

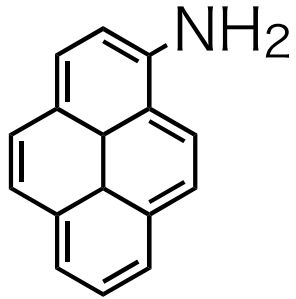
臭気の可視化、目視でガスの 検出が可能な有機蛍光体

東京電機大学 理工学部 理学系
准教授 足立 直也

2021年10月28日

背景

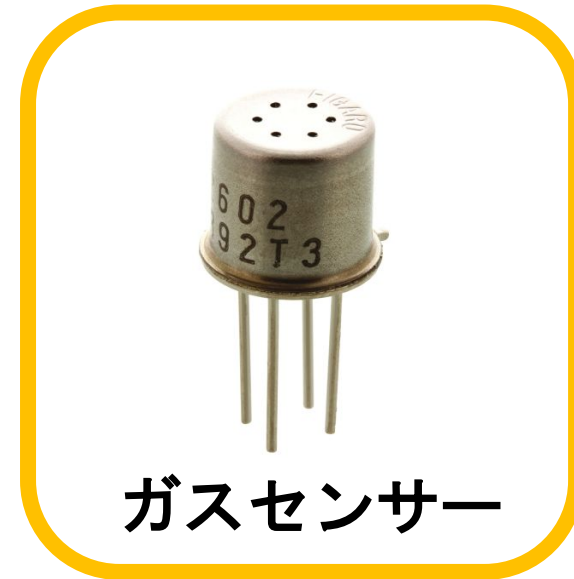
化学センサー



有機蛍光体蛍光



pH試験紙



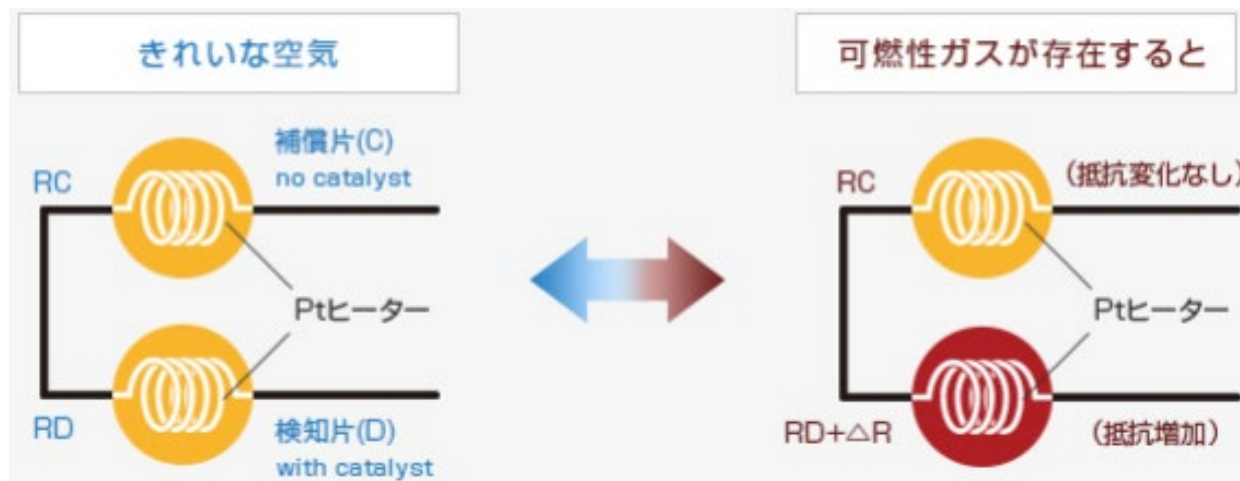
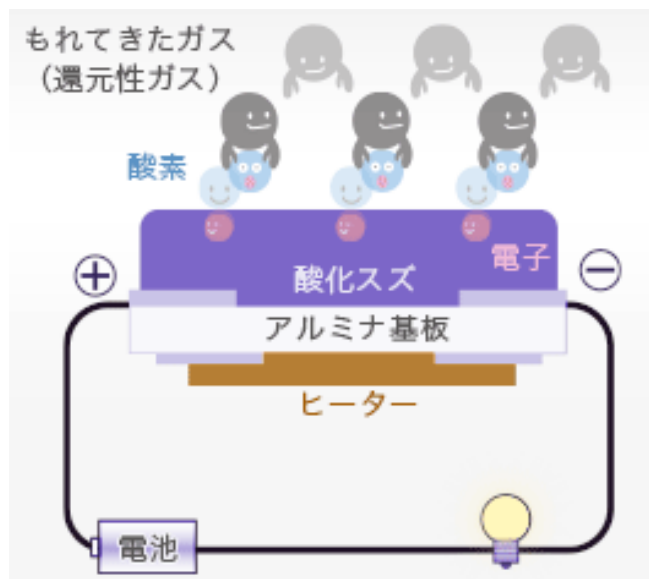
ガスセンサー

溶液中の各種イオン、分子、空気中のガス分子や、細胞内の物質などを認識し、電気信号や蛍光シグナルの形で検出できるセンサーを化学センサーという。ガスやpHなど環境中の物質の存在や濃度を測ることができるが、下記の問題が存在する。

- ・専用の装置が必要
- ・繰り返し使用することが難しい。

既存のガスセンサー

一般的なガスセンサーの構成

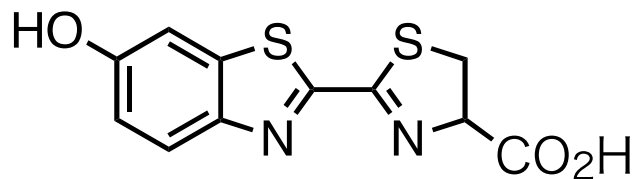


既存のガスセンサーは、半導体型のセンサーがほとんどでありセンサー部に金属酸化物を用いている。**重量変化または電気伝導性の変化からガスを検出**。高感度(ガスによってはppbオーダー)で様々なガス種に対応できる。

