

## 特定課題研究2

### 感圧・感温塗料のフロンティア： 分子センサの可能性と新展開に向けて

江上 泰 広

研究代表者：江上 泰広（愛知工業大学工学部・教授）

コアメンバー：浅井 圭介（東北大学大学院工学研究科・教授）

三ツ石方也（東北大学多元物質科学研究所・教授）

中北 和之（宇宙航空研究開発機構〈JAXA 航空本部・研究領域リーダー〉）

天尾 豊（大阪市立大学複合先端研究機構・教授）

坂村 芳孝（富山県立大学工学部・教授）

松田 佑（名古屋大学エコトピア科学研究所・准教授）

感圧塗料（Pressure-Sensitive Paint：PSP）・感温塗料（Temperature-Sensitive Paint：TSP）は物体表面の圧力や温度の面情報を、光学的かつ非侵襲に高い空間分解能で計測することができる機能性分子センサである。本課題では、流体・化学など多分野の研究者が一堂に会し、PSP/TSP技術に関する学際的諸問題について集中的に議論を交わし、各々が持つ知識や技術を総動員することで機能性分子センサの可能性を追求し、もう一段上のステージへ進めるためのブレークスルーを果たすことを目的としている。具体的には、圧力／温度の測定精度と時間応答性の大幅な向上を図ることで、低速流れや騒音計測に代表されるような微小な圧力変動の高精度面計測を実現することを大きな目標としている。

#### 第1回研究会（於 東京 平成26年8月11日）

参加者：江上泰広，浅井圭介，三ツ石方也，中北和之，天尾 豊，坂村芳孝，松田 佑，  
染矢 聡（産総研），満尾和徳（JAXA），飯島由美（JAXA），森 英男（九州大）

招聘講師：亀谷知宏（鳥羽商船高専）（計12名）

PSP/TSPに使用可能な色素に関するレビュー：第1回研究会では、これまでPSP/TSP計測で用いられてきた色素に関して各々がデータを持ち寄り、レビューを行った。

まず東北大の浅井教授より代表的な感圧色素である、ポルフィリン系色素、ルテニウム錯体、ピレン誘導体などについて、これまでの開発の歴史や各国／各機関での使用状況に関するレビューが行われ、それぞれの色素の特性データが紹介された。また、温度測定に用いられるRu錯体やEu錯体などの感温色素、参照用色素として用いられるPhosphorなどについての発表があった。

次に、JAXAの中北氏からは風洞試験に用いられるポリマーベースの感圧塗料の溶媒や塗布方法による圧力感度や温度依存性への影響が報告され、同じくJAXAの飯島氏から実機試験のための $-40\sim+50^{\circ}\text{C}$ までの範囲をカバーするTSPの探索について紹介された。さらに、満尾氏からは、JAXAにおいて開発された歴代のPSP/TSP複合センサについて詳細な報告がなされた。PSP色素にPtTFPP（またはPdTFPP）を用いた

場合に組み合わせ可能なTSPとしては、ローダミン系、クマリン系、Eu錯体が考えられるが、これらを用いた際の感度や発光強度、光耐性のデータが紹介された。また異なる色素を混合した際の色素干渉による特性変化が生じる問題についても報告があり、フロアからも各々の知見に基づいた意見が交わされた。PSP/TSPの複合化はPSPによる圧力測定の高精度化を行う上で必須であり、適切な組み合わせの探索は今後も重要な課題であるという共通の認識が得られた。

また、招聘講師の鳥羽商船高専の亀谷知宏助教から、量子ドット(Q-dot)の一種のZAISをTSPとして用いた特性の紹介があった。またIr錯体を感圧色素として用いた時の特性についても紹介があった。ZAIS、Ir錯体ともに組成によって発光波長をシフトでき、複合センサの色素の候補として有望である。また九州大の森准教授からは複合化の一手法としてPSPとTSPを積層化する方法(重ね塗り法)の開発について紹介され、これを回転翼に適用し、圧力と温度の同時計測を行った結果の解析結果が報告された。富山県立大学の坂村教授からは衝撃波風洞における計測に適したPSPの開発のレビューとその特性についての報告がなされた。また近年精力的に研究・開発を行っているPtポルフィリンの電解重合や自己組織化単分子膜(SAM: Self-Assembled Monolayer)に関して、その特性の紹介がなされた。

