

発光性色素含有ポリマーフィルムによるトライボルミネッセンス

沖縄科学技術大学院大学 錯体化学触媒ユニット
スタッフサイエンティスト 狩俣 歩



発表概要

1. 本技術の概要
2. 一般的なトライボルミネッセンスについて
3. 本技術の説明

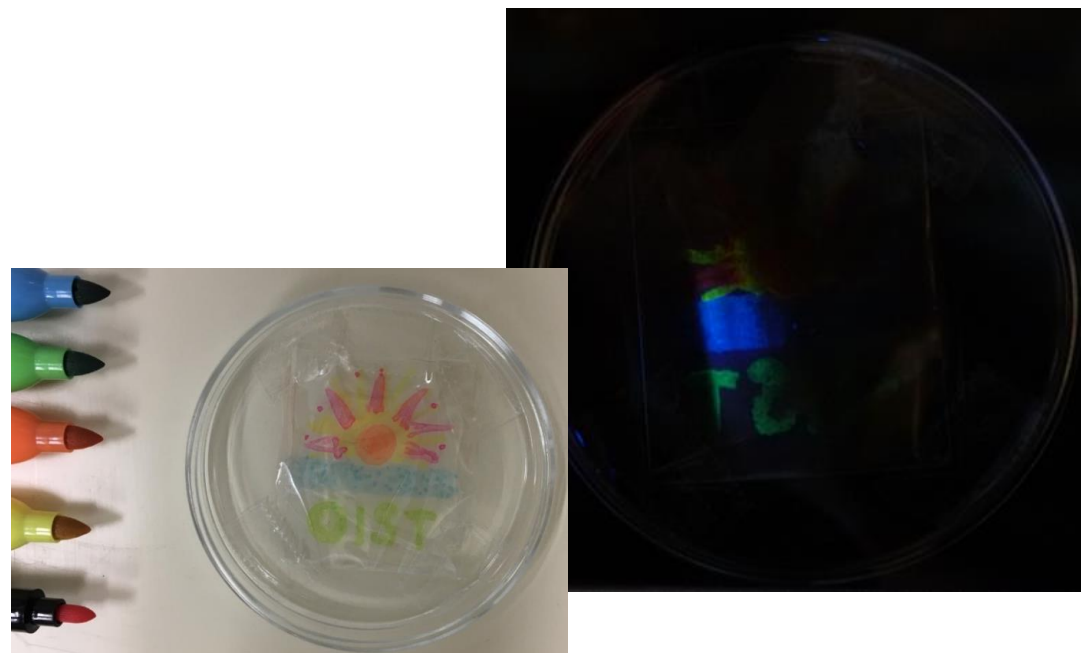
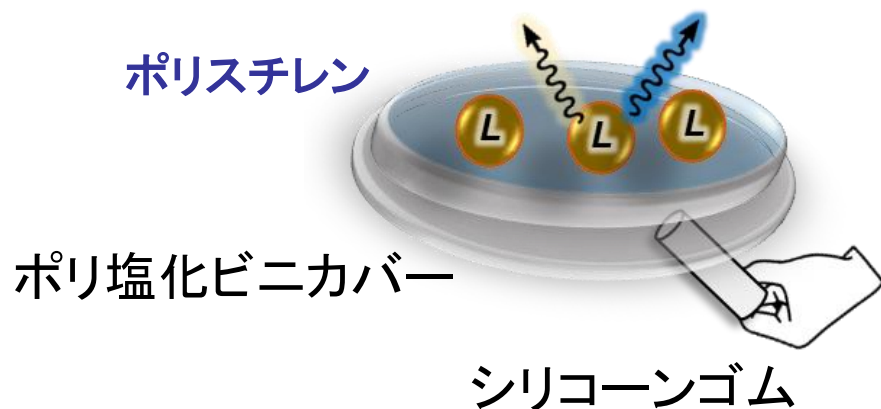
OKINAWA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY GRADUATE UNIVERSITY

沖縄科学技術大学院大学

概要

- ✓ 発光性色素とポリマーの混合フィルムを擦ると光ることを発見。
- ✓ カバーフィルムの上から擦った場合にも発光が見られる。
(発光性色素に直接物理的損傷を与えずに、トライボルミネッセンスが観測されることを初めて実証)

ACS Macro. Lett. 2022, 11, 1028



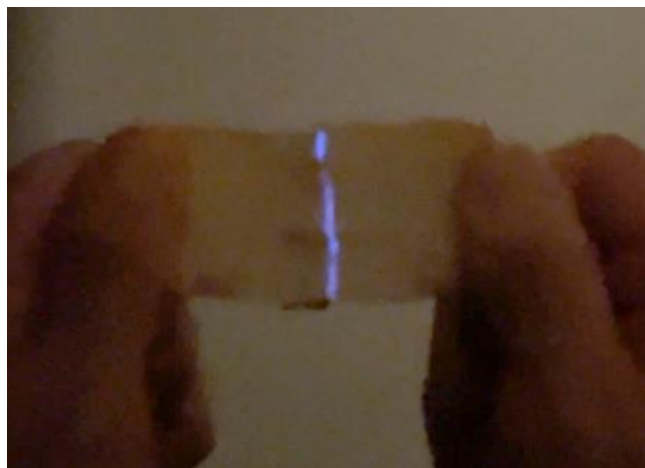
- ✓ 市販の蛍光ペンでポリスチレンフィルムに絵を描き、擦った場合も光る。(樹脂の表面に色素を塗布するだけで作製可能)