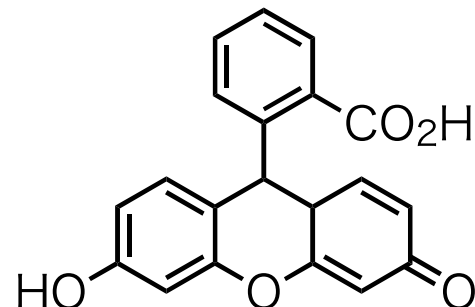
背景

有機蛍光体

例



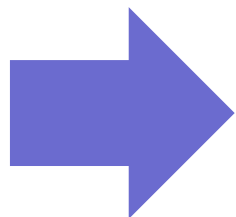
ルシフェリン



フルオレセイン

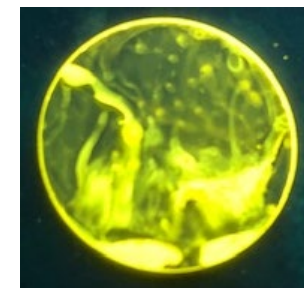
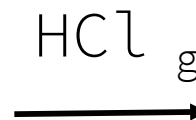
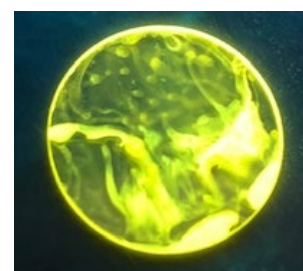
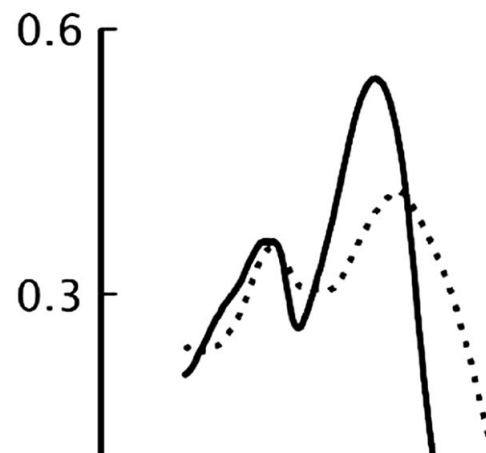
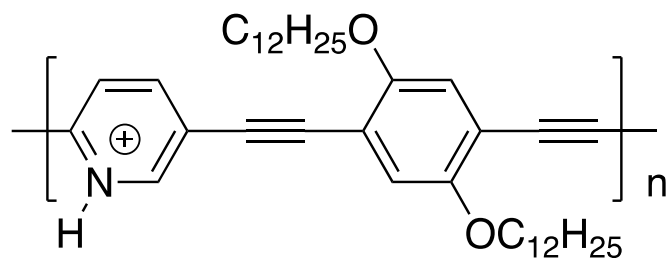
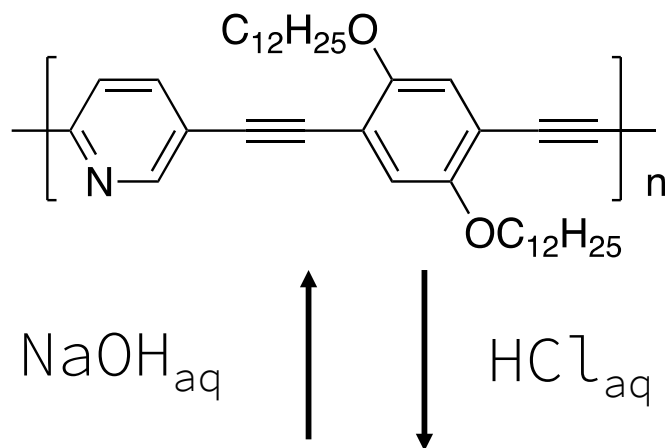


有機発光体は、化学センサーの認識材料である。
通常、有機発光体は室温下においては固体状態で存在。
分子間に強く相互作用が働いているため。



有機溶媒や水に溶解・分散させる，もしくは真空蒸着法を用いないと成型加工できないため、応用が制限。

過去の研究



- ・上記の共役系高分子は、塩酸水溶液を添加すると溶液色が緑色から黄色へと変化するpH応答性の高分子を開発した。
- ・しかし、薄膜状態で塩酸ガスを曝露しても色調の変化が見られなかった。

従来技術とその問題点

既に実用化されているガスセンサーは、半導体型が多く、電気抵抗や重量変化でガスを検出しているため、電気信号へ変換しなければならず、**専用の装置が必要・直感的な判断が難しい**。

有機蛍光体を用いたセンサは、基本的に**溶液中のみ**でしか使用できないため、ガスセンサーの材料にすることは難しい。

といった問題のため目視型ガスセンサーはまだ普及していない

本提案

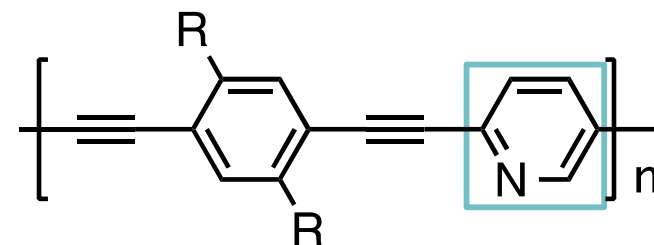
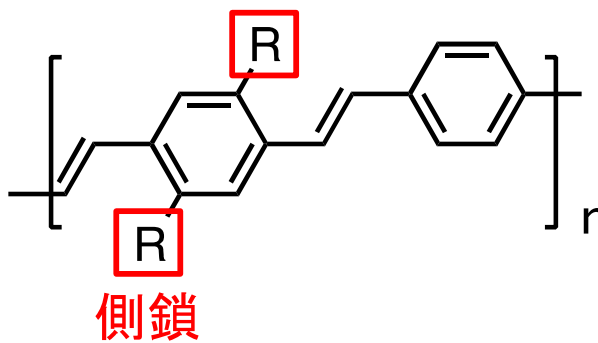
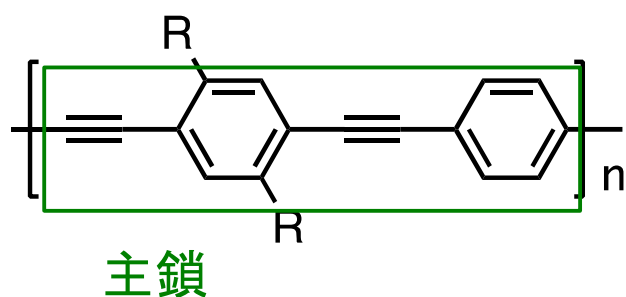
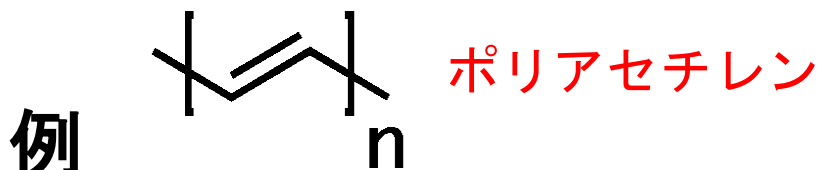
有機蛍光体を用いたガスセンサ

