

半導体レーザーを用いた水素ガス濃度計測

Measurement of hydrogen concentration using a laser diode

二宮 英樹, 杉本幸代, 朝日一平, 星野礼香 (四国総合研究所)
福地哲生 (電力中央研究所)

Hideki Ninomiya, Sachiyo Sugimoto, Hideki Ninomiya, Ippei Asahi, Ayako Hoshino (Shikoku Research Institute Inc.)
Tetsuo Fukuchi (Central Research Institute of Electric Power Industry)

The applicability of a laser diode (LD) to measurement of hydrogen gas concentration using Raman scattering was investigated. When LD light of wavelength 405nm was irradiated through a hydrogen-filled gas cell, Raman scattering from the gas cell could be measured using a CCD spectrometer or a PMT with high impedance. The Raman scattering light intensity was proportional to the filling pressure, indicating the possibility of gas concentration measurement. Furthermore, LD light near 486 nm was found to overlap the Raman spectrum indicating the possibility of CARS detection using two LDs.

1. はじめに

Ar レーザやQスイッチ YAG レーザの高調波を用いてラマン散乱を検知する光学式のガス濃度測定器はシステムの体積、重量、コストの大半をレーザー光源と受光部が占める。また、小型・低コスト化を目的として半導体レーザー励起マイクロチップ固体レーザー(DPSS)光源を用いる場合も同様である。

1%以下の水素濃度を測定するには数Wのレーザー強度が必要である。このため、出力が数十 mW の半導体レーザー光を外部共振器内で増強し、共振器内のガスのラマン散乱光を測定して濃度を求めるガスセンサが開発されている。これは、波長 635nm のレーザー光を反射率 99.9%以上の共振器に閉じこめ、10W 程度の強度に高めてレーザー光軸に垂直な方向からラマン散乱光を観測するものである。この方法によって数百 ppm の水素濃度が測定されている。また、ラマン散乱光の指向性はレーザー光の偏光に対して直角方向に強く放射されるため、レーザー光の伝送路に偏波保持光ファイバを用い、ラマン散乱光の伝送にマルチモード光ファイバを用いた、測定部に電気系を含まない防爆仕様の測定器も研究されている。ラマン散乱光はレーザー光源波長の4乗に比例することから、波長 635nm のレーザーよりもブルーレイ DVD に用いられている波長 405nm が半導体レーザーの適用が少出力・高感度の面で有利となる。

また、Q スwitch動作のレーザー光源を用いるとラマン散乱光信号はレーザーパルスと同等となるため、信号処理に高速の増幅器やA/Dコンバータが必要となり高価格となる。

本研究では、外部にレーザー光が漏れない構造にすることで人体への安全性を確保し、ガスセンサの小型化と低コスト化を図るために波長 405nm の半導体レーザーの適用を検討した。また、水素ガスの遠隔計測のような空間分解能は不必要であるため、半導体レーザーを数kHzで動作させることで、データ処理における増幅器やA/Dコンバータに汎用部品を適用する目的もある。

ここでは、波長 405nm の半導体レーザーを用いた水素検知の基礎試験と、2個の半導体レーザーを用いたコヒーレントアンチストークス分光法(CARS)への適用検討について述べる。

2. レーザ強度の評価

近年、ブルーレイDVD用に出力数百mW、波長 405nmの低価格レーザーが市販されており、これがラマン散乱を用いた水素濃度計測へ適用できるかを評価した。ラマン散乱光強度はレーザー光源波長の4乗に比例する。レーザー波長 532nmに対する水素ガスのラマン散乱断面積は $1.4 \times 10^{-30} [\text{cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}]$ 、405nmにおけるそれは $4.2 \times 10^{-30} [\text{cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}]$ であり、光源の波長を 405nmにすると 532nmの場合よりも約3倍の感度となる。言い換えると、405nmのレーザーに要求される光強度は1/3となる。

著者らは、DPSS Nd:YAG レーザ (波長 532nm, パルス出力 200uJ, パルス幅 12ns, ピークパワー17kW, 発振周波数 1kHz) を用いて 0.1%の水素ガスを計測できることを検証しており、このレーザーの仕様から計算して、出力 330mW, パルス幅 200us の 405nm レーザの適用で同等の性能が確保できることが明らかとなった。

3. 半導体レーザーの適用

ここでは波長 405nm の LD (RENESAS 社製 NV4V41SF, 連続発振出力 600mW) を用いて適用可能性を評価した。まずラマン散乱光の発生を確認するために、LD を 200mW (400mA, 300 μ s) で動作させて水素ガスを充填したガスセルを通過させ、ラマン散乱光を CCD 分光器 (Ocean Optics 社製 QE65000) で分光測定した。測定方法を Fig.1 に、露光時間 10s で測定した水素ガスのラマン散乱光スペクトルを Fig.2 に示す。次に、ラマン散乱光強度の水素ガス密度依存性を測定するために、分光器を光電子増倍管 (PMT, 浜松ホトニクス社製 9305-03) に変更した。PMT の出力抵抗は 100k Ω である。PMT の入射口前には中心波長 486nm, FWHM:10nm の干渉フィルタ (エドモンド社製 65691) を配置した。

