

# 多光子イオン化法を用いた水素の可視化

Hydrogen Visualization Using Multi-photon Ionization

福田 真 弘\*  
Masahiro FUKUTA  
信 末 秀 雄\*  
Hideo NOBUSUE

早 野 龍 五\*\*  
Ryugo HAYANO  
小 山 貴 嗣\*  
Takatsugu KOYAMA

堀 正 樹\*\*  
Masaki HORI  
田 中 淳\*  
Jun TANAKA

## 要 旨

## ABSTRACT

燃料電池車の研究、開発支援の手法として「見えない水素を見えるようにする」水素可視化技術の研究をおこなった。従来のように、水素を化学センサや代替気体によって間接的に計測するのではなく、直接水素を検出し、空間中での水素拡散状態の可視化に取り組んだ。

数ある水素検知手法の中から、低濃度検出に効果的と考えられるレーザを選定した。従来の蛍光分析法と異なり、照射波長を吸収波長に一致させなくても発光する原理に着目し、水素を検出する理論を考案した。

この多光子イオン化法の原理を用いて直接水素を発光させ、検出できることを確認した。また、流量変化に追従する空間中での水素拡散状態の変化を可視化し、水素拡散の解析や計測のための技術へ成り得る可能性を示唆できた。

Research has been conducted on a hydrogen visualization technology in order to provide support to the process of research and development on fuel cell vehicles by “making invisible hydrogen visible.” The project eschewed conventional approaches such as indirect measurement of hydrogen using chemical sensors or substitute gases. Instead, it attempted to directly detect hydrogen, and to enable visualization of the state of diffusion of hydrogen in space.

The use of a laser was selected from among a variety of hydrogen detection methods, as its use is considered to be effective in detection at low concentrations. The project focused on a principle by means of which, contrary to conventional fluorescence analysis, fluorescence would occur even if the laser light for excitation did not match the absorption wavelength, and proposed a theory for hydrogen detection.

Results confirmed that the use of the principle of multi-photon ionization enabled direct fluorescence and detection of hydrogen. In addition, results suggested that the technology has the potential to be employed to visualize the changes in the state of diffusion of hydrogen in space as the flow rate changes, enabling analysis and measurement of the state of hydrogen diffusion.

## 1. はじめに

Honda は、化石燃料の代替、排出ガスの削減、地球温暖化への影響低減という観点から、次世代の究極クリーンパワープラントとして燃料電池車の普及とさらなる量産へ向けて開発に取り組んでいる。

燃料電池車は、水素を燃料としているため、ガソリン車には無かった水素の流れや動きを捉える技術が必要である。

まず初めに、水素の流れや動きを直接把握するため、水

素の可視化に取り組んだ。

気体を可視化する方法として、従来の蛍光分析方法が知られているが、水素原子は捉えられない。ゆえに、水素原子を直接励起し発光させ、カメラで撮影し画像化する研究をおこなった。しかしながら水素原子を発光させるためには、励起エネルギーが 13.6 eV 以上必要であり、これを発生させるためには装置が大掛かりになる。

そこで、水素原子を直接発光させるため、1 台のレーザによる多光子イオン化法を用いた水素可視化技術を開発した<sup>(1)</sup>。

\* 四輪開発センター

\*\* 東京大学

Table 1 Summary of evaluation of technologies

| Technique         | Distinguishing characteristic  | Applicability                                                                                       |
|-------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Passive sonar     | Turbulent airflow (ultrasound) | Demonstrated<br>Low spatial resolution<br>Sensitivity depends on pressure and aperture              |
| Raman-spontaneous | Allowable energy levels        | H <sub>2</sub> : Sensitivity of 2% demonstrated<br>He: None - monatomic, therefore no vibration     |
| Raman-CARS        | Allowable energy levels        | H <sub>2</sub> : Sensitivity of 10 ppm demonstrated<br>He: None - monatomic, therefore no vibration |
| Rayleigh doppler  | Molecular/atomic velocities    | Theoretically applicable for both H <sub>2</sub> and He                                             |
| Indirect thermal  | Temperature                    | Limited by clutter?                                                                                 |
| Shearography      | Index of refraction            | Sensitivity limited by clutter                                                                      |