有機蛍光体を**常温液体化**させることでガス
センサーに応用

専用の装置を必要とせず、使用する場所も
選ばない目視で判断するガスセンサー。

臭気の可視化が可能になる

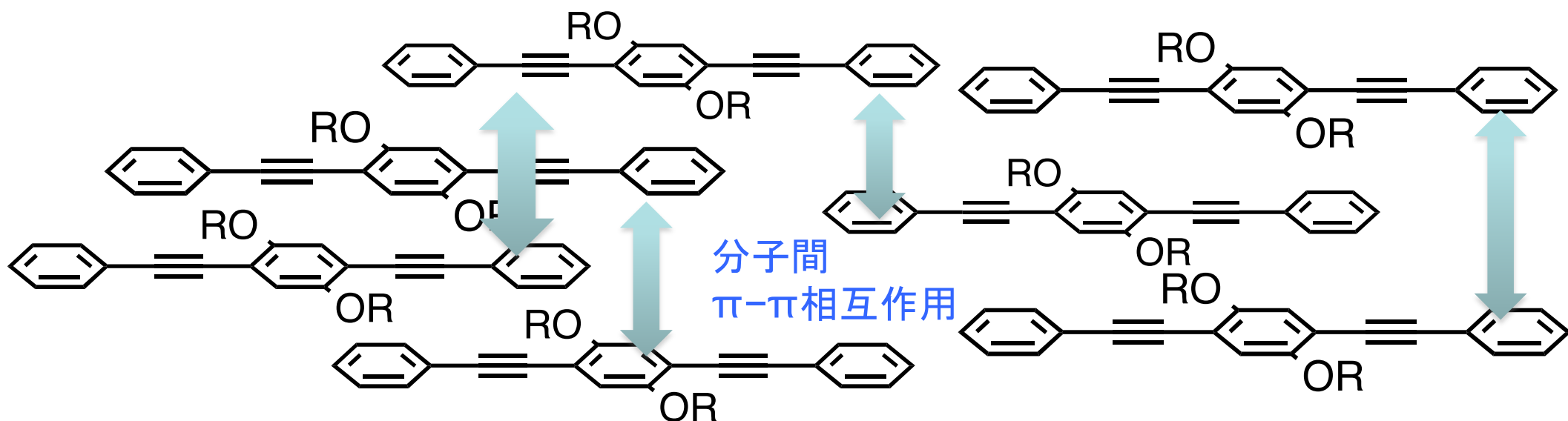
共役系化合物



- ・ポリアセチレンに代表される化合物で、上図のような**多重結合と単結合を繰り返し持つ分子**の総称
- ・**高い発光特性や電気伝導性**を活かして、有機発光デバイスや、化学センサーの材料として応用されている。
- ・**側鎖(-R)の部分や主鎖の構造に分子認識部位を導入**することで、蛍光・電気特性の変化から種々の化学物質の検出を確認できる化学センサーになる。

自己集合

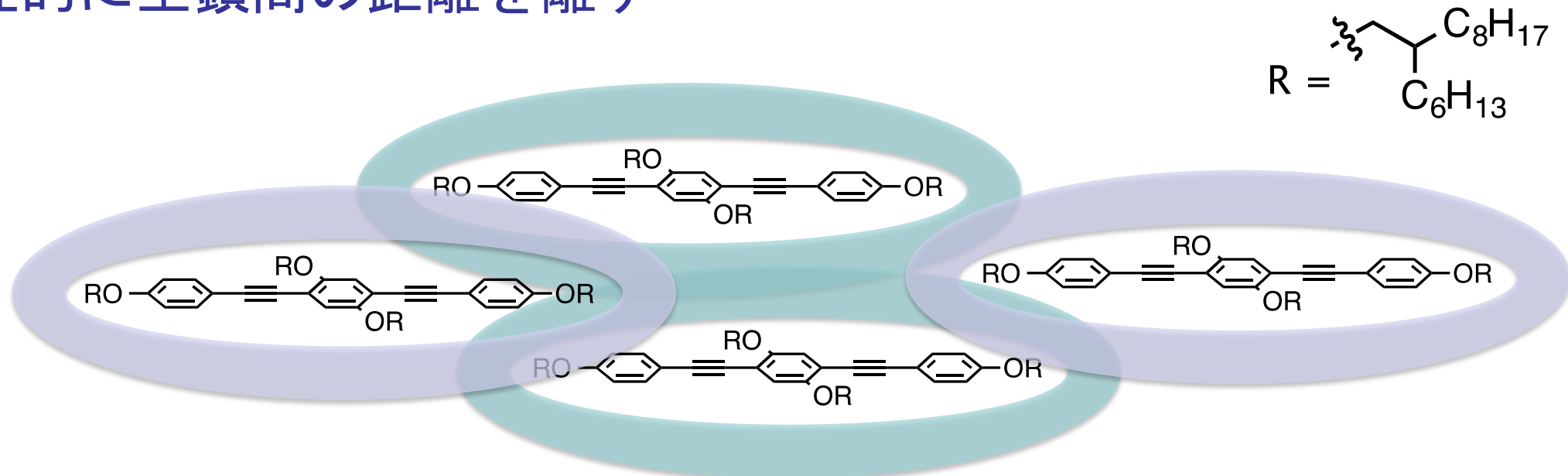
ガスセンサー応用への障害



- ・ 共役高分子は、主鎖間の分子間相互作用(π - π 相互作用、van der Waals力など)により自己組織化する。
- ・ 自己組織化すると、主鎖間でエネルギーのやりとりをしまい、発光効率や電気伝導性の低下につながる。
- ・ 自己組織化により、 π -共役高分子は室温下固体状態で存在する。

