

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：32690

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2022

課題番号：17K06469

研究課題名（和文）ナノ粒子による電場増強を用いた高感度な光学式酸素センサの開発

研究課題名（英文）Development of Optical oxygen sensor utilizing fluorescence enhancement by nanoparticles

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） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：銀ナノ粒子間に形成される電場により蛍光色素の蛍光強度の増大が引き起こされる現象を利用して、高感度な酸素センサの開発を試みた。表面をポリカチオンで被覆した銀ナノ粒子と蛍光色素をガラス基板上に固定化し、蛍光スペクトルを測定したところ、蛍光色素のみを固定化した場合より蛍光強度は増大した。

また、先端を針状に研磨した光ファイバを蛍光色素溶液に浸して用いて微小な蛍光測定用プローブを作製し、高感度な蛍光測定を行った。その結果、針状に研磨したプローブでは平面のそれに比べて蛍光検出感度が増大し、高感度な蛍光測定が可能であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は電気的接点を有しない高感度な光学的酸素センサの開発を目的として、光ファイバ末端をプローブとして用いることで微量なサンプル量で酸素感受性蛍光色素の蛍光スペクトルを測定できるシステムを構築した。また、光ファイバ末端を針状に研磨することにより、末端が平面構造の光ファイバより高感度な測定が行えることを示した。さらに、銀ナノ粒子を用いることにより蛍光強度を増幅して測定できることを示した。酸素の測定は、工学、医療、環境など様々な分野で行われているため、本研究により得られた成果は電気的接点の無い酸素センサの開発に有益な知見を提供すると思われる。

研究成果の概要（英文）：Sensitive oxygen sensing utilizing oxygen sensitive fluorescence dye and silver nanoparticles are developed.

Thin film containing fluorescence dye, fluorescence dye and polycation-covered silver nanoparticles, and fluorescence dye and silver nanoparticles were prepared on the glass substrate, respectively. LED light (470 nm) was irradiated and the fluorescence spectra were measured. The fluorescence intensity was enhanced by the presence of the silver nanoparticles covered with polycation. The optical fiber with a needle-like tip was fabricated by the chemical etching utilizing hydrofluoric acid. The needle-like probe was connected to light source and spectrophotometer via photocoupler. The needle-like tip was immersed in the fluorescence dye solution, and LED light was introduced to the tip of the optical fiber, and the fluorescence spectra were measured. The fluorescence intensity was enhanced compared with the planal tip.

研究分野：化学センサ

キーワード：酸素センサ 光ファイバ 酸素感受性蛍光色素 銀ナノ粒子 蛍光増強

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

酸素センサは、医療における血中酸素濃度の測定、環境計測における水質検査、食品の品質保全、自動車における空燃比制御をはじめとして反応制御や燃焼管理など多くの分野で用いられており、小型、高感度、低価格の酸素センサが要望されている。

現在、酸素は電気化学的手法に基づいた酸素センサが主に用いられている。この方法は電極において酸素が消費されるため測定系を乱す。また、酸素は助燃性を有するため、センサ部には電気的接点が無いことが望ましい。近年、酸素による蛍光消光を利用する光学式酸素センサが報告されている。また、金属ナノ粒子間に蛍光色素が存在するとき、金属ナノ粒子間に生じる電場によりラマン散乱やルミネッセンスの増強される。このメカニズムおよび応用に関する研究が盛んにおこなわれている。

本研究では、光ファイバを用いて酸素による蛍光消光を指標とする酸素測定法の開発および銀ナノ粒子を用いて蛍光を増強することにより酸素を高感度に測定することを検討した。

### 2. 研究の目的

本研究は、光ファイバの末端を針状に研磨することにより、微小かつセンサ部に電気的接点を有しない酸素センサの開発を目的とした。この針状加工により受光部の面積が増えるため、センサ部近傍の蛍光色素からの蛍光を効率よく検出できることが期待される。

また、蛍光色素を含む薄膜を形成し、蛍光強度の酸素依存性について検討するとともに、蛍光色素とともに銀ナノ粒子が薄膜中に存在するときの蛍光強度を測定し、銀ナノ粒子による蛍光増強効果について検討した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 針状蛍光プローブの作製と特性評価

クラッド径 125 $\mu\text{m}$ 、コア径 50 $\mu\text{m}$  の石英系通信用マルチモード光ファイバの末端を蛍光プローブとして用いた。この末端を緩衝フッ酸中に浸漬および引き上げを繰り返すことにより末端を針状に研磨した。浸漬・引き上げ回数を変えたときの先端の形状と蛍光測定プローブとしての特性を検討した。光カプラ、LED 光源、マルチチャンネルアナライザを用いて蛍光測定システムを構築した(図. 1(左))。酸素感受性蛍光色素としてルテニウムビピリジル錯体を用い、この水溶液に針状加工したプローブまたは切り口が平面になるように切断された光ファイバ末端を浸し、蛍光スペクトルを測定した。またこの蛍光色素溶液に酸素および窒素を吹き込んだときの蛍光強度を測定した。

