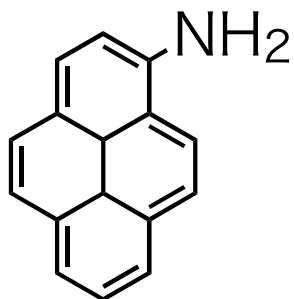


臭気の可視化、目視で酸・ 塩基性ガスの検出が可能な 液状有機蛍光体センサ

東京電機大学 理工学部 理学系
准教授 足立 直也

背景

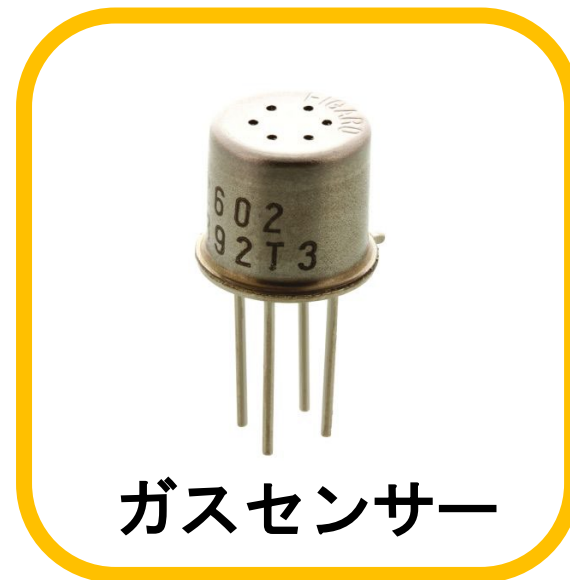
化学センサー



有機蛍光体蛍光



pH試験紙



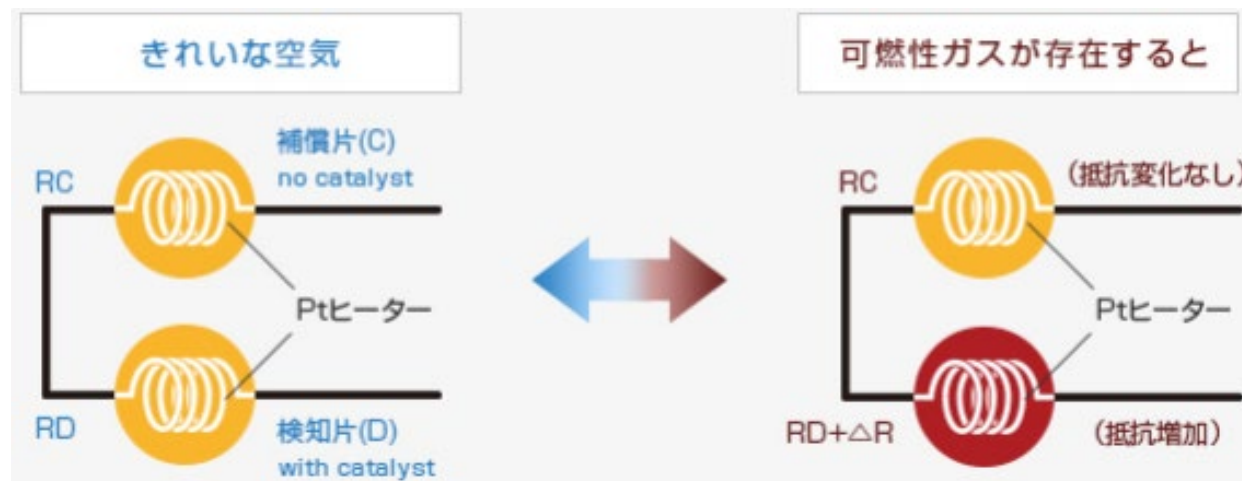
ガスセンサー

溶液中や、空気中の種々の化学物質を認識し、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

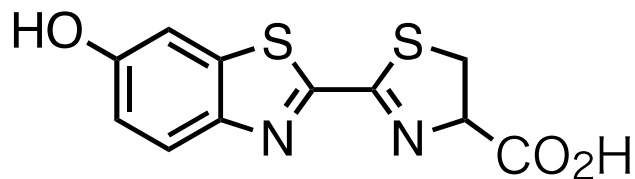


既存のガスセンサーは、半導体型のセンサーがほとんどでありセンサー部に金属酸化物を用いている。**重量変化または電気伝導性の変化からガスを検出**。高感度(ガスによってはppbオーダー)で様々なガス種に対応できる。