自己集合制御

物理的に主鎖間の距離を離す

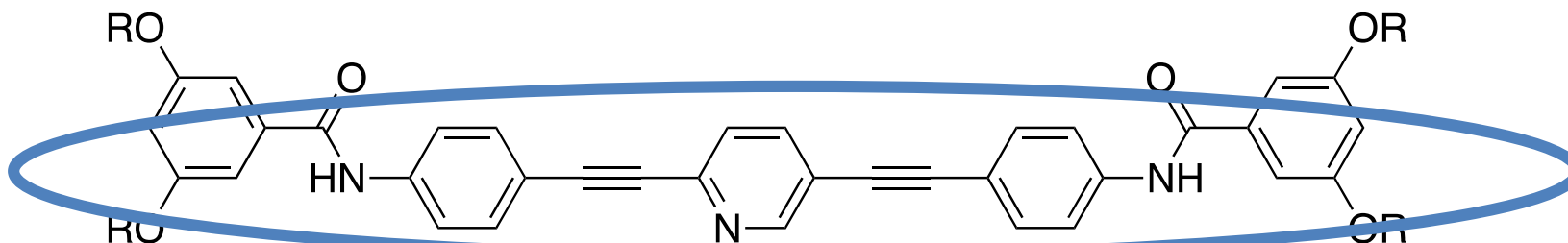


長鎖分岐アルキル基による共役コアの被覆

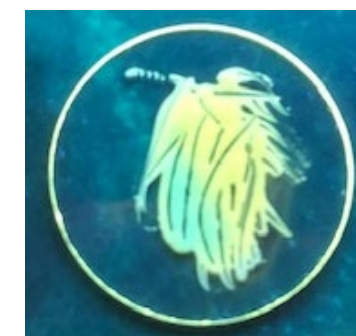
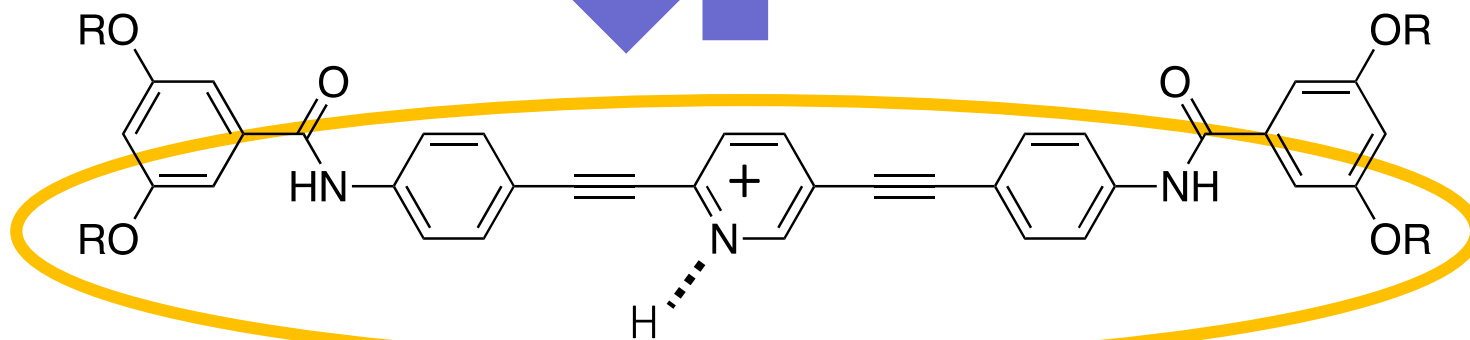
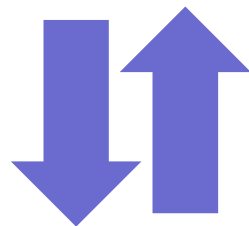
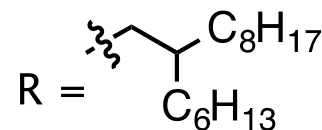
- ・ 長鎖分岐アルキル基 (R) の導入により、共役系化合物のコアを被覆、相互作用を妨げることができ、室温下液体状態となる。
- ・ 液体状態であるため屈曲面、柔軟な素材などに塗布できるため、応用しやすい。
- ・ 有機溶媒に溶解させなくても強く蛍光する。