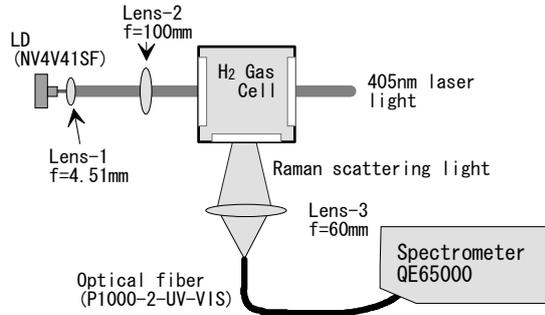


Fig.1 Experimental setup to measure the Raman spectrum.

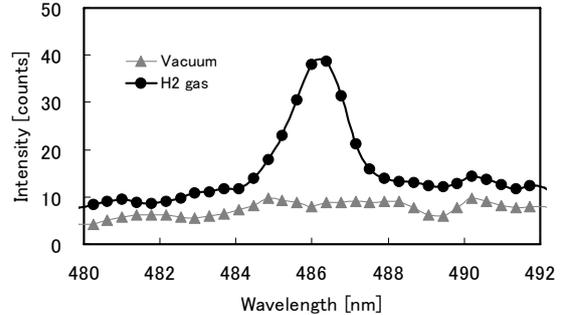


Fig.2 Raman spectrum of H₂ gas at 0.5MPa.

Fig.2 に示すように、波長 405nm の LD 光に対する水素ガスのラマン散乱光 (1 次ストークス光, ラマンシフト量 4160 cm^{-1} とすると波長 486nm) が観測できた。波長幅 (FWHM) は約 2nm である。

ガスセル中の水素ガス圧力を変化させた場合の、PMT によって得られたラマン信号波形を Fig.3 に、Fig.3 の 500 μ s と 1500 μ s における水素ガス圧力とラマン信号強度の関係を Fig.4 に示す。測定にはデジタルオシロスコープ (テクトロニクス社製 TDS3054B) を用いた。平均化処理回数は 512 回である。水素ガス圧と信号強度には線形の関係が確認できる。

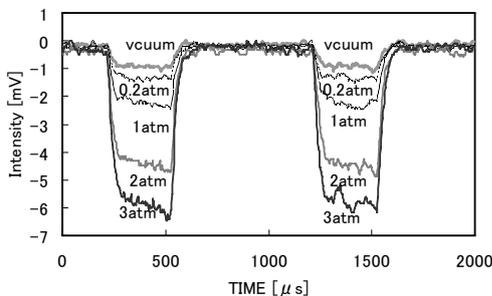


Fig.3 Wave form of Raman signal of H₂ gas.

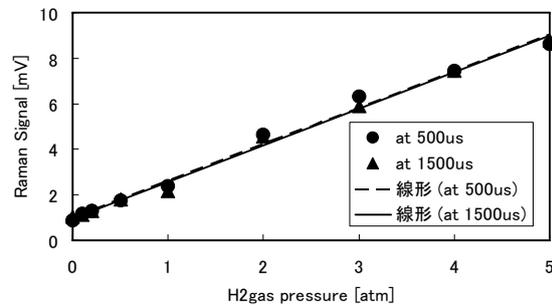


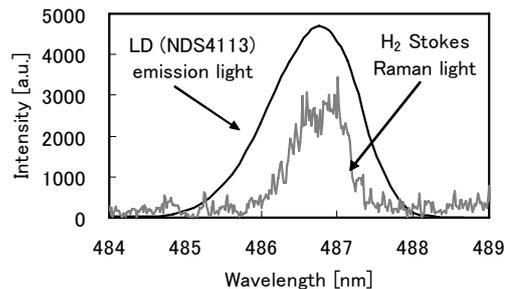
Fig.4 Raman signal intensity vs. H₂ gas pressure.

CARS への LD の適用を検討するために、LD(NV4V41SF)を 450mA で連続発振させて水素ガスに照射した場合のストークスラマン散乱光スペクトルと水素ガスのストークスラマン散乱光に発振波長に近い LD(日亜化学工業社製 NDS4113)の発振スペクトルを測定した。測定結果を Fig.5 に示す。両ピークが一致する NDS4113 の駆動電流は 110mA, 出力は 60mW であった。

4. まとめ

水素ガス濃度測定への LD の適用性を評価するために基礎試験を実施した結果、波長 405nm の LD をよって水素ガスのストークスラマン散乱光が発生し、それが CCD 分光器や高抵抗負荷の PMT によって検知できることを確認した。

また、CARS への適用可能性を検討するため、水素ガスのストークスラマン散乱波長と LD の発振波長を調査した結果、水素ガスのラマン散乱光ピーク波長と LD の発振ピーク波長が一致する条件が存在することを確認した。



Fi.5 Spectra of H₂ Stokes-Raman light and LD (NDS4113) light.