トライボルミネッセンス、メカノルミネッセンス



- 発光性分子の結晶
- 非発光性分子の結晶 (砂糖、無機塩) [気体放電発光]
- アモルファス材料 (プラスチックなど) [気体放電発光]
- 希土類金属添加アルミン酸ストロンチウム、金属ドーパ硫化亜鉛

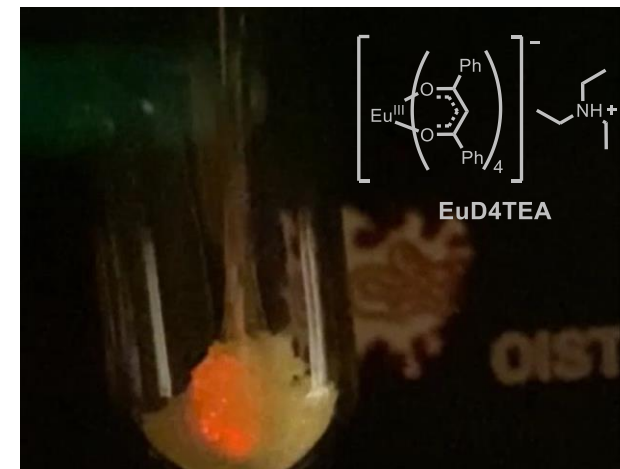
粘着テープ



ユーロピウム&ジスプロシウム
ドーパアルミン酸ストロンチウム



EuD4TEA の結晶性粉末

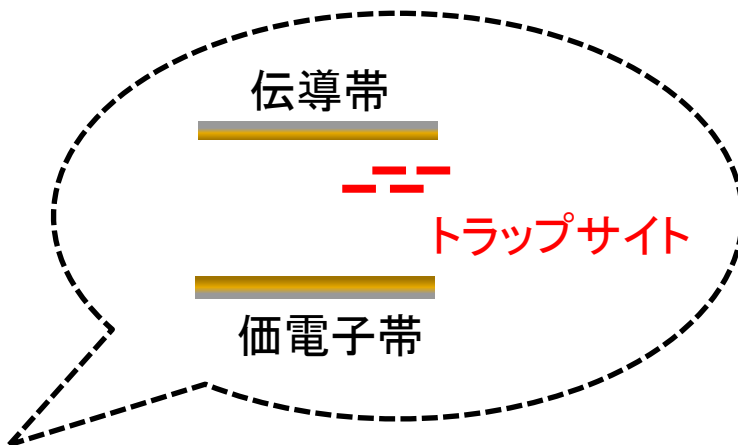


写真および動画は発表者狩俣が撮影したもの

Reviews and books:

(a) I. Sage, G. Bourhill, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 231, (b) Y. Xie, Z. Li, *Chem* **2018**, 4, 943, (c) Y. Tao & Z. Chi, *Chem. Asian J.* **2018**, 13, 3106, (d) J-C. G. Bunsli & K-L. Wong, *Journal of Rare Earths* **2018**, 36, 1, (e) S. Mukherjee & P. Thilagar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 7922, (f) R. J. Xie, *Adv. Mater.* **2021**, 2005925, (g) D. O. Olawale, O. O. I. Okoli, R. S. Fontenot, W. A. Hollerman, *Triboluminescence: Theory, Synthesis, and Application*, Springer International Publishing, **2016**.

希土類金属添加アルミン酸ストロンチウム、 および金属ドーピング硫化亜鉛のメカノルミネッセンス



トラップ電子が力学的刺激により遷移して光る

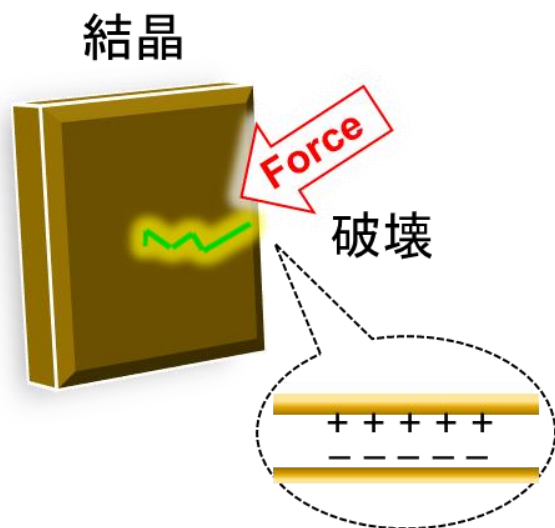


- 曲げ、捻り、引っ張りに対しても応答する。
- 応力可視化技術として産業応用が進められている。

Reviews and books:

(a) I. Sage, G. Bourhill, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 231, (b) Y. Xie, Z. Li, *Chem* **2018**, 4, 943, (c) Y. Tao & Z. Chi, *Chem. Asian J.* **2018**, 13, 3106, (d) J-C. G. Bunsli & K-L. Wong. *Journal of Rare Earths* **2018**, 36, 1, (e) S. Mukherjee & P. Thilagar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 7922, (f) R. J. Xie, *Adv. Mater.* **2021**, 2005925, (g) D. O. Olawale, O. O. I. Okoli, R. S. Fontenot, W. A. Hollerman, *Triboluminescence: Theory, Synthesis, and Application*, Springer International Publishing, **2016**.

