

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：32690

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420420

研究課題名(和文) 金ナノ粒子を固定化したヘテロコア光ファイバを用いる燃料成分センサの開発

研究課題名(英文) Measurement of gasoline concentration in flex fuel by using gold nanoparticle-immobilized hetero-core structured fiber optic

研究代表者

関 篤志 (Seki, Atsushi)

創価大学・理工学部・教授

研究者番号：70226629

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ヘテロコア光ファイバ表面に金ナノ粒子(AuNP)を固定化することにより作製した局在表面プラズモン共鳴(LSPR)センサを用いてエタノールとガソリンを混合したフレックス燃料におけるガソリン濃度の測定を行なった。

光ファイバに白色光を導入し、センサ部を組成の異なるフレックス燃料に浸して伝播光スペクトルを測定した。ガソリン濃度が上昇するにつれて波長540nm付近の伝播光強度は減少することが示され、本センサシステムが燃料組成の測定を行えるが示された。表面に多孔質ガラス微粒子を固定化し、疎水化することにより広い濃度範囲においてガソリン濃度と伝播光損失の間に直線関係が得られることが示された。

研究成果の概要(英文)：Localized surface plasmon resonance (LSPR) sensor was fabricated by immobilizing gold nanoparticles (AuNPs) on the surface of hetero-core fiber optic, and the sensor was applied to measure gasoline concentration in flex fuel that is a mixture of gasoline and bioethanol.

The spectra measured by using multichannel analyzer show a peak at 540nm, and the peak strength increased according to increasing of gasoline concentration. This result indicates that gasoline concentration in flex fuel could be measured by using this LSPR sensor. The propagating loss spectra varied by depositing layer-by-layer thin film on the sensor surface. In case that porous glass beads were immobilizing and hydrophobized, the sensor characteristic was improved in the sensitivity and linearity in wide concentration range. Furthermore, the miniaturized measurement system was developed by using LED, PD and one-board data-processing substrate. The output had a good agreement with that of the multichannel analyzer.

研究分野：化学センサ

キーワード：ヘテロコア光ファイバ 金ナノ粒子 局在表面プラズモン共鳴 屈折率 フレックス燃料 バイエタノール

### 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素の排出を抑えた低炭素社会の実現は、異常気象の抑制や社会の安定化に貢献すると考えられる。

自動車から排出される二酸化炭素は総排出量の 10%を占めているため、自動車の燃料としてカーボンニュートラルなバイオエタノールを使用することは、二酸化炭素の排出削減に大きく貢献すると考えられる。近年、自動車からの二酸化炭素の排出を削減するため、フレックス燃料車に注目が集まっている。フレックス燃料車とは、単一の燃料タンク・燃料供給系を持ち、エンジンはそのままガソリン 100%からバイオエタノール 100%までの任意の混合比で走行可能な自動車である [1]。フレックス燃料車を効率よく走行させるためには、ガソリン/エタノールの混合比に応じてプラグの点火のタイミングを制御することが必要なため、フレックス燃料中のガソリン濃度のリアルタイム計測が重要である。可燃性成分の測定においては、発火や爆発を防ぐためにセンサ部の電気的接点を完全にシールドすることが必要である。研究者らはヘテロコア光ファイバ表面に銀薄膜を形成することにより表面プラズモン共鳴 (SPR) センサを作製し、屈折率センサとしての特性を検討しさらにフレックス燃料中のガソリン濃度測定を行っている [2]。さらに金ナノ粒子を固定化した局在表面プラズモン共鳴センサの研究を作製し、屈折率センサとしての特性を検討している。

### 2. 研究の目的

本研究では以下の 3 点に目的を絞り研究を行った。

(1) ヘテロコア光ファイバ表面に金ナノ粒子を固定化することにより局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) センサを作製し、これを用いた高感度・迅速・簡便なガソリン/エタノール混合燃料中のガソリン濃度測定を行い、センサ特性を評価する。

(2) センサ表面に単分子膜あるいは交互積層膜を形成することにより化学修飾を行うことによりセンサ特性の改善を行う。

(3) 分光装置を用いる計測システムは大型となるため、自動車に搭載するためには測定装置の小型化が必要不可欠である。そこで光源として発光ダイオード (LED) を、受光部にフォトダイオード (PD) を用いて、これらをデータ処理のための演算用チップとともに基板上に組み込んだ小型計測システムを作製し、その特性を評価する。

