

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-156813

(P2016-156813A)

(43) 公開日 平成28年9月1日(2016.9.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 21/65 (2006.01)	GO 1 N 21/65	2 G O 4 3
HO 1 M 8/10 (2016.01)	HO 1 M 8/10	5 H O 2 6
HO 1 M 8/02 (2016.01)	HO 1 M 8/02	P

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2016-26238 (P2016-26238)
 (22) 出願日 平成28年2月15日 (2016.2.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-31834 (P2015-31834)
 (32) 優先日 平成27年2月20日 (2015.2.20)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(出願人による申告) 平成23年度、独立行政法人科学技術振興機構、研究成果展開事業 先端計測分析技術・機器開発プログラム「燃料電池内3次元反応分布可視化装置の開発」委託研究開発、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 304023994
 国立大学法人山梨大学
 山梨県甲府市武田四丁目4番37号
 (74) 代理人 110001139
 S K 特許業務法人
 (74) 代理人 100130328
 弁理士 奥野 彰彦
 (74) 代理人 100130672
 弁理士 伊藤 寛之
 (72) 発明者 犬飼 潤治
 山梨県甲府市武田四丁目4番37号 国立
 大学法人山梨大学内
 (72) 発明者 東海林 篤
 山梨県甲府市武田四丁目4番37号 国立
 大学法人山梨大学内

最終頁に続く

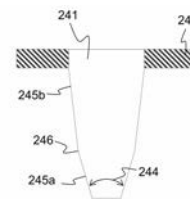
(54) 【発明の名称】 マイクロプローブを利用した内部計測装置

(57) 【要約】

【課題】従来型の分光分析器では、検出感が低く、高時間分解能及び高空間分解能で燃料電池内部の反応及び現象を測定することができなかった。

【解決手段】本発明によれば、コアと、上記コアを少なくとも部分的に覆うクラッドと、を具備した光ファイバプローブと、上記光ファイバプローブの近位端側において光学的に接続したダイクロイックミラーと、角振動数が異なる2つの超短パルスレーザー光を上記ダイクロイックミラーを介して上記コアに出力するレーザー発生器と、上記コアを通過するコヒーレント反ストークスラマン散乱光を上記ダイクロイックミラーを介して受光する受光器と、を備え、上記散乱光は、上記ダイクロイックミラーを介して上記レーザー光とは異なる光路を通る、分光分析器が提供される。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

コアと、前記コアを少なくとも部分的に覆うクラッドと、を具備した光ファイバースプロブと、

前記光ファイバースプロブの近位端側において光学的に接続したダイクロイックミラーと、

角振動数が異なる2つの超短パルスレーザー光を前記ダイクロイックミラーを介して前記コアに出力するレーザー発生器と、

前記コアを通過するコヒーレント反ストークスラマン散乱光を前記ダイクロイックミラーを介して受光する受光器と、を備え、

前記散乱光は、前記ダイクロイックミラーを介して前記レーザー光とは異なる光路を通る、分光分析器。

【請求項 2】

前記コアは、コア径が1から9 μm である、請求項 1 に記載の分光分析器。

【請求項 3】

前記コアは、コア径が1から3 μm である、請求項 2 に記載の分光分析器。

【請求項 4】

前記コアは、遠位端にかけてコア径が減少するテーパ部を有する、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の分光分析器。

【請求項 5】

前記テーパ部のテーパ角は、5から100度である、請求項 4 に記載の分光分析器。

【請求項 6】

前記光ファイバースプロブは、シリカガラスでできている、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の分光分析器。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、マイクロプロブを利用した内部計測装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

燃料電池の実用化には、発電性能と耐久性の向上が不可欠である。燃料電池内部の「膜電極接合体(membrane electrode assembly (MEA))」は、高分子電解質膜、アノード触媒層、カソード触媒層、ガス拡散層から構成される。アノード触媒層は、厚さが約10 μm であり、厚さ約30 μm の高分子電解質膜の一方の側に形成され、カソード触媒層は、厚さが約10 μm であり、上記高分子電解質膜の他方の側に形成されている。ガス拡散層は、厚さ約200 μm 以下の集電材を兼ねる多孔質のカーボン基材から作製され、アノードおよびカソード触媒層の外側に形成されている。MEAは、カーボン又は金属で作製された、ガス流路を備えたセパレーターまたはエンドプレートで挟まれている。

【0003】

このように、MEAは、閉じた構造をしているため、発電中の燃料電池内部における反応分布はブラックボックス化されている。これが発電性能と耐久性の向上のボトルネックとなっている。

【0004】

燃料電池内部における反応は、一般的に、レーザーラマン分光装置を用いて観察されている。特許文献 1 には、レーザー集光用プロブとレーザー受光用プロブと、を具備する燃料電池カートリッジ内部の監視装置が開示されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開 2014 - 225385 公報

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記文献記載の従来技術は、以下の点で改善の余地を有していた。特許文献1の監視装置は、2つのプローブを備えるため、プローブ全体が大きく、細分化して燃料電池内部の反応分布を観察するのが困難であった。また、集光用プローブと受光用プローブが物理的に離れて位置しているため、散乱光の回収率が低く感度及び分解能が低かった。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、作動中の燃料電池内部の任意箇所に、複数個のマイクロサイズの検出プローブを挿入して、アノード、電解質、カソードにかけての深さ方向の反応及び物理現象を、高時間分解能(ミリ秒)及び高空間分解能(マイクロメートル)で測定し、任意の運転状況下にある電池内の反応及び現象を3次元可視化することが可能な分光分析器を提供することを目的とする。

【0008】

本発明者は、当初、集光用光ファイバーと受光用光ファイバーとを並列させて物理的に接触するように構成されたプローブと、高時間分解能及び高空間分解能での測定が可能なコヒーレント反ストークスラマン散乱(Coherent Anti-Stokes Raman Scattering; CARS)と、を組み合わせた分光分析器を作製した。

【0009】

しかしながら、このようなプローブでは、集光用光ファイバーの先端付近で生じたCARS光が受光用光ファイバーの先端に入る割合が低いため、検出感度が低く、高時間分解能及び高空間分解能で燃料電池内部の反応及び現象を十分に測定することができなかった。

