計測対象ガスに照射する必要がある。本稿では、ポンプ光とストークス光の照射条件最適化のために開発した光源の構成と、その結果について述べる。

2. 計測原理

CARSの場合、ポンプ光、ストークス光、アンチストークス光の周波数 ω_P , ω_S , ω_{AS} にはエネルギー保存則より、(1)式が成り立つ。

$$2\omega_P = \omega_S + \omega_{AS} \dots\dots\dots(1)$$

水素ガスのラマンシフトは 4160cm^{-1} であるため、本研究で使用した励起光源の波長 $\lambda_P = 2\pi c / \omega_P = 355\text{nm}$ に対するストークス光波長 λ_S は

416nm、アンチストークス光波長 λ_{AS} は 309nm である。また、CARSにより発生するアンチストークス光の強度 I_{AS} はレーザー光強度を I_P 、ストークス光強度を I_S とすると、(2)式によって与えられる。

$$I_{AS} = k I_P^2 I_S |\chi^{(3)}|^2 \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 k は比例定数、 $\chi^{(3)}$ は3次の非線形感受率であり、計測対象分子の密度 n に比例するため、 $I_{AS} \propto n^2$ となる²⁾。

これまでの研究では、Nd:YAGレーザーの第3高調波を光源とし、レーザー光をラマンセルに照射することによりストークス光を発生させ、ラマンセルを通過したレーザー光（ポンプ光）とともに水素ガスに照射した。Fig.1に光源のパルスエネルギーを変化させラマンセル後段で計測した、ポンプ光、ストークス光（1次および2次）、アンチストークス光の強度を示す。

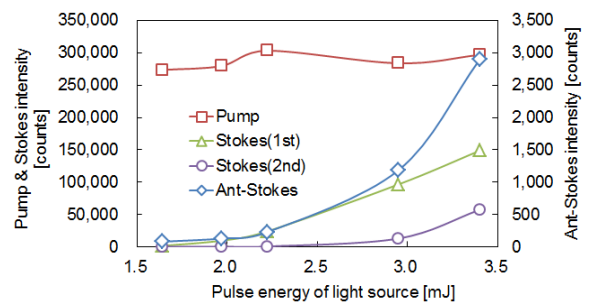


Fig.1. Dependence of Pump, Stokes(1st and 2nd) and anti-Stokes light intensity on pulse energy of the light source.

Fig.1に示したとおり、光源のパルスエネルギーを増加させると、ストークス光（1次および2次）とアンチストークス光は増加するが、ポンプ光の強度は僅かに増加するもののほぼ一定の強度である。(2)式に示したとおり、アンチストークス

光強度はポンプ光強度の2乗に比例するため、ポンプ光強度を増加させることが感度向上に大きく寄与する。

3. 装置構成

前述の課題を解決するため、光源の光を2分岐し、ラマンセル（光路長400mm）を通る光路と通らない光路を設けることとした。装置構成をFig.2に示す。

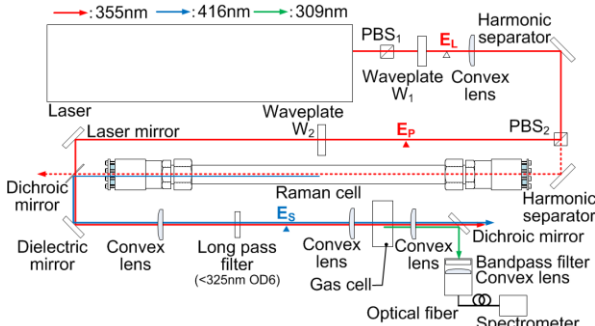


Fig.2. Experimental configuration.