蛍光、燐光性色素のトライボルミネッセンスの提唱メカニズム



粉碎により結晶中の色素の励起が起こるメカニズム

1. 気体放電により生じた励起ガスの発光の吸収、およびエネルギー移動
 2. 電荷分離とそれに続く再結合
 3. 電子衝突
- 破壊断面で電場が形成され、結晶を構成する分子の励起が起こると議論されているが、詳細は解明されていない。

従来技術の課題

発光性色素を用いた系

- 発光性色素の結晶相の形成と、その破壊により発光するため、これまで、結晶材料のみが研究対象であった。
- トライボルミネッセンスを示す分子の探索と、その結晶化法の最適化に時間を要する。

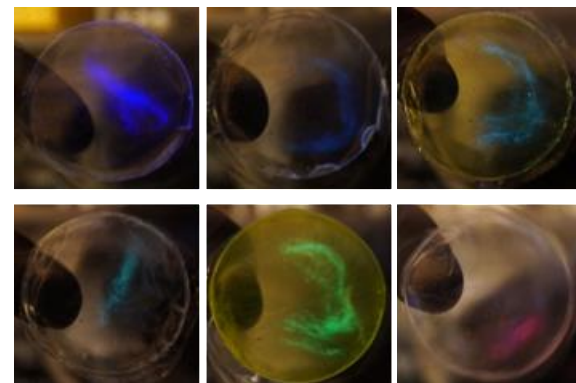
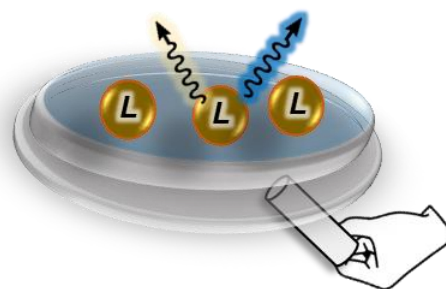
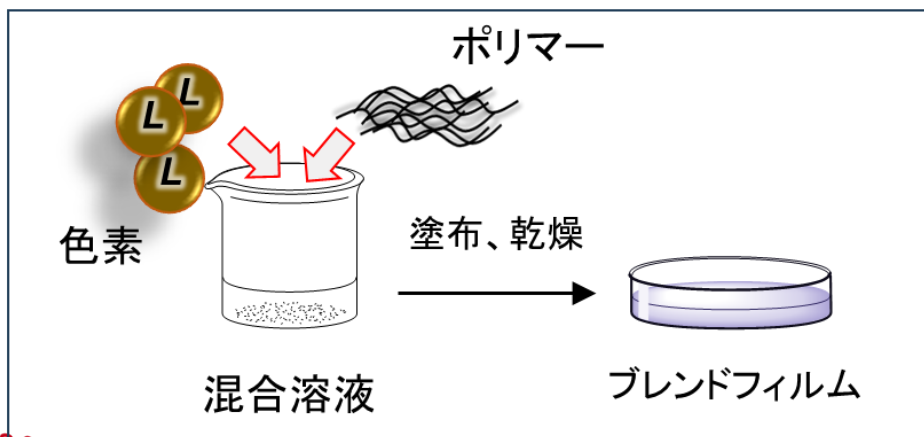
希土類金属添加アルミン酸ストロンチウムおよび金属ドーブ硫化亜鉛の系

- 粒子とポリマーの混和性に難がある。
- 希土類金属添加アルミン酸ストロンチウムの場合、高価な希土類金属を要する。

本技術の特徴

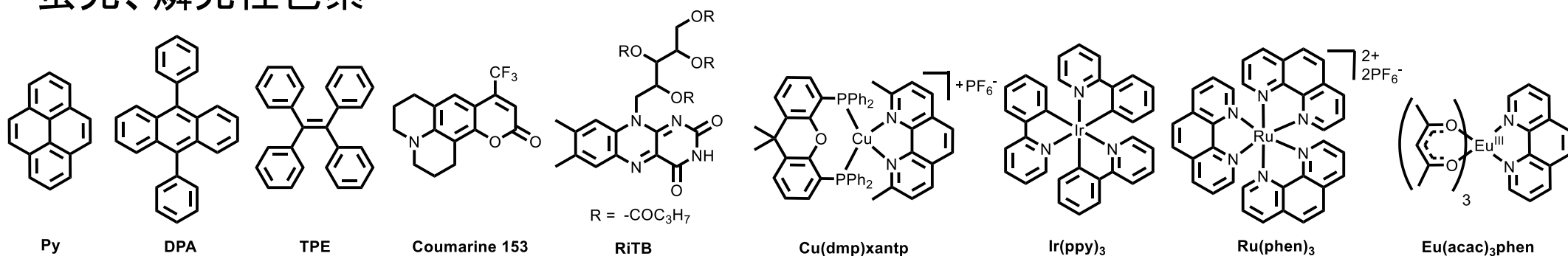
- 市販の蛍光性色素と、汎用ポリマーを混ぜる、あるいは色素をポリマーフィルムの上に塗布するだけで、摩擦発光する材料が作製可能。
- トライボルミネッセンスを示さない蛍光色素も活用可能。
- 結晶相の形成を要しない。
- カバーフィルムを被せ、間接的に擦った場合にも発光が見られる（発光性色素に直接物理的損傷を与えずに発光する）

