

Plastic optical faiber CO gas sensor

佐々木 隆, 森沢 正之, 武藤 真三

Takashi Sasaki, Masayuki Morisawa and Shinzou Muto

山梨大学

Yamanashi University

The development of a plastic optical fiber CO gas sensor has been studied. This sensor is based on the quenching by interaction between Ru-dye-complex and CO gas. When Ru-dye-complex doped plastic optical fiber (POF) was exposed into CO gas, change in the phosphorescence was observed. The detection limit was around 30ppm. After some improvement, the present POF CO gas sensor can be used for practical application.

1. はじめに

二酸化炭素(CO)などの無色無臭の危険ガスは家庭でも容易に発生し得るが感知しにくいいため、場合によっては人命をも奪う事故に至ることがしばしばある。そのため、より高感度で高速応答のCOガスの開発が望まれている。従来のCOガスセンサは電気抵抗変化を用いるタイプが主であるが、リモートセンシングや一般家庭用としての利用にはあまり向かない。そこで本研究では、プラスチック光ファイバ(POF)を利用する光COセンサの開発を目指した。このPOF COガスセンサは安価で加工性に富むなどの利点も有する。

ここでは、動作原理としてCOと金属錯体色素との相互作用によるクエンチング効果を利用した。その実験結果について報告したい。

2. POF CO ガスセンサの動作原理

一般に金属錯体色素は一酸化炭素(CO)分子と衝突を起こすとクエンチング効果を起こす。この効果は各励起状態の分子密度に対するレート方程式から導かれる次の Stern Volumer の関係式によって説明される。

$$\frac{I_{p0}}{I_p} = 1 + k\tau_T [CO] \quad \frac{\phi_{T0}}{\phi_T} = 1 + k\tau_T [CO] \quad (1)$$

ここで、 I_{p0} , I_p , ϕ_{T0} , ϕ_T はそれぞれ無CO時、CO印加時の光強度、位相を表し、 k は消光定数、 τ_T は発光(りん光)寿命、 $[CO]$ はCO濃度を示す。

3. POF CO ガスセンサの作製

3-1 金属錯体色素

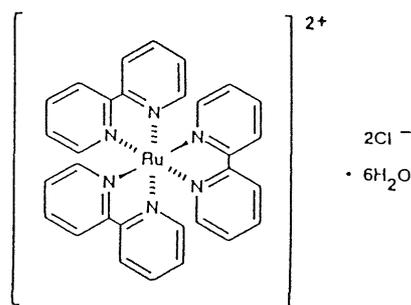


Fig.1 construction of Ru(bipy)₃²⁺

本研究では金属錯体色素として Ru(bipy)₃²⁺を使用した。この錯体は Ru²⁺イオンに3個のビピリジン二座配位子が結合した構造 (Fig.1) となっている。Fig.2 に Ru 錯体色素の吸収スペクトルを示す。同図より吸収のピーク波長は 440~480nm にあることがわかる。この錯体はりん光のみを発するが、そのスペクトルを Fig.3 に示す。

りん光のピーク波長は約 600nm にあることがわかる。ここでは、強いりん光を発生させるため、Ru イオン側の基底準位から配位子側の励起準位 ($a_1(d) \rightarrow e(\pi^*)$) に共鳴する波長 473nm の青色レーザーを使用することにする。