【0010】

そこで、本発明者は、更に研究を重ねたところ、CARS光が集光用光ファイバーの先端から入り込むことを明らかにした。集光用光ファイバーを通過したCARS光を適切なダイクロイックミラーで分離すると、1本の光ファイバープローブで光の照射とCARS光の受光が行えた。また、1本の光ファイバーで光の照射とCARS光の受光を行なう方が、2本の光ファイバー(集光用及び受光用光ファイバー)を用いるよりも検出感度が高くなることを明らかにした。以上の知見に基づいて、コヒーレント反ストークスラマン散乱を利用した分光分析器を開発した。

【0011】

本発明によれば、

コアと、上記コアを少なくとも部分的に覆うクラッドと、を具備した光ファイバープローブと、上記光ファイバープローブの近位端側において光学的に接続したダイクロイックミラーと、角振動数が異なる2つの超短パルスレーザー光を上記ダイクロイックミラーを介して上記コアに出力するレーザー発生器と、上記コアを通過するコヒーレント反ストークスラマン散乱光を上記ダイクロイックミラーを介して受光する受光器と、を備え、上記散乱光は、上記ダイクロイックミラーを介して上記レーザー光とは異なる光路を通る、分光分析器が提供される。

【0012】

この構成によれば、高時間分解能及び高空間分解能で燃料電池内部の反応及び現象を測定することができ、MEA内部の化学量の定性的および定量的な分析を振動解析により行なうことができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、本実施形態による、分光分析器の概略図を示している。

【図2】図2は、燃料電池の内部を測定している光ファイバープローブの概略図を示している。

10

20

30

40

50

【図3】図3aは、遠位端から近位端にかけてコア径が一定のコアの断面図を示している。図3bは、光ファイバプローブの近位端から遠位端にかけて直径が連続して減少しているコアのテーパ部の断面図を示している。図3cは、光ファイバプローブの中心よりも遠位側の位置からコア直径が減少しているテーパ部の断面図を示している。図3dは、光ファイバプローブの中心よりも遠位側の位置から遠位端にかけて直径が減少している勾配部を複数有するテーパ形状のコアの断面図を示している。図3eは、クラッドで部分的に覆われている、図3bにかかるコアの断面図を示している。図3fは、クラッドで部分的に覆われている、図3cにかかるコアの断面図を示している。図3gは、クラッドで部分的に覆われている、図3dにかかるコアの断面図を示している。

【図4】図4は、光ファイバプローブの遠位端の模式図を示している。

【図5】図5は、遠位端が平滑のプローブとプローブのテーパ部の長さが異なる4種類のプローブに対する電磁界シミュレーションの結果を示している。

【図6】図6は、テーパ部を有する光ファイバプローブの作製手順を示している。

【図7】図7a及びbは、それぞれ、テーパ角90度のテーパ部の電子顕微鏡写真及びその拡大写真である。図7c及びdは、それぞれ、テーパ角70度のテーパ部の電子顕微鏡写真及びその拡大写真である。図7e及びfは、それぞれ、テーパ角60度のテーパ部の電子顕微鏡写真及びその拡大写真である。図7g及びhは、それぞれ、テーパ角20度のテーパ部の電子顕微鏡写真及びその拡大写真である。

【図8】図8は、光ファイバプローブの近位側から導入したレーザー光強度と二光子励起蛍光信号強度の関係をプロットしたグラフを示している。

【図9a】図9aは、乾燥状態及び加湿状態の電解質膜(Nafion(登録商標))上における水の振動を示すグラフを示している。

【図9b】図9bは、コア径が10 μ mの光ファイバプローブでのグラフ(乾燥状態の電解質膜)を示している。

【図9c】図9cは、コア径が2 μ mの光ファイバプローブでのグラフ(乾燥状態及び加湿状態の電解質膜)を示している。

【図10】図10は、電解質膜(Nafion(登録商標))におけるC-Fの振動を示すグラフを示している。

【図11】図11は、シリコン単結晶基板におけるSi-Siの振動を示すグラフを示している。

【図12】図12aは、光ファイバーの電界強度のイメージを示している。図12bは、光ファイバーの端面中心点からコア径までの電界強度を3乗した値をプロットしたグラフを示している。

【図13】図13aは、光ファイバーの電界強度のイメージを示している。図13bは、光ファイバーの先端からの電界強度を3乗した値をプロットしたグラフを示している。

【図14】図14aは、集光強度の測定位置を示す模式図を示している。図14bは、各測定位置における集光強度を示すイメージを示している。

【図15】図15は、図14bの集光強度イメージの中心から算出した集光強度(電界強度)をプロットしたグラフを示している。

【図16】図16は、実施例7で得られた強度と実施例8で得られた強度の積算値を算出して、光ファイバーの先端からの距離に対してプロットしたグラフを示している。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に添付の図面を参照して、本発明の実施の形態について詳しく説明するが、この実施形態に限定されるものではない。また、特定の波長をカット又は透過させるフィルターは、明示していない限り省略しているが、当業者であれば必要なフィルターは適宜使用することができる。また、本実施形態において、各要素(例えば、システム、装置、機器、デバイス、フィルター及びプローブ)間は、任意の送光用ファイバーを介して光ファイバプローブと接続されているが、適宜省略して本実施形態を説明する。

【0015】

10

20

30

40

50

本実施形態の分光分析器は、

コアと、上記コアを少なくとも部分的に覆うクラッドと、を具備した光ファイバプロ
ープと、上記光ファイバプロープの近位端側において光学的に接続したダイクロイック
ミラーと、角振動数が異なる2つの超短パルスレーザー光を上記ダイクロイックミラーを
介して上記コアに出力するレーザー発生器と、上記コアを通過するコヒーレント反スト
ークスラマン散乱光を上記ダイクロイックミラーを介して受光する受光器と、を備える。ま
た、本実施形態の分光分析器は、上記散乱光は、上記ダイクロイックミラーを介して上記
レーザー光とは異なる光路を通る。

【0016】

本実施形態の分光分析器によれば、高時間分解能及び高空間分解能で燃料電池内部の反
応及び現象を測定することができ、MEA内部の化学量の定性的および定量的な分析を振動
解析により行なうことができる。