### 3. 研究の方法

(1) ヘテロコア光ファイバを用いた局在表面プラズモン共鳴センサの作製とその特性検討

コア径 3  $\mu\text{m}$ 、クラッド径 125  $\mu\text{m}$  のシングルモード光ファイバの両端にコア径 50  $\mu\text{m}$ 、クラッド径 125  $\mu\text{m}$  のシングルモード光ファイ

バを融着することによりヘテロコア光ファイバを作製した。このヘテロコア部にアミノ基を導入した後にクエン酸還元法を用いて調製した金ナノ粒子懸濁液に浸すことにより局在表面プラズモン共鳴センサを作製した。このセンサを水-エタノール混合液、ガソリン-エタノール混合液、OCB-エタノール混合液に浸し、伝播光スペクトルの濃度依存性について検討した [3]。

(2) センサ表面の修飾およびセンサ特性変化の検討

オクタデシルメルカプタンをエタノールに溶解し、金ナノ粒子を固定化することにより作製した局在表面プラズモン共鳴センサをこの溶液に浸すことにより金ナノ粒子表面にオクタデシルメルカプタン単分子膜を形成した。また、局在表面プラズモン共鳴センサをポリカチオン溶液とポリアニオン溶液に交互に浸すことによりセンサ部に交互積層膜を形成した。多孔性ガラス微粒子の固定化は、アミノ基を導入した光ファイバ表面にポリカチオン薄膜を形成した後に多孔性ガラス微粒子に浸すことにより行った。また、この多孔性ガラス微粒子を固定化したセンサをジクロロジメチルシランの蒸気に曝すことにより疎水化を行った。これらの作製したセンサの特性評価は、センサ部を試験溶液に浸し、伝播光スペクトルを測定することにより行った。

(3) 小型計測装置の開発

光源として 535nm に発光のピーク波長を持つ LED (エピテックス社製, L535-06) を、受光素子としては可視光から近赤外光の検出に適しているソーラボ社製の PD (FDSP625) を用いて、これらを CPU とともに信号処理用基板に取り付けた小型計測装置を作製した。この装置を用いてセンサ特性の評価を行い、分光器を用いて得られた結果と比較検討した。

### 4. 研究成果

(1) 金ナノ粒子の密度がセンサ特性に及ぼす影響

本研究で用いられた測定システムおよびヘテロコア光ファイバ表面に金ナノ粒子を固定化することにより作製された局在表面プラズモン共鳴センサの構造を Fig.1 に示す。マルチモード光ファイバのコアを伝播した光は、シングルモード光ファイバとの接合部においてコア径の違いにより大部分がシングルモード光ファイバのクラッドへ漏れる。このクラディングモードの光が界面と全反射するとき表面にエバネッセント波が発生する。ファイバ表面に固定化された金ナノ粒子がこのエバネッセント波を吸収すると反射光強度が減少し、これにともない伝播光強度が減少する。調製した金ナノ粒子懸濁液の吸収スペクトルを測定したところ波長 450nm 付近に吸収ピークが認められた。また、動的光散乱法を用いて金ナノ粒子の粒径を測定した結果、平均粒径は約 32nm であった。

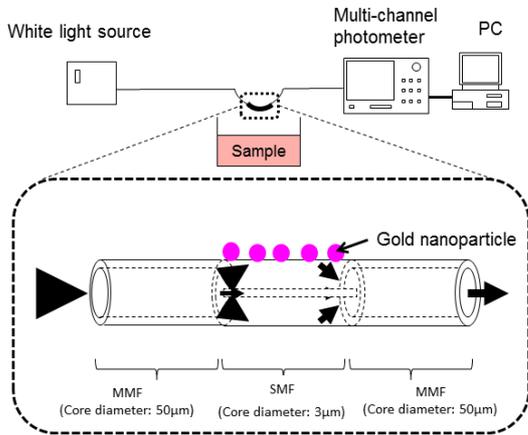


Fig.1 Schematic diagram of measurement system and LSPR sensor based on hetero-core fiber optic.