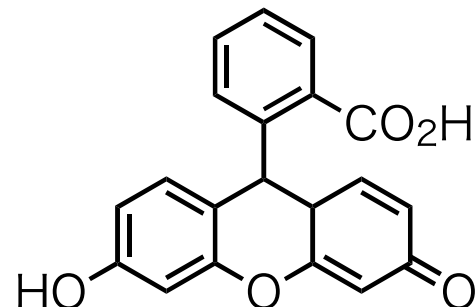
有機蛍光体

有機蛍光体

例



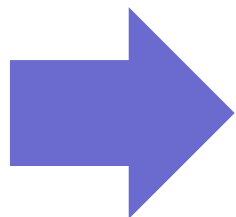
ルシフェリン



フルオレセイン



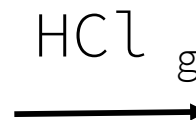
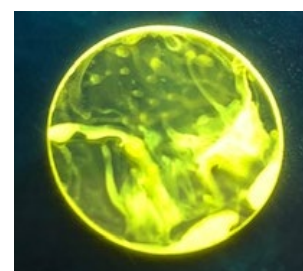
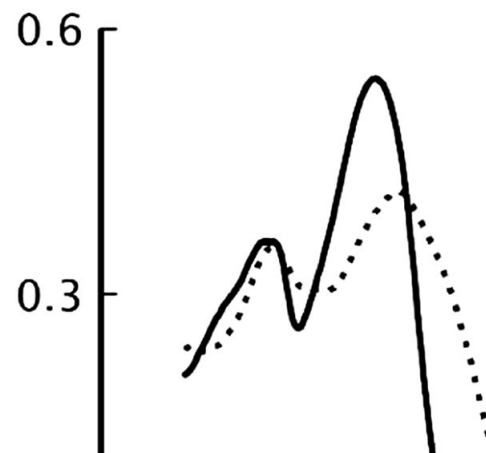
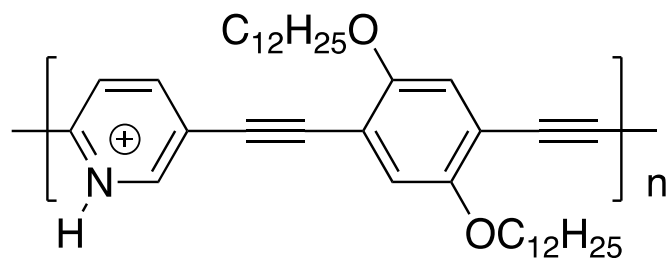
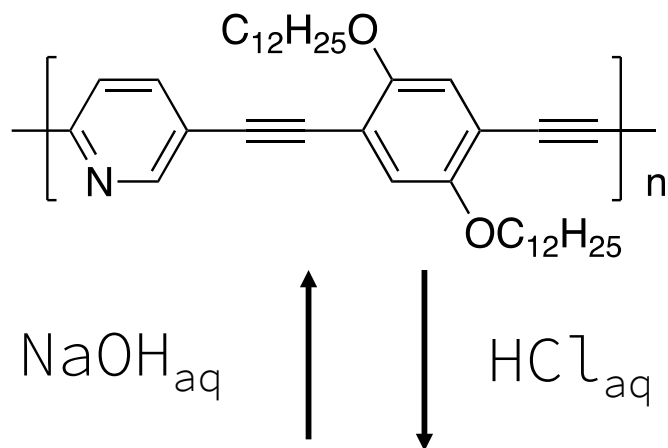
有機発光体は、化学センサーの**認識材料**である。
通常、有機発光体は室温下においては固体状態で存在。
分子間に強く相互作用が働いている。



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。

気体分子の検出は困難

過去の研究



- 上記の有機蛍光体は、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試験紙タイプの高分子である。
- しかし、薄膜状態では塩酸ガスの検出は困難であった。

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、**有機蛍光体を用いた目視型ガスセンサー**はまだ普及していない

本提案

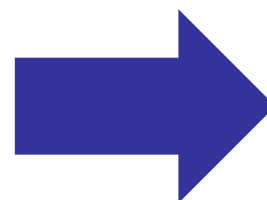
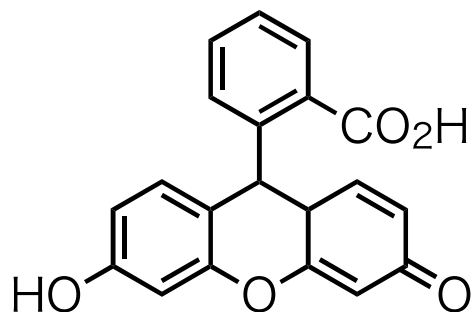
有機蛍光体を用いたガスセンサ