【0017】

1. 概要

図1は、燃料電池10に接続した分光分析器20の概略図を示している。分光分析器20は、
超短パルスレーザー光を発生させる2つのレーザー装置21及び22を備えている。各レーザ
ー装置は、互いに異なる角振動数の超短パルスレーザー光を発生させる。レーザー装置21
は、ポンプ光/プローブ光 λ_1 を出力するものであり、光学的遅延回路27を介して光ファイ
バプロープ24と光学的に接続している。レーザー装置22は、ストークス光 λ_2 を出力す
るものであり、光ファイバプロープ24と光学的に接続している。ポンプ光/プローブ光 λ_1
とストークス光 λ_2 は、ダイクロイックミラー25を通じて同一の光路を通過して光ファ
イバプロープ24へ導入される。燃料電池10中の測定対象物から生じたCARS光 λ_3 は、光
ファイバプロープ24を通り、ダイクロイックミラー26を通じて受光器23に導入される。

【0018】

図2は、燃料電池セル16の内部を測定している光ファイバプロープ24を示している。
光ファイバプロープ24は、アダプター28を介して対物レンズ29と接続している。アダプ
ター28は、対物レンズ29で集光された光を光ファイバプロープ24に導く。

以下、本実施形態の分光分析器について、項目毎に詳しく説明する。

【0019】

2. 光ファイバプロープ

本実施形態の分光分析器は、コアと、上記コアを少なくとも部分的に覆うクラッドと、
を具備した光ファイバプロープを備える。図3aは、遠位端から近位端にかけてコア径が
一定のコア241と、上記コア241を覆うクラッド242と、を有する光ファイバプロープ24
を示している。また、本実施形態において、上記コアは、遠位端にかけてコア径が減少す
るテーパ部を有していてもよい。この光ファイバプロープ24によれば、プロープ24の
先端(遠位端)に光が集まり分解能を向上させることができ、測定対象物で生じたCARS光は
、光ファイバプロープ24内に効率よく入ることができる。本実施形態にかかるテーパ
部243の先端は、コア241の遠位端に位置する。コア241のテーパ部243におけるテーパ
角は、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90及び100度からなる群から選択される任意
の2点間の範囲内であってもよい。テーパ角が大きいと、テーパ部243での光のリーク
が大きいため、テーパ角は小さいほうが好ましい。図3aからdは、クラッド242がコア24
1を完全に覆っている。本実施形態にかかる光ファイバプロープ24のコア241のテーパ
部243は、近位端から遠位端にかけて存在していてもよい(図3b)。図3cに示す通り、本実
施形態にかかる光ファイバプロープ24のテーパ部243は、光ファイバプロープ24の
任意の位置(例えば、中心、中心よりも遠位側の位置及び中心よりも近位側の位置)からコ
ア直径が減少していてもよい。また、図3dに示す通り、本実施形態にかかるテーパ部24
3は、複数の勾配部245を有していてもよい。テーパ部243が複数の勾配部245を有する場
合、そのテーパ角は、最も遠位端側に位置する勾配部245に基づく角度を指す。

【0020】

本実施形態において、光ファイバプロープ24のコア241は、部分的にクラッド242で覆

10

20

30

40

50

われている(図3eからg)。図3f及びgのように、テーパ部243だけがクラッド242で覆われていなくてもよい。テーパ部以外をクラッド242で覆うことで、光がリークするのを最小限に留めることができる。従って、テーパ部243をエッチング等の化学処理によって作製する場合、再度、テーパ部243をクラッドで覆う必要がない。また、テーパ部243は、光ファイバーを延伸して形成することも可能である。

【0021】

本実施形態において、光ファイバークラッドのテーパ部は、エッチング処理によって形成させてもよい。エッチング溶液は、限定するものではないが、フッ化アンモニウム水溶液とフッ化水素酸との混合液であってもよい。当業者にとって公知の通り、フッ化アンモニウムとフッ化水素と水との混合比及びエッチング時間を変更することによって、光ファイバーの先端部を任意の形状にすることができる。エッチング時間は、クラッド径に依存して変更可能である。エッチング溶液の組成比(例えば、 $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$)は、コア及びクラッドの材質に応じて調節可能である。また、コアにおいて使用するエッチング溶液の組成比は、クラッドとは異なる組成比であってもよい。例えば、クラッドに対しては、濃度40%のフッ化アンモニウム水溶液と濃度46%のフッ化水素酸水溶液とを組成比が $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1.7:1:1$ となるように混合した溶液を使用してもよい。また、コアに対しては、濃度40%のフッ化アンモニウム水溶液と濃度46%のフッ化水素酸水溶液とを組成比が $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=10:1:1$ となるように混合した溶液を使用してもよい。

10

【0022】

本実施形態において、コアの遠位端の直径は、30nmから $1\mu\text{m}$ であってもよい。CARS光は、後述するレーザー発生器から放出される2つの光子が測定対象試料とうまく出会うことにより発生する。この確率は、光ファイバーの遠位端から遠くなることにより急速に減衰する。また、CARS光が光ファイバーの遠位端より遠方で発生した場合、光ファイバーに帰ってくる来る割合も急速に小さくなる。フラット状のプロブであればプロブの遠位端から約 $1\mu\text{m}$ の位置までの情報が得られる。従って、遠位端のコア径を絞ることによって、レーザー光を集光させることができ、空間分解能を向上させることが可能になる。コアの遠位端の直径は、後述するコア径に応じて変更することができる。

20

【0023】

本実施形態において、コア径は、特に限定するものではないが、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、30、40及び $50\mu\text{m}$ からなる群から選択される数値又は任意の2点間の範囲内であってもよい。より良好な定性的及び/又は定量的なデータの取得を目的とする場合は、コア径は、1、2、3、4、5、6、7、8及び $9\mu\text{m}$ からなる群から選択される任意の数値又は2点間の範囲内(例えば、 $2\mu\text{m}$ 、1から $9\mu\text{m}$)であることが好ましく、コア径が1から $3\mu\text{m}$ であることがより好ましいが、より良好な定性的及び/又は定量的なデータよりもコアの耐久性を向上させたい場合は、コア径が $10\mu\text{m}$ 以上であってもよい。また、コア径は、作製するテーパ部の設計パラメータ(例えば、テーパ部の長さ、テーパ角及び勾配部の数)及び測定対象に応じて適宜変更することも可能である。