分子認識部位を導入することで、ガスカルセンサーへの応用ができる。

酸性ガスセンサー



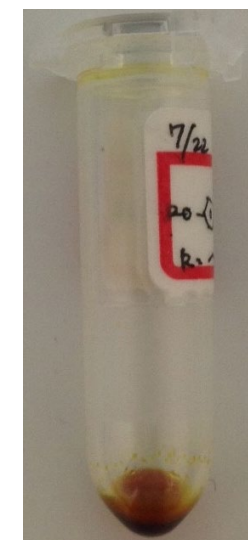
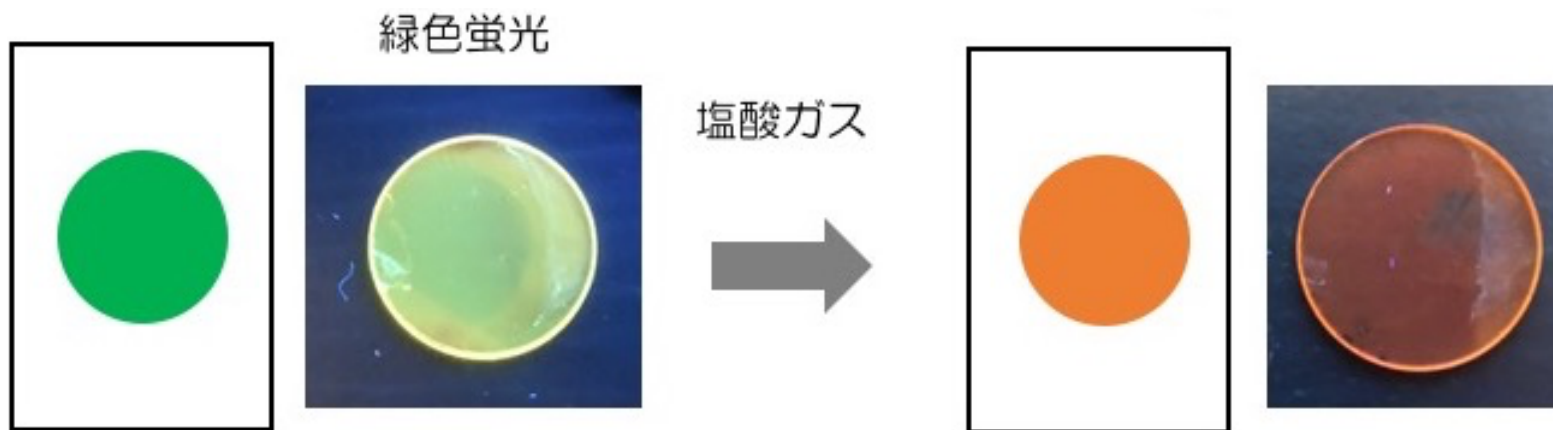
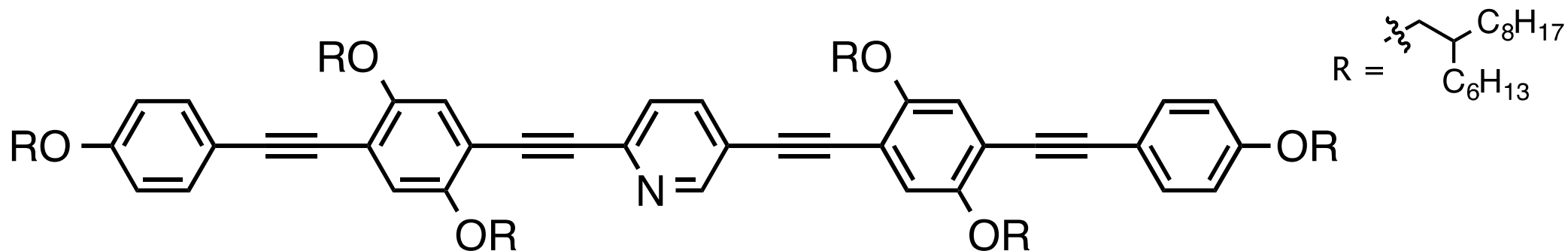
ピリジン環が検出部位となり、酸性
ガスのプロトンをトラップ