## 2. 開発のねらい

今後の水素社会到来に向け、「見えない水素を見えるようにする」可視化技術の具現化をねらいとした。

水素可視化技術の開発のコンセプトを以下に示す。

- (1) 水素を直接検出できる。
- (2) 水素を空間へ放出した場合の濃度分布を可視化できる。

## 3. 多光子イオン化法との出会い

### 3.1. 水素検出手法選定

一般的に水素を検出手法<sup>(2)</sup>を、Table 1 に示す。水素を空間へ放出した場合、拡散が早いため、低濃度になると考えられる。音波、温度、質量、屈折率、許容エネルギー単位差より検出手法があるが、この中で、CARS 法が検出下限濃度 10 ppm を達成している。これより、光学的なレーザによる計測手法が、低濃度を検出する方法として有利であると考えた。

### 3.2. 水素検出下限濃度の算出

Table 2で示すように、水素は常温、常圧状態では、無色透明で無臭な気体であり、大気中における水素の拡散係数は $7.78 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ <sup>(2)</sup>と速いため、実体の流れや動きの把握は難しい。これらを把握する方法として、代替気体による手法があるが、質量が異なるため真値には至らない。この水素を可視化するにあたり、水素の流れや動きを捉えるために必要な検出下限濃度を求めた。

水素を開放系へ拡散させた場合、拡散係数を $D \text{ m}^2/\text{s}$ 、距離 $r \text{ m}$ と時間 $t \text{ sec}$ による水素濃度 $C\%$ は微分方程式、式(1)に従う<sup>(2)</sup>。

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right) \quad (1)$$

Table 2 Comparison of physical properties of gasoline and hydrogen

|                                                            | Gasoline        | Hydrogen  |
|------------------------------------------------------------|-----------------|-----------|
| State at normal temperature                                | Liquid          | Gas       |
| Color                                                      | Orange          | Colorless |
| Odor                                                       | Irritating odor | No odor   |
| Diffusion coefficient in atmosphere [cm <sup>2</sup> /sec] | 0.05            | 0.778     |

理想な点状の穴から流量 $\phi \text{ ml/min}$ で水素を拡散させた場合の水素拡散モデルを式(2)に示す。

$$C(r, t) = \frac{\phi}{4\pi Dr} \operatorname{erfc} \left[ \frac{r}{\sqrt{4Dr}} \right] \quad (2)$$

無限時間経過後の平衡濃度を式(3)に示す。

$$C(r) = \frac{\phi}{4\pi Dr} \quad (3)$$

大気中での水素拡散係数を $D_{\text{H}_2\text{-Air}} = 7.78 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ とし、25℃、101.3 kPaにおいて、理想な点状の穴から各流量 $\phi \text{ ml/min}$ で水素を大気へ拡散させた場合、距離 $r \text{ m}$ での水素平衡濃度を Fig. 1 に示す。

検出下限濃度の算出条件は、市場で入手可能なレーザと

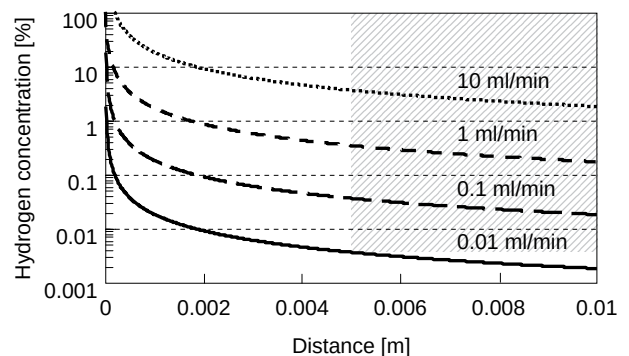


Fig. 1 Concentration of hydrogen at steady state

し、理想な点状の穴へ近接できる距離をレーザービームの半径にあたる 5 mm と設定した。また、制御可能な流量下限値を 0.01 ml/min と設定して算出した。

これより、流量 0.01 ml/min、距離 5 mm での水素濃度は約 40 ppm となり、この検出感度を達成すれば、Fig. 1 に示す斜線の範囲で水素の拡散を捉えることが可能になる。