30

【0024】

本実施形態において、クラッドで覆われていないテーパ部の長さは、特に限定するものではないが、1、2、3、4、5、6、7、8、9及び $10\mu\text{m}$ からなる群から選択される任意の2点間の範囲内であってもよい。また、テーパ部の長さは、作製するテーパ部の設計パラメータ(例えば、コア径、テーパ角及び勾配部の数)及び測定対象に応じて適宜変更することも可能である。

40

【0025】

本実施形態において、光ファイバークラッドと測定対象との距離は、0、1、2、3、4、5、6及び $7\mu\text{m}$ からなる群から選択される任意の2点間の範囲内であってもよい。上記距離が $0\mu\text{m}$ の場合、光ファイバークラッドは、測定対象と接触している。固体表面を測定する場合は、上記距離は、 $0\mu\text{m}$ であることが好ましい。液体又は気体を測定する場合は、上記距離は、 $0\mu\text{m}$ 超、好ましくは $1\mu\text{m}$ 超であることが好ましい。

【0026】

50

本実施形態において、光ファイバーは、シリカガラスであってもよい。コアは、純粋なシリカガラスであってもよく、ドーブシリカ(例えば、酸化ゲルマニウム)。クラッドは、コアよりも屈折率を低くするために、ドーブシリカ(例えば、フッ素ドーブシリカ)で作製されることが好ましい。本実施形態において、光ファイバーは、上記クラッドを覆う被覆を1又は複数個備えていてもよい。被覆は、感度を高めるために金属被覆であってもよく、光ファイバーを湿気や傷から保護するためにポリ塩化ビニル被覆であってもよい。

【0027】

3. ダイクロイックミラー

本実施形態において、上記光ファイバークラッドの近位端側において光学的に接続したダイクロイックミラーを備える。後述する通り、角振動数が異なる2つの超短パルスレーザー光は、ダイクロイックミラーを介してコアに出力される。また、本実施形態において、上記コアを通過したコヒーレント反ストークスラマン散乱光は、ダイクロイックミラーを介して上記レーザー光とは異なる光路を通る。これによって、散乱光は、レーザー光と同じコアを通過しても、レーザー光とは異なる光路に導くことが可能となり、単一のコアを有する光ファイバークラッドであっても散乱光を検出することができる。用語「光路」とは、光が通過する経路を指し、本実施形態においては、光ファイバー又は中空管内を光路と称してもよい。光路は、例えば、ダイクロイックミラー等のビームスプリッターを用いることで複数の光路に分岐させることができる。ダイクロイックミラーは、特定の波長の光を透過させてその他の波長の光は反射させる機能又は特定の波長の光を反射させてその他の波長の光は透過させる機能を有するビームスプリッターである。

【0028】

4. レーザー発生器

本実施形態の分光分析器は、角振動数が異なる2つの超短パルスレーザー光を上記ダイクロイックミラーを介して上記コアに出力するレーザー発生器を有する。本実施形態の分光分析器は、非線形ラマン散乱の一種であるコヒーレント反ストークスラマン散乱を利用する。CARS光は、角振動数の異なる2つのレーザー光を用いて発生させる。角振動数がより高い方をポンプ光/プローブ光(ω_1)と称し、角振動数がより低い方をストークス光(ω_2)と称する。2つの光は、ダイクロイックミラーで同一の光路を通り、試料に集光され、更にポンプ光と同じ角振動数であるプローブ光を試料に集光させる。ポンプ光とストークス光の角振動数差($\omega_1 - \omega_2$)を、対象試料の分子固有の振動及び回転周波数に一致させると、分子の双極子モーメントが共鳴的に誘起される。この双極子モーメントからの散乱光のうち、 $2\omega_1 - \omega_2$ の角振動数をもつ光(ω_3)をCARS光と称する。また、本実施形態において、ストークス光は、種々の波長の光を含む白色光であってもよい。種々の波長の光を含むストークス光を用いることによって、未知の測定対象及び複数の測定対象を測定することが可能になり、更には、種々の振動モードを有する測定対象を測定することが可能になる。

【0029】

本実施形態において、レーザー発生器は、パルスレーザー光源、好ましくはモード同期チタンサファイアレーザー光源を備える。図1に示す通り、本実施形態にかかるレーザー発生器は、互いに角振動数が異なる超短パルスレーザー装置を2つ(21及び22)と、光学的遅延回路27と、ダイクロイックミラー25と、を備えていてもよい。2つの超短パルスレーザー装置を使用することによって、ポンプ光とストークス光を発生させる設定が容易になる。また、本実施形態において、レーザー発生器は、1つの超短パルスレーザー装置を備えていてもよい。1つの超短パルスレーザー装置から角振動数が異なる2つのレーザー光を発生させるために、レーザー光を任意のビームスプリッターによって2つに分割して、そのうちの1つのレーザー光を波長変換デバイス(例えば、波長変換用フォトニック結晶ファイバー)を通すことによって、角振動数が異なる2つのレーザー光を発生させることができる。従って、この構成のレーザー発生器は、1つの超短パルスレーザー装置と、少なくとも1つのビームスプリッターと、波長変換デバイスと、光学的遅延回路と、ダイクロイックミラーと、を備える。波長変換用フォトニック結晶ファイバーを用いた場合、種々の波長の光をストークス光として用いることができる。種々の光を含むストークス光に適切な

フィルターを通して特定の波長域内の光に絞ることが可能である。また、1つの超短パルスレーザー装置からのレーザー光をビームスプリッターによって2つに分割して、光パラメトリック増幅器を用いてそれぞれの光を任意の波長に変換してもよい。本実施形態において、レーザー発生器は、ポンプ光/プローブ光(λ_1)を光学的に遅延させるために、光学的遅延回路27を備える。

【0030】

5. 受光器

本実施形態の分光分析器は、上記コアを通過するコヒーレント反ストークスラマン散乱光を上記ダイクロイックミラーを介して受光する受光器を有する。受光器には、CCDカメラ又はICCDカメラをあげられるが、各波長の光の強度が計測できればこれらに限定されるものではない。CARS光と共に入射する背景光は、適切なフィルターを用いて除くことができる。