表面にアミノ基を導入したヘテロコア光ファイバを金ナノ粒子懸濁液に浸すと、時間の経過とともに波長 540nm 付近の損失が増大した (Fig.2). クエン酸還元法により調製された金ナノ粒子は、表面が負に帯電しており、アミノ基の導入により表面が正に帯電しているヘテロコア光ファイバと静電相互作用により固定化される。伝播光強度の減少はセンサ部への金ナノ粒子の吸着量が増加していく過程を反映していると考えられる。波長 450nm における伝播光損失浸漬後、20 分程度で吸着飽和に達することが明らかとなった。

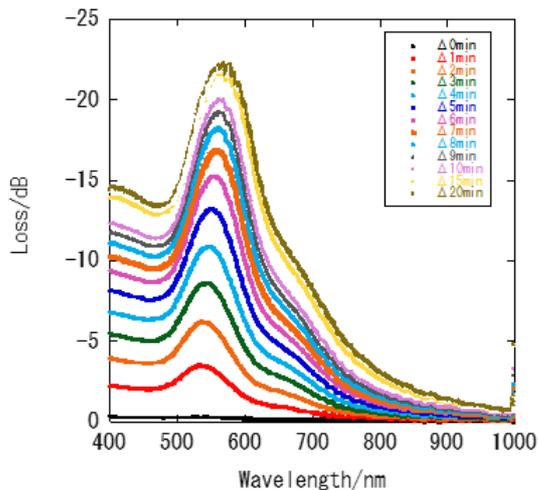


Fig.2 Propagating loss spectra change in gold nanoparticle adsorption on the surface of hetero-core fiber.

金ナノ粒子の吸着量によるセンサ特性の評価を行うため、金ナノ粒子吸着により水中において 540nm における損失が -1.0dB, -3.2dB, -7.2dB および -20dB の局在表面プラズモン共鳴センサを作製し、水-エタノール混合溶液、ガソリン-エタノール混合燃料、OCB-エタノール混合溶液における伝播光スペクトルを測定した。

金ナノ粒子を固定化することにより水に浸したときに 540nm における損失が -3.2dB のセンサを用いて、水-エタノール混合溶液における伝播光スペクトルのエタノール依存性を検討した結果を Fig.3(a) に、540nm における損失を Fig.3(b) に示す。

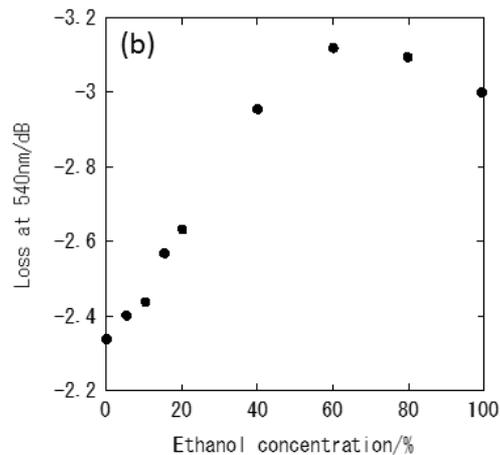
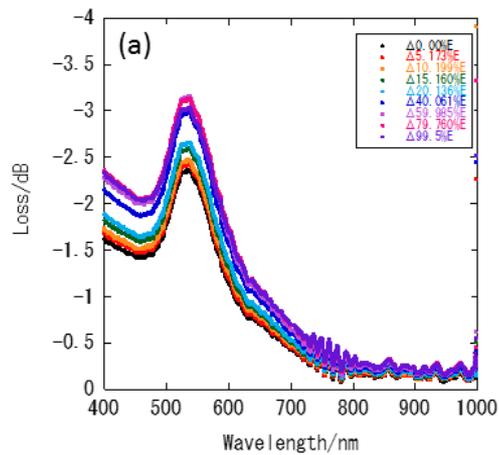


Fig.3 Differential loss spectra of LSPR sensor in ethanol-water mixture (a), and the correlation between ethanol concentration and the propagating loss at 540nm (b).

エタノール濃度の増加にしたがい波長 540nm 付近における損失のピーク強度は増加し、60%付近で極大となったがこれ以上では減少した。水-エタノール溶液において屈折率は同様の挙動を示す。すなわち局在表面プラズモン共鳴センサのスペクトル変化はこのエタノール水溶液の屈折率変化を反映したと考えられる。ヘテロコア光ファイバ表面に金