光源としてフラッシュランプ励起 Q スイッチ Nd:YAG レーザ（波長 355nm, パルスエネルギー 30mJmax, 繰返し周波数 20Hz）を用いた。1/2 波長板 W_1 の回転角を変化させることにより偏光ビームスプリッタ PBS_2 における分岐比が変化し、ラマンセルを通る光路と通らない光路に注入するエネルギーの比率が変化する。ポンプ光とストークス光はラマンセル後段のダイクロイックミラーにより合波し、水素ガスを注入したガスセルに照射した。ラマンセルにより発生するアンチストークス光は計測の外乱となるため、ガスセルの前段に配置したロングパスフィルタ（325nm 以下において OD6）により遮断した。水素ガスから発生したアンチストークス光をガスセルの背後に設置したダイクロイックミラーにより分離し、バンドパスフィルタ（中心波長 310nm, FWHM10nm）を介して分光器（測定対象波長 200~575nm, 波長分解能 1nm）によりその光強度を計測した。ラマンセルへの水素充填圧力 3 パターン、光源のパルスエネルギー 3 パターンにつき偏光ビームスプリッタ PBS_2 における分岐比を変化させて計測を実施し、分岐比率の最適条件を検討した。

4. 結果

光源のパルスエネルギーを 3.6mJ とし、ラマンセルへの水素ガス充填圧力を 0.7MPa, 0.6MPa, 0.5MPa とし、1/2 波長板 W_1 の回転角を変化させながら、ポンプ光エネルギー (E_p)、ストークス光エネルギー (E_s) およびアンチストークス光強度を計測した。計測対象ガスは 4%水素ガス（窒素ガスバランス）である。 E_p および E_s の計測位置は Fig.2 に図示したとおりである。計測結果を Fig.3 に示す。

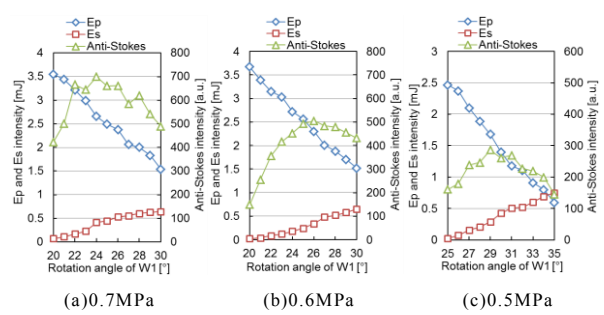


Fig.3. Dependence of E_p , E_s and anti-Stokes intensity on waveplate ($\lambda/2$) rotational angle. (Hydrogen gas pressure of Raman cell : 0.7MPa, 0.6MPa, 0.5MPa)

Fig.3 に示すとおり、1/2 波長板 W_1 の回転角を 30° または 35° から小さくすると、ラマンセル側への注入エネルギーが減少するため、 E_s が減少し、 E_p が増加する。その際、 E_p が増加の増加に伴って、アンチストークス光強度は増加する。 E_p と E_s の混合比が最適となったとき、アンチストークス光は最大値を示し、その後は E_s の減少により E_p を増加させてもアンチストークス光強度は減少する。アンチストークス光が最大値となるとき E_p と E_s の強度比 E_s/E_p は、ラマンセル圧力 0.7MPa のとき 0.154, 0.6MPa のとき 0.147, 0.5MPa のとき 0.173 であった。

同様の試験をラマンセル圧力を 0.7MPa とし、光源のエネルギーを 5.5mJ, 4.4mJ, 3.7mJ とし実施したところ、アンチストークス光が最大値となるとき E_s/E_p は、5.5mJ のとき 0.168, 4.4mJ のとき 0.170, 3.7mJ のとき 0.141 であった。

これにより、アンチストークス光強度が最大となるとき E_p と E_s の関係は、(3)式により示すことができる。

$$E_s = \alpha E_p \dots\dots\dots (3)$$

$$(0.141 \leq \alpha \leq 0.173)$$

5. 結論

CARS による水素ガス検知感度向上を目指し、光源の光を2分岐し、ラマンセルを通る光路と通らない光路を設けた光学系を考案し、アンチストークス光を効率よく発生させるための励起条件を見出した。なお、本研究の成果は現在特許出願中である。

謝 辞

本研究開発の一部は、平成 26~28 年度 NEDO 水素利用技術研究開発事業の一環として行われたものである。

参考文献

- 1) 杉本幸代 他, 電気学会 C, Vol.134, No.12, pp.1869-1874 (2014)
- 2) A. C. Eckberth : “ Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species”, 2nd Ed., Taylor and Francis, pp.280-380 (1996)