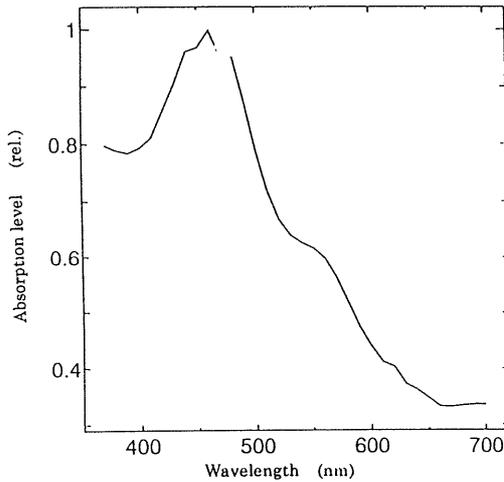


Fig.2 absorption spectrum of $Ru(bipy)_3^{2+}$

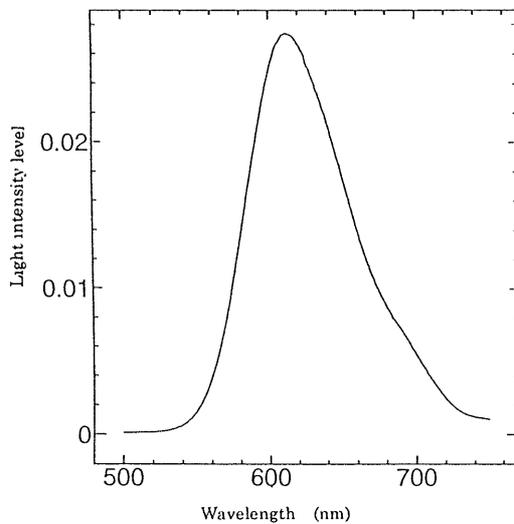


Fig.3 phosphorescence spectrum of $Ru(bipy)_3^{2+}$

3-2 ポリマー材料

センサヘッド作製でのホスト材料であるポリマーとし Poly-methylmethacrylate (PMMA), Poly-cyclohexyl methacrylate (PCMA), Poly-methyl pentene (PMP)の中より、CO ガスの透過性、Ru 錯体との溶媒の相性などの点より、PMP($n_d=1.45$)にすることにした。

3-3 センサヘッドの作製

センサヘッドのコアには PMMA ファイバ ($n_d=1.49$)を使用した。クラッドとしてはシクロヘキサン(Cyclohexane)に Ru 錯体と PMP を溶かした溶液を dipping 法によってコアのみのフ

ァイバにコーティングする。このファイバを 2 時間 90°Cで加熱乾燥させた後、24 時間室温で自然乾燥を行ない、使用できる状態とした。Fig.4 にそのセンサヘッドの構造を示す。

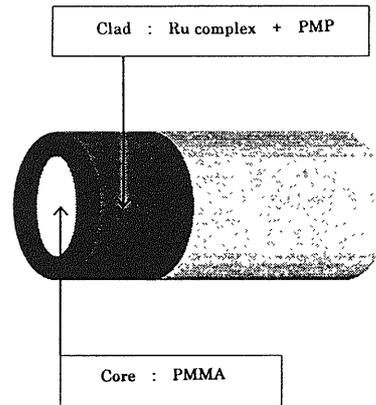


Fig.4 construction of sensor head

4. 実験系と実験方法

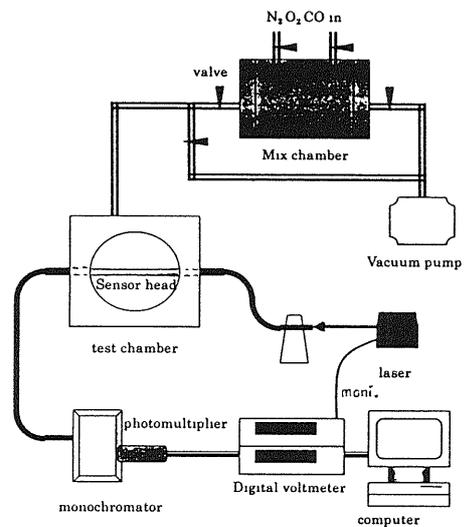


Fig.5 experimental system

Fig.5 に本研究の実験系を示す。まずミックスチャンバ内で予め CO 濃度を設定しておく。バッファガスとしては N_2 を用いた。必要な濃度(トータル 1 気圧)に設定されたガスはバルブを通してテストチャンバに送り込むことができる。テストチャンバ内には先に述べたセンサヘッドが設置されていて、端面照射(エンドポンピング)により励起するようにした。また、ガス交換は直結した真空ポンプにより排出して行なっ