ナノ粒子を固定化することにより局在表面プラズモン共鳴センサを作製し、これが屈折率センサとして用いることが可能であることが示された。

このセンサを用いてガソリン-エタノール混合燃料を測定したスペクトルおよび波長540nmにおける損失の結果を Fig.4 に示す。また OCB-エタノール混合溶液に対する結果を Fig.5 に示す。ガソリン濃度あるいは OCB 濃度の増加とともに波長540nmにおける伝播光損失は増大した。濃度が20%までは直線関係が得られたが、高濃度領域において濃度変化に対する損失の増大の割合は増加した。ガソリン-エタノール混合燃料中のガソリン濃度の測定が可能であることが示された。

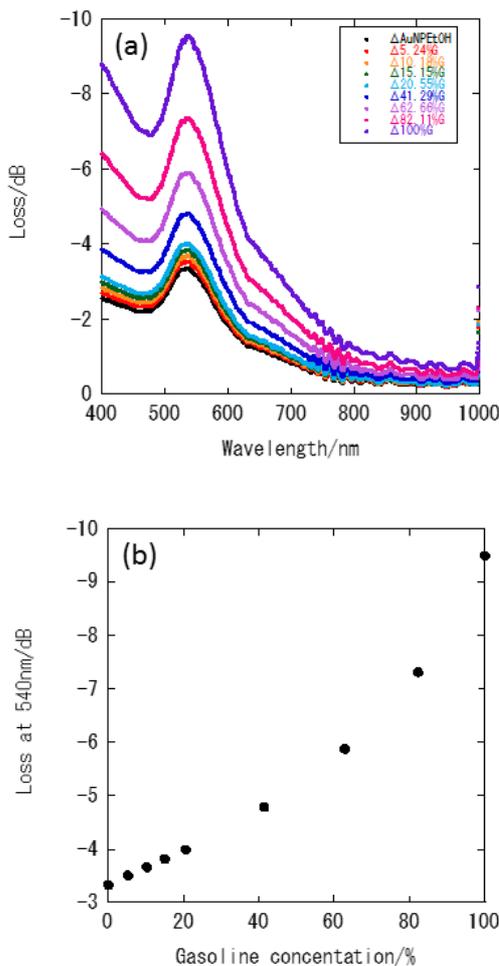


Fig.4 Differential loss spectra of LSPR sensor in gasoline-ethanol fuel (a), and the correlation between gasoline concentration and the propagating loss at 540nm (b).

水における損失が大きいほど表面に固定化された金ナノ粒子の密度は大きくなる。損失が-1.0dB, -3.2dB, -7.2dB と密度が大きいセンサほど感度が大きくなることが示された。しかし、-20dB のセンサにおいては他のセンサと異なるスペクトルが得られた。すなわち、水-エタノール溶液においては、近赤外領域においてもわずかながら損失の増大が認められた。また、屈折率が大きいガソリン-エタノール混合燃料および OCB-エタノール混合溶液においては、900nm 付近に損失のピークが現れた。溶液の屈折率の増加に伴う金ナノ粒子に特有の540nm 付近の損失ピーク値の変化より、900nm 付近のピーク値は屈折率の増大とともに増加した。この理由としては、金ナノ粒子の密度が高くなり、隣接する金ナノ粒子間の相互作用により金ナノ粒子の電子の振動に新しいモードが生じ、このモードが近赤外領域のエバネッセント波を吸収したためと考えられる。近赤外におけるピークはかなりブロードであるが、ガソリン濃度変化に対する損失の変化は540nm 付近の変化よりかなり大きい。より高感度なセンシングが可能となることを示している。

固定化される金ナノ粒子の密度が増加するにしたがって感度が増加することは容易に予想できたが、吸着量が飽和に達する場合は近赤外領域に新たな損失ピークが現れることが予想外の発見であり、これを指標とすることによってフレックス燃料中のガソリン濃度を高感度に測定できることが示された。

(2) 表面修飾によるセンサ特性の変化

Fig.5 に多孔質ガラス微粒子を固定化したセンサ、およびこの多孔質ガラスを疎水化処理したセンサのガソリン-エタノール混合燃料に対する応答を示す。

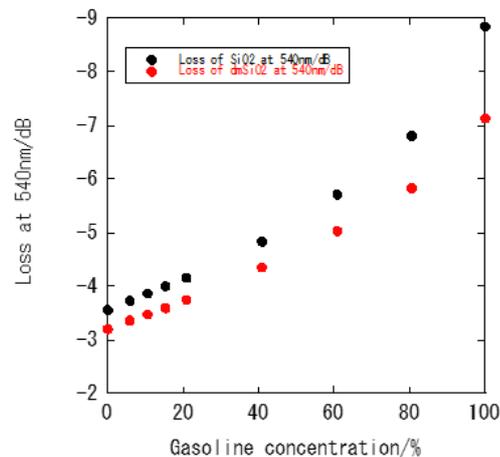


Fig.5 Correlation between gasoline concentration and the propagating loss of PGB-LSPR sensor (black) hydrophobic PGB-LSPR sensor (red).