### 3.3. 蛍光分析法による水素検出の課題

従来の蛍光分析法の動作原理は、照射するレーザー波長を原子もしくはプラズマの準位間エネルギー差に対応する波長に一致させる必要がある。このため、検出しようとする気体の種類に応じ、レーザー光の波長を変化させなければならない。たとえ一致させたとしても、水素原子の準位間エネルギー差は 13.6 eV 以上あり、吸収波長は 120 nm 以下の極真空紫外領域にある。こうした極真空紫外領域の光は、大気中で即座に吸収され減衰してしまうため、検出する箇所に照射することは困難になる。

前述の課題を解決するためには、複数台のレーザーを必要とし、大掛かりな装置となる。

気体を光学的に測定する別の方法として、誘導ラマン分光法および自発ラマン分光法が知られている。しかしながら、上記手法はレーザー照射により振動または回転励起できる分子のみである。水素分子に対し、照射波長が吸収波長に一致しない 13.6 eV 以上のエネルギーを照射すると、水素分子が解離し、水素が原子状態で存在すると考えられ、検出できない。そのため、従来の蛍光分析法とは異なる手法の開発が必要であった。

### 3.4. 多光子イオン化法による課題解決

Nd-YAG レーザの第二高調波を用いた水素原子のイオン化実験の結果について、Fig. 2 に示す<sup>(3)</sup>。水素原子は  $10^{13}$

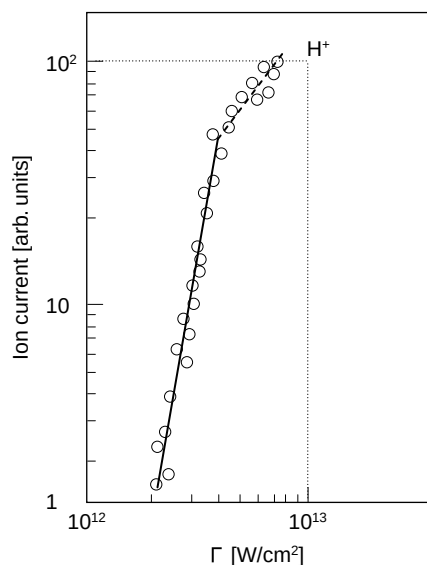


Fig. 2 Log-log plot of  $H^+$  from  $H_2$  as function of laser intensity  $I$

$W/cm^2$  以上の強度で 100%イオン化している。イオン化した水素が安定する際に、励起エネルギーを放出し発光する。

Fig. 2 の知見より準位間エネルギー差の吸収波長に一致させなくても、水素原子が発光する現象に着目し、水素原子を発光させ、水素濃度を検出する理論を考案した。その理論模式図を Fig. 3 に示す。

計測気体に対し、光軸に垂直な断面におけるエネルギー密度が  $10^{13} W/cm^2$  以上のレーザーを照射する。この時、照射波長が、吸収波長に一致しなくても、指向性を持った光子密度の高いレーザーの作用により、Fig. 3 の複数の矢印 Y1 で示すように光子を複数個同時に吸収し、通常エネルギー準位から連続状態まで励起されイオン化する。これが多光子イオン化現象<sup>(4)</sup>である。

このように励起した計測気体は、その後、矢印 Y4、Y2、Y3 で示すように上位準位、下位準位 1 または 2 に脱励起し、この際に、計測気体特有の蛍光 A または B を発生する。従って、蛍光 A または B を定量的に受光することで、計測気体の濃度を算出し、撮像することで流れや動きの可視化を可能にできると考えた。

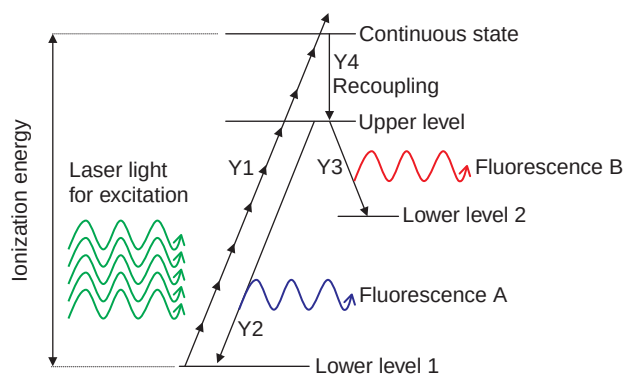


Fig. 3 Model of multi-photon ionization

## 4. 水素可視化技術の具現化

多光子イオン化法の原理を具現化するにあたり、光軸の垂直な断面におけるエネルギー密度が  $10^{13} W/cm^2$  以上という高いピーク強度のレーザーをいかに実現するかが課題となる。現状のエネルギー密度は  $10^6 W/cm^2$  であり、要求強度は、従来の蛍光分光法と比較しても 100 倍から 1 000 000 倍に相当する。

