

CARS 光の遠隔検知による水素ガス計測の可能性検討

川崎 剛洋, 杉本 幸代, 朝日 一平

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

Feasibility study of hydrogen gas measurement by remote detection of CARS light

Takehiro KAWASAKI¹, Sachiyo SUGIMOTO¹, and Ippei ASAH¹

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

Abstract: The possibility of hydrogen gas measurement by remote detection of anti-Stokes light using CARS is investigated. Anti-Stokes light generated by collinear CARS, which is commonly used for gas measurement, propagates with strong directivity in the same direction as the irradiation optical axis of the pump light and Stokes light. Therefore, it was necessary to measure the anti-Stokes light on the opposite side of the light source or by placing a reflector on the opposite side of the light source. In this study, backscattering of Rayleigh scattering by anti-Stokes light (309 nm) from low concentration hydrogen gas (N₂ balance) generated by irradiation of pump light (355 nm) and Stokes light (416 nm) was measured. The dependence of Rayleigh scattering at the anti-Stokes wavelength on the hydrogen gas concentration was confirmed, and it was verified that the obtained signal intensity was proportional to the square of the hydrogen gas concentration.

Key Words: Hydrogen gas, Raman scattering, Anti-Stokes light, CARS, Backscattering

1. 序論

2050 年カーボンニュートラルの実現に向け、低炭素水素の供給・利用の早期促進と供給拡大を目的とした「水素社会推進法」が 2024 年 5 月に成立した¹⁾。今後、鉄鋼・化学等の産業やモビリティ、発電といった、脱炭素化が難しい分野においても GX (グリーントランスフォーメーション) の推進と水素利用が活発化すると考えられ、水素の製造、使用、貯蔵、輸送などの水素エネルギーインフラの更なる普及には水素ガス漏洩の検知と監視は重要な課題といえる。一般的に水素ガスを製造貯蔵・利用する施設では、建屋天井面などのガスが滞留し易い箇所に検知器を設置して水素ガスの漏洩監視を行っている。現行のガス漏洩検知器は、吸引したガスをセンサに直に接触させてガスの有無や濃度を検知しているが、風向きや設置位置などによってはガスがセンサに接触しない場合がある。これに対し、遠隔検知が可能なセンサであれば、空間的走査によって 1 台のセンサで敷地内を監視することができる。

水素ガスの遠隔検知技術には、ガスにレーザー光を照射した際に発生するラマン散乱を用いる手法がある。これは水素ガスから生じるラマン散乱光のうちレーザー光よりも長波長側に発生するストークス光を捉えるものであり、LIDAR 技術と組み合わせることで、観測空間内における水素ガス濃度分布の遠隔計測を可能とし、遠隔からの水素ガスリークの監視を目的とした水素ガスラマンライダが開発されている²⁾。しかし、リーク箇所の背後直近に壁や配管などが存在する場合、ストークス光と同じくレーザー光より長波長側に発生するレーザー誘起蛍光が強い外乱となり、微量な水素ガスの検知が困難となる。一方、ラマン散乱光のうちレーザー光よりも短波長側に発生するアンチストークス光を測定することで、レーザー誘起蛍光の影響を受けることなく水素ガス検知を行うことができる。しかしながら、CARS (コヒーレントアンチストークスラマン散乱) を用いて発生させたアンチストークス光はレーザー光 (ポンプ光) 照射方向と同方向に発生する指向性の強い光であるため、アンチストークス光の検知には計測対象ガスを挟み、向かい合うようにレーザーと検出部を配置するのが一般的な検知方法である。本検討では、CARS を適用した水素ガスの遠隔検知を目的とし、アンチストークス光の空間伝搬に伴い大気分子により生じるレイリー散乱の後方散乱光を観測する手法を検討し、その可能性について評価を行った。

2. CARS によるレイリー散乱の後方散乱光の取得

2.1 実験方法

水素ガスを対象に CARS により発生させたアンチストークス光によるレイリー散乱の後方散乱光の取得を

行った。レーザ光 (355 nm) を二分岐し、一方の光路に高圧で水素ガスを封入したラマンセル (水素ガス濃度 100%, 充填圧力 7 atm, 光路長 400 mm) を配置して発生させたストークス光 (416 nm) と、もう一方の光路に入射したレーザ光をポンプ光として水素に照射し、アンチストークス光 (309 nm) を発生させる二軸型光源を送光系として使用した³⁾。送光系の装置構成を Fig.1 に示す。光源にはフラッシュランプ励起 Q スイッチ Nd:YAG レーザ (波長 355 nm, パルスエネルギー 30 mJ max., パルス幅 5.5 ns, 繰返し周波数 20 Hz) を用いた。1/2 波長板 WP_A 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ー PBS_B における分岐比が変化し、ラマンセルの光路とポンプ光の光路の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 (<325 nm, OD6) により遮断した。