OPE-Pyは基板上で液ダレをしたため、改良するため構造中に水素結合部位を導入し、基板との親和性の向上を図った。
蛍光色変化は変わらず

過去の例

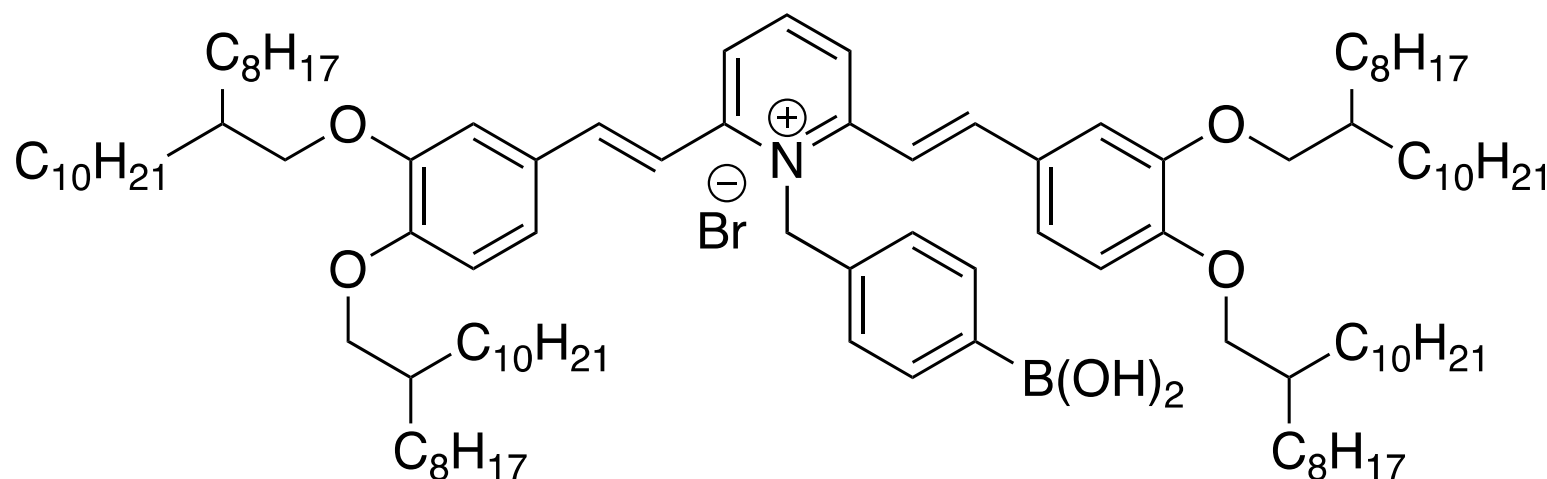
有機蛍光体液体を用いたガスセンサー



酸性ガスを認識すると蛍光色が直ちに変化する

アンモニアガスセンサー

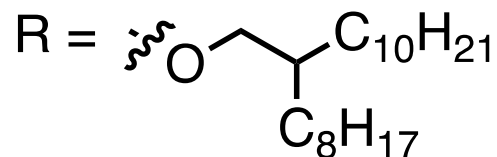
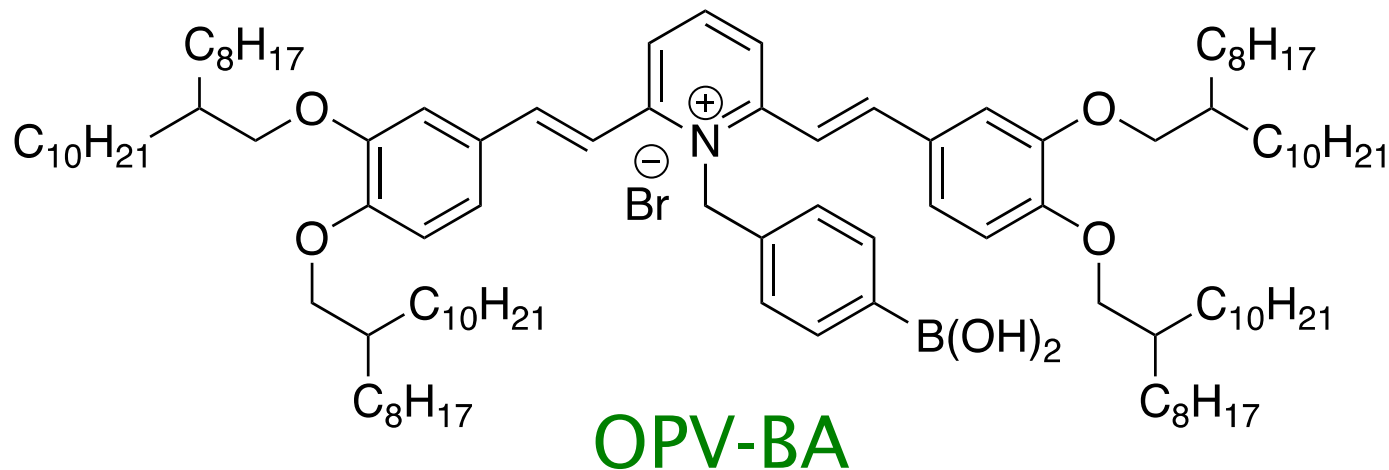
塩基性ガス(アミン系)に応答するガスセンサーを開発。