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

液状化有機蛍光体



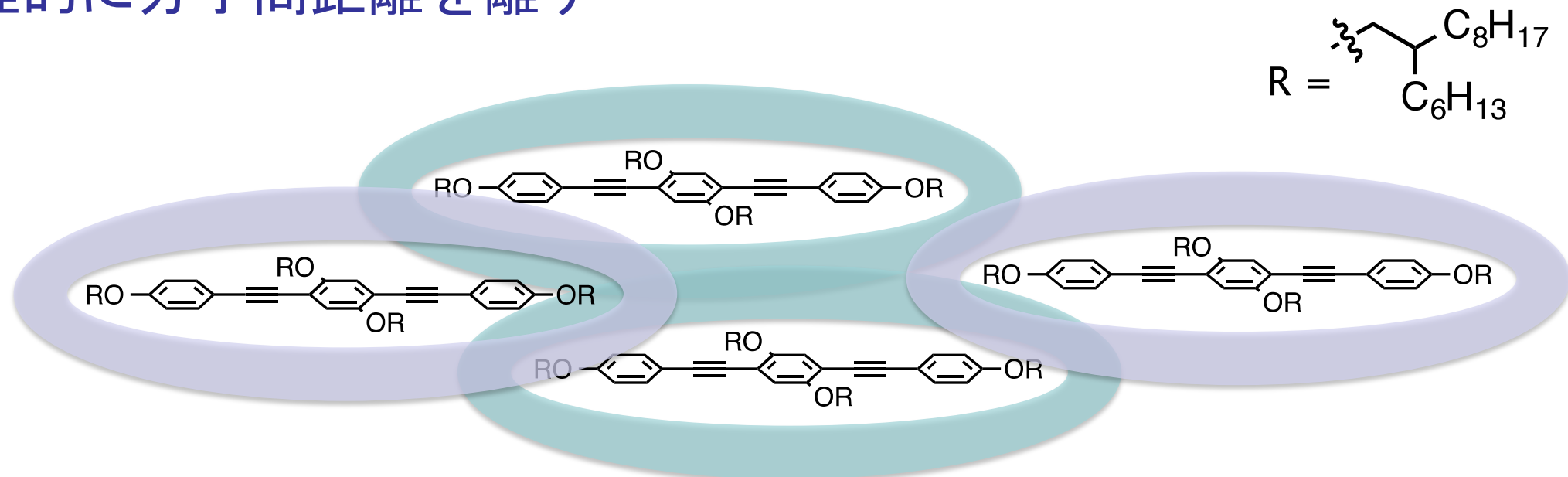
液状化

有機蛍光体の液状化により、以下の利点がある。

- 気体分子の検出が可能になる。
- 有機溶媒に溶解させなくても利用可能
- 薄膜化が容易
- 色調の変化で気体の検出が可能

液状化の手法

物理的に分子間距離を離す

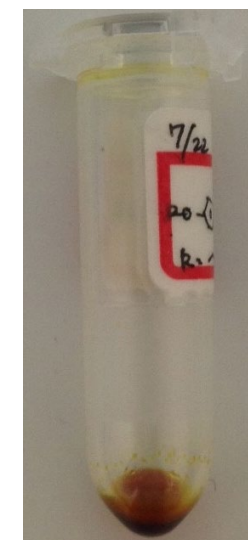
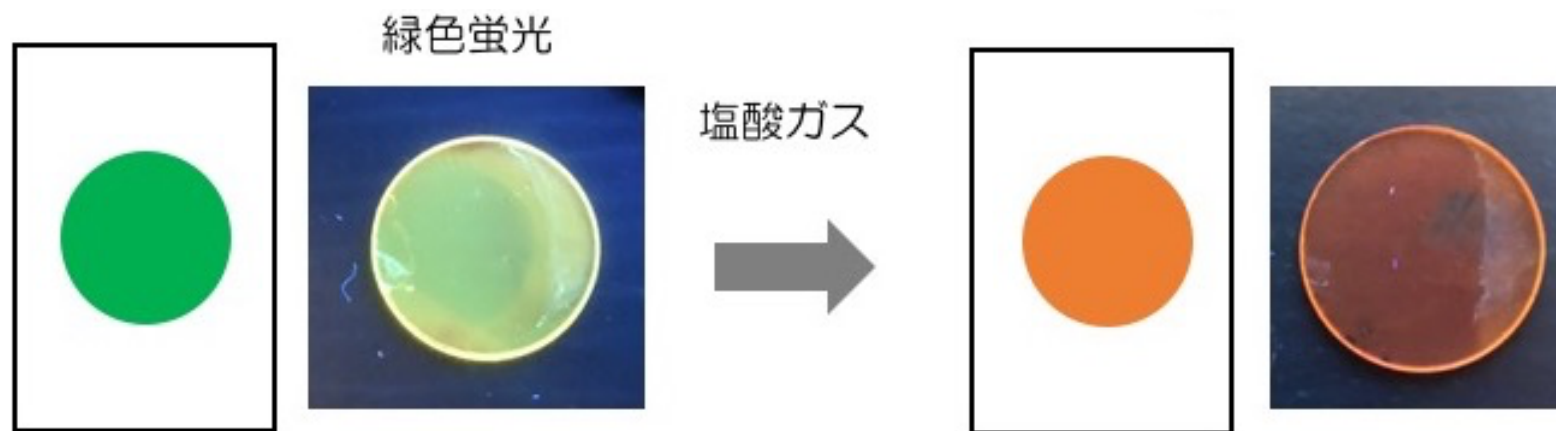
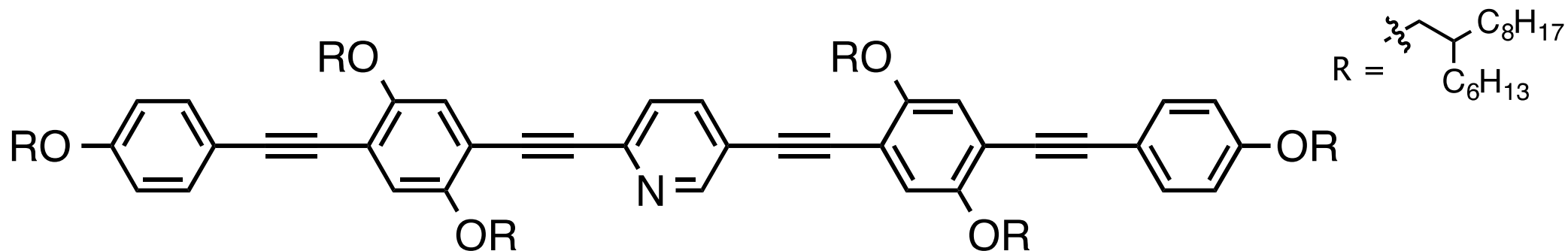