また、原理上集光点に存在するすべての気体をイオン化し発光させるため、そのまま CCD カメラで撮影すると、集光点に存在するすべての気体による蛍光を撮像してしまう。そのため、どこに水素が存在するか不明瞭な結果となり、可視化する上で妨げとなる。次項にその対策を紹介する。

### 4.1. レーザエネルギー密度の向上

エネルギー密度が  $10^{13} W/cm^2$  以上という高いピーク強度

のレーザを具現化するにあたり、パルスあたりの水素発光量  $N$  に関する式(4)を示す<sup>(5)</sup>。

$$N \propto \left( \frac{P}{h\nu A \Delta t} \right)^\alpha \times (n_{H_2} A L) \times \sigma(\theta) \times (\Omega \times \varepsilon_0 \times \varepsilon_d) \times \Delta t \quad (4)$$

|            |                                      |
|------------|--------------------------------------|
| レーザ出力      | : $P$ [J]                            |
| 光子1個のエネルギー | : $h\nu$                             |
| レーザ集光面積    | : $A$ [m <sup>2</sup> ]              |
| パルス幅       | : $\Delta t$ [sec]                   |
| 濃度         | : $n_{H_2}$ [%]                      |
| 厚さ         | : $L$ [1/m <sup>3</sup> ]            |
| 発光確率       | : $\sigma(\theta)$ [m <sup>2</sup> ] |
| 測定器立体角     | : $\Omega$ [sr]                      |
| 光学系効率      | : $\varepsilon_0$                    |
| 検出器の効率     | : $\varepsilon_d$                    |

式(4)に示すように、レーザ出力を大きくし、レーザ集光面積を絞り、パルス幅を短くすることでエネルギー密度向上が図られる。

レーザ出力は、照射する波長に依存し、光子1個当たりのエネルギーが高い方が有利である。この観点から、基本波 1064 nm の Nd-YAG レーザでは、第五高調波 213 nm が有利であるが、高調波発生器を用い変換するため変換ロスが生じ、トータルエネルギーが低下する。ゆえに、トータルエネルギーが有利となる第二高調波 532 nm を選択した。

パルス幅圧縮のため、Fig. 4 に示すような液体を媒体とするパルスコンプレッサを開発し、導入した。凹面鏡を用い集光させ、後方ブリリアン散乱と誘導ブリリアン散乱現象を利用することで Fig. 5 (a) から Fig. 5 (b) へとパルス幅の圧縮を可能にした。



Fig. 4 Pulse compressor

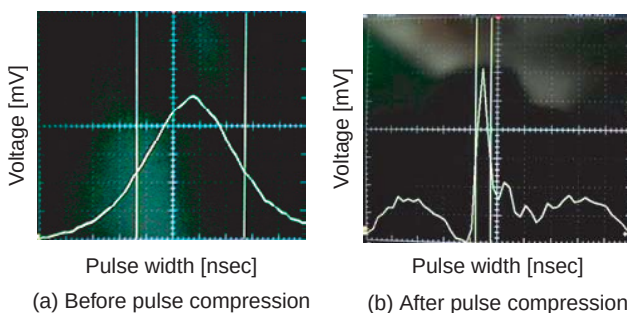


Fig. 5 Test of pulse compression

また、エネルギー密度向上のため、集光面積を絞れるレンズを開発し採用した。

#### 4.2. 水素発光の撮像

照射したレーザ光と集光点に存在するすべての気体の蛍光から、Fig. 6 に示すような水素の特性発光スペクトルの波長域のみを選択透過させるバンドパスフィルタを作製した。この分光により、水素の特性発光スペクトルのみを撮像できる。

このバンドパスフィルタの波長選択透過の性能実験をおこなった。Fig. 7 (a) は、集光点に存在するすべての気体からの蛍光を計測しているが、Fig. 7 (b) に示すように、その蛍光をバンドパスフィルタを透過させることによって、水素の特性発光スペクトルのみを計測可能にした。