作成方法

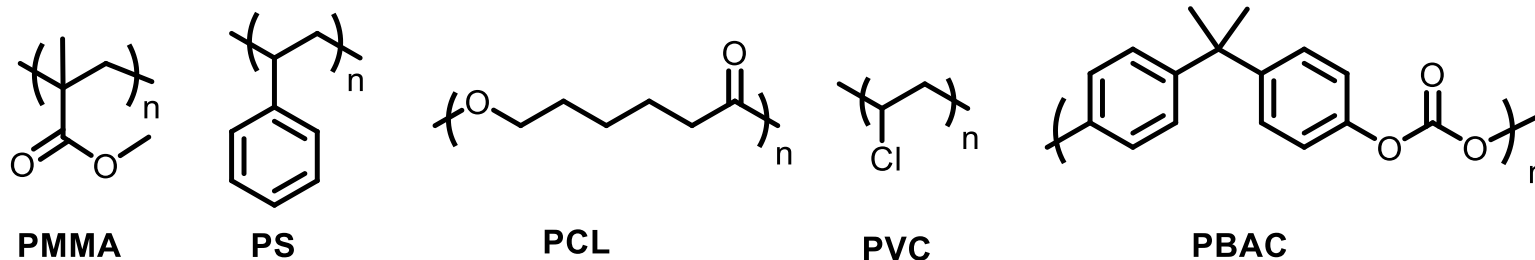


ポリマーの摩擦帯電を利用したトライボルミネッセンスの実証実験

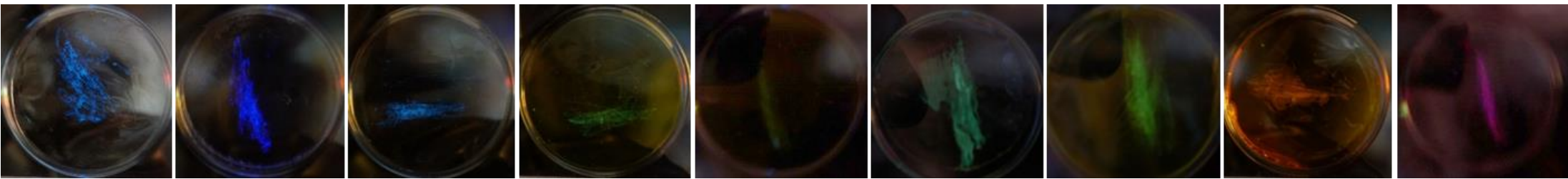
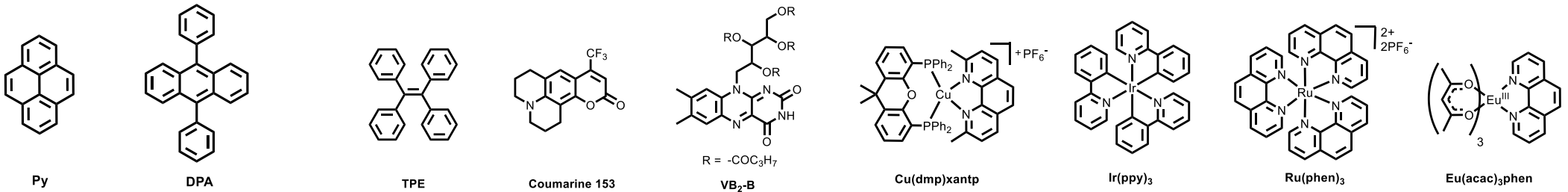
蛍光、燐光性色素



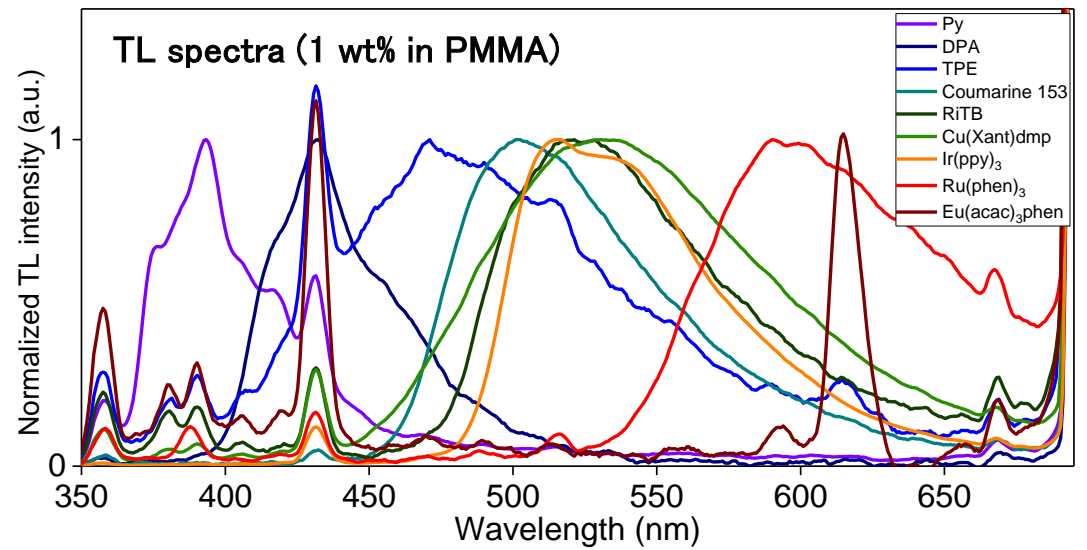
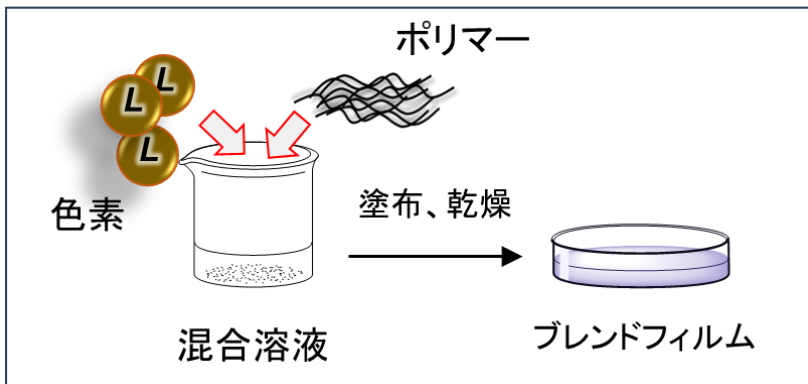
ポリマー