長鎖分岐アルキル基による共役コアの被覆

- ・ 長鎖分岐アルキル基 (R) の導入により、蛍光色素のコアを被覆、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。

過去の例

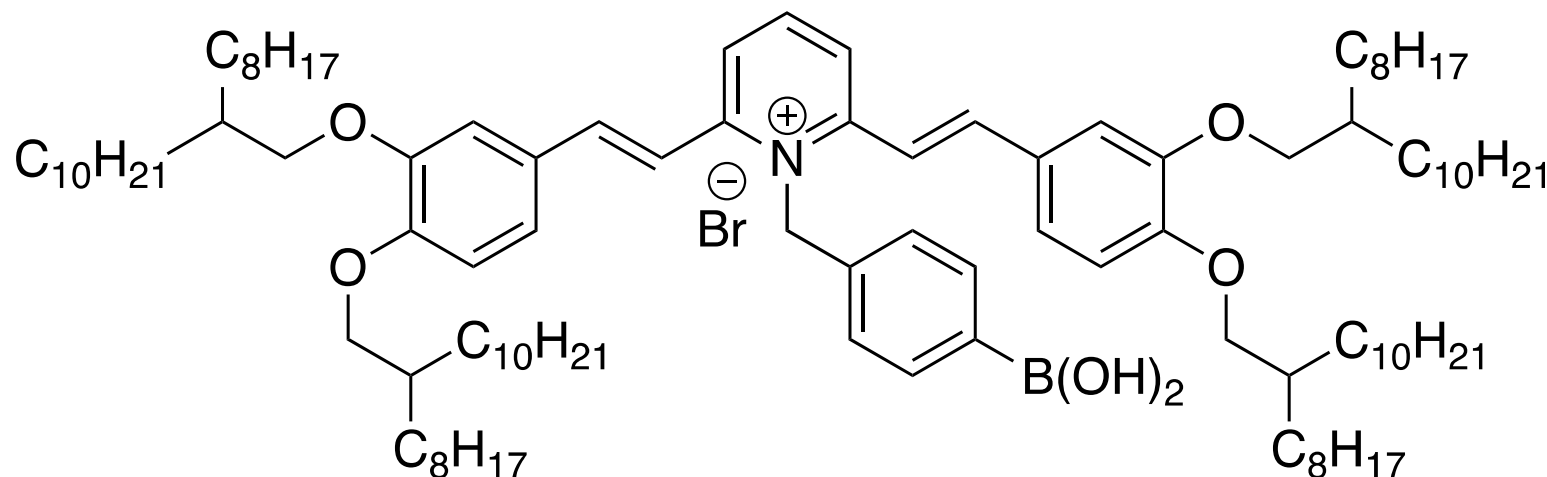
有機蛍光体液体を用いたガスセンサー