#### 4.3. 水素可視化装置概要

水素可視化装置は主に三つの構成からなり、以下にその概要を示す。

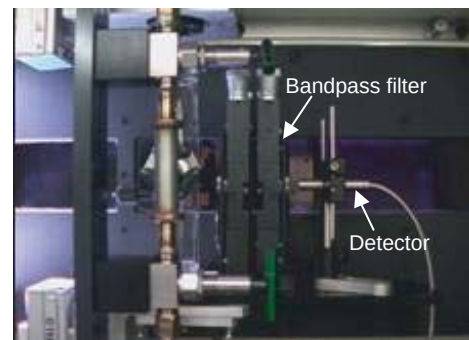
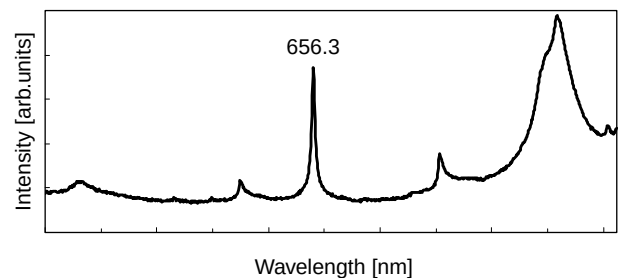
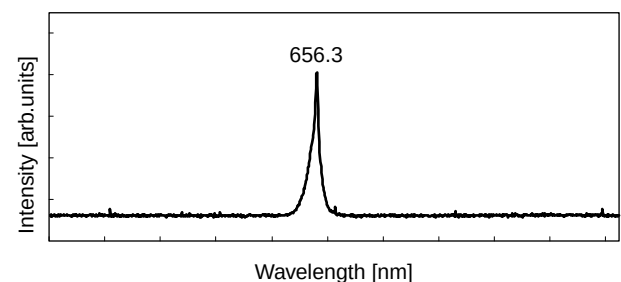


Fig. 6 Bandpass filter



(a) Before application of bandpass filter: All wavelength



(b) After application of bandpass filter: Only characteristic wavelength of hydrogen

Fig. 7 Test of bandpass filter performance

#### 4.3.1. 発光システム

発光システムをFig. 8 (a)に示す。トップハット型のビームプロファイルが得られるQスイッチ方式のNd-YAG レーザを採用した。仕様は、波長 532 nm, エネルギー 425 mJ, 繰返し周波数 10 Hz, パルス幅は 6 nsec である。発振後の光路上中間地点に共役位相転送管を組み込んだ。共役位相転送管とは、レーザ光を光学的に逆変換することで、パルスレーザのエネルギー密度分布を維持する機能を持つ。また光学増幅器としてパルス幅を圧縮するパルスコンプレッサを配置した。そして光路末端に集光レンズを配置している。

#### 4.3.2. 走査システム

走査システムを Fig. 8 (b) に示す。集光レンズとミラーをロボットへ組み込んだレーザ集光点の移動機構と計測環境の調整機構を担っている。受光部の CCD カメラの露光を開き、計測範囲全域でレーザ強度を変化させることなく集光点を移動させることで、面計測を可能にした。これにより、水素の流れや動きの平面的な撮像を可能にした。

#### 4.3.3. 受光システム

受光システムをFig. 8 (c)に示す。構成は、アポクロマート望遠鏡、バンドパスフィルタと CCD カメラである。照射したレーザ光と迷光を遮蔽し、集光により発光した水素の特性発光スペクトルのみを CCD カメラで撮像する。ペルチェ素子で CCD センサを $-30^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却する方法を採用し、熱雑音を低減させた。これにより、CCDセンサの感度は常温時と比べ約 1000 倍に高まり、微弱な蛍光を高感度で捉えることを可能にした。PCは、撮像して得たデータを画像処理して表示し、各々のシステムを同期制御する。

