

機関番号：54701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560049

研究課題名(和文) 臭い識別センサの開発と地場産業への応用

研究課題名(英文) Development of smell discrimination sensor and application for local industry

研究代表者 藤本 晶(FUJIMOTO AKIRA)

和歌山工業高等専門学校・電気情報工学科・教授

研究者番号：10238610

研究成果の概要(和文)：

ガスセンサの過渡応答のモデル計算を行い、過渡応答がセンサ表面での反応の活性化エネルギーに依存することを示した。この活性化エネルギーを分子軌道計算より推定し、活性化エネルギーと過渡応答の立ち上がりとが比例関係にあることを示し、過渡応答からガスの種類の識別の可能性を見出した。またガスセンサによるドライクリーニングの乾燥工程、および醤油の発酵過程のモニタを試み、ガスセンサによる工程管理の可能性も示した。

研究成果の概要(英文)：

Activation energy dependence of transient response of semiconductor gas sensor was found from calculations by model of transient response of the sensor. The activation energies were estimated from molecular orbital calculation using SnO₂ cluster. It was found out that gradient of the transient response of the sensor was proportional to the activation energy. Gas discrimination will realize using this relation. The sensor was applied to dry cleaning and soy source production processes. Monitoring of these processes will be possible by semiconductor gas sensor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20年度	1,500,000	450,000	1,950,000
21年度	800,000	240,000	1,040,000
22年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：センサ工学，半導体工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・センサー

キーワード：①ガスセンサ，②臭い識別，③工程管理，④地場産業

1. 研究開始当初の背景

半導体ガスセンサは、安価で信頼性も高く、ガス漏れ警報機用センサとして広く用いられていた。しかしこのセンサはガスの選択性に乏しく、多くの可燃性ガスに反応するため、警報機の誤動作の一因となっていた。

通常このセンサはヒーターで加熱して用いているが、ヒーターに印加する電流を変調した際のセンサの過渡応答が、ガスの種類によって異なっており、これを利用してガスの種類の識別が可能なことを提案してきた。

過渡応答を用いたガスの識別を実現する

ために、ガスセンサが過渡応答を生じる過程をモデル化した「過渡応答モデル」を作成し、過渡応答モデルの応答が現実のセンサの応答を良く表していることを確認した。

本研究では、このモデルを使うことで、ガスのどの性質がセンサの過渡応答に影響を与えるのかを調べるとともに、モデルがより現実に近づくように改良を加えた。

またこのようなセンサの産業界への応用として、ドライクリーンにおける乾燥工程、および和歌山の地場産業の一つである「湯浅醤油」の醸造工程への応用を試み、それぞれについて応用可能性を見出せた。

2. 研究の目的

本研究は半導体ガスセンサの過渡応答と利用して、ガスの識別機能を持たせた安価なガス識別センサを実現すべく、センサの過渡応答を決めている因子を特定することを目的とする。またガスセンサの地場産業を中心とした産業界への応用についても模索した。

3. 研究の方法

(1) ガスの種類と過渡応答

これまでにセンサの過渡応答がガスの種

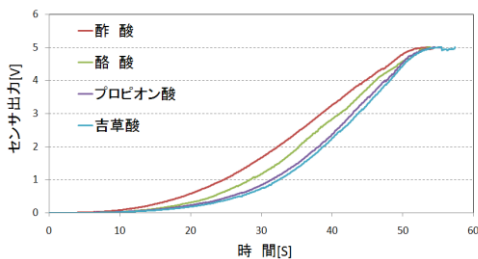


図1 種々のガスによるセンサの過渡応答

類によって異なることを見出している。例として、種々のカルボキシル系のガスに対するガスセンサの過渡応答を図1に示す。過渡応答の送れや立ち上がりが異なっているのが判る。

(2) 活性化エネルギーと過渡応答

過渡応答モデルを用いてセンサの過渡応

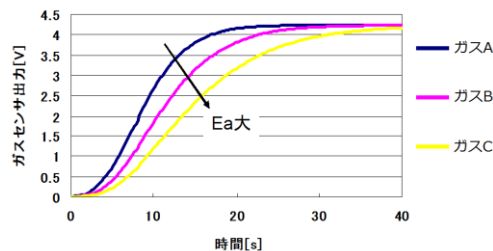


図2 センサの過渡応答の活性化エネルギー依存性

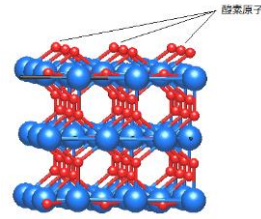


図3 (100)面を持つSnO₂クラスター
表面には酸素分子を吸着させている

答を求める際に用いるパラメータを変化させて、過渡応答に大きく影響する因子を模索した。その一例として、ガスセンサ表面に吸着した酸素とガスとの反応の活性化エネルギーを変化させた際の、モデルの過渡応答の変化を図2に示す。