受光系は、任意の観測点から散乱される光を集める集光光学系と水素のアンチストークス波長を分離して計測するための分光素子及び検出器の構成とした。受光系の装置構成を Fig.2 に示す。集光光学系は散乱光を集める凸レンズと検出器へと結合する凸レンズと凹レンズから構成される。分光素子にはポンプ光の波長を遮断するノッチフィルタ (355 nm, OD6) とアンチストークス光の波長を透過するバンドパスフィルタ (中心波長 310 nm, FWHM10 nm) を 2 枚配置し、検出器には PMT (光電子増倍管) を使用した。

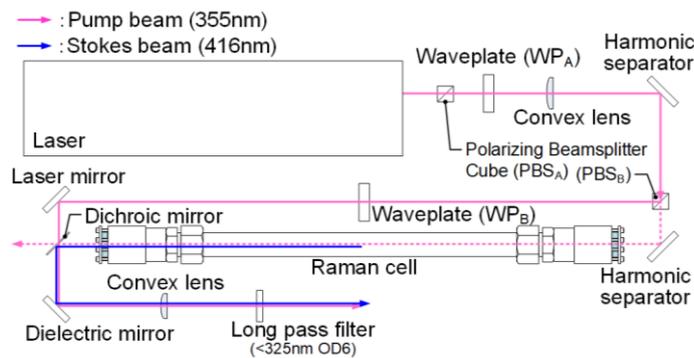


Fig.1 Configuration of light transmission system

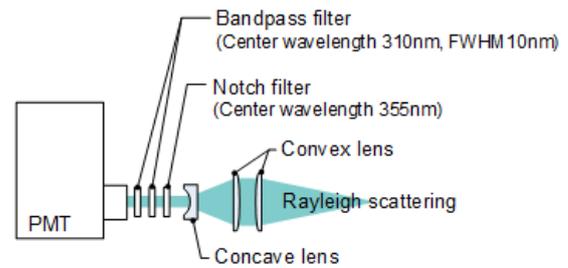


Fig.2 Configuration of light receiving system

実験では、水素ガスを封入したガスセルにポンプ光とラマンセルから発生したストークス光を同時に照射し、発生したアンチストークス光によるレイリー散乱の後方散乱の取得を行った。実験配置を Fig.3 に示す。

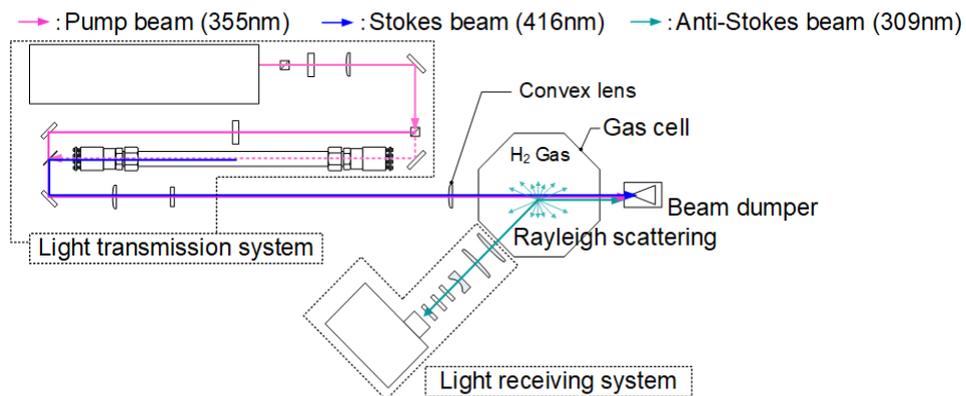


Fig.3 Experimental setup

ガスセルへと照射するポンプ光、ストークス光は凸レンズによってガスセル中心付近で集光させ、集光点からの散乱光をレーザ光軸に対し後方 45° で取得するように受光系を配置した。ガスセルへの水素ガスの封入圧は 1 atm とし、水素濃度 3.5% の標準ガス (バランスガス: 窒素) と 100% 窒素ガスの混合比を変更することで濃度を調整し、アンチストークス光によるレイリー散乱光強度と水素ガス濃度の相関を確認した。

2.2 実験結果

CARS により発生するアンチストークス光の強度 I_{AS} はポンプ光強度を I_p , ストークス光強度を I_s とすると, 次式によって与えられる.

$$I_{AS} = k I_p^2 I_s |\chi^{(3)}|^2 \quad (1)$$

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 に比例することから, $I_{AS} \propto n^2$ となる⁴⁾.