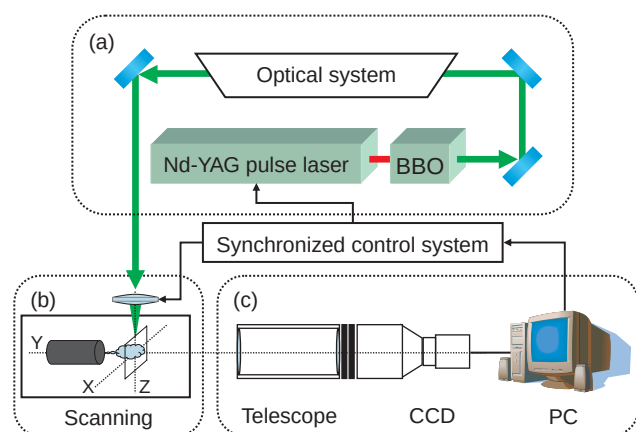


Fig. 8 Outline of hydrogen visualization system

## 5. 水素可視化装置による検証と実験

#### 5.1. 多光子イオン化法の原理検証

具現化した装置を用い、多光子イオン化法の原理検証をおこなった。実験方法は、石英管へ水素 101.3 kPa 封入し、532 nm, 100 mJ, 2 nsec の条件で Nd-YAG レーザを照射

した。

Fig. 9 に示すように、レーザの集光点上で水素の発光を確認した。分光器を用いて定性分析をおこなった結果を Fig. 10 へ示す。発光した光の波長は、水素の特性波長である 656.3 nm を示した。

以上より、多光子イオン化法は、直接水素原子を発光可能な原理であることを確認した。

引き続き、水素濃度検出下限の実験をおこなった。実験方法は、石英管へ既知濃度の水素を 101.3 kPa 封入し、同様な発振条件でレーザを照射した。封入する水素濃度を低濃度側へシフトしていった結果を Fig. 11 へ示す。水素 30 ppm までの検出能力を分光器によって確認した。

#### 5.2. 水素可視化の実験

水素を空間へ放出した場合の濃度分布を捉えるため、まず 1 点の穴から水素を拡散させ、可視化する実験をおこ

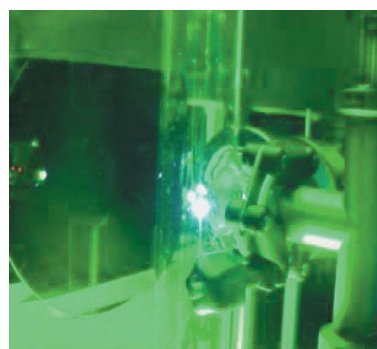


Fig. 9 Moment of hydrogen fluorescence

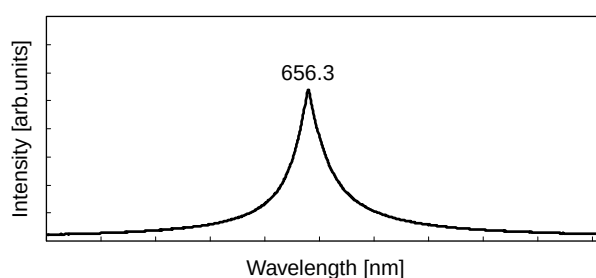


Fig. 10 Characteristic wavelength of hydrogen

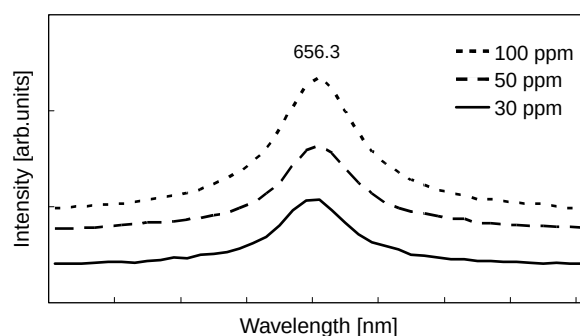


Fig. 11 Minimum limit for detection of hydrogen concentration

なった。実験条件は、直径 40 mm、厚さ 5 mm のステンレス製フランジへ直径 5 mm の貫通穴を中央へ配置した。Fig. 8 (b) で示すように、その貫通穴から水平方向に水素を拡散させ、フランジ端面から 5 mm の場所にレーザを拡散垂直方向から集光した。撮像範囲は 60 mm 角であり、最初の打点から最後の打点まで CCD カメラは連続露光をさせている。集光の打点位置は縦 5 mm 間隔、横 2 mm 間隔である。流量 25 ml/min と 50 ml/min の水素を拡散させた。