10

【実施例】

【0031】

以下、本発明を実施例及び図面によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0032】

実施例 1

光ファイバークロップの評価

光ファイバークロップの先端の形状についてシミュレーション解析を行った(図4及び5)。シミュレーション解析は、Poynting(富士通株式会社)を用いておこなった。構造設計のパラメーターは、テーパ角244とテーパ構造を打ち切るカット位置246とした(図4を参照)。ただし、テーパ角244が大きい場合、テーパ部における光のリークが大きいため、テーパ角244は小さい方が好ましい。次に、光ファイバークロップ形状の最適化に取り組んだ。光ファイバーの先端部を緩やかなテーパ形状とすることにより断熱的にビーム径を絞り込み、さらにちょうど最先端部でビーム径が最小となるよう、計算機シミュレーションにより構造設計を行った。テーパ部を有さないクロップ(図5aの上段)とテーパ部の長さが異なる4種類のクロップ(図5b-eの上段)に対し、電磁界シミュレーションを行った。図5a-e下段は、光ファイバーの先端における光の集光過程を比較した結果を示している。集光スポットサイズの最小値はテーパ角244には大きく依存せず、およそ半波長まで絞り込めることが明らかとなった。ただし、テーパ角244が大きい場合、テーパ部における光のリークが大きいため、テーパ角244は小さい方が好ましい。また、図5dに示す形状が最も集光に適していることが明らかとなった。

20

30

【0033】

実施例 2

テーパ部付き光ファイバークロップの作製

上記シミュレーション結果に基づいて、光ファイバークロップの先端にテーパ部を形成した。テーパ部付き光ファイバークロップの作製のために、コア径が2 μm の2%GeO₂ドープSiO₂コアとクラッド径が125 μm のクラッドを有する光ファイバーを用いた。1又は複数の勾配を有するテーパ部は、化学溶液によりエッチング法により作製した。クラッドに対しては、濃度40%のフッ化アンモニウム水溶液と濃度46%のフッ化水素酸水溶液とを組成比がNH₄F : HF : H₂O = 1.7 : 1 : 1となるように混合したエッチング溶液を使用した。コアに対しては、濃度40%のフッ化アンモニウム水溶液と濃度46%のフッ化水素酸水溶液とを組成比がNH₄F : HF : H₂O = 10 : 1 : 1となるように混合したエッチング溶液を使用した。

40

【0034】

図6にテーパ部を有する光ファイバークロップの作製手順を示している。光ファイバーの樹脂製被覆(ジャケット)を、ジャケットリムーバーを用いて剥ぎ取り、次に、樹脂製被覆を剥いだ光ファイバーを、その先端が平滑となるようにファイバーカッターで切断した(図6:手順1)。この光ファイバー(実施例1)を用いて、エッチング処理を行った。平滑に切断した先端を上記エッチング溶液に2時間浸すこと(図6:手順2)で、上記先端がテー

50

パー化された(図6:手順3)。得られたテーパ部のテーパ角は、90度であった。2つの勾配部を有するテーパ部を形成するために、上記テーパ化された光ファイバーを更に上記エッチング溶液に浸した(図6:手順4及び5)。エッチング液に浸す時間を、0分、10分、25分及び40分とし、テーパ部を有する4種類の光ファイバークローブを作製した。図7a、7c、7e及び7gは、それぞれ、エッチング処理時間が0分(即ち、二回目のエッチング処理を行っていない)、10分、25分及び40分の先端の走査顕微鏡写真を示す(それぞれ、実施例2-5)。図7b、7d、7f及び7hは、それぞれ、図7a、7c、7e及び7gの拡大写真である。表1に上記遠位端のパラメーターを示す。

【0035】

【表1】

	エッチング 処理時間		第一 勾配部の 長さ(μm)	第二 勾配部の 長さ(μm)	テーパ部 の長さ (μm)	テーパ 角(度)
	一回目	二回目				
実施例 1	-	-	-	-	-	-
実施例 2	2時間	0分	1	0	1	90
実施例 3	2時間	10分	0.9	1.1	2.0	70
実施例 4	2時間	25分	0.7	2.4	3.1	60
実施例 5	2時間	40分	5.3	0	5.3	20

10

20

【0036】

実施例3

蛍光試薬を用いた光ファイバークローブの評価

非線形信号の検出効率という視点から、ピコ秒パルスを用いた二光子励起発光計測を採用して上記クローブを評価した。測定方法は、以下の通りである。モード同期チタンサファイアレーザーからのパルス光(パルス幅:1.5ps、波長:532nm)をビームスプリッターで2つのパルス光に分離した。分離されたパルス光の一方をポンプ光/クローブ光として利用し、他方を波長変換用フォトニック結晶ファイバーに通して波長550-750nmの白色光(ストークス光)を発生させた。上記ポンプ光/クローブ光とストークス光をダイクロイックミラーで同一の光路を通過させて、実施例1から5の光ファイバークローブの近位側切断面に導入した。光ファイバークローブの遠位端を蛍光分子溶液に浸漬した。蛍光分子としては、二光子吸収断面積の大きなAlexa Fluor(登録商標)568(サーモフィッシャーサイエンティフィック)を使用した。テーパ部の先端に集光されたパルス光によってAlexa Fluor(登録商標)568を2光子励起し、生じた蛍光を再びテーパ部の先端から拾い上げた。光ファイバークローブの近位側切断面からダイクロイックミラーで蛍光信号を取り出し、励起パルス光や背景光を除去するためのフィルターを通過させた後、アバランシェフォトダイオードで検出を行った。

30

【0037】

図8は、光ファイバークローブの近位側から導入したレーザー光強度と二光子励起蛍光信号強度の関係をプロットしたグラフを示している。図8の(a)から(e)は、それぞれ、図5aからeに対応している。いずれのクローブにおいても励起パルスのパワーと蛍光信号強度の間に2乗の依存性があり、2次の非線形性を示す二光子励起発光が正しく検出されていることが確認され、再現性良く5種類のクローブ性能を比較することができた。二光子励起及び蛍光集光の効率が最も高いクローブは、図5c(実施例3)に示す形状のテーパ部を有する光ファイバークローブであり、以下図5b(実施例2)、図5d(実施例4)、図5e(実施例5)、図5a(実施例1)の順であることが確認された。図5c(実施例3)の効率は、図5a(実施例1)に示すテーパ形状を有していない(端面カットのみ)クローブと比較して、50倍高い値を示した。

