

青色外部共振器型半導体レーザーを用いた水素ガス純度分析装置の開発

市川 祐嗣¹, 横井 清人¹, 朝日 一平¹, 椎名 達雄², 山口 滋³

¹ 四国総合研究所 (〒761-0113 香川県高松市屋島西町 2109-8)

² 千葉大学 (〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)

³ 東海大学 (〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1)

Development of a Hydrogen Gas Analyzer utilizing a Blue External Cavity Diode Laser

Yuji ICHIKAWA¹, Kiyohito YOKOI¹, Ippei ASAH¹, Tatsuo SHIINA², Shigeru YAMAGUCHI³

¹ Shikoku Research Institute, 2109-8 Yashima Nishi Machi, Takamatsu, Kagawa 761-0192

² Chiba University, 1-33 Yayoi, Inage, Chiba, Chiba 263-8522

³ Department of Physics, School of Science Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-1292

Abstract: We are developing a portable hydrogen gas analyzer utilizing a blue external cavity diode laser (ECDL). The ECDL is composed of an AR-coated laser diode (center wavelength: 416 nm), a collimating lens, and two plano-concave high reflectance mirrors. The two mirrors constitute an external cavity called “power build-up cavity: PBC” and an intra-cavity power exceeding 100 W was demonstrated. We use the PBC as a light source for Raman spectroscopic analysis of impurities in hydrogen gas. It is confirmed that insertion of a narrow band-pass optical filter between the collimating lens and the input mirror reduces the spectral line width of the PBC. Raman spectra of O₂, H₂O, and CO₂ in the atmosphere were measured using the intra-cavity beam of the PBC.

Key Words: LD, Blue, Raman, PBC, Hydrogen

1. はじめに

脱炭素社会へ向けた取り組みが加速する中、水素ガスのエネルギー源としての可能性が注目され、さまざまな形での社会実装が進められつつある。燃料電池自動車 (FCV) が登場し、水素を供給するための水素ステーションもすでに日本各地に 100 か所以上設置されるとともに、今後もさらに普及していくことが見込まれている。水素ステーションで運用される水素ガスには、国際規格 (ISO) で定められた品質基準があり、定期的に品質管理が行われている。品質管理は、水素ガスに含まれる特定の不純物 (14 種類程度) が許容濃度以下であることを確認することで行われるが、サンプリングした水素ガスを持ち帰り、複数の機器を組み合わせることで分析を行っており、時間とコストを要するため、水素ステーションの普及に向けた課題となっている。Table 1 に分析対象となっている水素ガス中不純物の例を示す。本研究では、青色外部共振器型半導体レーザーを光源とするラマン分光法により、水素ガス中の複数の不純物成分をオンサイトで一度に分析可能な装置を開発することを目指す。

Table 1. Examples of Impurities in hydrogen gas specified by ISO 14687.

Impurities	N ₂	CH ₄	H ₂ O	O ₂	CO ₂	CO
Upper limit [ppm]	100	100	5	5	2	0.2

2. 青色外部共振器型半導体レーザーの構成

分光計測の光源となる外部共振器型半導体レーザーの構成を Fig.1 に示す。

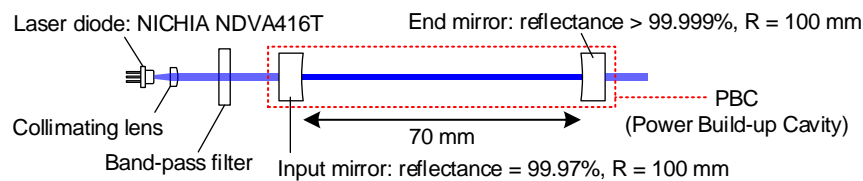


Fig.1 Configuration of the blue external cavity diode laser (blue-ECDL).

中心波長 416 nm で発光する AR コート付 LD (レーザーダイオード, 日亜化学 NDVA416T) と 2 枚の高反射ミラーからなるファブリ・ペロー型外部共振器 (Power Build-up Cavity: PBC) を組み合わせ、外部共振器内部で増幅 (ビルドアップ) したビームを使ったラマン分光計測を行う。入射側ミラーの反射率を若干低くすることにより、PBC 内部でビルドアップしたビームが LD へフィードバックされ、全体として外部共振器型半導体レーザーとして動作する。また、コリメートレンズと入射ミラーの間に狭帯域のバンドパスフィルタを挿入することにより、発振波長の安定性を高め、スペクトル線幅を狭めることが可能である。

3. PBC 内部のスペクトル計測結果

駆動電流 60 mA における LD 単体での光出力は 30 mW 程度であるのに対し、バンドパスフィルタなしの場合は終端ミラーからの透過出力が最大で 800 μ W 程度、中心波長 418 nm、FWHM 1 nm のバンドパスフィルタを挿入した場合には 65 μ W 程度となるまでビルドアップできることを確認した。終端ミラーの透過率は 7.1 ppm であるので、PBC 内部の光出力はそれぞれ 110 W 程度、9.1 W 程度と推定される。PBC 内部で発生する散乱光を共振器光軸に対して垂直方向から観測した結果を Fig.2 に示す。