(2) 銀ナノ粒子による蛍光増強の評価銀ナノ粒子は硝酸銀をクエン酸を用いて還元することにより調製した。銀ナノ粒子とルテニウム錯体を混合した溶液に光ファイバを介して励起光を照射し、発生する蛍光を光ファイバを介してマルチチャンネルアナライザに導入して蛍光スペクトルを測定した。また、ポリカチオンで被覆した銀ナノ粒子を用いた場合の蛍光スペクトルを測定した。

また、ガラス基板に蛍光色素を固定化し光ファイバを介して励起光を照射したときの蛍光スペクトルを測定した(図. 1(右))。さらに、蛍光色素とともに銀ナノ粒子を固定化したときの蛍光増強について検討した。

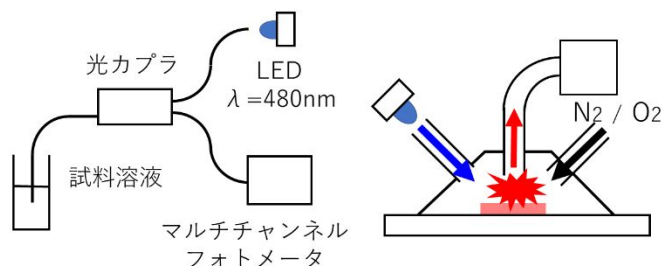


図 1. 蛍光測定システム

### 4. 研究成果

(1) 針状加工蛍光プローブの特性評価図. 2 にクレーバにより切断され、末端が平面状の光ファイバおよび針状加工された光ファイバを示す。緩衝フッ酸への浸漬および引き上げ回数が増加するにつれて先端の形状がより細くなった。平面状の末端を蛍光色素溶液に浸し、波長 470 nm

の光を光ファイバ末端に導入した．末端付近で発生する蛍光を光ファイバを介してマルチチャンネルアナライザに導入してスペクトルを測定した．蛍光色素濃度が増加するにつれて蛍光強度が増加した．光ファイバ末端の緩衝フッ酸への浸漬回数が大きいほど測定される蛍光強度は大きくなり、また測定範囲が広がった（図．3）．末端が平面状の場合は励起および受光する部分はコア付近のみである．一方、コアに至るまで針状に研磨した場合は励起および受光できる面積が末端のコア部分より大きくなるため、測定される蛍光強度が増加したと考えられる．また、先端が1 mm 溶液に浸されると観測される蛍光強度は飽和することが示された．

