コヒーレントアンチストークスラマン散乱による漏えい水素ガス検知技術 (第2報)

㈱四国総合研究所 電子アグリ技術部 杉本 幸代㈱四国総合研究所 電子アグリ技術部 朝日 一平

キーワード: アンチストークス Key Words: A
レーザ
水素
漏えい検知器
コヒーレントアンチストークス
ラマン分光法

ds : Anti-Stokes Laser Hydrogen Leak detector CARS

Leakage hydrogen gas detection technology using coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (the second report)

Shikoku Research Institute, Inc., Electronics and Agricultural technology Department Sachiyo Sugimoto, Ippei Asahi

Abstract

Hydrogen is expected to be a next-generation clean energy to replace fossil energy. To expand its use in daily life, its safety must be ensured. This paper reports about the development of a hydrogen gas leak detection technology using coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS). In this paper, we designed and fabricated sensing optics, transmission optics, and connection optics that constitute the hydrogen gas leak detector. The hydrogen gas leak detector was constructed by combining them with a light source optimized in the first paper. The measurement range of this device is the 10 mm optical path length range between two prisms incorporated in the sensing optics. The detection limit of hydrogen gas concentration of our detector was set to 500 ppm. As a result, hydrogen gas up to 200 ppm \pm 15% could be measured. Furthermore, the performance of the hydrogen gas leak detector was compared with that of other hydrogen sensors, and it was confirmed that this device has superior performance in terms of detection concentration range and detection speed.

1. 序論

2020年10月に「2050年カーボンニュートラル 宣言」がなされたことを機に、水素の利活用に向 けた取り組みが多様化している。これまでに水素 を扱うことのなかった業種においても、CO₂排出抑 制の観点から水素の利用を検討するようになり、 安全に取り扱うための検討が行われている。

我々はこれまでに、水素関連施設の安全運用に 資する技術として、水素ガス遠隔計測装置^{1),2)}や 水素火炎可視化装置³⁾を開発してきた。

第1報⁴⁾で述べたとおり,水素ガス遠隔計測装 置は,危険区域外から水素の存在する位置と濃度 を得ることが可能な優れた装置であるが,漏えい 箇所の背後に近接してレーザ誘起蛍光を発する物 体がある場合,微量な漏えいの検知が困難となる。

そこで本研究では微量の水素漏えいを対象とし て、計測箇所に近接してレーザ誘起蛍光を発生す る物体がある場合においても漏えい位置の探査を 可能とする水素検知技術を開発するため、計測原 理として CARS を適用し、ラマン散乱光のうちレー ザ波長より短波長に発生するアンチストークス光 を捉えて水素計測を行う手法を検討した。

目標検知濃度は、一般的な水素検知器の警報設 定値である濃度 500 ppm とし、目標計測時間につ いては水素センサの応答速度⁵⁾⁻⁷⁾以下を目指し 1 s とした。

CARS では、ポンプ光とストークス光の2種の光 を計測対象に照射することにより、アンチストー クス光を発生させる。本研究では、ポンプ光とし てレーザ光を利用し、ストークス光は高圧で水素 を充填したラマンセルにレーザ光を照射すること により発生させた。第1報では、1台のレーザ装 置からポンプ光とストークス光を得る場合の光源 の最適化について述べた。

本稿では、計測プローブの開発及びプローブと 第1報で報告した光源を組み合わせて製作した水 素ガスリークディテクタの構成、水素ガスリーク ディテクタを用いて実施した低濃度水素計測につ いて述べる。

2. 計測原理

計測原理の詳細については,第1報において述 べたとおりであり,ここでは,簡単に要点のみを 述べる。 常温,大気圧下においてアンチストークス光を 検出するため,本研究では,CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy:コヒーレントアンチ ストークスラマン分光法)⁸⁾⁻¹⁰⁾を適用した。図1に CARS のエネルギ準位図を示す。



図1 CARS のエネルギ準位図

本研究では、Nd:YAG レーザの第3高調波(波 長355 nm)をポンプ光として用いた。その際のス トークス波長は416 nm,アンチストークス波長は 309 nm となる。