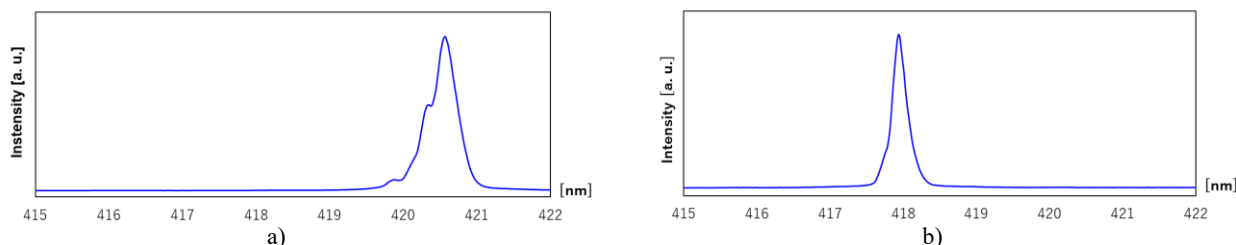


Fig.2. Spectra of the PBC.
a) without filter, b) with a 418 nm band-pass filter

フィルタを入れない場合のスペクトルはアライメントによって 416 nm~421 nm 程度の範囲でピーク位置が変動し、時間的変化が大きいが、フィルタを入れた場合には透過帯域の中心付近にピークを制御することができるため、時間平均して見た場合のスペクトルを狭線化することができる。時間平均スペクトルの線幅 (FWHM) はフィルタなしの場合 27.5 cm^{-1} であるのに対しフィルタありの場合には 12.5 cm^{-1} であった。

4. 大気成分のラマンスペクトル計測結果

PBC 内部で発生する大気中のラマン散乱光を共振器光軸と垂直方向から集光し、分光計測した結果を Fig.3 に示す。

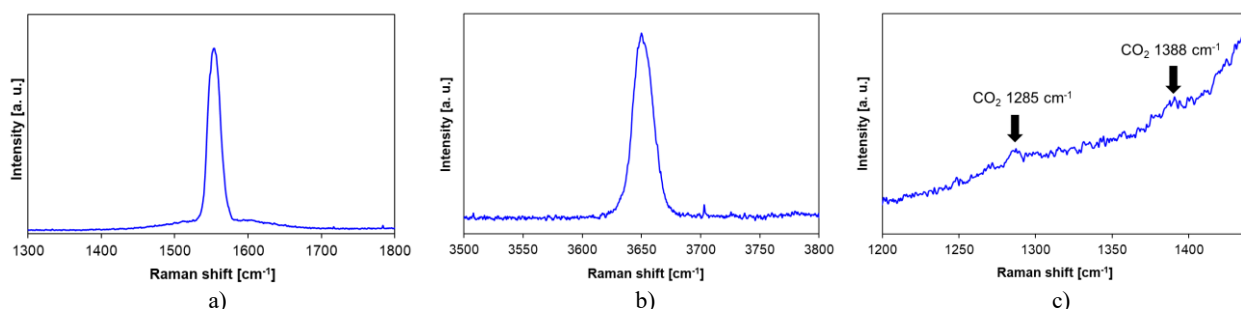


Fig.3 Spectra of the atmospheric gases in the laboratory.
a) O₂, b) H₂O, c) CO₂

検出器は分光器と ICCD カメラを用いた。酸素、水蒸気については計測時間 1 秒以内で十分計測でき、二酸化炭素 (市販の濃度計による指示値 450 ppm) についても 10 秒程度の計測によってラマンスペクトルを観測できることを確認した。

5. まとめと今後の展開

中心波長 416 nm の AR コート付 LD と 2 枚の高反射ミラーからなる外部共振器型半導体レーザを構築し、外部共振器内部の光強度が 110 W 程度となるまでビルドアップできることを確認するとともに、狭帯域バンドパスフィルタを挿入することにより発振波長の制御が可能であることを確認した。また、ビルドアップされたビームを利用して大気成分のラマンスペクトル計測を行い、酸素、水蒸気、二酸化炭素の計測が可能であることを確認した。

今後は、大気成分以外のガスを計測するためのガスセルを製作し、水素ガスを含めた標準ガス等を使った計測試験を行うとともに、PBC の安定化・高出力化・狭線化に向けた改良を行い、水素ガス純度分析を可能とする装置の開発に向けて、研究を進めていく予定である。

謝 辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP18011) の結果得られたものです。

参考文献

- 1) David A. King: Optics Letters **23**(10) (1998) 774.