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

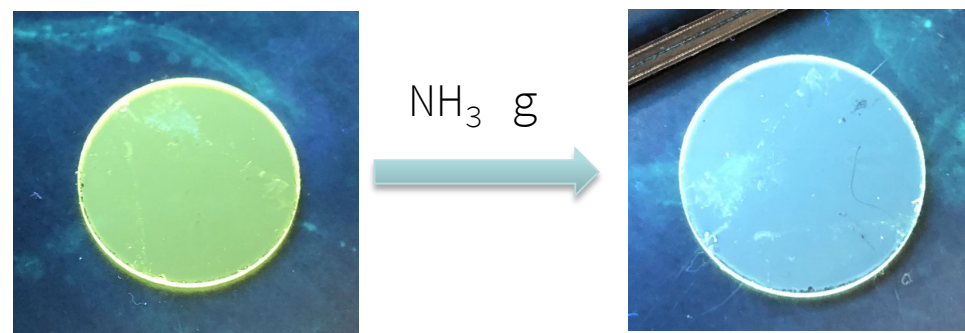
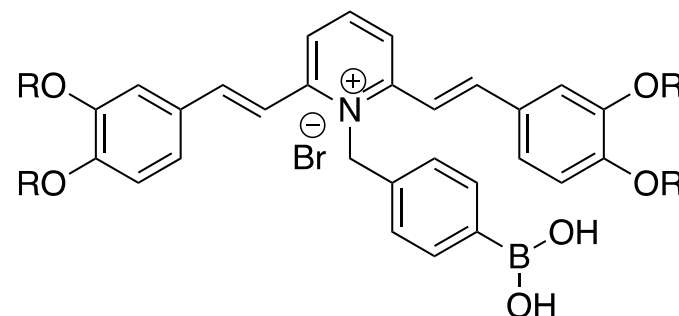
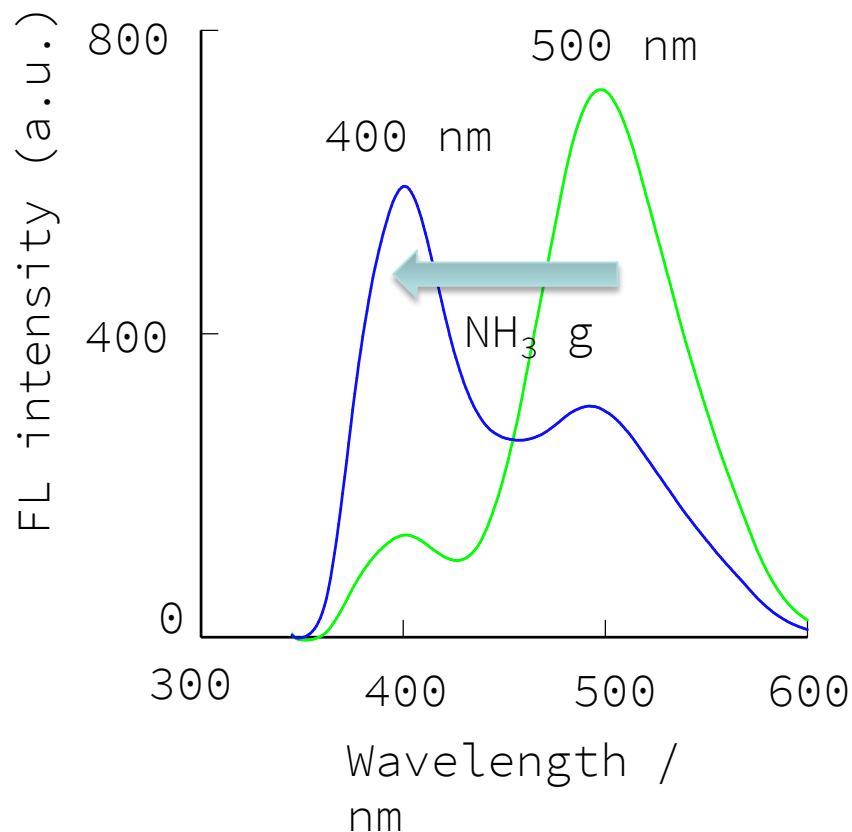
塩基性ガス(アミン系)に応答するガスセンサー