CARS においては、ポンプ光、ストークス光、ア ンチストークス光の波数ベクトル **k**_P, **k**_S, **k**_{AS} が、

$$2\boldsymbol{k}_{\mathrm{P}} = \boldsymbol{k}_{\mathrm{S}} + \boldsymbol{k}_{\mathrm{AS}} \tag{1}$$

で表される位相整合条件を満たす必要がある。(1) 式を満たす最も容易な配置は、すべての波数ベク トルが同一線上にある Collinear CARS の配置(図 2)であり、本研究ではこの配置を適用した。

$$\begin{array}{c|c} k_{\rm S} & k_{\rm AS} \\ \hline k_{\rm P} & k_{\rm P} \end{array}$$

図2 Collinear CARS の配置

また、CARS により発生するアンチストークス光 の強度 P_{AS} は、

$$P_{\rm AS} = \left(\frac{2}{\lambda_{\rm P}}\right)^2 \left(\frac{4\pi^2 \omega_{\rm AS}}{c^2}\right)^2 \left|3\chi^{(3)}\right|^2 P_{\rm P}{}^2 P_{\rm S} \qquad (2)$$

で表される。ここで、 P_P はポンプ光強度、 P_S はス トークス光強度、 λ_P はポンプ光波長、 ω_{AS} はアン チストークス光角周波数、c は光速、 $\chi^{(3)}$ は 3 次 の非線形感受率である。

(2)式より,アンチストークス光強度はポンプ光 強度の2乗に比例し,ストークス光強度に比例す る。また, $\chi^{(3)}$ は分子密度 N に比例するため, P_{AS} は分子密度,即ちガス濃度の2乗に比例する。

3. 計測プローブの開発

計測プローブは,計測箇所にポンプ光とストー クス光を照射し,発生したアンチストークス光を 集光するセンシング光学系と,ポンプ光,ストー クス光,アンチストークス光を伝送する伝送光学 系により構築した。

本研究で適用した Collinear CARS の配置にお いて発生するアンチストークス光は、ポンプ光お よびストークス光の入射方向と同じ方向へ強い指 向性を持って発生する。このため、光源側に受光 器を設置する場合、何らかの反射体により反射さ れるアンチストークス光を計測する、または、光 軸を折り返し光源側に導いて計測する必要がある が、前者の場合、アンチストークス光の強度は反 射体の素材や形状の影響を受ける。そのような中 で一定の検知基準を満たすリークディテクタを実 現することは困難であるため、ここでは、光軸を 折り返す方法を採用し、図3に示すセンシング光 学系を考案した。

図3に示したセンシング光学系は,BK7 製45° 直角プリズムによりポンプ光とストークス光の光 軸を90°曲げて計測対象ガスに照射し,発生した アンチストークス光をSQ製45°直角プリズムに より90°曲げ,アンチストークス光を光源側へ導 く。プリズム間の距離すなわち計測範囲は,市販 の水素ガスリークディテクタのガス吸引ノズル先 端と同等の寸法である10 mmとした。

光源とセンシング光学系を接続し3種の光の伝 送を行う伝送光学系については、ミラーを用いる 手法と光ファイバを用いる手法が考えられるが、 光ファイバを用いる場合,ファイバへの送受信光 の結合効率や,パルスレーザ光による端面の損傷 等の懸念があるため,ここではミラーを用いて伝 送することとした。



図3 センシング光学系の構成

ミラーは、ポンプ光、ストークス光、アンチス トークス光の波長において高い反射率を持つ超広 帯域誘多膜平面ミラー(シグマ光機社製 TFMS-2/7) を用いた。超広帯域誘多膜平面ミラーの反射特性 を図4に示す。TFMS-2/7の適用波長域における平 均反射率は97%以上であり、レーザ耐力は0.5 J/cm²である。

ミラーを用いた伝送光学系として、レーザメス 用の多関節レーザ導光路(波長 10.6 μm用)を 基に、導光路内の反射ミラーとして前述の TFMS-2/7を用い、7 関節導光路(光路長 1 m)を製作し た。導光路の設計図を図 5 に、外観を図 6 に示す。



