

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：17301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630336

研究課題名(和文) オイル劣化度のオンサイト診断を可能とする新規センサの開発

研究課題名(英文) Development of solid-state sensors for on-site monitoring of acidity in oils

研究代表者

兵頭 健生 (HYODO, Takeo)

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70295096

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：エンジンオイルや工業用潤滑油などの劣化度は、一般的にはKOH水溶液を用いて滴定することで得られる“酸価”により診断されている。しかし、その測定プロセスは煩雑で、その場診断することができない。本研究では、イオン感応型電界効果トランジスタ(IS-FET)を利用して、オイル中の酸性度を速く簡便に評価できるセンサデバイスの開発を実施した。IS-FET表面にカチオン導電性ポリマーを被覆することで、未使用オイル・酸化劣化させたオイルの両方に対し、酸性度をモニタリングできることを見出した。しかも、一般的な“鉱油”はもちろんのこと、生分解性オイルについても酸性度評価できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The deterioration of machine lubricants and engine oils can be commonly estimated through total acid number (TAN), which is the acidity measured by a general titration using KOH(aq.). However, its operation is quite complicated and thus online monitoring the TAN is quite difficult. Therefore, development of solid-state sensors using ion-sensitive field-effect transistor (IS-FET) has been attempted in this study. Both the IS-FET and a reference Ag/AgCl electrode, which were set at the tip surface of general pH sensors, were coated with a cation-conducting polymer film. The sensors obtained were capable of monitoring the acidity of both as-received and heat-treated oils, and the pH values, which were directly measured by the sensors, were relatively correlated with the derived pH values, which were calculated from TAN measured by the general titration method.

研究分野：電気化学

キーワード：酸価 センサ オイル イオン交換膜

1. 研究開始当初の背景

現在、エンジンオイルや工業用潤滑油、バイオディーゼル燃料、食用油など様々な種類・品質のオイルが利用されている。その劣化の程度を診断する手段として、粘度や誘電率、コンダクタンスなどを測定する装置が開発され、実用化されている。しかし、これらの装置は、オイルが劣化する際に変化した物性（不純物（金属粉など）の混入によるものも含む）を間接的に測定した値であることから、よりダイレクトにオイルの劣化状態を示す指標「酸価*（オイル中の全酸性成分（プロトン（H⁺）量）を中和するのに要する水酸化カリウムの量。オイルの部分酸化や酸化分解により生成するカルボン酸やアルデヒドなど（すなわち、プロトン量）が増加すると、酸価が大きくなる。）」を迅速で高精度に評価できるデバイスが切望されている。しかし、現在のところ、この値は指示薬滴定法や電位差滴定法などのバッチ測定でのみ評価されているのが実情であり、開発中のオンサイト（現場）計測用デバイスも、未だに実用化するのに十分な性能を有していない。

*: オイル劣化の評価値として、本来、「酸価」とともに「塩基価（オイル中の全塩基性成分を中和するのに要する塩酸量）」も用いられる。ただし、本研究で目的のセンサが開発できれば、H⁺量のみでオイルの全劣化範囲を測定できるため、便宜上、本報告では「塩基価」に関する記述をしない。

2. 研究の目的

本研究では、様々なオイルの劣化度合いをオンサイトでモニタリング可能な高性能センサ（劣化指標：オイル劣化時に生成する酸性成分量（プロトン量））を創製することを試みた。すなわち、小型で水溶液中の pH を迅速・正確に測定できる「イオン感応性電界効果トランジスタ（IS-FET）」と参照電極とからなるデバイスにカチオン導電性ポリマー膜を表面に被覆することで劣化オイル中のプロトン量の検出を試みるとともに、その作動メカニズムを解明することを目的とした。

3. 研究の方法

Fig. 1 に、今回使用した pH センサ（堀場製作所製、pH 電極：0040-10D、センサ部：0141）の IS-FET と参照電極（Ag/AgCl）が設置されたセンサ先端部の構造を示す。まず、5.0 wt% カチオン導電性ポリマーを含む 1-プロパノール溶液（トクヤマ製 CS-7P）および CS-7P

