

Coumarin7 の感圧塗料への適用

木村有花* 坂上博隆**

*電気通信大学(JAXA 研修生) **宇宙航空研究開発機構

風洞計測技術として感圧塗料(Pressure-Sensitive Paint: PSP)を用いた計測技術は 20 年近く研究開発されている。この長年の研究成果から、ルテニウム錯体やピレン、ポルフィリンを色素とした PSP が多く研究されてきた。中でもポルフィリンの一つである白金ポルフィリンを陽極酸化皮膜に適用した PSP は、風洞計測以外の適用として、水中の酸素濃度分布計測および水中可視化法として適用された⁽¹⁾。本研究では、これらの適用を発展する目的として、水中に適用可能でより発光量が多く、酸素感度が高い色素を利用した陽極酸化皮膜型感圧コーティング(AAPSP)の開発を目指した。陽極酸化皮膜は流体に開放されているので、その表面に適用する色素は水に溶解しないことが水中適用の条件として挙げられる。発光量に関しては、レーザー色素や、有機ELの発光素子として用いられる色素が発光量の多い色素の候補として挙げられる。以上のことから、色素として coumarin7 に着目した。酸素感度については、実際に coumarin7 を陽極酸化皮膜に適用し、評価する必要がある。また、PSP 自身は温度依存性を持っており、新たに開発した PSP は、これについても評価する必要がある。本研究で新たに開発した PSP は、大気での特性評価が行われていない。水中適用の前段階として、他の PSP との比較や、水中へ適用した PSP との比較から、大気での特性評価が重要である。

本研究では coumarin7 を陽極酸化皮膜に適用した PSP (AAPSP_{c7})を開発した。coumarin7 を陽極酸化皮膜表面に適用する方法として、ディッピング法⁽²⁾を用いるが、この方法はディッピングに用いる溶媒を極性により分類する必要がある。その中で、溶媒としてジクロロメタンを用いた PSP を中心に評価した。さらに温度依存性については、トルエン、ヘキサン、ヘキサデカンを用いた AAPSP_{c7} の評価も行った。ディッピング条件は coumarin7 濃度 1 mM、dipping 時間 1 時間である。分光蛍光光度計に圧力・温度を制御できるチャンバを組み込んだ spectrometer-calibration system⁽²⁾を用いて圧力、温度特性評価を行った。圧力は 5~120 kPa、温度は 10~50°C の範囲で評価した。大気では酸素濃度は一定なので、酸素消光による発光量変化を調べるには酸素分圧または圧力による発光量を評価する必要がある。用いたシステムは設定した励起光(460 nm)での発光スペクトルを圧力、温度に関連付けて計測する。計測したスペクトルを波長範囲 500~550 nm で積分した値を発光強度とし、圧力、温度較正試験を行った。

(図 1)にジクロロメタンを用いた AAPSP_{c7} の発光スペクトルを示す。圧力、温度評価は濃度 1 mM に設定したが、濃度が高くなるにつれスペクトルが長波長側にシフトすることがわかった。最大で濃度を 0.01 mM から 10 mM(1000 倍)に変化させると発光ピークが約 80 nm 長波長側にシフトした。(図 2)に圧力較正試験と算出した圧力感度を示す。AAPSP_{c7} は比較的線形に圧力に反応していることが分かる。基準状態(100 kPa、25°C)での圧力較正試験の傾きを圧力感度(%/kPa)とすると、得られた感度は 0.58 %/kPa であった。これはバソフェニルテニウムを用いた従来の AAPSP のそれと同等の感度を示す⁽²⁾。(図 3)に温度較正試験と算出した温度依存性を示す。バソフェニルテニウムを用いた AAPSP では温度が高くなると発光量が低くなる⁽²⁾。これは他のほとんどの PSP についても同様である。しかし今回開発した AAPSP_{c7} は 10~30°C で温度上昇とともに発光量が増加し、それ以降は減少傾向にあることがわかった。基準状態(100 kPa、25°C)での温度較正試験の傾きを温度依存性(%/°C)とすると、得られた感度は 1.83 %/°C であった。従来の AAPSP のそれは -1 %/°C 前後であり、それと比べると高い温度依存性と正の値が示された。

AAPSP_{c7} のこれらの温度特性を生かし、温度センサーとしての AAPSP_{c7} の考察を行った。図 4 にジクロロメタン以外の溶媒でトルエン、ヘキサン、ヘキサデカン用いた場合の温度較正試験と温度依存性を示す。これらは

10～50℃の温度範囲で温度上昇とともに発光量が増加することがわかった。また、基準状態での温度依存性を算出すると、すべて4%/℃以上であり、温度センサーとしての適用が十分期待できる。