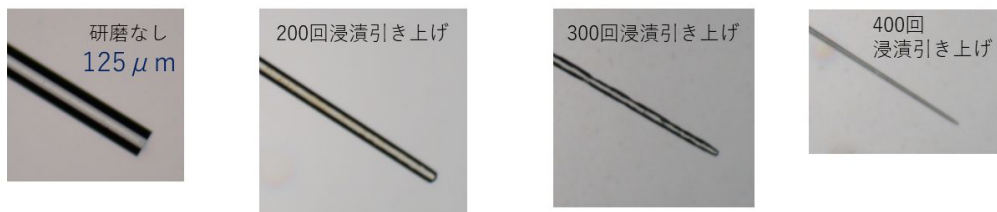


図2. 針状化加工を行った光ファイバ先端の形状

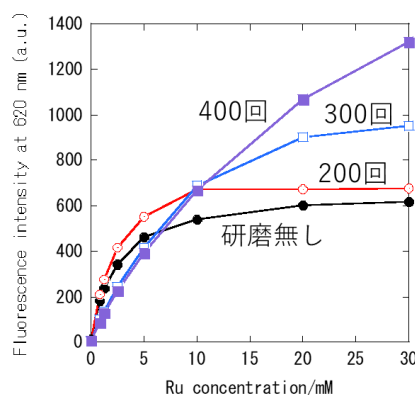


図3. 蛍光強度のルテニウム錯体濃度依存性

この溶液に酸素を吹き込むと蛍光強度は減少し、窒素を吹き込むと蛍光強度は増加した．これより本システムを用いて酸素測定が可能であることが示された．

(2) 銀ナノ粒子による蛍光増強 蛍光色素と銀ナノ粒子の混合液の蛍光を測定したところ、蛍光色素のみの場合と比べてその強度は減少した．これは銀ナノ粒子と蛍光色素の距離が短い場合はエネルギーが蛍光を発する前に銀ナノ粒子に移動して消光が起こったためと考えられる．ポリカチオンで被覆した銀ナノ粒子を蛍光色素溶液に加えた場合は、蛍光色素のみの場合より蛍光強度は減少したが、被覆していない銀ナノ粒子を加えた場合より強度は大きかった．また、ガラス基板にポリアニオンを用いて形成した蛍光色素薄膜の蛍光スペクトルと、ガラス基板に固定化した銀ナノ粒子上に五酸化タンタル薄膜を形成した後に蛍光色素薄膜を形成した場合およびポリカチオンで被覆した銀ナノ粒子をガラス基板上に固定化した後に蛍光色素薄膜を形成した場合について比較検討した．その結果、銀ナノ粒子と蛍光色素がポリマーあるいは五酸化タンタルにより接触していない場合の蛍光強度は、蛍光色素単独の薄膜より約2倍となった．これは銀ナノ粒子を被覆したポリマーにより蛍光色素との距離が適度に保たれたために、エネルギー移動による消光が起こり難くなったためと考えられる．蛍光増強が観察されなかった理由としては、蛍光が銀ナノ粒子により散乱されたためと思われる．図．4に蛍光色素薄膜の酸素に対する応答特性を示す．薄膜に吹き付ける気体を窒素から酸素に変えると蛍光強度は減少し、窒素に戻すと蛍光強度は元の値に戻った．また、銀ナノ粒子上に蛍光色素薄膜を薄膜を形成した場合は、減少の大きさは2倍となった．すなわち、銀ナノ粒子による蛍光増強により高感度化が達成できると考えられる．

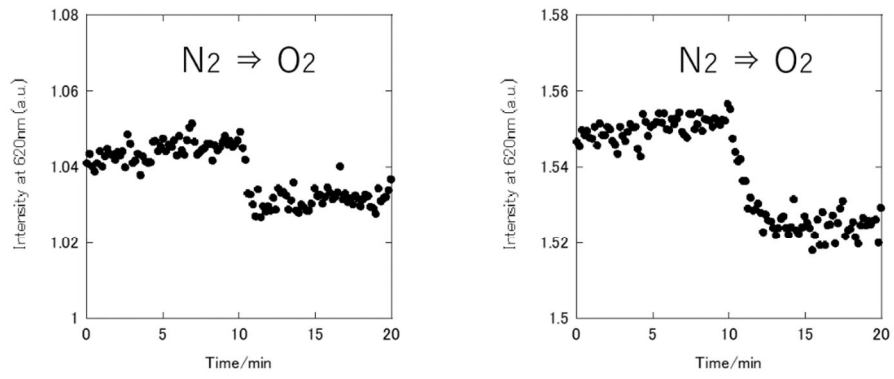


図4. ルテニウム錯体薄膜の蛍光強度の酸素に対する応答（左；銀ナノ粒子無し，右：銀ナノ粒子有り）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mikami Masahiro, Komatsu Daisuke, Hosoki Ai, Nishiyama Michiko, Igawa Hiroataka, Seki Atsushi, Kubodera Shoichi, Watanabe Kazuhiro	4. 巻 29
2. 論文標題 Quick response hydrogen LSPR sensor based on a hetero-core fiber structure with palladium nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 48 ~ 48
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OE.412789	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuko Kimura, Atsushi Seki and Kazuhiro Watanabe	4. 巻 7
2. 論文標題 Ethanol Measurement Using Hetero-Core Structured Optical Fiber Covered with Layer-By-Layer Thin Film	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 F o o d s	6. 最初と最後の頁 117-123
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/foods7080117	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 関 篤志, 渡辺一弘
2. 発表標題 金ナノ粒子/ポリマー複合膜を用いる湿度センサ
3. 学会等名 2020年電子情報通信学会総合大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kumi Koguchi, Atsushi Seki, Kazuhiro Watanabe
2. 発表標題 Characterization of Layer-by-Layer Thin Film Deposited on Hetero-core Structured Optical Fiber for Humidity Sensing
3. 学会等名 OPTIC 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 関 篤志, 渡辺一弘
2. 発表標題 針状光ファイバ末端を用いる蛍光測定
3. 学会等名 電子情報通信学会2019年総合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関 篤志, 渡辺一弘
2. 発表標題 光学的酸素測定法とナノ粒子による信号増強
3. 学会等名 2018年電子情報通信学会総合大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 塩センサ装置およびその製造方法	発明者 関篤志, 渡辺一弘, 他5名	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-009149	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 塩センサ装置およびその製造方法	発明者 関 篤志, 西山道 子, 山崎大志, 渡辺 一弘, 他3名	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-149024	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

#### 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	渡辺 一弘  (Watanabe Kazuhiro)  (40240478)	創価大学・理工学部・教授    (32690)	

#### 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------