色素含有 PMMA フィルムのトライボルミネッセンス (3–15wt %, アルゴン雰囲気下)

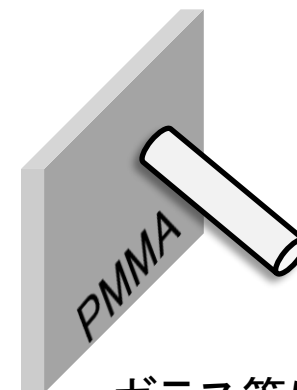
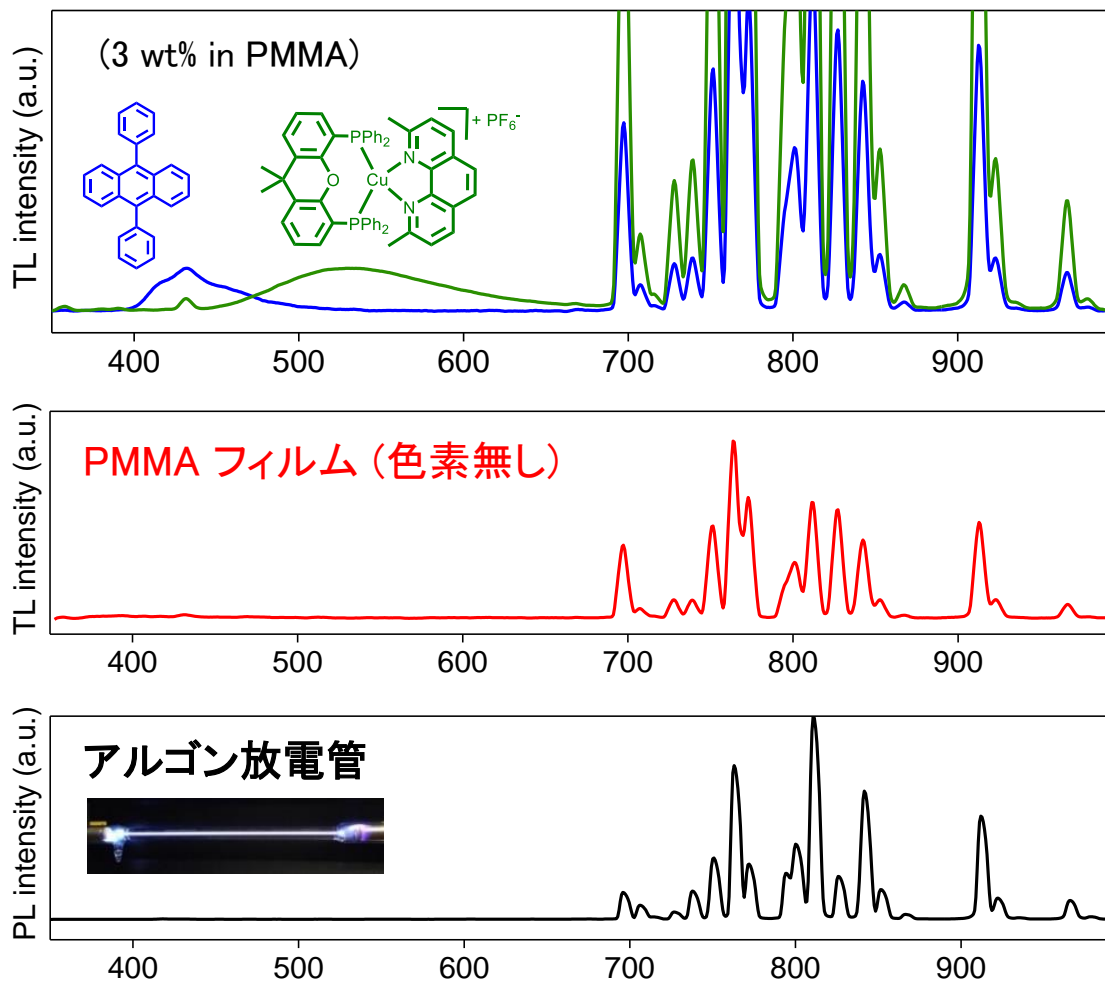