ている。テストチャンバ内の CO 濃度変化によるりん光強度変化は出射側の光ファイバを通して分光器に導き、光電子増倍管で検出、マルチボルトメータを經由してコンピュータに取り込んだ。

5. 実験結果

Fig.6 に CO 濃度 50ppm の時の応答を示す。無 CO 状態(真空状態)のテストチャンバ内に 300 秒後にガスを注入、更に 300 秒後にチャンバ内を真空に引くという操作を数回繰り返した結果である。スパイク状の変動はガスの入れ替えの際のセンサヘッド揺れによる。またベースラインが時間とともに減少することが観測されたが、これはレーザによる色素の退色(ブリーチング)と考えられる。

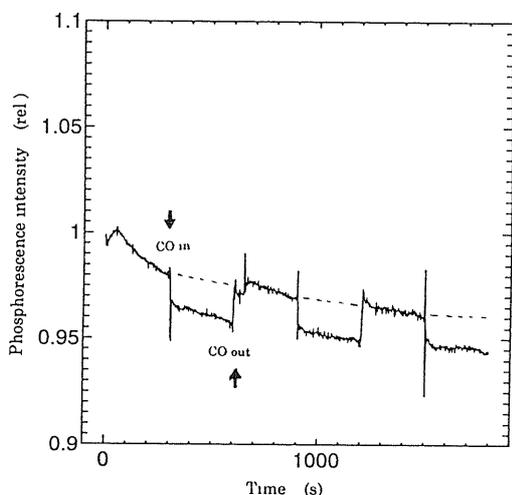


Fig.6 measuring result of CO 50ppm

同じ測定方法で CO 濃度を変化させて得たベースライン(I_{p0})に対するりん光(I_p)の比 I_p/I_{p0} , Stern Volmer プロットを Fig.7 に示す。これより、CO 濃度 30ppm 程度まで測定できることがわかる。また、式(1)と $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ のりん光寿命 $\tau = 4 \mu\text{s}$ より、消光定数 $k = 70.2 \text{s}^{-1} \text{ppm}^{-1}$ となった。

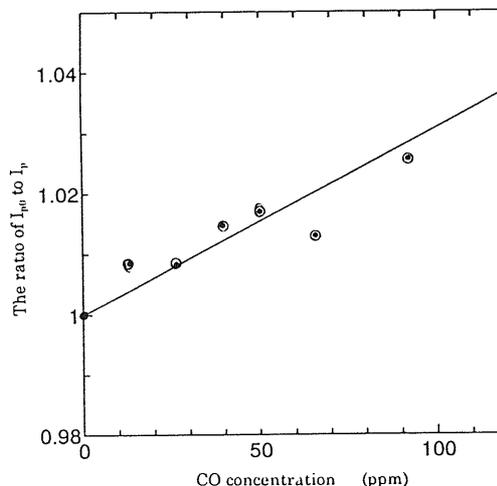


Fig.7 the special quality of concentration of CO gas

6. 検討と問題点

測定結果より本研究で使用した Ru 錯体色素ドープの光ファイバ型センサヘッドは低濃度 CO に対しても応答することがわかった。しかし、ブリーチングによるベースラインの低下がセンシングに支障をきたすという問題点も見出された。その解決策としては、測定対象を光強度変化から位相変化にする方法が有効と考えられるので現在検討している。

また、りん光消光の変化量を更に大きくするためには新たなセンシング材料や PMP より CO ガス透過性が大きいクラッドポリマーの探求が必要である。

7. おわりに

本研究では Ru 錯体色素をドープしたプラスチック光ファイバによる CO センシングを提案し、実験を行なった。その結果、30ppm 程度の CO ガス光センシングが可能であることが示された。現時点ではポイントセンシングを中心に研究を進めているが、OTDR システム化によるエリアでのセンシングも試みる予定である。それが実現できれば実用化への道も開けてくる。

