

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系 先端エネルギー工学専攻
2009年3月修了 修士論文要旨

ラマン散乱法による水素 - 空気予混合気

放電着火過程での各種分子密度計測

学生証番号 086064 氏名 熊本 亜由美
(指導教員 小野 亮 准教授)

Key Words : Raman spectroscopy, electrostatic discharge (ESD), hydrogen, molecule density

温室効果ガス削減や脱炭化水素燃料の要請に伴い、既存の炭化水素燃料の自然エネルギーへの代替化とその技術革新が切に必要とされている。その代替手段の1つとして、水素を燃料とした燃料電池の開発が現在進められている。燃料電池はCO₂を全く排出しない次世代のクリーンエネルギーとして昨今注目を集めてきた。しかしながら、水素の最小着火エネルギーは空気中で0.019[mJ]と極めて小さく、静電気によって容易に着火してしまう特性を持つ。将来の水素社会において水素を安全に取り扱うには、水素の静電気着火に関する知見が必要であるが、静電気放電による水素着火のメカニズムはまだよく分かっていない。この様な背景の下、本研究では水素-空気予混合気の放電着火メカニズムを解明するために、予混合気放電着火後の水素、酸素、窒素、水蒸気の各分子密度時間変化をラマン散乱法により計測した。燃焼反応を起こす水素と酸素、反応生成物である水蒸気、および背景ガスの窒素密度時間変化を放電着火後1msまでの時間領域で計測し、放電着火反応の直接計測を行った。

本研究では、1気圧下で水素濃度を15%、30%、50%として、放電着火後の各分子のラマン散乱光を分光器で計測した。計測したラマン散乱光強度はレーザ光強度およびレーザを入射した気体の測定域に存在する分子密度とその分子のラマン散乱断面積 σ に比例する。そして、 σ の値は分子の種類に依存すると共に、入射するレーザ波長の4乗に反比例する。本研究ではレーザ波長の短いKrFエキシマレーザ(248nm)を使用することで、可視光域波長のレーザで計測するよりも強いラマン散乱光強度を得ることが出来た。本計測では、水素-空気予混合気をタングステン製針-針電極間に発生する容量性放電で着火し、着火後の反応領域にKrFエキシマレーザを入射してH₂、N₂、O₂、H₂O分子の各ラマン散乱光を分光器で同時計測した。この計測法では、1回の予混合気着火時に分光器で計測するラマン散乱光スペクトル中に4種類(H₂、N₂、O₂、H₂O)全ての分子のラマン散乱スペクトルが含まれている。また、レーザの入射時間を変化させることで着火後の計測タイミングを変化させて、放電着火反応の時間経過を比較することが可能となった。レーザならびに放電、計測装置といった実験装置全体の同期は、容量性放電発生時に検出される微小電流を増幅してパルスジェネレータに基本制御用信号として挿入することで解決した。本研究で用いた容量性放電のエネルギーは、各水素濃度における最小着火エネルギーの3~4倍となるように放電針と並列に挿入した着火電圧印加用コンデンサの容量を変更することで調整した。ラマン散乱光計測ではKrFエキシマレーザを放電針間へ入射するため、ある程度の針間距離を保たなければ針にレーザ光が当たり、計測ノイズとなる。従って、本研究では放電針間距離を2[mm]とした。計測領域へ入射する前のレーザ光は縦15[mm]×横7[mm]で、これをシリンドリカルレンズで集光して針間領域へ入射した。そして、ラマン散乱光計測では、入射するレーザの偏光方向と垂直方向からの散乱光強度が最も強い。計測に使用したKrFエキシマレーザは水平方向に偏光しているため、 $\lambda/2$ 波長板を使用して偏光方向を水平から垂直方向へ回転させて針間に垂直な平面における計測を実現した。

本ラマン散乱光スペクトル計測によって、放電着火過程の進展による水素および酸素分子の減少と水分子の増加を定量的に計測することに成功した。すなわち、放電着火直後から $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ の反応が進展する様子を観測することに成功した。またこれと同時に、窒素分子の減少も観測した。放電荷が火炎に進展するにつれ、温度上昇により反応領域のガスが膨張し、密度が減少したことによるものと予想される。以上のように、ラマン計測により水素-空気混合気の静電気放電着火後のH₂、N₂、O₂、H₂O分子の挙動観測に成功し、放電着火機構解明に向けて大きな一歩を踏み出すことができた。