これらの各研究機関で蓄積されたPSP/TSPのデータを収集し、圧力/温度感度、発光強度、発光/励起スペクトルなどのデータベース化と標準化を進めることが提案され、了承された。

## 第2回研究会(於 仙台市 平成26年10月30日, 31日)

参加者: 江上泰広, 浅井圭介, 三ツ石方也, 中北和之, 天尾 豊, 坂村芳孝, 松田 佑,  
亀田正治(農工大), 染矢 聡(産総研), 小幡 誠(山梨大), 山本俊介(東北大),  
佐々木大介(東北大), 杉岡洋介(東北大), 服部秀平(東大)

招聘講師: 森 英男(九州大), 半田太郎(九州大), 沼田大樹(東北大)(計17名)

第2回研究会では、非定常測定を行う上で重要な要素の一つである「PSPの時間応答」と圧力と温度の同時計測を実現するための「複合塗料」について話題提供とそれに関する議論を行った。

一日目「PSPの時間応答」: 招聘講師の半田教授から超音速混合促進流れ場へPSPを適用する試みについて報告がなされた。また、キャビティによる二次流れに振動現象が重なった流れ場の現象(20-50kHz)をとらえるには現在最も高い応答性を有する陽極酸化被膜型PSP(AA-PSP)でも応答速度が不足しており、さらに複雑形状に適用できるスプレー型の高速応答PSPでこの高速測定を可能にする必要があるという問題提起がなされた。

東京農工大の亀田教授よりは、多孔質被膜PSPの時間応答性の律速要因に関する理論解析が紹介された。拡散支配の時間応答性理論の再整理を行い、ステップ応答、周波数応答いずれも拡散時定数 $\tau_D$ を使って定式化できることが示された。また、色素の発光寿命 $\tau_{L0}$ がガス拡散の時定数 $\tau_D$ に比べて十分短い場合、 $\omega\tau_D=1$ となる位相遅れが $-18^\circ$ になることを用いて、拡散時定数 $\tau_D$ を求めることができることが示された。また、色素の発光寿命 $\tau_{L0}$ とガス拡散によるPSP出力の変化は、ボード線図上では、それぞれの影響の重ね合わせとして表され、 $\tau_{L0}/\tau_D>0.1$ の場合、PSP出力の周波数応答性に対して、色素の発光寿命が顕著な影響を与えるという知見が紹介された。

また、JAXAの中北氏からPSPの時間応答性について、需要の観点から提言がなされた。現在空力騒音場の計測はマイクロフォンアレイを用いたものが主流であるが、1/20モデルで20kHz(実モデルの1kHzに相当)以下の低周波では空間解像度が低くなるため、この部分をPSPで置き換える需要があり、今後の

重要課題であるとの説明があった。また、ロケットや航空機モデルの空力振動流れ ( $Ma=0.7\sim 0.95$ ) においては200–5000Hz程度の振動がターゲットになるとの報告があった。さらに、東北大学の杉岡氏と佐々木氏からは、粒子混合高速応答PSPの開発状況と非定常感圧塗料の火星大気風洞の適用に関して報告があった。同じく東北大学の沼田助教からはリン酸浴で処理を行った高速かつ高輝度のAA-PSPの開発状況について説明があり、応答時間1msと従来の硫酸浴によるAA-PSPの応答時間の10–25msと比較して一桁高い応答性が実現されていることが示された。またこのAA-PSPの非定常衝撃波現象への適用例が紹介された。

二日目「複合PSP」：まず招聘講師の九州大学の森准教授より「重ね塗り」法による複合化手法について、第1回の研究会で議論を踏まえた研究の進捗状況について紹介があり、今後の研究課題についても熱心な議論が交わされた。

東北大学の浅井教授からは複合PSPの開発について海外の事例を含めたレビューがなされた。感圧色素と感温色素、さらに参照色素との組み合わせ例とその特性について詳細な報告があった。また近年、東北大学で行われている模型が大きく移動する動的風洞試験の測定例とデータ処理の手法が紹介された。