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。

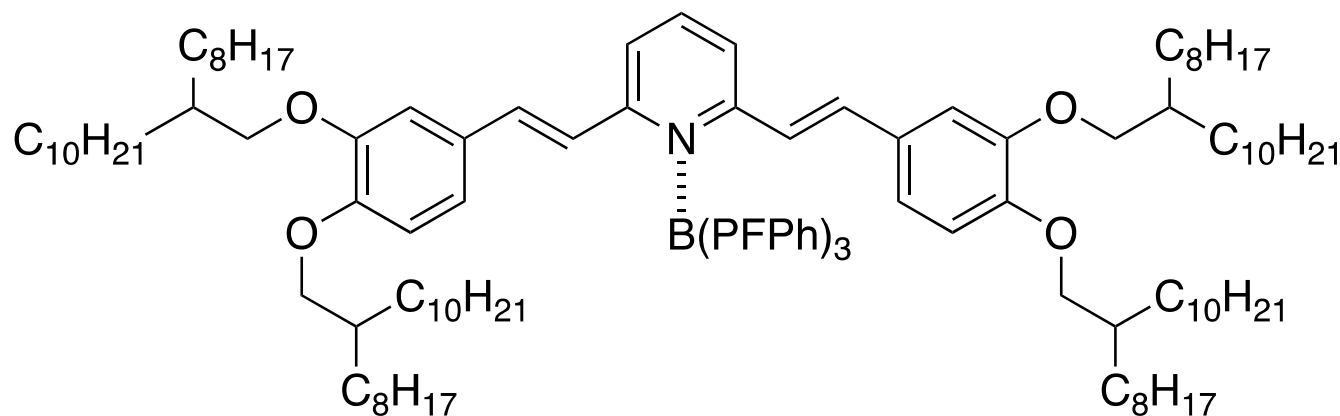
しばらく時間を置くと緑色蛍光に戻った。繰り返し利用が可能

これまでの研究

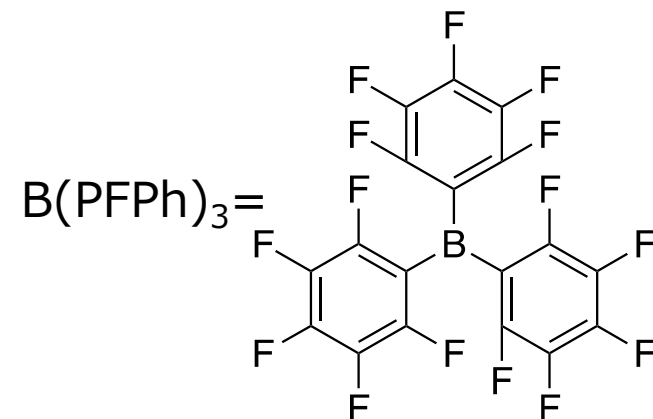
- 酸性・塩基性ガスのどちらかのみに対応
- 分子構造により色調をある程度制御可能
- ブラックライトなど紫外線ランプがないとガスの存在を確認できない
- 粘度が非常に高い液体性の有機蛍光体
- ということが判明している。

酸・塩基性ガスセンサー

酸・塩基性ガス両方を検出可能なガスセンサー



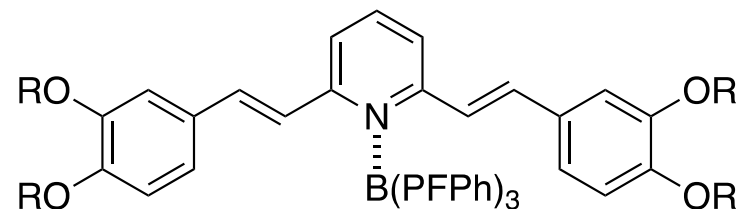
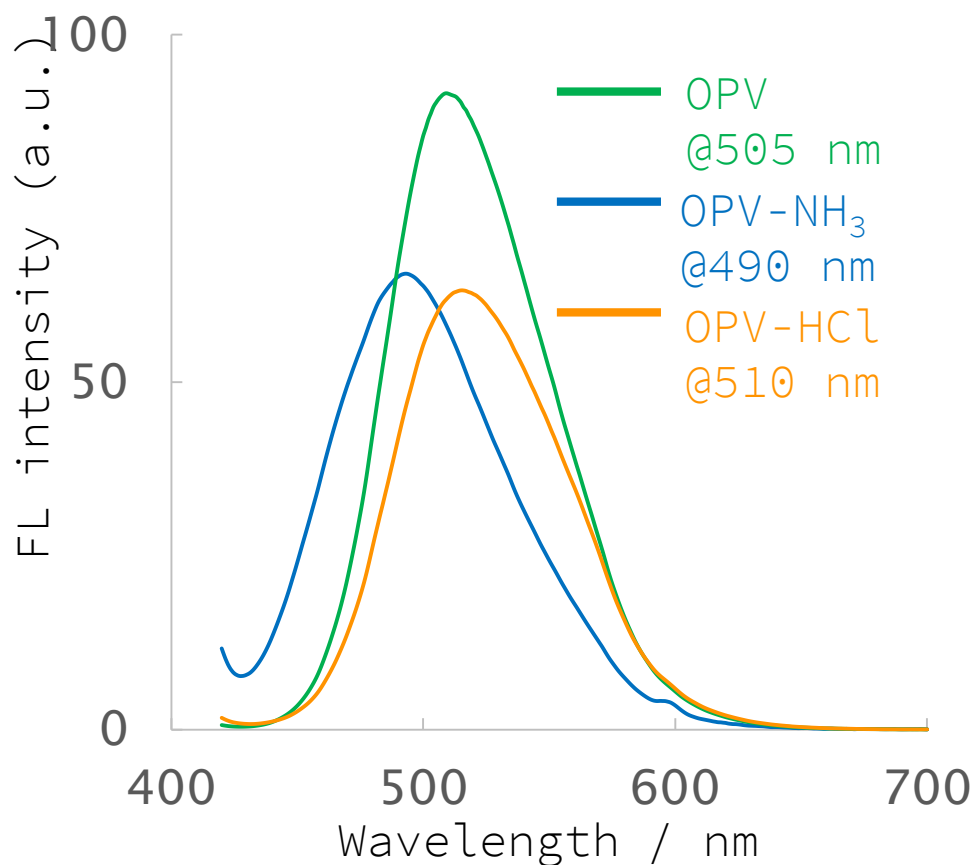
OPV-B(PFPh)₃