図 4 超広帯域誘多膜平面ミラー(TFMS-2/7)の反射率特性



図5 7関節導光路の設計図



図6 7関節導光路の外観

4. 水素ガスリークディテクタの構築

これまでの検討結果に基づき,水素の漏えい位 置探査を行うための水素ガスリークディテクタを 構築した。水素ガスリークディテクタを構築する にあたり,光源,伝送光学系,センシング光学系 を接続するための光学系が必要であるため,光源 と転送光学系を接続するためのダイクロイックミ ラーマウント①と,伝送光学系とセンシング光学 系を接続するダイクロイックミラーマウント②を 設計製作した。ダイクロイックミラーマウント① の構成を図7に,ダイクロイックミラーマウント ②の構成を図8に示す。

図7に示したダイクロイックミラーマウント① には、ポンプ光とストークス光を透過し、アンチ ストークス光を反射するダイクロイックミラーを 配置することにより,光源から出射されるポンプ 光とストークス光を伝送光学系へ導入し,伝送光 学系から光源側へ向かって直進するアンチストー クス光を分光器に入射させる構造とした。ダイク ロイックミラーの光学特性を図9に示す。また, 図8に示したダイクロイックミラーマウント②に は,図9に示す特性を有するダイクロイックミ ラーと,アンチストークス光を反射する誘多膜ミ ラーを配置し,計測箇所へポンプ光とストークス 光を導き,計測部にて発生したアンチストークス 光を伝送光学系へ導く構造とした。



図7 ダイクロイックミラーマウント①の構成



図8 ダイクロイックミラーマウント②の構成



図9 ダイクロイックミラーの光学特性



図10 水素ガスリークディテクタの外観(カバー有り)



図 11 水素ガスリークディテクタの外観(カバー無し)



図 12 監視制御部を含む装置外観

製作したダイクロイックミラーマウントと光源, 伝送光学系,センシング光学系を接続して図 10 に 示す水素ガスリークディテクタを構築した。図 11 は本体カバーを外した装置外観である。システム 本体の寸法は,長さ 600 mm,幅 320 mm,高さ 100 mm であり,伝送路の光路長は1mである。これに 濃度演算ソフトウェアをインストールした任意の ノート PCを接続し,水素の計測を行う。監視制御 部を含む装置外観は図 12 のとおりである。装置に は,この他に本システムにはレーザ装置電源(寸 法 長さ 430 mm,幅 450 mm,高さ 130 mm)が付属 する。図 13 は装置使用イメージである。

5. 低濃度水素計測試験および結果

機能試験として,水素濃度 500 ppm の標準ガス (バランスガス:窒素)を用い,水素計測試験を 実施した。図 14 に低濃度水素計測結果を,図 15 に水素濃度 500 ppm の場合の計測精度を示す。



計測箇所図 13 装置使用イメージ

図14に示す結果は、水素濃度を500,400,300, 200 ppmと減少させて計測した結果である。濃度 100 ppmでは、ノイズ信号に対し優位な光強度を 確認できなかった。グラフの縦軸には光強度の平 方根をプロットしており、光強度が水素濃度の2 乗に比例することが分かる。図15に示すグラフの 青色のプロットは濃度500 ppmの水素を計測更新 周期を1 sとして計測した光強度の60 s間の経 時変化であり、緑線はその平均値を、赤鎖線は平 均値に対し±15%の光強度を示す。図15に示した とおり、計測値のばらつきは平均値に対し±15%以 内であった。

また,水素濃度 3.5%の標準ガス(バランスガス: 窒素)を流量 100 mL/min で内径 1 mm のノズルか ら放出し,ノズル上方 10 mm の位置の水素濃度を 本装置により計測した結果,408.6 ppm の濃度値 が得られた。



図 14 低濃度水素計測結果

本研究にて開発した CARS を用いた水素ガス リークディテクタと他の水素センサの比較を表 1 に示す。比較は、国内において、保安用センサと して実用化されている、熱線型半導体式、接触燃 焼式、気体熱伝導式の3種^{5),6)}と、近年開発が進 んでいる新型のセンサのうち、応答速度の速い静 電容量式ナノセンサ⁷⁾を挙げて行った。