活性化エネルギーが増加するに従って、センサの過渡応答の立ち上がりが遅くなるとともに、傾きも緩やかになっているのが判る。この結果から活性化エネルギーの値がセンサの過渡応答に大きく影響していることが示唆された。

(3) 活性化エネルギーの算出

活性化エネルギーの値が過渡応答に大きく影響していることが判ったが、多くのガスにおいては、この活性化エネルギーの値が知られていない。そこで計算機上に半導体ガスセンサの構成材料であるSnO₂クラスターを作成し、このクラスターに種々のガス分子を接近させた際の全体の生成熱の変化を、分子軌道計算より求めて、この変化から活性化エネルギーの値を推定した。図3に作成した(110)面を表面に持つクラスターを示す。

このクラスターにカルボキシル系のガス分子を近づけた際の全体の生成熱の変化を図4に示す。

分子がクラスター表面から離れている間は、全体の生成熱はほとんど変化しないが、ある程度接近すると増加を始め、次に急速に減少しているのがわかる。この際の増加分が反応の際に必要な活性化エネルギーに相当

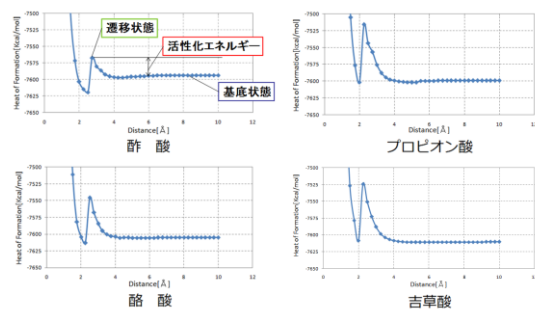


図4 カルボキシル系のガスをクラスターに接近させた際の生成熱の変化

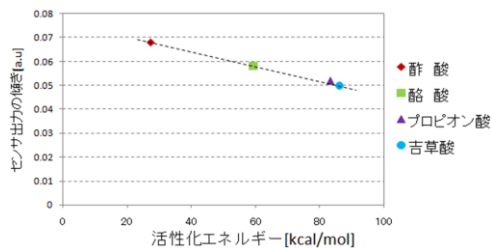


図5 分子軌道計算より求めた活性化エネルギーと過渡応答の立ち上がりとの関係

すると考えた。

図5にこのようにして求めた各分子の活性化エネルギーの値と、実験より求めたそれぞれのガスに対するガスセンサの過渡応答の立ち上がりの傾きとの関係を示す。活性化エネルギーと過渡応答の傾きとは直線関係があり、活性化エネルギーが大きくなると、過渡応答の傾きは小さくなっている。これは活性化エネルギーが大きいと反応が進みにくいことを反映しているものと考えられる。この関係から、過渡応答の立ち上がりの傾きの差を用いて、同種の異なったガスの識別が可能になるものと考えられる。

(4) ガスセンサの産業への応用

* ドライクリーニングへの応用

ドライクリーニングでは、衣服を有機溶媒に浸漬して汚れを取り除いた後に乾燥させる。この乾燥工程では衣服を一定時間乾燥させているが、乾燥が不十分だと有機溶媒が残留するため、多少長めに設定してある。そのため薄手の衣服は過乾燥となり、生地への傷みの原因となる。

そこで乾燥機の排気中の有機溶媒の濃度をガスセンサで監視し、有機溶媒濃度が一定値以下になると電源を切ることで、この過乾燥を防げると考え、ガスセンサをドライクリーニング機に設置して実験を行った。結果を図6に示す。縦軸は乾燥度合いを熟練職人に判断してもらった数値であり、数値が大きいほど乾燥度合いが高くなり、3が適切な乾燥状態を表している。