Fig.4 にアンチストークス光によるレイリー散乱光の測定結果を示す. Fig.4 (a)は, レイリー散乱光の時間波形であり, ガスセル内部に封入している水素分子と窒素分子を散乱体としたものと推察される. Fig.4 (b)は水素ガス濃度とアンチストークス光によるレイリー散乱光との相関確認結果である. レイリー散乱光の信号は平方根をとった値に換算しており, 水素ガス濃度(分子密度)と線形の相関を示すことが確認でき, CARS により発生させたアンチストークス光によるレイリー散乱の後方 45° 方向の散乱光を取得できることが分かった. なお, 本実験における検出器の感度は最大感度の $1/600$ 程度で使用しているため, 現構成においては数百 ppm オーダーの低濃度までの検知が可能と推定される.

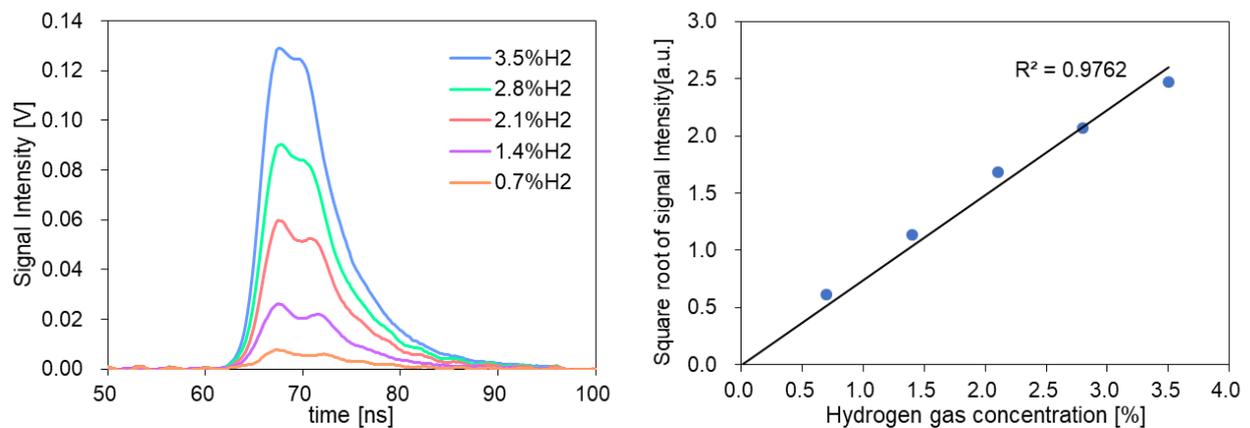


Fig.4 Results of Rayleigh scattering measurement by anti-Stokes light. (a) Time waveform of Rayleigh scattering, (b) Correlation between hydrogen gas concentration and Rayleigh scattering by anti-Stokes light

3. まとめ

本研究では, CARS により発生させたアンチストークス光の遠隔検知による水素ガス計測の可能性検討を実施した. ポンプ光とストークス光を同軸で水素に照射して発生させたアンチストークス光に起因するレイリー散乱の後方散乱光を取得した結果, レイリー散乱による信号が確認され, その信号が水素ガス濃度の 2 乗に比例することを確認した. 発表では, アンチストークス光を発生させるための励起条件や遠隔検知を想定した実験結果についても報告する.

参考文献

- 1) 薄井 繭実: 水素社会推進法案 (立法と調査, 2024)
- 2) 荻田 将一 他: 第 38 回レーザーセンシングシンポジウム予稿集 F06 (2020) pp.64-65.
- 3) 杉本 幸代: ラマン効果を用いた局所水素ガス非接触計測手法に関する研究 (千葉大学審査学位論文, 2021) pp.55-65.
- 4) A.C.Eckberth: Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species 2nd Ed.(Taylor & Francis, 1996) pp280-380.