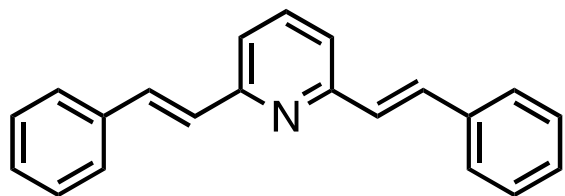
OPV-BA

認識部位としてフェニルボロン酸部位を導入
静電相互作用や π 電子相互作用など分子間相互作用が強く働くため、長鎖分岐アルキル基を計4つ導入

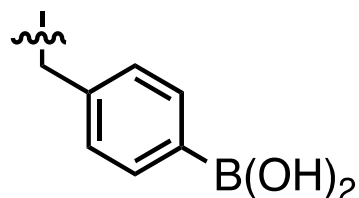
アンモニアガスセンサー



長鎖分岐アルキル基：自己集合を阻害し、融点を下げる



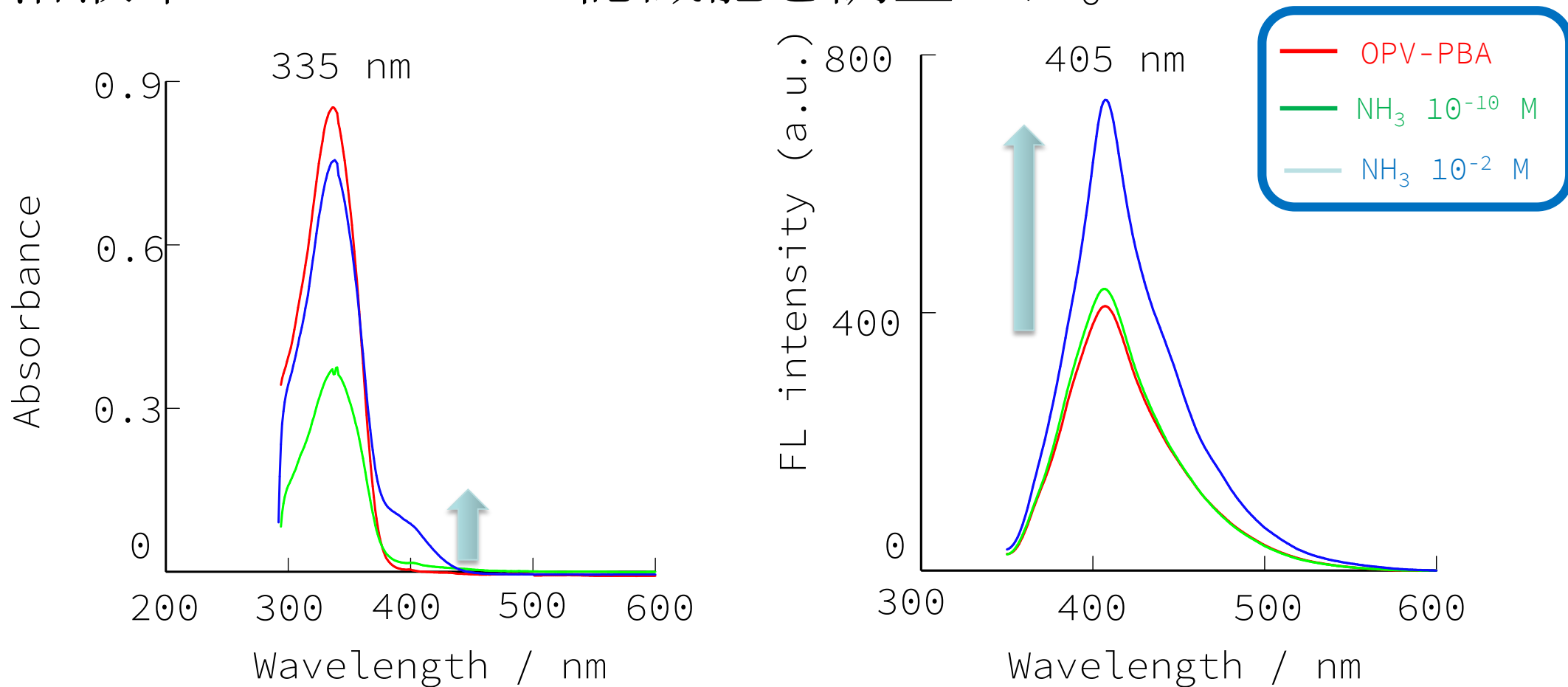
OPVコア：蛍光発光し、ガスの検出で発光色を変化



フェニルボロン酸：アンモニアガスを検出

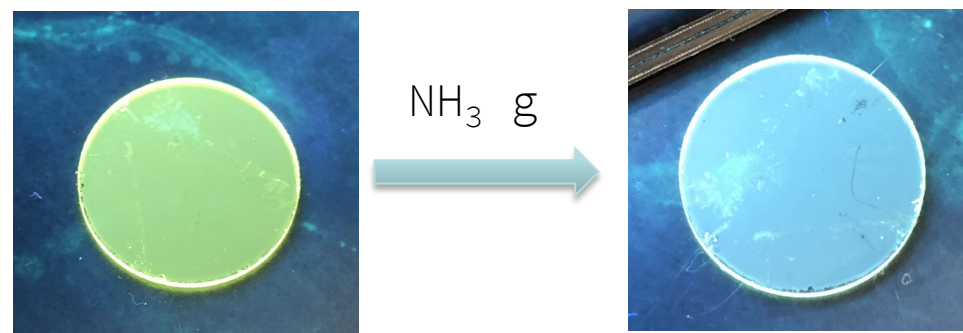
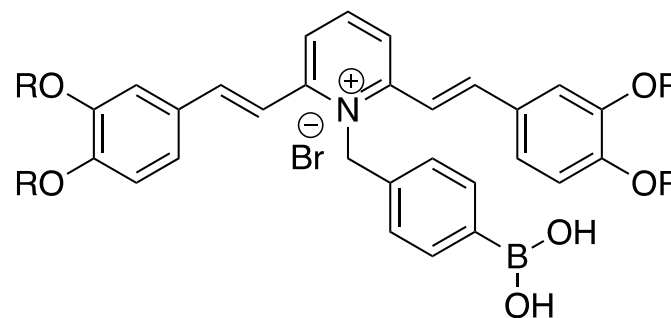
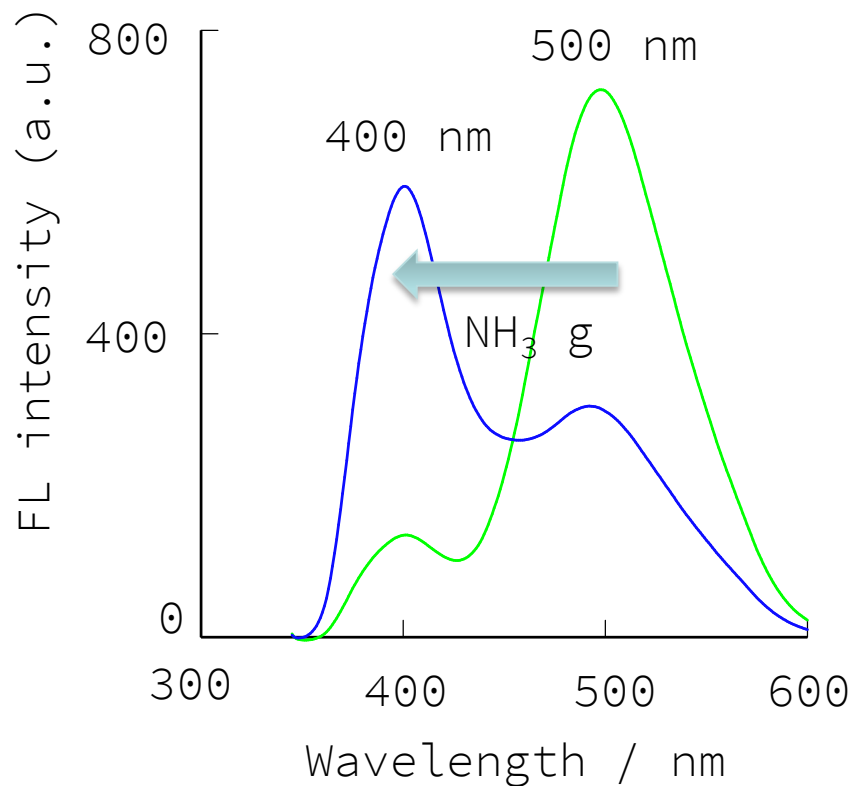
溶液中における認識

水溶液中のアンモニア認識能を調査した。



認識感度 : 10^{-10} M以下 (10^{-12} molの感度 : 溶液中)