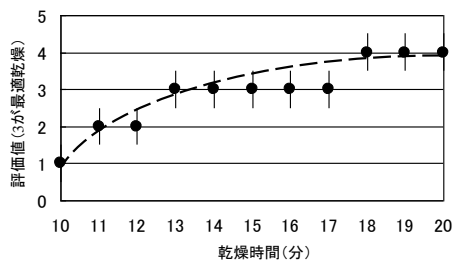


図6 乾燥時間と乾燥状態との関係

通常は衣類の種類や量にかかわらず20分間の乾燥をしているが、実験で用いた衣服では20分の乾燥で、乾燥状態は4の過乾燥となっていることがわかる。この場合、ガスセンサで乾燥工程を制御すれば、最適乾燥状態の15分程度で乾燥を終了できることになり、従来の時間設定に比べて消費電力を約2割削減できることが判る。

* 湯浅醤油の発酵過程の制御

和歌山県は醤油発祥の地として知られており、現在でも「湯浅醤油」の名称で生産されている。伝統的な製法では、各工程の状態は職人の勘で把握されている。ここでは半導体ガスセンサを用いて醤油の発酵工程のモニタを試みた。醤油の発酵過程では、アルコールガスが生じるため、容器内に醤油麹とアルコールに感度を有するガスセンサを配置し、アルコール濃度の変化を測定した。その結果を図7に示す。

発酵が始まると、アルコール濃度が上昇を始めて100日(3ヶ月)程度まではほぼ一定値を保ち、その後緩やかに減少しているのが判る。この結果から、最初の3ヶ月間で醤油は発酵し、その後発酵は徐々に収まって熟成期に入って行くものと予想される。熟成期間と醤油の品質との関係はこれからの課題であるが、図7の結果よりガスセンサの出力から醤油の発酵状態を把握することが可能であることが判る。

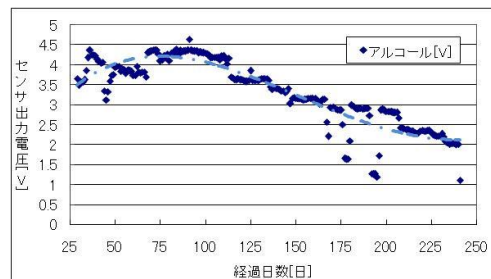


図7 ガスセンサによる醤油の発酵状態のモニタ結果

4. 研究成果

本研究の遂行により得られた成果を以下に列挙する。

- * 半導体ガスセンサの表面に吸着された酸素と可燃性ガスとの反応の活性化エネルギーが、ガスセンサの過渡応答に大きく影響することを見いだした。
- * SnO_2 クラスタを用いた分子軌道計算から、酸素と種々の可燃性ガスとの反応の活性化エネルギーを求めた。
- * センサ表面での反応の活性化エネルギーとセンサの過渡応答とは直線関係にあり、強い相関があることを見出した。
- * センサの過渡応答から活性化エネルギー

一の推定が可能となり、ガスの種類が限定されている場合には、過渡応答からガスの種類を識別できると考える。

- * ドライクリーニングの乾燥工程をガスセンサでモニタすることで、乾燥の終了点の検出を可能にした。これにより乾燥機の電力を 20%程度削減できる見通しを得た。
- * 湯浅醤油の発酵工程で発生するアルコールガスをガスセンサでモニタした結果、発酵状態をガスセンサで把握できることを確認した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- 1) A. Fujimoto, J. Ohsumi, and T. Ohtani: "Activation Energy Dependence on Transient Response of Semiconductor Gas Sensor", *Sensor Letters* Vol. 9, No. 2, pp. 732-735 (2011).
- 2) A. Fujimoto, S. Kurizuka, J. Ohsumi and M. Tomatani: "Model of Transient Response of Gas Sensor under Modulation Heating for Various Waveforms", *Sensor Letters*, Vol. 9, No. 1, pp. 214-217 (2011).
- 3) A. Fujimoto and T. Kuwahara: "Model of Transient Response of Semiconductor Gas Sensors", *Electronics and Communications in Japan*, Vol. 93, No. 11, pp. 20-27 (2010).
- 4) 藤本 晶, 桑原隆史: "半導体ガスセンサの過渡応答モデルの構築", *電気学会論文誌* Vol. 128 / No. 12 / Sec. E, pp. 461-466 (2008).
- 5) A. Fujimoto, M. Tomatani and T. Kuwahara: "Model of Transient Response of Semiconductor Gas Sensor", *Sensor Letters*, Volume 6, Number 6, pp. 883-886 (2008).