疎水化処理により、ガソリン濃度が 20%までの範囲において感度は増大した。これはガラス微粒子が疎水化されたことにより、エタノールより屈折率が大きく、疎水性も大きなガソリンが多孔内に浸潤しやすくなったためエタノール-ガソリン混合燃料中のガソリンが濃縮されたためと考えられる。また、ガソリン濃度と損失の関係において直線性の改善も認められた。

### 3) 小型計測装置の開発

Fig.6 に小型計測装置の写真を示す。なお、装置の大きさは 16cm × 5.5cm × 14cm、重さ 535g であり、自動車には問題なく設置できるサイズであった。



Fig.36 Photograph of the compact measurement system.

小型測定装置を用いて得られた水-エタノール溶液、ガソリン-エタノール混合燃料および OCB-エタノール混合溶液に対して濃度を伝播光損失の関係を測定したところ、分光器を用いて得られた結果とよい一致を示した。

### 参考文献

1. A.C Hanse, P.W. Lyne, *Bioresource Thchnology*, 96 (2005) 277-285
2. 佐々木博幸, 関 篤志, 渡辺一弘, 電子情報通信学会技術研究報告, 111 (2012) 11-14
3. Atsushi Seki, Kiyoshi Yoshikawa, Kazuhiro Watanabe, "Localized surface plasmon resonance sensor based on hetero-core structured fiber optic", *Procedia Engineering*, 87 (2014) 196-199

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. Atsushi Seki, Kiyoshi Yoshikawa, Kazuhiro Watanabe, "Localized surface plasmon resonance sensor based on hetero-core structured fiber optic", *Procedia Engineering*, 87 (2014) 196-199 DOI: 10.1016/j.proeng.2014.11.617
2. Ai Hosoki, Michiko Nisiyama, Hirotaka Igawa, Atsushi Seki, Kazuhiro Watanabe, "A hydrogen curing effect on surface plasmon resonance fiber optic hydrogen sensors using an annealed Au / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Pd multi-layers film", *Optics Express*, 22 (2014) 18556-18563(査読有り) DOI:10.1364/OE.22.018556
3. N. Iwashita, J. Tomisawa, A. Seki, K. Watanabe, "Humidity sensor based on hetero-core structured fiber optic covered with layer-by-layer thin film", *Key Engineering Materials*, 605 (2014) 167-172 DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.605.167
4. Ai Hosoki, Michiko Nishiyama, Hirotaka Igawa, Atsushi Seki, Yongwoon Choi, Kazuhiro Watanabe, "A surface plasmon resonance hydrogen sensor using Au/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pd multi-layers on hetero-core optical fiber structures", *Sensors and Actuators B* 185 (2013) 53-58 (査読有り) <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.072>

〔学会発表〕(計 3 件)

1. 関 篤志、渡辺一弘、「ヘテロコア光ファイバを用いる局在表面プラズモン共鳴センサとその応用」第 56 回光波センシング研究会(2015 年 12 月 8~9 日、東京理科大学 森戸記念館(東京))。同講演論文集、LST56-31, p.193-198 (2015)
2. 関 篤志、渡辺一弘、「ヘテロコア光ファイバ型 LSPR センサを用いるフレックス燃料中のガソリンの測定」、電子情報通信学会 2014 年 ソサイエティ大会、B-13-7 (2014.9.23-26、徳島大学、(徳島))
3. 関 篤志・吉川清明・渡辺一弘、「金ナノ粒子を用いるヘテロコア光ファイバ型エタノールセンサ」(2014 年電子情報通信学会総合大会、B-13-21、3/18~21、新潟大学(新潟))

### 6. 研究組織

(1)研究代表者

関 篤志 (Atsushi Seki)

創価大学・理工学部・教授

研究者番号：70226629

(2)研究分担者

渡辺 一弘 (Kazuhiro Watanabe)

創価大学・理工学部・教授

研究者番号：40240478