アンモニアガス認識能



アンモニアガスを認識すると蛍光色が緑色から青色へと即座に変化した。

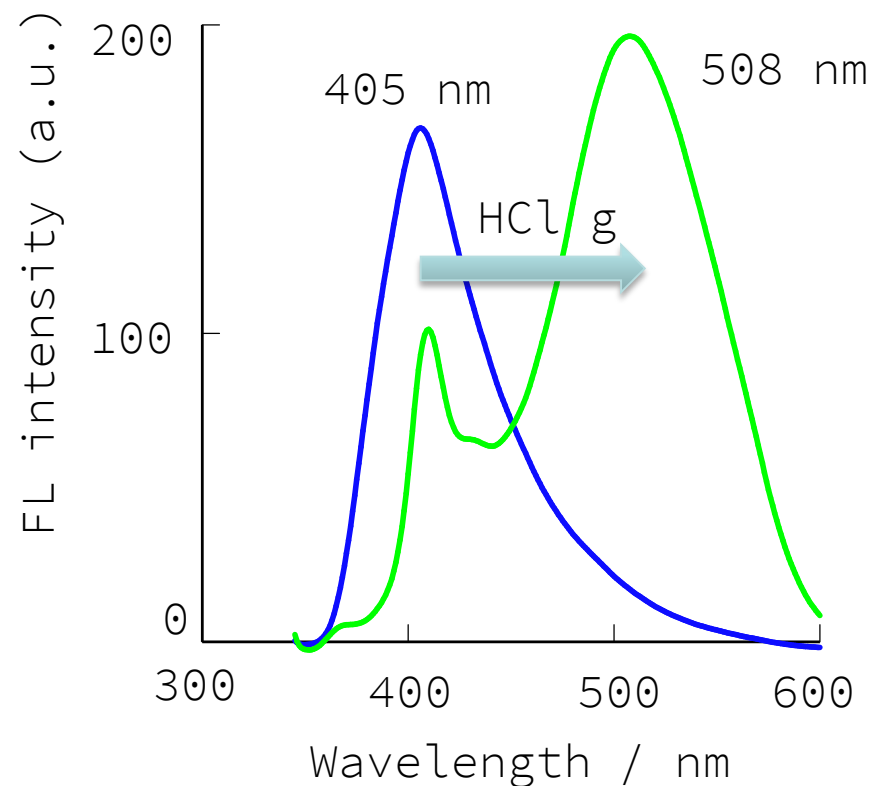
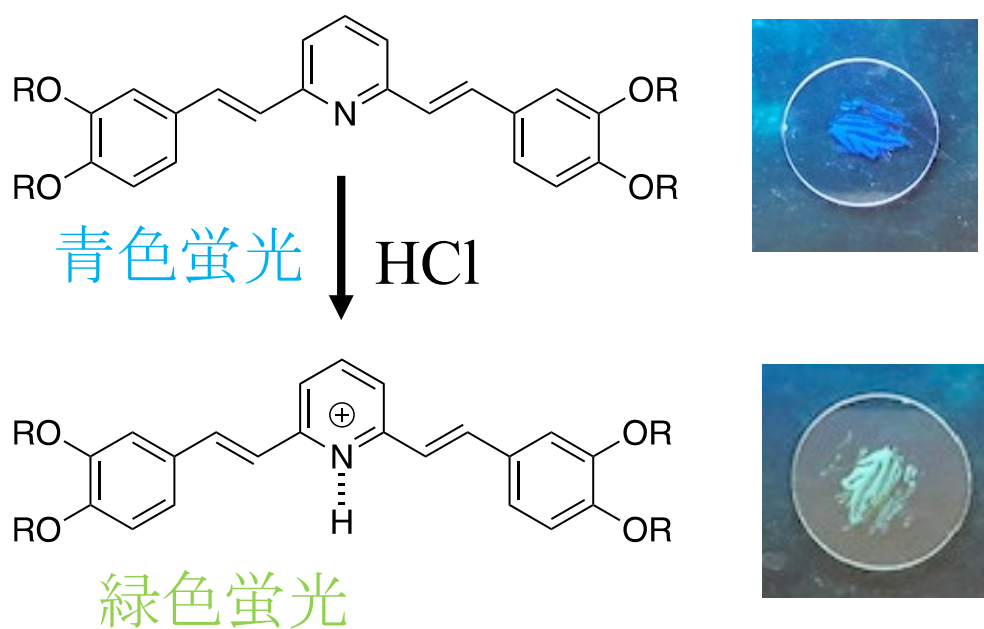
しばらく時間を置くと緑色蛍光に戻った。繰り返し利用が可能

動画

新技術説明会

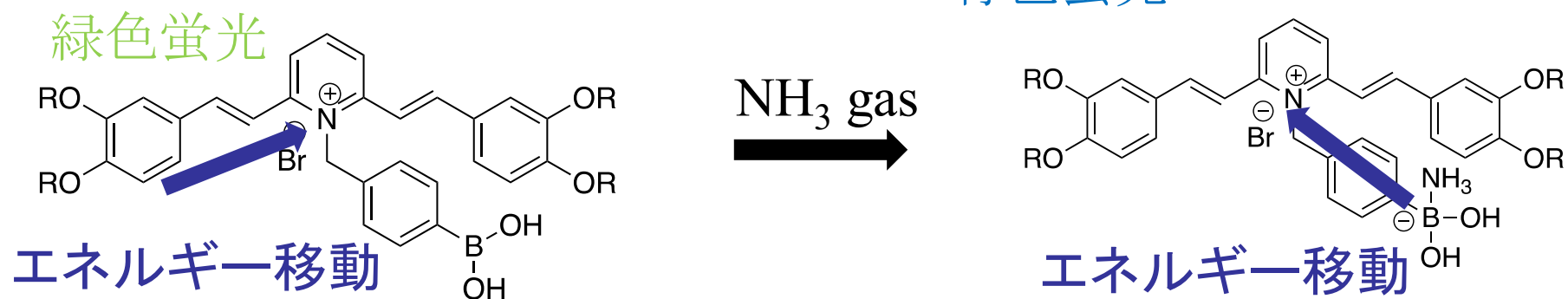
検出メカニズム

前駆体のOPVを用いて検出メカニズムを検討した。



OPVのN原子がイオン化すると蛍光色が青色から緑色へと変化した。

検出メカニズム



この結果から、Ph-BA部位がアンモニアガスを認識するとBA部分がイオン化し、電子リッチな状態になる。この電子が電子不足の N^+ へと移動することで、 N^+ の電子不足が解消される。その結果、OPVの蛍光色である青色へと変化する。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 有機蛍光体は室温下固体で存在するため応用面で問題があったが、液体状態とすることで問題を解決した。
- 従来のガスセンサとは異なり、専用の装置を必要とせず、目視で判断するため直感的にアンモニアガスを感知できる。
- 液体材料であるため、持ち運びが容易、場所を選ばず塗布が可能、従来のガスセンサが設置しにくい場所にも簡単に設置できる。

想定される用途

- 塗布した箇所が即座にガスセンサとなるため、どこにでも設置できるガスセンサー
- 従来のガスセンサの設置が難しい箇所の環境のモニタリングや呼気から健康を判断
- 目視型の臭気センサーとして、工場の安全管理やオフィス内の環境モニタリング
- ヘルスケア端末としての活用

実用化に向けた課題

- OPV-BAの耐久性に問題がある。（現在改良中）数ヶ月経過で蛍光特性が低下してしまう。
- アンモニアガス検出について詳細な認識感度の調査が必要。
- 有機蛍光体の製造工程を改良し、1回あたりの収率・収量の改善が必要

企業への期待

- 応用できる分野、場面、製品や、ニーズを
教えていただきたい。
- 目視型のガスセンサーの開発を希望する企
業との共同研究を希望。
- 化学センサーに限らず、有機蛍光体を使用
した製品開発を希望する企業との共同研究
を希望

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 化合物、それを含んでなるアン
ンモニア検出材料及びその製造
方法、並びにそれを用いたアン
モニアの検出方法
- 出願番号 : 特願2020-041889
- 出願人 : 学校法人東京電機大学
- 発明者 : 足立直也

お問い合わせ先

東京電機大学

研究コーディネーター 安江 準二

TEL 03-5284-5225

FAX 03-5284-5242

e-mail crc@jim.dendai.ac.jp