作成方法



- 色素が結晶相でトライボルミネッセンスを示さない場合も、PMMA に分散させて擦ると光る。

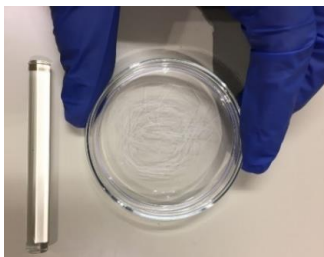
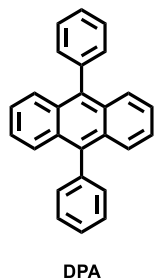
アルゴン雰囲気下のトライボルミネッセンススペクトル



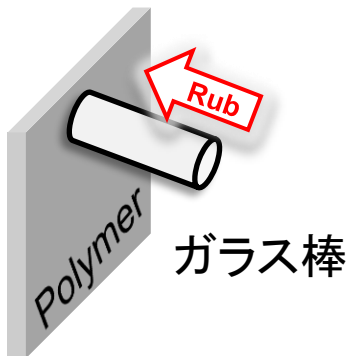
ガラス管による
表面摩擦

- 近赤外域にアルゴンガスの放電発光由来のスペクトルが観測される。
- PMMA フィルムを擦ると、その表面で気体放電が起こることが示唆される。

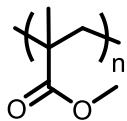
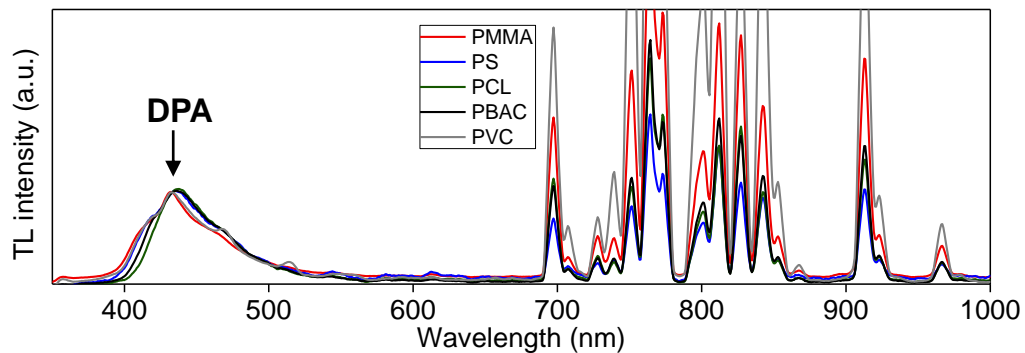
9,10-ジフェニルアントラセンのトライボルミネッセンス (アルゴン雰囲気下)



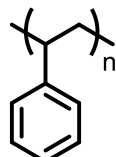
PMMA フィルムとガラス棒の写真



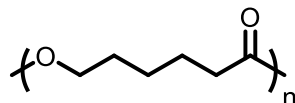
TL spectra (3 wt%)