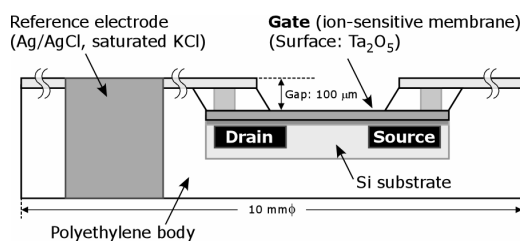


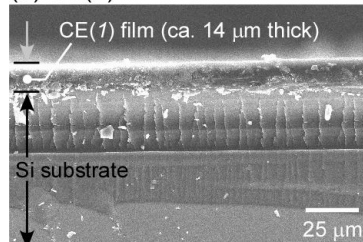
Fig. 1. Schematic drawing of a tip of a pH sensor, which consists of an IS-FET and a reference electrode.

Table 1. Total acid number (TAN) and pH calculated from TAN (pH_T) of as-received and oxidized oils.

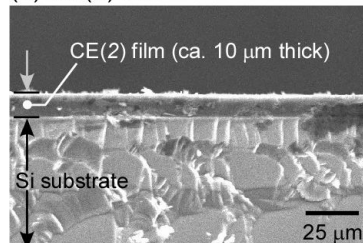
Oil sample (n : treatment time for oxidation (h))	TAN ¹⁾	pH _T	
Non-biodegradable oil, I(n)	I(0)	0.19	2.58
	I(504)	0.23	2.48
	I(800)	0.30	2.37
	I(1104)	0.35	2.31
Biodegradable oil, E(n)	E(0)	0.83	1.899
	E(200)	62.7	0.005
Biodegradable oil, B(n)	B(0)	0.53	2.105
	B(504)	37.4	0.236

1) TAN の単位 : mg KOH/g

(a) CE(1) film



(b) CE(2) film



(c) CE(3) film

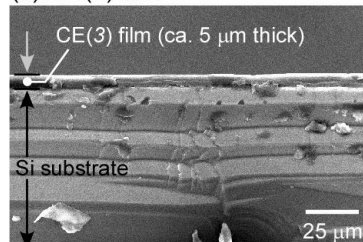


Fig. 2. SEM photographs of representative CE(m) films on an Si substrate.

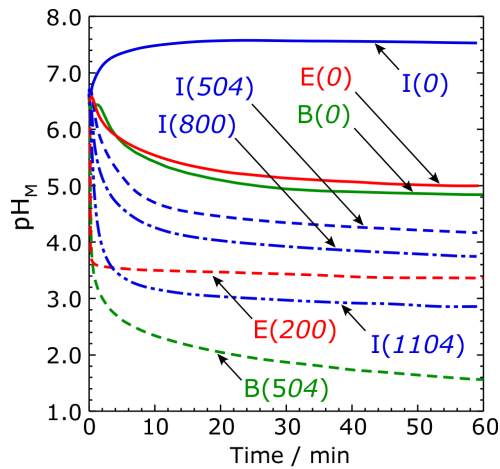


Fig. 3. Variations in pH_M measured by CE(2)IS-FET with time.

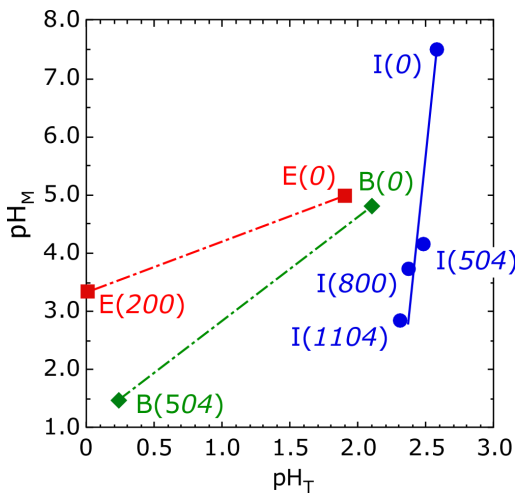


Fig. 4. Relationship between pH_T and pH_M measured by CE(2)IS-FET.

を1-プロパノールでそれぞれ2~4倍に希釈した溶液 $CE(m)$ (m : 希釈倍率 1~4 (倍)) を準備した。それらを、IS-FET および参照電極からなるセンサ先端部 (Fig. 1) の表面に滴下 (20 mm^3)・乾燥することで、膜厚の異なる $CE(m)$ 膜を取り付けた。次に、被覆した表面に 1 M NaCl 水溶液 100 mm^3 を何回か滴下・除去を繰り返し、 pH が約 6 になるまでカチオン交換膜内の H^+ を Na^+ でイオン交換処理することでセンサ素子 $CE(m)$ IS-FET を得た。その後、Table 1 に示す非生分解性および生分解性のオイルサンプル ($I(n)$ 、 $E(n)$ および $B(n)$) と表記、 n : 酸化処理時間) 20 mm^3 をセンサ先端部に滴下し、 pH 値 (pH_M) の時間依存性を pH メータ (堀場製作所製、D-52) により測定した。

4. 研究成果

Fig. 2 に、シリコン基板に製膜した代表的な $CE(m)$ 膜の SEM 写真を示す。センサ先端部の被覆状況を直接確認することができないため、シリコン基板にコーティングして製膜状況を確認したところ、意図したとおり、カチオン導電性ポリマーの希釈倍率 (m) を高くするほど $CE(m)$ 膜の膜厚が薄くなることを確認した。Fig. 3 に、例として $CE(2)$ IS-FET を用いて測定した一般的な潤滑油 $I(n)$ および 2 つの生分解性オイル $B(n)$ および $E(n)$ に対する pH_M 値の時間依存性を示す。酸化処理していない $I(0)$ の場合、測定開始とともに pH_M 値は徐々に上昇し、約 7.5 でほぼ一定値を示した。酸化処理を施した他の $I(n)$ では、逆に pH_M 値が低下し、その変化量は酸化処理時間に依存する傾向を示した。一方、生分解性オイル $B(n)$ と $E(n)$ の場合、未処理オイル ($n=0$) でも pH_M 値は徐々に低下し、5.0 前後でほぼ一定値を示した。 pH_M 値が低下した理由は、混入されている酸化防止剤など添加剤の影響か、保存中のエステルの加水分解のためと考えられる。酸化処理を施した $B(504)$ に対しては、かなり低い値 (約 1.5) まで pH_M 値が低下したのに対して、 $E(200)$ に対しては、 $B(504)$ ほど pH_M 値が下がらなかったもの (約 3.4) 極めて速く pH_M 値が変化することを確認した。

Fig. 4 に、 $CE(2)$ IS-FET で測定した全オイルの pH_M 値を TAN より算出した pH 値 (pH_T) に対してプロットした。酸化処理時間 n が増加して pH_T が低下すると pH_M が低下する傾向を示した。なお、他の $CE(m)$ IS-FET も、 $CE(2)$ IS-FET とほぼ同様の結果を示し、なおかつ、 $CE(m)$ 膜の膜厚を薄くすると応答速度が速くなる傾向を示すことも確認した。以上の結果より、 $CE(m)$ IS-FET は各種オイルの酸化状態を簡便に測定できる可能性があることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

1. 兵頭健生, 湯藤正篤, 谷川博亮, 上田太郎, 鎌田海, 清水康博, “オイル中の酸性度評価用センサの開発”, *Chemical Sensors*, Vol. 31, No. B, pp. 121-123 (2015. 9). 査読なし

〔学会発表〕(計 1件)

1. 兵頭健生, 湯藤正篤, 谷川博亮, 上田太郎, 鎌田海, 清水康博, “オイル中の酸性度評価用センサの開発”, 第59回化学センサ研究発表会, 埼玉工業大学, 深谷, 埼玉 (2015. 9. 12).

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

- ・ <http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/zaika/zak.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

兵頭 健生 (HYODO, Takeo)
長崎大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 70295096

(2) 研究分担者

清水 康博 (SHIMIZU, Yasuhiro)
長崎大学・工学研究科・教授
研究者番号: 20150518

上田 太郎 (UEDA, Taro)
長崎大学・工学研究科・助教
研究者番号: 10524928