名古屋大学の松田准教授からはインクジェット装置を用いたPSP・TSP複合塗料について紹介があった。インクジェット装置を用いてPSPとTSPをマイクロサイズのドットに物理的に分離して塗り分けることで、複合時に生じていた色素間干渉の問題を解決する手法である。また、別々に塗布することでPSP, TSPそれぞれに適したバインダや溶媒を用いることができるというメリットもあるということが紹介された。愛知工業大学の江上からは同様にインクジェット装置を用いた複合センサを陽極酸化被膜上に形成した高速応答複合塗料について報告があり、作成時に用いる溶媒によってセンサの特性が変化する現象がみられたことを紹介された。これは溶媒が蒸発していく過程で色素がどう析出し表面に分布するのかが関係しており、この過程を制御することでより高感度、高輝度のセンサを作成できる可能性があるとの指摘があった。また、東北大学の三ツ石教授からは化学分野の視点から、ガス透過性を構成する溶解度と拡散係数がどのように感圧塗料や感温塗料の特性に影響を及ぼすのかについて紹介され、各々の知見から盛んな議論がなされた。

### 第3回研究会（於 小金井市 平成26年11月8日）

参加者：江上泰広、浅井圭介、三ツ石方也、中北和之、天尾 豊、坂村芳孝、松田 佑、沼田大樹（東北大）、亀田正治（農工大）、小澤啓伺（首都大）、小幡 誠（山梨大）、小栗一将（JAMSTEC）、坂上博隆（JAXA）、飯島由美（JAXA）、満尾和徳（JAXA）、大嶋元啓（富山県立大）、森 英男（九州大）、半田太郎（九州大）、宗像瑞恵（熊本大）、佐々木大介（東北大）、杉岡洋介（東北大）、長山剛大（東北大）、荒井義晴（富山県立大）、小西翔太（愛知工業大）（以上23名）

第3回研究会は「PSP/TSP技術のブレークスルーのための課題と応用展開対象」と題して公開で行われた。まず、東北大学の浅井教授よりPSPの主要なターゲットの一つである、圧力変動の小さい低速・非定常流れにおいて高精度測定を実現するために必要な技術要素について問題提起がなされた。これまで高速応答型PSPとしてはアルミニウム基盤に陽極酸化処理を施すことで多孔化した表面に色素を吸着させたAA-PSPが用いられてきたが、材質や形状が制限されるため、今後はスプレー塗布可能な粒子混合型PSPの開発が必要であること、また測定精度向上のためには輝度と感度の向上、温度依存性の低減をどのよう

に実現するのがキーになるという問題提起がなされ、活発な議論が行われた。その他にも、実験装置や後処理の観点から、強輝度の励起光源、高感度の光検出装置、取得画像の信号処理法の改善など全てが重要な課題であるとの指摘がなされた。JAXAの中北氏の航空宇宙関連の顧客向けの風洞計測に携わる立場から、これまでの技術の積み上げにより、 $O(1\text{Pa})$ の非定常圧力計測まで到達していること、今後はこの延長線上として感圧塗料による騒音計測 ( $\Delta p \sim 0.1\text{Pa}$ ) が課題であると報告された。第2回研究会でも議論されたが、航空機や自動車、高速鉄道など騒音低減は大きな問題となっているが、マイクロフォンアレイの空間分解能は低く、PSPによる詳細な計測が重要となってくる。そのためにもPSPによる $O(0.1\text{Pa})$ 以下の測定精度の向上は、本研究会で取り組むべき重要な課題と言える。さらに東京農工大の亀田教授よりは非定常計測PSPに用いられる多孔質バインダは相対湿度の変化による影響が大きいとの研究結果が示された。これまで温度感度と考えられていたものは、相対湿度一定の温度感度に湿度感度が足し合わされたものであり、相対湿度を用いて湿度感度を補正する方法が提示された。これまで相対湿度のPSP/TSP特性への影響は見過ごされてきており、湿度の影響を受けやすい多孔質の非定常計測用のPSPの特性を評価する上で重要な知見である。

#### 第4回研究会（於 名古屋市 平成26年11月28日）

参加者：江上泰広、浅井圭介、三ツ石方也、中北和之、坂村芳孝、松田 佑、染矢 聡（産総研）、小幡 誠（山梨大）、亀谷知宏（鳥羽商船高専）、沼田大樹（東北大）、Markus Pastuhoff（KTH/東北大）（以上11名）

寿命法：PSPの主要な計測法には強度法と寿命法がある、日本や欧州では強度法が主流であるが、米国では寿命法による計測が盛んになされている。寿命法は原理的に無風時の参照画像を必要とせず、位置ずれ、劣化、温度依存性がない等の利点が挙げられているが、実際には多くの問題点も指摘されている。まず東北大学の浅井教授から寿命法のレビューがなされた。光電子増倍管を用いた位相法や、カメラベースのtwo-gate, three-gate法の現状が示された。また発光寿命分布が膜厚や塗布法や測定中のコンタミに影響されること、これらの影響をキャンセルするために、無風時の参照画像を用いてratio-by-ratioを取る対策がなされていることが紹介された。また産総研の染谷氏からは蛍光体を用いた寿命法による温度測定事例が示され、ワンショット測定によるデータ処理法について議論がなされた。

さらに名古屋大学の松田准教授からはヘテロダイン法を応用した高周波圧力変動の高精度計測について話題提供があった。通常の非定常計測とは異なり計測対象と励起光の周波数の差で生じる「うなり」を計測することで、高周波の現象を低周波で測定することができ、S/Nを格段に向上させることができるというものである。

また、スウェーデン王立工科大（KTH）から東北大学にポスドクで滞在中のPastuhoff氏より画像取得後のデータ処理法について話題提供があった。これは光電子増倍管で取得した発光減衰の途中をSVD解析を利用してノイズ減算する手法である。Singular Value Decomposition（SVD）分解することで、ノイズだけと思われるモードを落としてデータを再構成することでS/Nを大きく向上させることができる。強度法では撮影枚数を多くすることができるので、より大きくノイズを減らすことができるということであった。これに対して時間方向にSVD解析が拡張できるとより良い結果が得られるのでは、という指摘がフロアからなされるなど活発な議論が行われた。

### 第5回研究会（於 東京 平成26年12月26日）

参加者：江上泰広，浅井圭介，三ツ石方也，中北和之，坂村芳孝，松田 佑，天尾 豊，  
沼田大樹（東北大），杉岡洋介（東北大），染矢 聡（産総研），満尾和徳（JAXA），  
亀田正治（東京農工大），小澤啓伺（首都大），小栗一将（JAMSTEC），  
亀谷知宏（鳥羽商船高専）（以上15名）

感温塗料（TSP）：第5回研究会は，温度計測に用いられる感温塗料（TSP）について議論を行った。TSPはPSPの温度補正のみならず，物体表面の温度分布や熱流束の計測にも用いることができる。また可視光で計測可能であるため，赤外線カメラのような特別なカメラやレンズが必要なく，また水中にも適用可能という利点を有している。

まず東北大学の浅井教授より，PSPとの組み合わせでも用いられる無機蛍光体のTSPについての概説が紹介された。また愛知工業大の江上からはRu錯体とEu錯体を感温色素として用いたTSPの特性が示された。それぞれのTSPにおいてポリマーバインダを変更した際の温度感度や発光強度，蛍光寿命の変化が示し，そのメカニズムについて議論がなされた。また，首都大の小澤助教よりは，ドイツ航空宇宙センタ（DLR）在籍時に行ったTSPを用いた極超音速風洞における熱流束（空力加熱率）の計測事例や，首都大における低速風洞における翼面上の横流れ渦による境界層遷移の可視化，熱電対の置き換えを狙った1MHzでのTSPによる温度測定の実験が紹介された。

さらに，中北氏よりJAXAにおける歴代のTSP開発とその特性が紹介された。このTSPは主にPSPと組み合わせた複合PSPに用いる用途で開発されたものである。ローダミン，クマリン系統の色素など多くの色素が検討されたが温度感度や劣化の観点から問題が多く，さらに短波長側で他の色素を探索中であるとのことであった。名古屋大の松田准教授からは，Q-dotの一種であるZAISをポリジメチルシロキサンに混合しキャストして作成したマイクロ流路を作成し熱流束を計測した事例と，気泡の沸騰時の熱流束計測において赤外線カメラでは非常に困難な泡と温度の同時計測に成功した事例が示された。また産総研の染谷氏からはエンジンの燃焼器の可視化試験を行い，エンジン，ピストントップの温度分布の時間分解計測が $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 程度の精度で測定できた事例が紹介され，高温域におけるTSPの可能性について議論がなされた。

### 第6回研究会（於 東京 平成27年2月27日）

参加者：江上泰広，三ツ石方也，中北和之，松田 佑，坂村芳孝，亀田正治（東京農工大），  
小幡 誠（山梨大），小澤啓伺（首都大）

招聘講師：沼田大樹（東北大）（以上9名）

PSP/TSP計測／評価に用いるハードウェア：第6回研究会はPSP/TSP測定や特性評価に用いるハードウェアについて検討を行った。まず，招聘講師の東北大学の沼田助教より，東北大学で用いられているPSPの時間応答性を評価するための試験装置について話題提供があった。それぞれの周波数域に応じて，ソレノイドバルブを用いたステップ応答試験装置（ $\sim 1\text{kHz}$ ），音響共鳴管（ $\sim 10\text{kHz}$ ），衝撃波風洞（ $\sim 100\text{kHz}$ ）を使い分けており，共鳴管では振幅と位相遅れ情報が得られ，第2回研究会で農工大の亀田教授より示された理論式を用いて時間応答の特性が評価できる。衝撃波管は位相遅れ等の情報は得られないが，より急峻で大きな圧力差のステップ圧力変動が得られ，より高速域での評価が可能である。またセンサの特性評価時に用いる高速度カメラなどの光検出器や励起光源についても議論が行われた。首都大の小澤助教より高輝度LEDの紹介があり，その特性や光安定性など実験を通じて得られたデータが示された。また

JAXAの中北氏より、大型風洞における風洞試験の生産性向上の観点から話題提供がなされた。光源の風洞への設置時に注意すべき点や、LEDとキセノンランプの長所・短所など実用的な情報が示された。また、JAXAにおける計測自動・高速化の取り組みの現状についても紹介が行われた。また、東北大学の三ツ石教授からは化学分野の観点から、溶存酸素センサの最新状況について話題提供が行われ、フッ素系高分子薄膜の超撥水表面を活用した低酸素濃度域の感度向上法について詳細な説明が行われた。機械工学分野の研究者からは、非定常計測への応用の可能性について意見が出され、早速試験が行われることになった。このような早い対応が可能なのも多分野の研究者が一堂に会して議論を行うこの研究会の利点である。

## 2年目の予定と目標

2年目にあたる平成27年度は7回の研究会を予定している。1年目のこれまでの研究会の討論を踏まえて、改めて以下の3つ目標を設定している。これらの目標を達成するために精力的に研究会を開き議論を重ねていく予定である。

### 1. 感圧塗料による騒音計測

高空間解像度の騒音測定を可能にするO(0.1Pa)レベルの圧力変動を高精度で行うために、1年目に議論された内容を踏まえたセンサと計測手法、補正法、画像処理法を用いた測定を行い、精度について検討を行う。その上で騒音計測が可能なレベルの感圧塗料計測を実現するための問題点を改めて洗い出し、解決方法の検討を行う。

### 2. サーマルマネージメントのための高精度温度計測

エンジンやタービン、燃料電池をはじめとする多くの機器では、更なる高効率化のためにサーマルマネージメントが不可欠であり、これらの内部における非定常熱現象の高精度温度計測が今後ますます重要となる。赤外線カメラなど他手法では測定困難な、高速熱現象をはじめとする熱計測技術確立のために集中的な議論を行う。

### 3. PSP/TSP特性試験の標準化と特性データベースの構築

これまで各研究機関のそれぞれのやり方で行われていたPSP/TSPの感度、発光強度、時間応答、劣化試験などの特性試験の標準化を行う。併せて、得られたPSP/TSPの特性試験の結果をデータベースとして広く一般に公表する。これにより、PSP/TSP技術を導入しようとしている研究機関／企業が、標準化された手順に従った特性試験結果をデータベースの結果と比較することで、自分たちの測定技術がどの程度のレベルにあるのか判断する指標となり、技術の普及、発展にも貢献できると考える。

また、この研究会に参加しているメンバーが中心となって、可視化情報学会シンポジウム（2015年7月21日-22日）及び日本機械学会流体工学部門講演会（2015年11月7日-8日）においてオーガナイズドセッションを予定している。