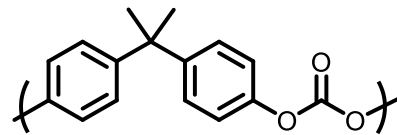
PMMA



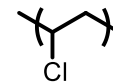
PS



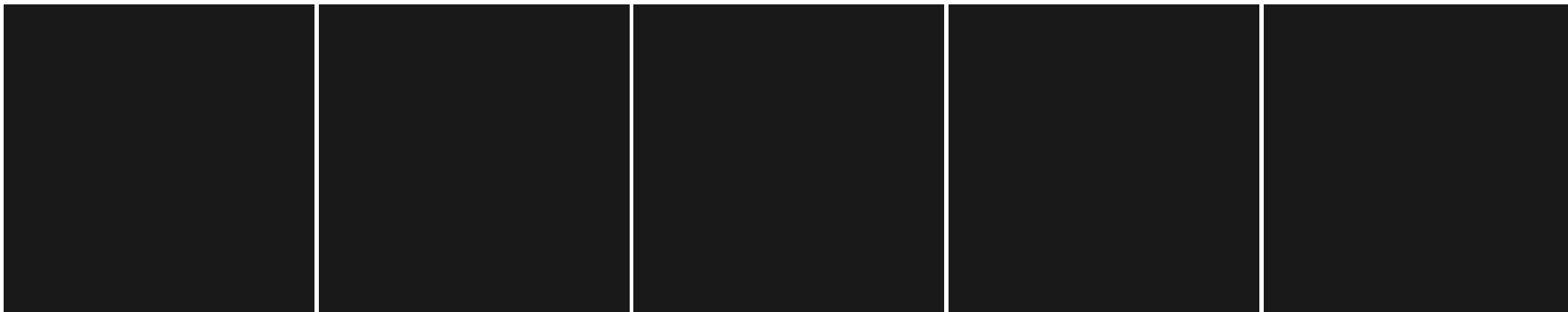
PCL



PBAC

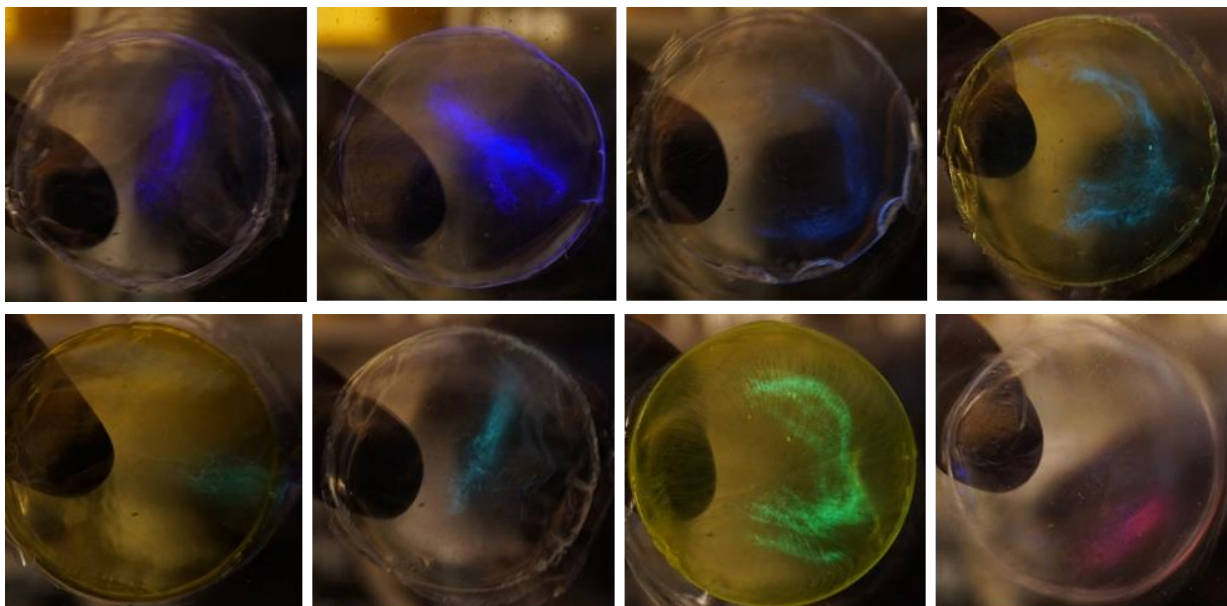
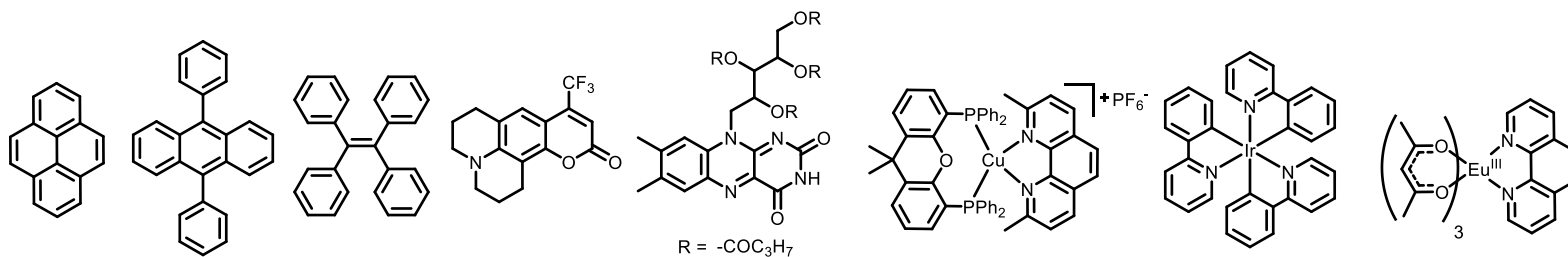


PVC

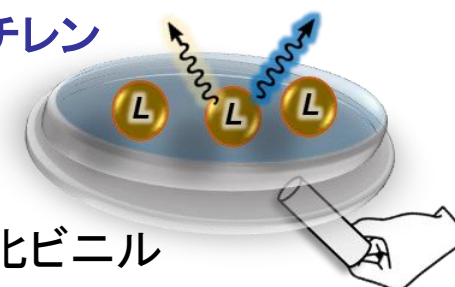


Movies (10 wt% of DPA in polymers)

カバーフィルムを介して擦った時の発光



ポリスチレン



ポリ塩化ビニル

シリコーンゴム

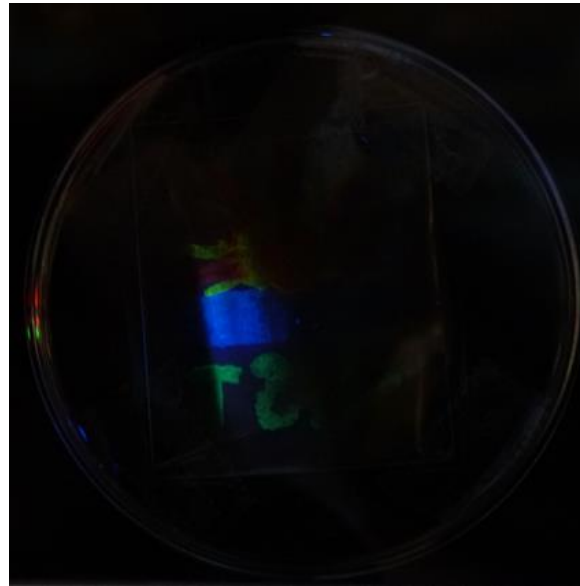
発光性色素含有ポリスチレンフィルム (1 wt%, under Ar gas, exposure time of camera: 5 sec.)