ジクロロメタンを溶媒として用いた場合、圧力感度を十分得ることができたが、高い温度依存性も併せ持つことがわかった。また、温度上昇とともに発光量が増加することがわかった。その理由については今回の試験で断定できないが、今後の課題となる。高い温度依存性に焦点をあて、温度センサーとしての適用が考えられるが、異なる溶媒で開発した AAPSP₀₇ の圧力感度について評価する必要がある。また、正の温度依存性が広い温度範囲で起こっているのか調べる必要がある。今後はこれらについて調べ、さらに発光量、圧力応答性についての知見も加え、総合的に AAPSP₀₇ を評価する予定である。

参考文献

- (1) Sakaue, H., Ozaki, T., Ishikawa, H., “Global Oxygen Detection in Water Using Luminescent Probe on Anodized Aluminum,” *Sensors*, Molecular Diversity Preservation International, Vol. 9, No. 6, pp. 4151–4163, 2009.
- (2) Sakaue, H., “Luminophore Application Method of Anodized Aluminum Pressure Sensitive Paint as a Fast Responding Global Pressure Sensor,” *Review of Scientific Instruments*, American Institute of Physics, Vol. 76, No. 8, 084101, 2005.

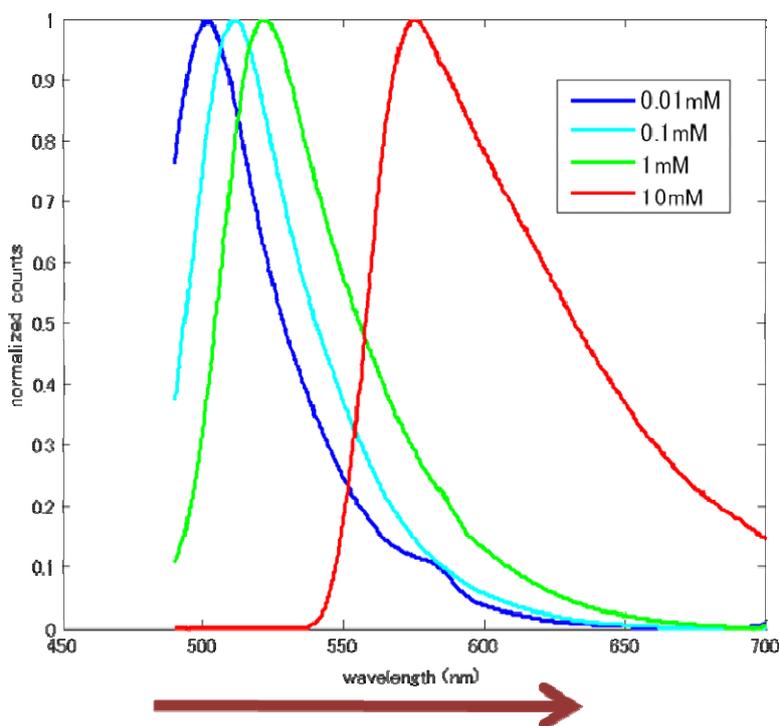


図 1: 濃度の変化による発光スペクトルの遷移。

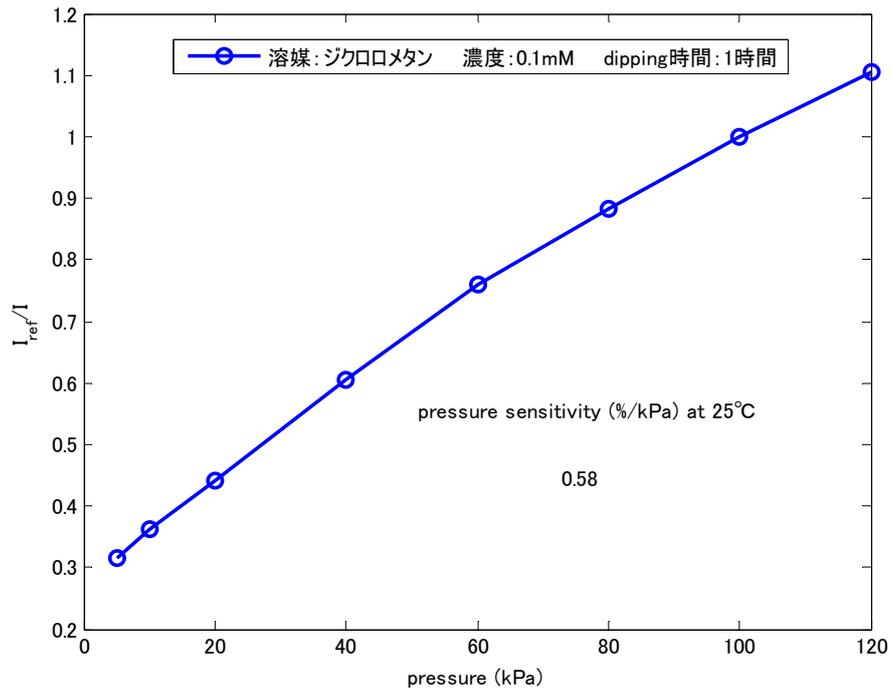


図 2: 圧力較正試験と圧力感度の結果。

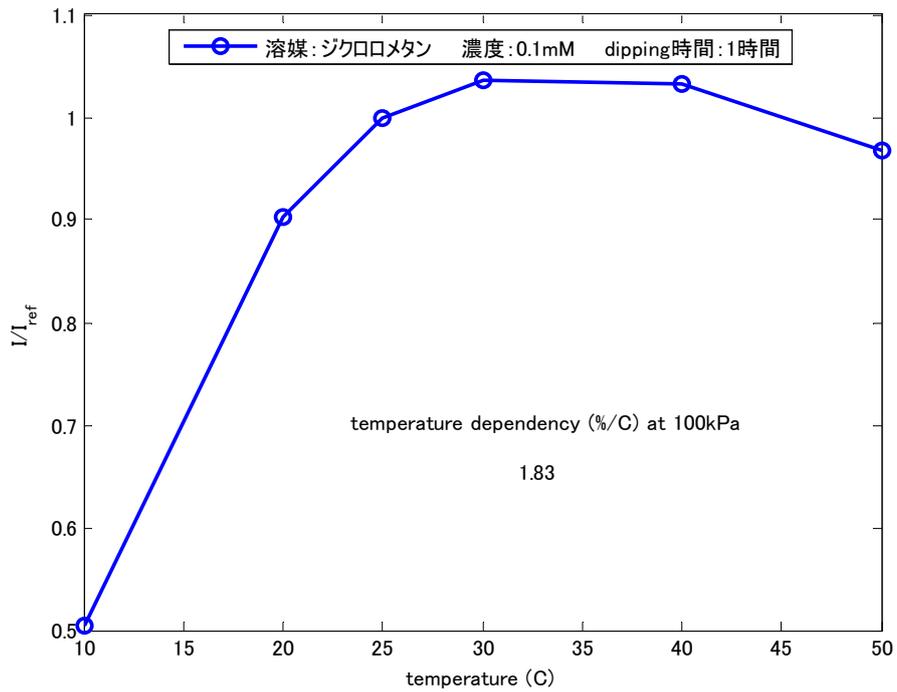


図 3: 温度較正試験と温度依存性の結果。

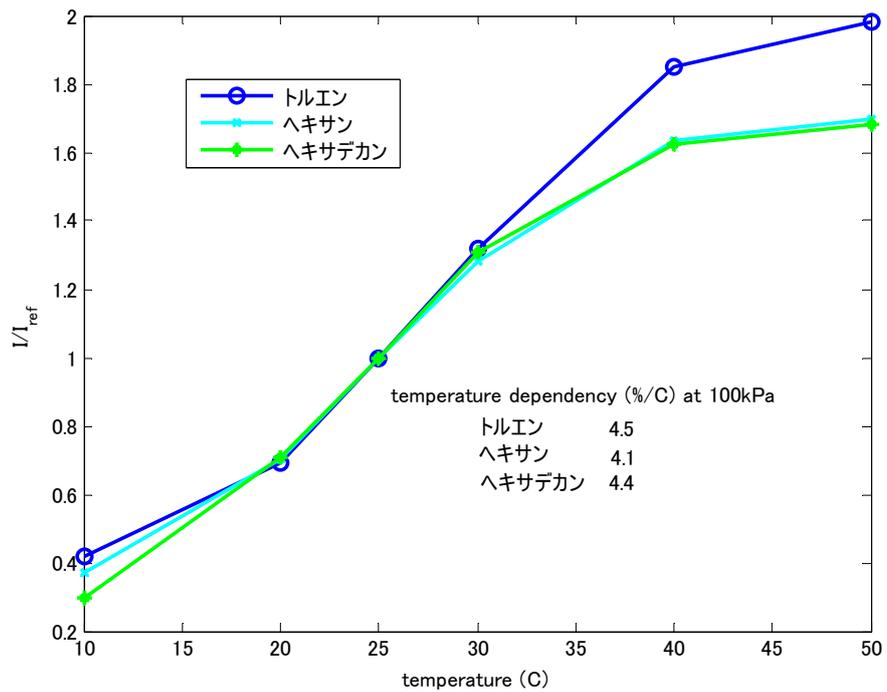


図 4: 溶媒がトルエン、ヘキサン、ヘキサデカンの場合の温度較正試験と温度依存性の結果。