40

【0038】

この実験結果は、シミュレーションの予想と若干異なるものであった。この差異を理解

50

するために、蛍光信号の集光過程のシミュレーションも実施した。集光効率のみに着目すると、実験結果と同様に、図5d(実施例4)に示すテーパ形状よりも図5c(実施例3)に示すテーパ形状の方が優れていることが確認された。ただし、励起効率と集光効率をともに考慮すると、先端径が小さいプローブの方が優れている(図5d(実施例4)に示すテーパ形状が最適)という結果となった。

【0039】

実施例4

電解質膜表面における水分子の振動の観察

テーパ部を備える光ファイバプローブとCARSを組み合わせて、固体高分子形燃料電池の電解質膜における水分子の振動を観察した。測定条件は、実施例3と同じとした。図9aは、乾燥状態及び加湿状態の電解質膜(Nafion(登録商標))上における水の振動を示すグラフを示している。一般的なラマン分光法で得られる水分子のスペクトルは、O-Hの対称伸縮振動と反対称伸縮振動に関するブロードなバンドとして 3400cm^{-1} 付近に観察されるが、テーパ部を備える光ファイバプローブを用いると、3つのピークが観察された。時間分解能は、10秒であった。従って、このプローブとCARSを組み合わせた構成によって、一般的なラマン分光法よりも良好な分解能を達成することができる。また、この構成によれば、乾燥状態及び加湿状態の電解質膜表面の水の定量が可能である。

【0040】

更に、コア径が $10\mu\text{m}$ と $2\mu\text{m}$ の光ファイバプローブと電解質膜(Nafion(登録商標))を用いて比較実験を行った。実験方法は、実施例4と同じである。結果をそれぞれ図9b及びcに示す。コア径が $10\mu\text{m}$ の光ファイバプローブ(乾燥状態の電解質膜(Nafion(登録商標)))において、O-Hの対称伸縮振動と反対称伸縮振動に関するピーク以外にも複数の必要のないピークが観察された(図9b)。一方、コア径が $2\mu\text{m}$ の光ファイバプローブの場合は、 $10\mu\text{m}$ の光ファイバプローブのような必要のないピークは確認されなかった(図9c)。これら必要のないピークは、水やその他の化合物に起因するものではなく、CARS光がファイバプローブを通過する際に生じる光学的な効果(例えば、散乱や反射)によって発生すると考えられる。従って、 $10\mu\text{m}$ 未満のコア径を用いると、より良好な定性的及び/又は定量的なデータを取得することができる一方で、より良好な定性的及び/又は定量的なデータよりもコアの耐久性を向上させたい場合は、 $10\mu\text{m}$ 以上のコア径を用いることができる。以上より、コア径が $10\mu\text{m}$ 以上の光ファイバプローブではノイズが生じるため、ノイズを排除するには、かかるコア径をより小さく(好ましくは、1から $3\mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $2\mu\text{m}$)すればよい。

【0041】

実施例5

電解質膜及びシリコン単結晶基板の観察

次に、固体高分子形燃料電池の電解質膜とシリコン単結晶を直接観察した。測定条件は、実施例3と同じにした。電解質膜には、炭素-フッ素からなるパーフルオロカーボン材料であるNafion(登録商標)を使用し、シリコン単結晶には、ミラー指数が(111)となる格子面に沿って切断したシリコン(111)単結晶基板を使用した。図10は、Nafion電解質膜での測定結果を示している。一般的なラマン分光法において、 600cm^{-1} 付近に観察されるC-Fの振動が、本光ファイバプローブにおいても観察された。また、図11は、シリコン単結晶基板での測定結果を示している。一般的なラマン分光法において、 500cm^{-1} 付近にSi-Siの振動が、本光ファイバプローブにおいても観察された。この結果から、本光ファイバプローブは、硬い無機材料であっても、柔らかい有機物であっても測定可能であることが明らかになった。

【0042】

実施例6

三次元非線形シミュレーション

：光ファイバの端面中心点からコア径までの電界強度

実施例1のプローブの先端からの測定可能距離をシミュレーションした。光源の波長は

、750nmとした。シミュレーションにおいて、コア長が30 μm の光ファイバーモデルを用いた。図12aは、光ファイバーの電界強度のイメージであり、図12bは、光ファイバーの端面中心点からコア径までの電界強度を3乗した値をプロットしたグラフを示している。シミュレーションの結果、電界強度は、光ファイバーの端面中心点(0 μm)において最大値となった。

【0043】

実施例7

三次元非線形シミュレーション

：光ファイバーの先端からの電界強度

次に、光ファイバーの先端からその中心軸に沿っての電界強度をシミュレーションした。シミュレーション条件は、実施例6と同じである。図13aは、光ファイバーの電界強度のイメージであり、図13bは、光ファイバーの先端からの電界強度を3乗した値をプロットしたグラフを示している。シミュレーションの結果、電界強度は、光ファイバーの先端から400nmの位置において最大値となった。

10

【0044】

実施例8

三次元非線形シミュレーション

：光ファイバーの先端からの集光強度

更に、光ファイバーの先端からその中心軸に沿っての集光強度(電界強度)をシミュレーションした。シミュレーション条件は、実施例6と同じである。図14aは、集光強度の測定位置を示す模式図であり、図14bは、各測定位置における集光強度を示すイメージであり、図15は、図14bの集光強度イメージの中心から算出した集光強度(電界強度)をプロットしたグラフを示す。シミュレーションの結果、集光強度は、光ファイバーの先端から2 μm の位置において最大値となった。

20

【0045】

実施例9

三次元非線形シミュレーション

：光ファイバーの先端からの集光強度

実施例7で得られた強度と実施例8で得られた強度の積算値を算出して、光ファイバーの先端からの距離に対してプロットした(図16)。表1は、図16のグラフに基づく、光ファイバーからの距離1 μm ごとのCARS強度を示している。

30

【0046】

【表2】

距離[μm]	0	1	2	3	4	5	6
CARS光強度 [(V/m) ⁸]	12.1	9.4	7.2	5.9	3.3	1.4	0.9

【0047】

この結果、光ファイバーからの距離が0 μm 、即ち、光ファイバーの先端が測定対象と接している場合に、CARS光強度が最大となることが明らかとなった。また、光ファイバーの先端と測定対象との距離が6 μm であっても、十分なCARS光強度が得られることが明らかとなった。従って、光ファイバーと測定対象とが接していなくても測定が可能であることが明らかになった。