結果を Fig. 12 (a) から Fig. 12 (b) に示す。1 点の穴から上方へ水素が拡散していく状態を撮像し、可視化できることを確認した。色が付いている箇所がレーザによる水素の発光である。Fig. 12 のカラーバーが各々の相対的な濃度に対応している。また、Fig. 12 (a) から Fig. 12 (b) へ示すように、流量変化に追従する水素拡散状態の変化を可視化可能なことを確認した。

### 5.3. 水素可視化技術の応用実験

続いて、実体に即した条件に近い流れや動き把握するため、水素を多点の穴から拡散させた場合の可視化実験をおこなった。

Fig. 13 (a) に示すような直径 100 mm、厚さ 10 mm のステンレス製真空フランジへ、直径約 30  $\mu$ m の貫通穴 12 個をアルファベットの「H」形状に配置した。各穴から 1 ml/min、合計 12 ml/min の水素を拡散させた。

同様な発振条件で、フランジ端面より 5 mm 離れた位置

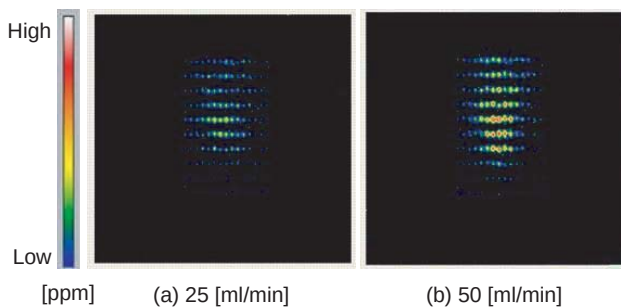


Fig. 12 State of hydrogen diffusion from single point

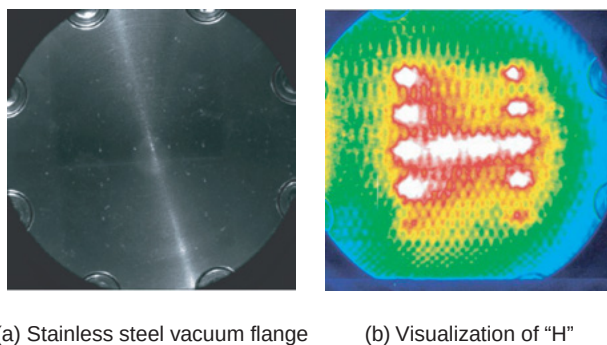


Fig. 13 State of hydrogen diffusion from multiple points

へレーザを集光させた結果を Fig. 13 (b) に示す。

1 点だけでなく、多点から拡散する水素の可視化も可能であることを確認した。

## 6. まとめ

多光子イオン化法を用いた水素の可視化の第 1 歩として、以下の知見を得た。

- (1) 多光子イオン化法の原理を用い、直接水素を発光させ、検出できることを確認した。
- (2) 水素を空間へ放出した場合の濃度分布を CCD カメラで撮像し、可視化することを可能にした。
- (3) 流量変化に追従する水素拡散状態変化の可視化を検証した。
- (4) 多光子イオン化法により、水素拡散の解析や計測する技術へ成り得る可能性を示唆できた。

## 参考文献

- (1) 国際特許, 国際公開番号 WO 2006/006628 A1
- (2) Seller, R.G., Wang, D.: Assessment of Remote Sensing Technologies for Location of Hydrogen and Helium Leaks, NASA, NAG10-0290(2000)
- (3) LuVan, M., Mainfray, G., Manus, C., Tugov, I.: Multiphoton Ionization of Atomic and Molecular Hydrogen at 0.53  $\mu$ m, Physical Review.A, Vol.7, Issue 1, p.91-98(1973)
- (4) Weyl, G.M.: Physics of Laser-Induced Breakdown: An Update, Laser-Induced Plasmas and Applications, Marcel Dekker, p.1-59(1989)
- (5) 堀正樹: Proof of Principle Experiment, 東京大学, 11p. (2003-2005)

## ■ 著 者 ■



福田 真弘



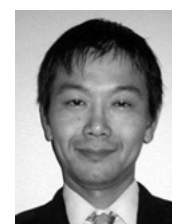
早野 龍五



堀 正樹



信末 秀雄



小山 貴嗣



田 中 淳