- 発光性色素 (1wt%) を含むポリマーフィルムにカバーフィルム (厚さ : ca. 20 μm) を被せ、その上から擦った場合も光る。
- 発光性色素に直接物理的損傷を与えることなく、発光性色素由来のトライボルミネッセンスが観測されることを初めて実証した。

ACS Macro. Lett. 2022, 11, 1028

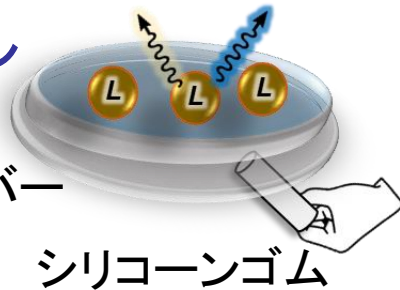
汎用性のテスト

蛍光ペンで描かれた絵



ポリスチレン

塩化ビニルカバー



シリコーンゴム

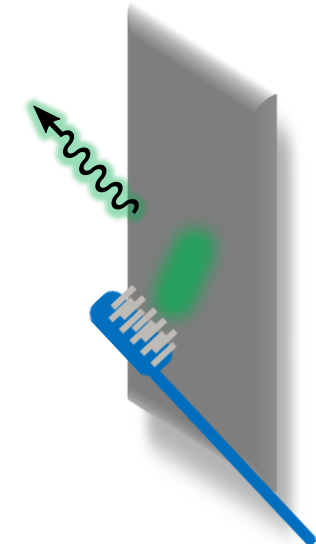
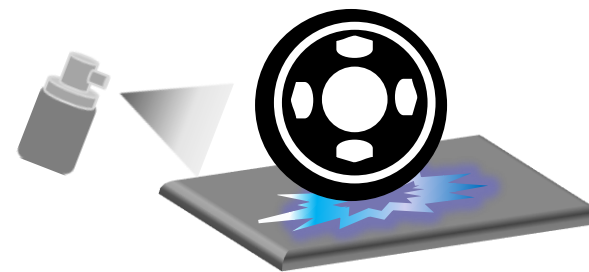
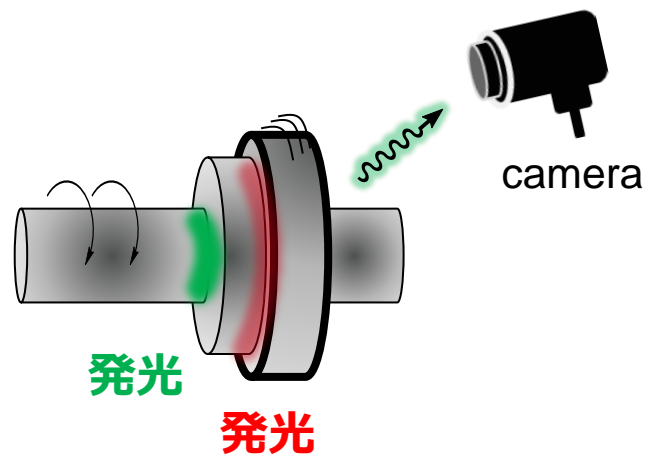
左写真の絵を擦っている時の写真
(カメラの露光時間: 10 秒)

フォースゲージと、
シリコーンロッド

- ポリスチレンフィルムに市販の蛍光ペンで絵を描き、ポリ塩化ビニルのカバーを被せ、その上から擦った場合にも発光が見られる。(上記の写真はアルゴン雰囲気下) 大気中では発光強度は下がるが、目視で確認可能。
- フォースゲージを用いた簡易的な測定から、0.1 MPa 以下に保ったまま擦った場合も、顕著な発光が観測されることが分かった。

想定用途

1. 摩擦発光塗料。
2. 摩擦で光る繊維やシート。
3. 機械や乗り物の部品、スポーツ用品、医療用品などの摩擦を可視化する技術の開発。
4. 摩擦帯電や静電気の検出法の開発。



実用化に向けた課題

1. 発光のメカニズム、および発光強度のパラメーターが未解明のため、最適な材料の組み合わせ、および発光強度の向上法の探索、最適化が必要。
2. 摩擦帯電を利用した発光であるため、引っ張り、曲げ、衝突などでは応答しない。

企業への期待

- 摩擦発光材料開発に向けて、ポリマーや色素、複合材料の研究をしている化学メーカーとの共同研究を希望。発光強度上昇のための材料の最適化、および添加物効果などの共同研究を希望。
- 摩擦発光の利用に向けて、機械工学、トライボロジー関連の研究開発に従事している方々との、メカニズムおよび用途の探索に関する議論を希望。

本技術に関する知的財産権

発明の名称: 非晶質摩擦発光材料、その製造方法、非晶質摩擦発光層
において発光を生じさせる方法、及び機械的刺激応答性
センサー

出願番号: 特願2024-513873

CN202280059468.0, EP22864503.2, KR10-2024-7007981,
US18/688,184

出願人: 沖縄科学技術大学院大学学園

発明者: 狩俣 歩、Julia Khusnutdinova

お問い合わせ先

沖縄科学技術大学院大学

OIST | **Innovation**

技術移転セクション E-mail : tls@oist.jp