[学会発表] (計 14 件)

- 1) 藤本 晶, 大谷龍輝: "半導体ガスセンサの過渡応答への活性化エネルギーの影響 (II) 平成 23 年電気学会全国大会 C401-A3, 2011 年 (平成 23 年) 3 月 16 日。
- 2) 大谷龍輝, 藤本 晶: "半導体ガスセンサの過渡応答への活性化エネルギーの影響", 平成 22 年電気関係学会関西支部連合大会 3A203-4, 講演予稿集 (CD-ROM) pp. 88-90, 2010 年 (平成 22 年) 11 月 13 日。
- 3) 中 久枝, 藤本 晶: "半導体ガスセンサの食品加工プロセスへの応用", 第 23

回におい・かおり環境学会, P09, 講演予稿集 pp. 120-121, 2010 (平成 22 年) 8 月。

- 4) 栗塚翔太, 大谷龍輝, 藤本 晶: "種々のヒーター入力時のガスセンサの過渡応答", 電気学会ケミカルセンサ研究会 CHS-10-5, 2010 年 6 月 17-18 日, 電気学会研究会資料ケミカルセンサ研究会 pp. 23-27.
- 5) 藤本 晶, 大谷龍輝, 大炭潤生: "半導体ガスセンサの過渡応答への活性化エネルギーの影響", 平成 22 年電気学会全国大会 3-149, 講演予稿集第 3 分冊, pp. 244-245, 2010 年 (平成 22 年) 3 月。
- 6) 大炭潤生, 大谷龍輝, 藤本 晶: "半導体ガスセンサの過渡応答の活性化エネルギー依存性", 平成 21 年電気関係学会関西支部連合大会, 講演予稿集 (CD-ROM) G2-3, 2009 年 (平成 21 年) 11 月。
- 7) 中 久枝, 達谷慎一, 藤本 晶, 澤 浩平, 服部敏夫, 竹内稔郎: "半導体ガスセンサによるドライクリーニング工程の制御の試み", 平成 21 年電気学会産業応用部門大会ヤングエンジニアポスターコンペティション Y-59, 2009 年 (平成 21 年) 8 月。
- 8) 中谷裕紀, 藤本 晶: "紫外線を用いた消臭の試み", 第 22 回におい・かおり環境学会, P4, 2009 年 (平成 21 年) 7 月, 講演要旨集 pp. 100-101.
- 9) 藤本 晶, 苜谷将来: "ヒーター変調時のガスセンサの過渡応答モデル", 平成 21 年電気学会全国大会 3-170, 講演予稿集第 3 分冊, pp. 244-245, 2009 年 (平成 21 年) 3 月。
- 10) 苜谷将来, 藤本 晶: "ランプ入力におけるガスセンサの過渡応答モデル", 平成 20 年電気関係学会関西支部連合大会シンポジウム講演, 講演予稿集 (CD-ROM) S4-2, 2008 年 (平成 20 年) 11 月。
- 11) A. Fujimoto, M. Ohsumi, and T. Ohtani, "Activation Energy Dependence on Transient Response of Semiconductor Gas Sensor", 13th International Meeting on Chemical Sensors, Perth, Australia, July 2010, Technical Digest p. 104.
- 12) A. Fujimoto, S. Kurizuka, J. Ohsumi and M. Tomatani, "Model of Transient Response of Gas Sensor under Modulation Heating for Various Waveforms", 8th Asian Conference on Chemical Sensors, Daegu, Korea, P2-040, November 11-14, 2009 Program & Abstracts p. 297.
- 13) S. Tatsutani, H. Naka, A. Fujimoto, K. Sawa, T. Hattori and T. Takeuchi,

“New Application of Gas Sensor to Dry Cleaning Machine”, 8th Asian Conference on Chemical Sensors, Daegu, Korea P1-052, November 11-14, 2009 Program & Abstracts p.145.

- 14) A. Fujimoto and M. Tomatani, “Model of Semiconductor Gas Sensors under Modulation Heating ” , 12th International Meeting on Chemical Sensors, MMAS 15, Columbus, Ohio, USA, July 2008, Technical Program and Abstracts p. 43, CD-ROM pp. 220-221.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤本 晶 (FUJIMOTO AKIRA)

和歌山工業高等専門学校・電気情報工学科・教授

研究者番号：1 0 2 3 8 6 1 0

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし