

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 23 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26410201

研究課題名(和文)光ナノ複合材料による健康阻害ガスセンサに関する研究

研究課題名(英文)Study on hazardous gas sensor by using optical nanocomposite materials

研究代表者

安藤 昌儀 (Ando, Masanori)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・生命工学領域・上級主任研究員

研究者番号：20356398

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：半導体ナノ粒子(蛍光量子ドット)からなる光ナノ複合材料の光学式ガスセンサ特性を研究した。セレン化カドミウム(CdSe)系のコアと硫化亜鉛(ZnS)系のシェルからなるコアシェル型量子ドットが、室温・大気圧において、空気中のオゾンに感応して可逆な蛍光強度変化を示すことを確認した。粒径が比較的大きい赤色発光量子ドットは1～500 ppmの広い濃度範囲のオゾン検知に適しており、粒径が小さい緑色発光量子ドットは0.1 ppmまでの低濃度オゾンに対して高感度を示した。また、アルキルアミンガスに対してオゾンより低い感度で応答した。これより、蛍光量子ドットが光学式健康阻害ガスセンサ材料となることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Optical gas sensing properties of optical nanocomposite materials composed of semiconductor nanoparticles (quantum dots) were investigated. It has been demonstrated that core-shell quantum dots composed of CdSe-based core and ZnS-based shell show reversible change in photoluminescence intensity by exposure to ozone in air at room temperature under atmospheric pressure. Red-emitting quantum dots with relatively large particle size were suitable for the detection of ozone over a wide range of concentrations (1-500 ppm). Green-emitting quantum dots with smaller particle size showed high sensitivity to low concentration ozone down to 0.1 ppm. The QDs responded to gaseous alkylamines with lower sensitivity than the sensitivity to ozone. These results clearly show that photoluminescent quantum dots have considerable potential for use as optical sensor materials for the detection of hazardous gases.

研究分野：光機能性ナノ材料

キーワード：健康阻害ガス 光学式ガスセンサ オゾン 揮発性有機化合物 光ナノ複合材料 量子ドット 蛍光

## 1. 研究開始当初の背景

健康障害ガスは事故や災害時の他、気密性が増した省エネ型建物や乗物内で高濃度化の危険がある。脱臭・殺菌装置の他、コピー機やモーターから発生するオゾン(O<sub>3</sub>) (1 ppm 超で有毒)、塗料・接着剤・腐敗物に含まれる揮発性有機化合物(Volatile Organic Compound (VOC)) (毒性、可燃性、爆発性、悪臭、シックハウス症候群原因)、不完全燃焼による一酸化炭素(CO) (1 ppm 超で有毒)、燃料電池で身近になった水素(H<sub>2</sub>) (空気中4%以上で爆発性)等のセンサの重要性が増している。光学式ガスセンサは半導体式や接触燃焼式等の電気式ガスセンサと異なり、電気火花発生がなく安全で、遠隔非接触操作ができる。従来、O<sub>3</sub>センサは電気式と紫外線吸収式、VOC、CO、H<sub>2</sub>のセンサは電気式が主であったが、電気式は配線や素子加熱のため防爆性等で不利であり、紫外吸収式での低濃度O<sub>3</sub>検知には長いセルと高価な検出系を要した。

蛍光性の量子ドット(Quantum Dot (QD))は、II-VI 族化合物半導体(セレン化カドミウム(CdSe)、テルル化カドミウム(CdTe)等)やIII-V 族化合物半導体(リン化インジウム(InP)等)からなる直径2~10 nm程度のナノ粒子であり、組成や粒径で発光波長を制御できる高輝度蛍光体として注目されている。作製技術が進歩した結果、蛍光の明るさは飛躍的に増した。サイズの小さなQD内部に閉じ込められた電子は運動自由度が制限されるため、量子サイズ効果により、粒径の僅かな違いでバンドギャップ(Eg)が変化し、発光波長が変化する。従来の代表的な蛍光体である希土類元素イオン分散セラミックスに比べると、励起光の吸収と発光のサイクルが4~5桁も速いため、発光強度が飽和しにくく高輝度が得られる。有機蛍光色素に比べると、耐光性や化学的耐久性が格段に高く劣化しにくい。また、励起光と発光の波長を離すことができるので、単一波長の励起光で種々のQDを同時に発光させることができる。QDは表面原子の割合が大きいので、表面欠陥や電子の染み出しが多いと蛍光が弱まる。

従来、QDは、蛍光試薬や電子材料への応用が広く検討されていたため、QDを、できるだけ環境に影響されずに長時間明るく発光させることが目標であった。これに対して、表面原子の割合が多いQDの蛍光強度等がQD周囲の環境に敏感であることを、むしろ積極的に利用するような、センサ・プローブ応用が考えられる。QDの蛍光強度が化学的環境で変わることに着目したセンシングとして、例えば、表面修飾したQDを用い、蛍光強度変化で液相中の金属イオンや環境ホルモンを検知する試み等が報告されていた。しかし、QDの蛍光特性変化を利用したガスセンシングはほとんど報告例がなかった。

本研究者らは、以前に、非蛍光性の遷移金属酸化物半導体(酸化ニッケル(NiO)、酸化

コバルト(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、酸化銅(CuO)や、金(Au)ナノ粒子を複合化した金属酸化物、あるいはポリアニリン系導電性高分子の可視-近赤外光吸収が、空気中の微量の還元性ガス(CO、H<sub>2</sub>)や酸化性ガス(O<sub>3</sub>等)によって可逆的に変化する現象を見出していた。還元性や酸化性のガスとの接触時に、ガス吸着に起因する酸化還元反応や触媒反応が起こり、金属酸化物・金ナノ粒子・高分子の電子状態・屈折率等が変化して、光吸収が増減する。しかし、ガス感応材料の光吸収変化のみによるガス検知では、センサ出力信号のダイナミックレンジ拡大が難しかった。これに対して、蛍光物質の発光強度変化でガスを検知できれば、光吸収変化のみを用いる方法に比べて、センサ出力信号のダイナミックレンジが格段に広がり、高感度が期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では蛍光特性がガスに感応して変化するQDを主要な構成要素とする光ナノ複合材料を対象として、健康障害ガス検知特性を調べ、QDの新しい機能物性探索とその機構解明を行う。健康障害ガスとして、酸化性・毒性・腐食性を有するO<sub>3</sub>、および、有害なVOCを対象とする。蛍光QDを用いた光ナノ複合材料を作製し、この材料を、各種濃度のO<sub>3</sub>あるいはVOCを含む空気に接触させた際の、蛍光特性(強度・波長等)の変化を調べる。得られた基礎的知見に基づき、遠隔操作性・防爆性・低コスト性に優れた光学式健康障害ガスセンサ構築のための基盤技術開発を目指す。

## 3. 研究の方法

光ナノ複合材料の主要構成要素となる蛍光QDは高輝度化に有利なCdSe系あるいはCdTe系を用い、ガラス基板上に固体薄膜を作製し、ガスセンサ材料とした。このQD薄膜試料を、ガス流通光学セルに格納し、紫外線照射による励起下において、濃度を規定したO<sub>3</sub>あるいはVOCを含む合成空気をセルに流通した。O<sub>3</sub>含有合成空気は、O<sub>3</sub>濃度計と接続してフィードバック制御したO<sub>3</sub>発生装置から供給し、VOC含有合成空気は、VOC液体を入れた容器に合成空気を流通させる方法で発生させた。上記ナノ複合体の試料の蛍光強度とスペクトルを、光ファイバーで受光し、分光光度計に導いて測定し、感度、応答性、可逆性、選択性を調べ、高性能化指針の導出と応答メカニズムの検討を行った。

## 4. 研究成果

本研究で検知対象とした健康障害ガスの1つであるO<sub>3</sub>は、強力な酸化力と、分解すれば無毒になるという後処理の容易さが応用上の利点として注目され、高濃度域(5~8%)

で半導体産業における有機物除去や洗浄、中濃度域(200 ppm 程度)で病院や医薬品製造施設での殺菌・脱臭、低濃度域(0.01~数 ppm)でクリーンルーム等建物内空間や水の殺菌・脱臭、食品・畜産業等に利用が広がっている。また成層圏のオゾン層は太陽からの紫外線を吸収し、地上の生物を守っている。しかし、 $O_3$ は有用な反面、大気中約 1 ppm 以上で目や呼吸器、神経等の中毒症状を引き起こし、50 ppm を超えると生命の危険が生じ、1000 ppm 以上では短時間で死亡する。光化学オキシダントの主成分ともなる。近年、一般向けに脱臭用小型  $O_3$  発生装置が市販されているが、狭い室内空間で使用すると、作業環境許容濃度 0.1 ppm を超過し得るという問題がある。 $O_3$ は高電圧や電気火花発生を伴うコピー機や電気モーターからも発生する。そのため  $O_3$  センサの必要性が増している。本研究では、電気式と異なり電気火花発生の危険がないので安全性が高く、遠隔非接触操作ができる光学式ガスセンサの中でも、光吸収利用型よりも高感度が期待できる蛍光利用型光学式  $O_3$  ガスセンシング技術を研究開発する。そのため、0.1~500 ppm の範囲で濃度制御した  $O_3$  を含む合成空気を、光ナノ複合材料を格納したガス流通光学セルに流すシステム、ならびに、 $O_3$ 濃度を変化させた時に、光ナノ複合材料の蛍光強度とスペクトルの変化を高速測定できるシステムを構築した(図1)。



図1 ガス流通光学セル中に格納された量子ドット(QD)薄膜が紫外線(波長 365 nm)照射下で蛍光を発する様子

この実験システムを用い、空気中の  $O_3$  濃度を変化させながら蛍光 QD 薄膜の蛍光強度・スペクトルを測定した。その結果、CdSe 系のコアの表面に硫化亜鉛(ZnS)等のシェルを被覆した、コアシェル型 QD が、室温・大気圧下において、空気中の  $O_3$  に感応して蛍光強度の減少を示し、 $O_3$  を含まない空気中では可逆的に回復する現象を確認した(図2)。粒径が比較的大きく安定性の高い赤色発光 QD は 1~500 ppm の広い濃度範囲の  $O_3$  に対して可逆な応答を示し、蛍光強度変化量は  $O_3$  濃度に依存した(図3(A))。一方、赤色発光体よりも粒径が小さく表面原子の比率が高い緑色発

光 QD は高濃度  $O_3$  に対しては応答の可逆性が低下したものの、低濃度  $O_3$  に対しては可逆応答と高感度を示し、0.1 ppm までの感度を確認した(図3(B))。これより、CdSe 系コアシェル型 QD が、蛍光を用いた光学式  $O_3$  センサ材料として有望であり、QD のサイズを選ぶことで検知濃度範囲を可変であることがわかった。酸素( $O_2$ )、窒素( $N_2$ )、アルゴン(Ar)、二酸化炭素( $CO_2$ )、 $H_2$  による QD の蛍光特性変化は見られず、高い  $O_3$  選択性が示された。さらに、蛍光強度と  $O_3$  濃度の関係を解析した結果、 $O_3$  による QD の蛍光消光について、動的消光と静的消光の両方が共存していることが示された。QD 内部に存在し QD 外部に一部染み出した電子と QD 表面に吸着した  $O_3$  の反応、あるいは、 $O_3$  の吸着により QD の無機表面とそれを被覆する界面活性剤層の結合が弱められ QD の表面欠陥が活性化されたことが消光の原因と推定した。

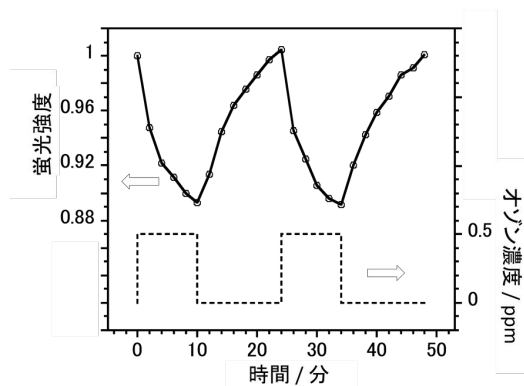


図2 空気中の周期的なオゾン濃度変化に反応する赤色発光 CdSe 系コアシェル型量子ドット(QD)薄膜の可逆な蛍光強度変化(25、1 気圧)

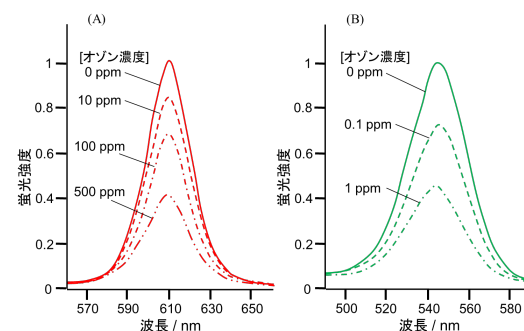


図3 空気中および種々の濃度のオゾンを含む空気中における CdSe 系コアシェル型量子ドット(QD)薄膜(A)赤色発光 QD、(B)緑色発光 QD)の蛍光スペクトル(25、1 気圧)

各種の CdSe 系コアシェル型 QD を薄膜化して調べたところ、粒径の異なる CdSe/ZnS QD、CdSe/CdZnS QD、CdSeTe/ZnS QD の全てが高い  $O_3$  感度を示した。これに対して、CdTe コア型 QD は粒径の小さな緑色発光体から粒径の大きな赤色発光体まで、いずれも低感度であっ

た。これは、CdSe 系コアシェル型 QD では電子の染み出しが CdTe QD よりも多く、電子が  $O_3$  と反応し易い可能性を示唆している。また、CdTe コア型 QD の表面を被覆する界面活性剤は、CdSe 系 QD の表面を被覆する界面活性剤よりも QD の無機表面に強固に結合しているため、 $O_3$  分子が QD の最外表面に吸着した際に、QD と界面活性剤の結合を弱めにくく、その結果、QD 表面の欠陥があまり活性化されない可能性が考えられる。

上述  $O_3$  に対する応答の他に、VOC による光ナノ複合材料の蛍光特性変化を調べた。 $O_3$  ガスセンサ実験システムを一部改造して VOC ガスセンサ実験システムを構築した。濃度を規定した VOC 含有空気は、VOC 液体試料を入れたインピンジャーに合成空気を流通して飽和蒸気を発生させ、これに合成空気を所定比率で混合・希釈する方法で得た。各種 VOC と接触した際の QD 薄膜の蛍光強度・スペクトルを調べた結果、CdSe 系コアシェル型 QD 薄膜が、室温・大気圧下において、可燃性・爆発性・悪臭を有するアルキルアミンガスに感応して可逆な蛍光強度変化を示すことを見出した。また、アルキルアミンに対する感度は、ヘキシルアミン(第1級アミン) > ジエチルアミン(第2級アミン) > トリエチルアミン(第3級アミン)であることを確認した。アルキルアミンガス感度は  $O_3$  ガス感度よりも低いが、アルキルアミンガスの人体への毒性は  $O_3$  ガスに比べて弱いので、QD はアルキルアミンガスセンサへの応用可能性がある。このように、CdSe 系コアシェル型 QD が、空気中の  $O_3$  検知のみならず VOC 検知にも利用可能な蛍光利用型光学式ガスセンサ材料となることがわかった。第1級アミンであるヘキシルアミンへの感度が高いことより、アルキルアミン分子が QD に吸着する際の立体障害と感度との相関が示唆され、アルキルアミンガス吸着時に QD の無機表面と界面活性剤との結合が弱められ、QD の表面欠陥が活性化されることが消光の原因と推定した。

以上、本研究では、CdSe 系コアシェル型 QD が、可逆的な蛍光強度変化により、空気中の  $O_3$  やアルキルアミンを室温・大気圧で光学的に検知できることを実証し、健康障害ガスセンサへの応用可能性を示した。同時に、応答メカニズムの一端を解明し、光と表面化学反応に関係したナノ材料の新機能開拓に寄与した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

安藤 昌儀、バイオ分野で利用が広がる量子ドット蛍光体、生物工学会誌、査読有、Vol. 93, 2015, p. 221

安藤 昌儀、堀江 祐範、赤澤 陽子、萩原 義久、村瀬 至生、茂里 康、

Cytotoxicity of CdSe-based quantum dots incorporated in glass nanoparticles evaluated using human keratinocyte HaCaT cell, Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 査読有、Vol. 80, 2015, pp. 210-213

DOI:10.1080/09168451.2015.1069702

安藤 昌儀、茂里 康、蛍光量子ドットの毒性評価と毒性低減技術の展開、化学と工業、査読有、Vol. 68, 2015, p. 1111

安藤 昌儀、上村 拓也、上垣 浩一、Vasudevanpillai Biju, 茂里 康、Sensing of ozone based on its quenching effect on the photoluminescence of CdSe-based core-shell quantum dots, Microchimica Acta, 査読有、Vol. 183, 2016, pp. 3019-3024

DOI:10.1007/s00604-016-1938-9

安藤 昌儀、茂里 康、蛍光量子ドットを用いたオゾンガスセンシング技術の開発、ぶんせき、査読有、Vol. 2017, 2017, pp. 112-116

安藤 昌儀、上村 拓也、上垣 浩一、Vasudevanpillai Biju, Jennifer Torres Damasco Ty, 茂里 康、Reversible photoluminescence sensing of gaseous alkylamines using CdSe-based quantum dots, Sensors and Actuators B, 査読有、Vol. 246, 2017, pp. 1074-1079

DOI:10.1016/j.snb.2017.01.058

安藤 昌儀、Vasudevanpillai Biju, 茂里 康、Development of technologies for sensing ozone in air, Analytical Sciences, 査読有、Vol. 34, 2018, pp. 263-271

DOI:10.2116/analsci.34.263

〔学会発表〕(計6件)

安藤 昌儀、Preparation of highly photoluminescent, low cytotoxic small glass particles incorporating quantum dots, 2015 環太平洋国際化学会議 (Pacifichem 2015), 2015

安藤 昌儀、上村 拓也、茂里 康、Reversible photoluminescence response of CdSe-based quantum dots to trimethylamine in air, XIII Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors (EUROPT(R)ODE XIII Graz 2016), 2016

安藤 昌儀、Optical gas detection by use of photoluminescent quantum dots, Vienna University of Technology, ISAS Lecture Meeting, 2016

安藤 昌儀、Study on semiconductor nanoparticles with potential for optical gas sensor applications, Swinburne University of Technology, Department of Chemistry and Biochemistry Seminar, 2017

安藤 昌儀、Study on semiconductor nanoparticles for application to luminescence- and absorption-based gas sensing, The University of Melbourne, School of Chemistry and Bio21 Institute, Physical & Theoretical Chemistry Seminar, 2017

安藤 昌儀、Study on semiconductor nanoparticles for application to luminescence- and absorption-based gas sensing, Monash University, School of Chemistry, Physical Chemistry Seminar, 2017

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称：オゾン検知用材料及びそれを用いたオゾン検知方法

発明者：安藤 昌儀、茂里 康、上垣 浩一、上村 拓也

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2016-026337

出願年月日：2016年02月15日

国内外の別：国内

名称：アミンガス検知材料及びそれを用いたアミンガス検知方法

発明者：安藤 昌儀、茂里 康、上垣 浩一、上村 拓也

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2016-055311

出願年月日：2016年3月18日

国内外の別：国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等 無し

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

安藤 昌儀 (ANDO, Masanori)

産業技術総合研究所・バイオメディカル研究部門・上級主任研究員

研究者番号：20356398

### (2) 研究分担者

茂里 康 (SHIGERI, Yasushi)

産業技術総合研究所・健康工学研究部門・総括研究主幹

研究者番号：90357187