40

【0048】

以上、本発明を実施例に基づいて説明した。この実施例はあくまで例示であり、種々の変形例が可能で、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

【符号の説明】

【0049】

10 燃料電池

11 電解質膜

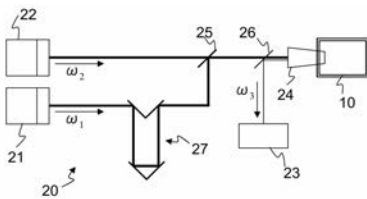
50

- 12 ガス拡散電極
- 13 セパレーター
- 14 ガス導入口
- 15 ガス排出口
- 16 燃料電池セル
- 20 分光分析器
- 21 レーザー装置(ポンプ光/プローブ光用 ; ω_1)
- 22 レーザー装置(ストークス光用 ; ω_2)
- 23 受光器
- 24 光ファイバプローブ
- 241 コア
- 242 クラッド
- 243 テーパー部
- 244 テーパー角
- 245 勾配部
- 245a 第一勾配部
- 245b 第二勾配部
- 246 カット位置
- 247 被覆
- 25 ダイクロイックミラー(ポンプ/プローブ光及びストークス光用)
- 26 ダイクロイックミラー(散乱光用)
- 27 光学的遅延回路
- 28 アダプター
- 29 対物レンズ
- 30 エッチング溶液

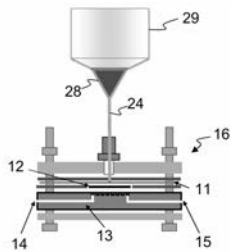
10

20

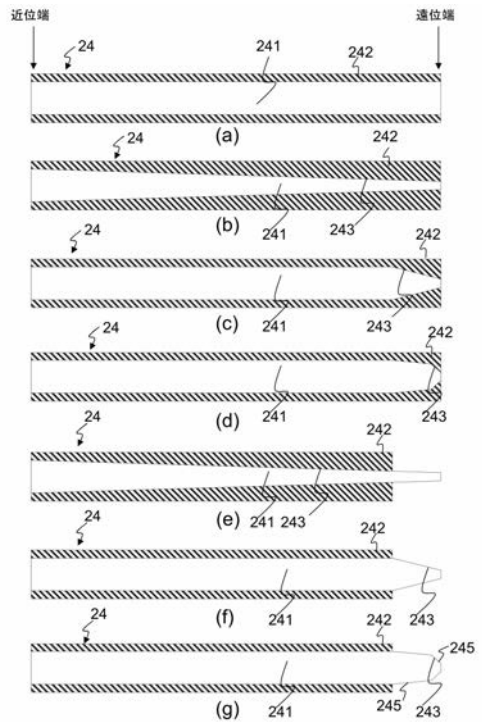
【 図 1 】



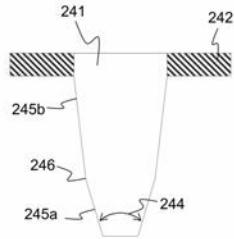
【 図 2 】



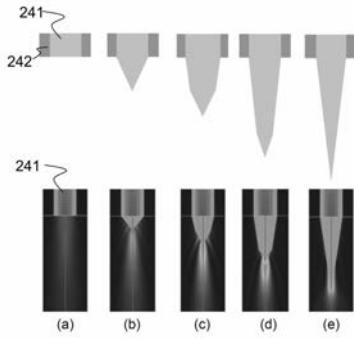
【 図 3 】



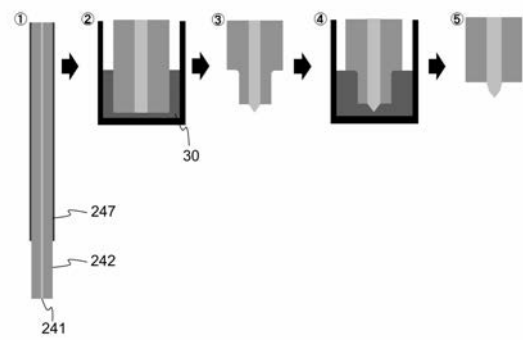
【 図 4 】



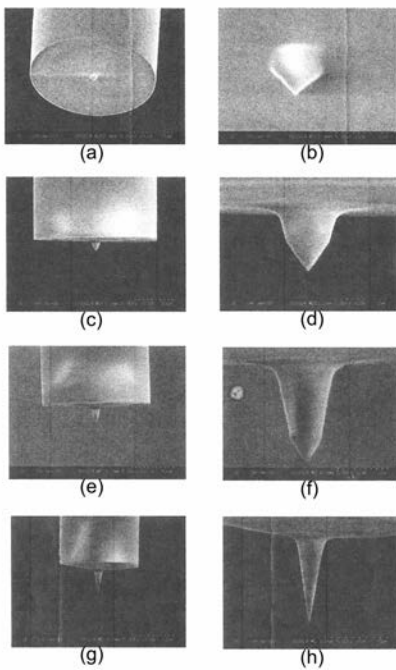
【 図 5 】



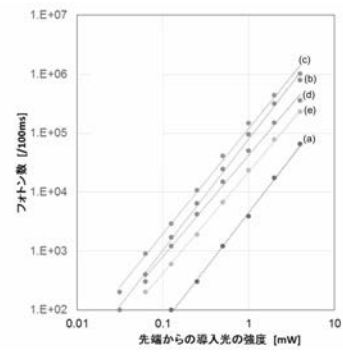
【 図 6 】



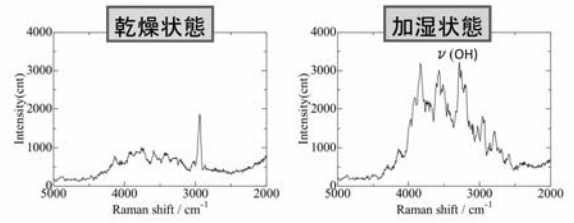
【 図 7 】



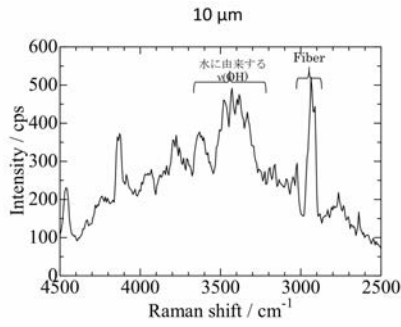
【 図 8 】



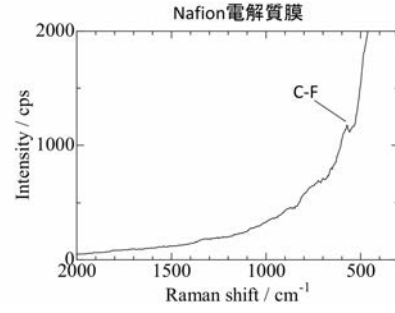
【 図 9 a 】



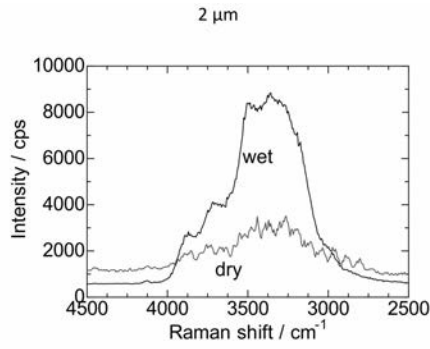
【 図 9 b 】



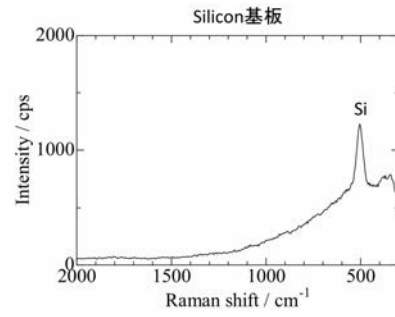
【 図 1 0 】



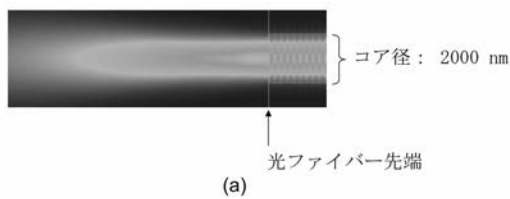
【 図 9 c 】



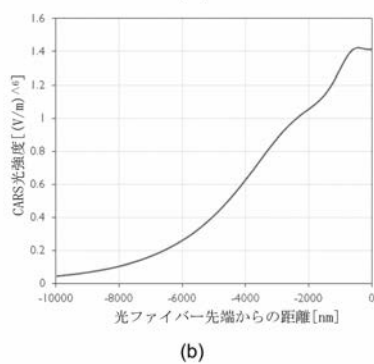
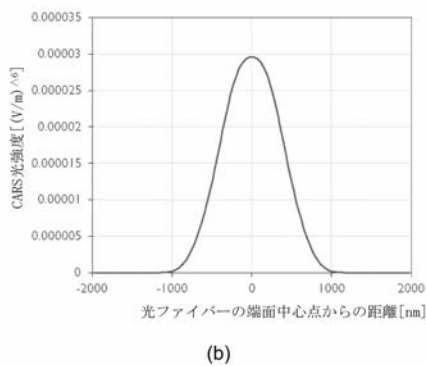
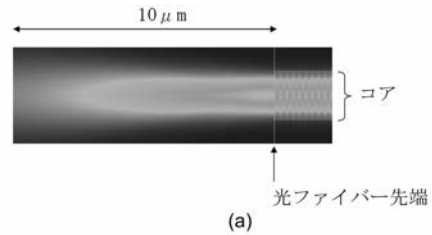
【 図 1 1 】



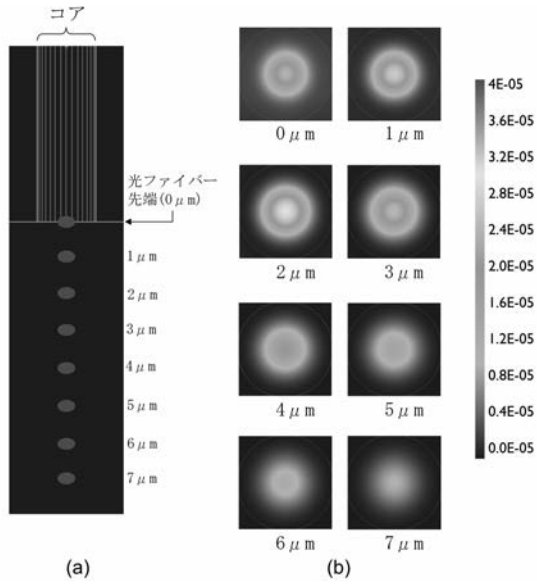
【 図 1 2 】



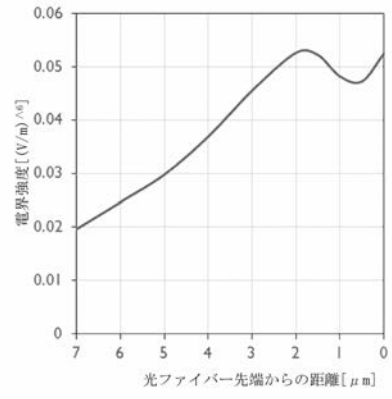
【 図 1 3 】



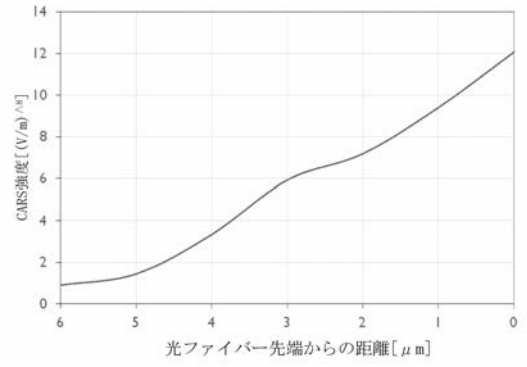
【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 酒井 優
山梨県甲府市武田四丁目4番37号 国立大学法人山梨大学内
- (72)発明者 原 正則
山梨県甲府市武田四丁目4番37号 国立大学法人山梨大学内
- (72)発明者 松島 永佳
北海道札幌市北区北21条西5丁目1-8 ニスード301
- (72)発明者 齋木 敏治
東京都文京区本郷5-32-20
- Fターム(参考) 2G043 AA06 CA05 EA04 HA05 HA09 JA02 KA09 LA01
5H026 AA06