OPV-B(PFPh)₃を合成した。

- ・ 長鎖分岐アルキル基を周囲に配置し、液状化を達成。
- ・ 配位結合により電子吸引性のB(PFPh)₃を導入。
- ・ B(PFPh)₃がガスと反応し、乖離・再結合することで色調が変化

酸・塩基性ガス認識能

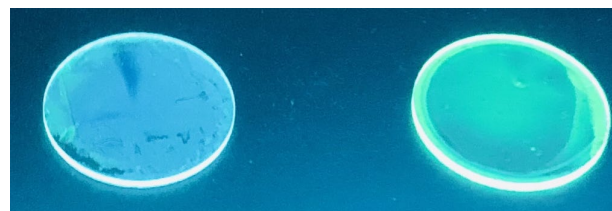


酸性ガスによる変化



その他の酸
トリフルオロ酢酸
@515 nm

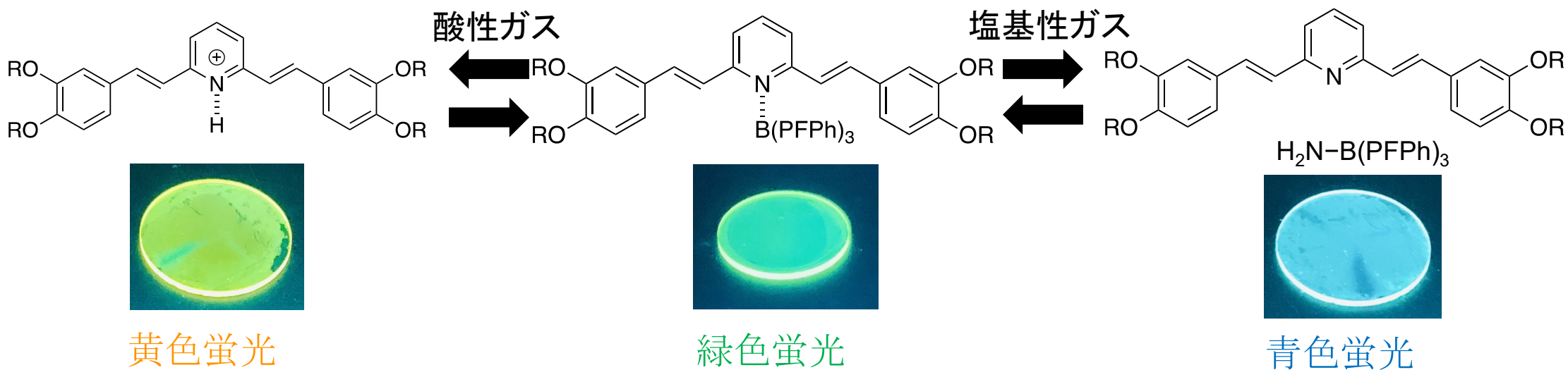
塩基性ガスによる変化



その他の塩基
トリエチルアミン
@492nm
ピリジン@500nm

酸・塩基性ガスの両方に反応し蛍光色が変化

酸・塩基性ガスの検出

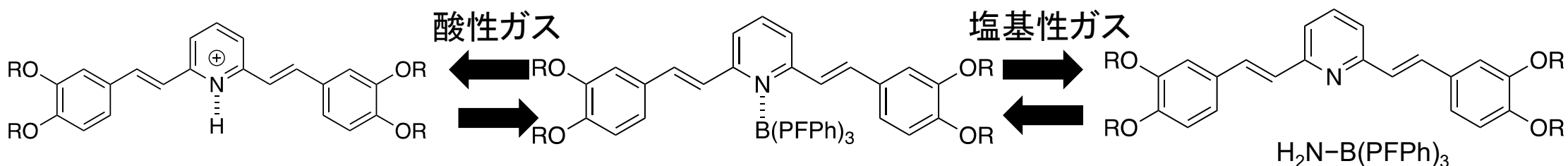


$\text{N}-\text{B}(\text{PFPh})_3$ 部位が認識部位となり、酸性ガスを曝露すると $\text{N}-\text{H}$ と変化し黄色蛍光となる。

一方、塩基性ガスを曝露すると配位がなくなるため青色蛍光へと変化する。それぞれのガスが抜けるとまたもとに戻る。

繰り返しの利用が可能

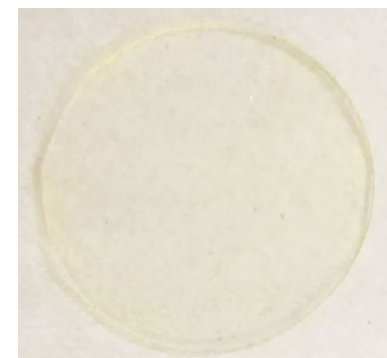
酸・塩基性ガスの検出



黄色薄膜

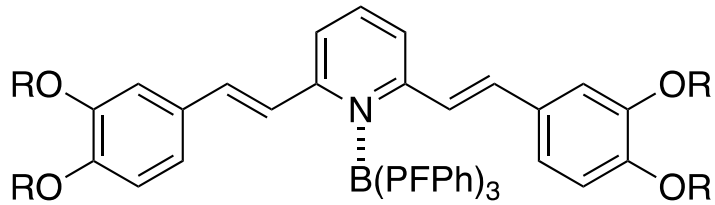


透明薄膜



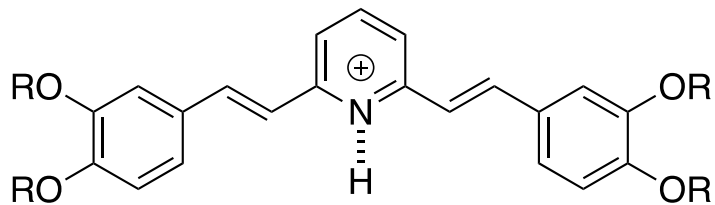
開発したOPV-BPFPhは、蛍光灯下、色調でも酸・塩基性ガスの検出が可能
 酸性ガスの検出により薄膜は**濃い黄色**に変化
 塩基性ガスの検出により**薄膜が透明**に

検出メカニズム



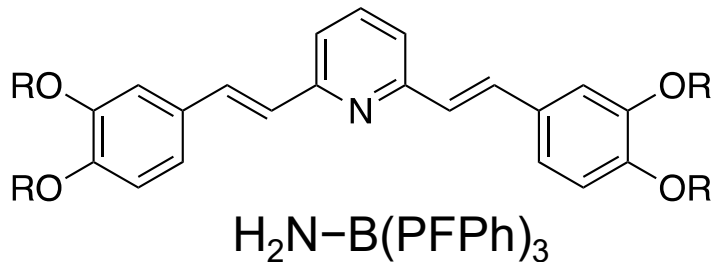
通常状態

$B(PFPh)_3$ が配位結合している。



酸性ガス

OPVがイオン化、 $B(PFPh)_3$ が外れる
長波長側へピークがシフト、黄色蛍光



塩基性ガス

配位結合性ではなくなる
短波長側へピークシフト、青色蛍光

OPVの配位結合の状態により蛍光色が変化する。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 有機蛍光体の液状化

従来できななかった有機蛍光体の気体検出が可能に

- 目視でガスの検出可能

既存のガスセンサは警告音によりガスの存在を判断する。

- 塗布のみで設置可能

既存のガスセンサは電源を必要とするため、設置場所が限られてしまう。

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
- ガス版のpH試験紙として、ガスの存在を色の変化で判断できる試験紙として
- 目視型の臭気センサーとして、工場や住宅などの安全管理として
- 呼気からアンモニアを検出するヘルスケア端末として
- 食品の鮮度とチェックする鮮度センサとして

実用化に向けた課題

- OPV-B(PFPh)₃の耐久性の調査が必要。繰り返し利用可能ではあるが、最大何回センサとして作用するかが不明
- 酸・塩基性ガスの定量化と色調とガス濃度の相関関係についての調査が必要。
- 目視下では色の変化が少し確認しにくい

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。
- ガスセンサーに限らず、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、並びにそれを用いた酸及び塩基感応型のガスセンサ材料、発光材料及び酸塩基指示薬」
- 出願番号 : 特願2022-012473
- 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

研究推進社会連携センター 産官学連携担当

TEL 03-5284-5225

FAX 03-5284-5242

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