表1に示すとおり,他の水素センサに比べ, CARS



を用いたリークディテクタは応答速度が早く,検 知濃度範囲が広いという観点から,非常に有用な 計測システムであると言える。本装置の使用可能 温度範囲については,適用したレーザ装置の出力 の維持が可能な温度範囲基づき決定したが,温度 調整が可能な筐体を使用することで,更に広い温 度範囲での使用にも対応可能である。

表1 CARS を用いた水素ガスリークディテクタと他の水素センサの性能比較

センサ種	検知濃度範囲	応答速度 [s]	使用可能温度範囲 [℃]
CARS 法	200 ppm~100 vol%	1 (20パルス積算)	0~30
熱線型半導体式	0.1 ppm \sim 2 vol%	t90:20 未満	$-10 \sim 50$
接触燃焼式	1000 ppm~4 vol%	t 90:5~10	$-10 \sim 50$
気体熱伝導式	1~100 vol%	t 90:5~10	-10 to 50
静電容量式ナノセンサ	$1 \sim 4$ vol%	t 90 : 1.4	室温

* t90: 到達する指示値を 100%としたときに、その 90%に到達する時間

6. 結論

CARS (コヒーレントアンチストークスラマン散 乱)による水素ガス検知技術を適用し,目標検知 濃度 500 ppm,目標計測時間1 sとして,水素ガ スリークディテクタの開発を行った。第1報にて 最適化を行った光源と,本稿にて設計製作したセ ンシング光学系,伝送光学系,接続光学系を組み 合わせ,水素ガスリークディテクタを構築した。 本装置の計測範囲はセンシング光学系に組み込ん だ2個のプリズム間距離にあたる,光路長10 mm 範囲である。

水素ガスリークディテクタの計測性能を評価し, 濃度 200 ppm 以上で S/N=1 以上の信号を確認し, 濃度 500 ppm の水素計測時の計測精度が±15%以 内であることを検証した。

また,水素ガスリークディテクタと他の水素セ

ンサの性能を比較し、本研究において開発した CARS による水素検知手法が、検知濃度範囲および 検知速度の両者において優れた性能を有すること が確認された。

[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 (JPNP13002)の結果得られたものです。ご協力い ただいた関係各位に深く感謝いたします。

[参考文献]

- 朝日一平,二宮英樹,杉本幸代:「低出力レー ザによる水素ガス濃度遠隔計測」,電気学会論 文誌 C, Vol.130, No.7, pp.1145-1150 (2010)
- 三木啓史,星野礼香,荻田将一,市川祐嗣, 杉本幸代,朝日一平:「画像伝送手法による水 素火炎の可視化技術」,四国電力,四国総合研 究所研究期報,No.108, pp.1-6 (2018)
- 4) 杉本幸代,朝日一平:「コヒーレントアンチス トークスラマン散乱による漏えい水素ガス検 知技術(第1報)」,四国電力,四国総合研究 所研究期報,No.116, pp.31-40 (2022)
- 北口久雄:「水素用ガスセンサの現状と課題」, 水素エネルギーシステム, Vol.30, No.2, pp.35-40 (2005)
- 7) G.B. Pour and L.F. Aval : "Monitoring of hydrogen concentration using capacitive nanosensor in a 1% H₂-N₂ mixture", Micro & Nano Letters, Vol.13, Issue 2, pp.149-153 (2018)
- M.D. Levenson, 狩野覚:「非線形レーザー分 光学」,第1刷,オーム社,東京, pp.159-212 (1988)
- 9) J.W. Nibler : "Coherent anti-Stokes Raman scattering of gases", in "Non-linear Raman

spectroscopy and its chemical applications", W. Kiefer and D.A. Long, eds., Springer Netherlands: Heidelberg, Germany, pp.261-280 (1982)

10) J.P. Taran : "Coherent anti-Stokes Raman scattering", in "Non-linear Raman spectroscopy and its chemical applications", W. Kiefer and D.A. Long, eds., Springer Netherlands: Heidelberg, Germany, pp.281-323 (1982)