「材料」(Journal of the Society of Materials Science, Japan), Vol. 55, No. 2, pp. 165-168, Feb. 2006
論　文

SnO_2 ガスセンサによる臭い識別の検討†

藤本　晶*　金島　岳**　奥山雅則***

A Trial of Smell Discrimination by SnO_2 Gas Sensor

by

Akira FUJIMOTO*, Takeshi KANASHIMA** and Masanori OKUYAMA***

We have measured the SnO_2 gas sensor response for several alcoholic and carboxylic gases to discriminate smells. The experimental results show that each alcoholic gas gave the peculiar response of the sensor and the secondary polarization of the gases molecules affected strongly to the transient response of the sensor. The total heats of formations were calculated by molecular orbital method using SnO_2 cluster to examine the surface reaction of the sensor. The calculating results show that the adsorption distance of the gas molecular from the sensor surface affected to the sensor sensitivity. We operated the sensor heated by rectangular and triangular pulse voltages to discriminate several kinds of smell. The triangular pulse with a rise velocity of 43 [mV/sec] gave us the largest delay time difference for various alcoholic gases. These results suggest that the smell selective sensor will be realized by using the SnO_2 gas sensor.

Key words : Gas sensor, Smell discrimination, Molecular orbital calculation

1　はじめに

人間と臭い（香り）の関わりは古く，クレオパトラの時代にまでさかのぼる．それ以来香料などとして，人間は香りや臭いを利用してきた．現在でも化粧品や食品に数多くの香料が用いられている．臭いの種類は多く，一説には30万種以上といわれている．この臭いをいくつかのグループに分類する試みが多くの研究者によってなされてきたが，未だに定説はなく，基本臭も特定されていない．そのために臭いの分類，調合等は人間の感覚に頼っているのが現実である．[1),2)]

臭いを検出するセンサとしては，半導体ガスセンサが知られている．このセンサは主に SnO_2 の焼結体で構成されており，センサの導電率が可燃性ガスとの接触により増加することを利用して，可燃性ガスの有無を検出するものである．このセンサは廉価で感度も良く，さらに安定性・再現性に優れているため，ガス漏れ警報機用のセンサとして一般家庭に広く普及している．

ガスセンサを用いて臭いの識別をする試みは，これまでに多くの研究者によってなされてきた．その主な手法には，センサに特定のガス分子だけを通すことのできるフィルタを組み合わせる方法や，種々の特性のセンサ出力をニューラルネット等で処理する方法等がある．それらの中には臭いの識別に良好な成果を上げているものもあるが，そのほとんどが特定の臭い群に選択性を持たせたものであり，一般的な臭いの識別には至っていないのが実状である．

このガスセンサを用いて臭いの識別が出来れば，廉価な臭い識別センサが実現でき，臭いを用いた食品製造工程の制御や公害の監視などの用途に利用できる．我々は SnO_2 ガスセンサによる臭いの識別を実現すべく，種々のアルコールや水素ガス，そしてアミン系のガスに対する SnO_2 ガスセンサの応答特性を詳しく調べ，その応答の違いの説明を試みてきた．[3),6)]

ここではこれまで行った種々のガスに対する SnO_2 ガスセンサの応答特性と，分子軌道法によるクラスター計算の結果を紹介するとともに，センサのヒーターを種々の波形で変調した臭い識別センサの可能性を述べる．

2　種々の臭いに対するセンサの応答

SnO_2 ガスセンサは，その動作原理からほとんどの可燃性ガスに反応する．同時にこのことはガスの選択性が低いことを意味し，ガス漏れ警報機の誤動作の一因にもなっている．しかしガスの種類が異なれば，センサ表面での反応も異なり，その結果センサの応答も違ってくると予想される．この予想の下で種々のガスに対するセンサの応答特性を詳しく調べた．Fig. 1 にその実験回路を示す．一定濃度の対象ガスで満たされたデシケーター内に，一体化されたヒーターで加熱された SnO_2 ガスセンサを配置し，センサの抵抗値をセンサに直列に接続された抵抗の両端の電圧値 V_{out} として測定した．

Fig. 2 にセンサのヒーターに方形波電流を流した際の，アルコール臭に対するセンサの過渡応答を示す．この結果からアルコールの種類によってセンサの応答が異なっ

†　原稿受理　平成17年5月11日　Received May 11, 2005
*　和歌山工業高等専門学校電気情報工学科　〒644-0023　御坊市名田町野島，Dept. of Electrical and Computer Eng., Wakayama National College of Tech., Nada-cho, Gobo, 644-0023
**　大阪大学大学院基礎工学研究科　〒560-0043　豊中市待兼山町，Graduate School of Eng. Sci., Osaka Univ., Machikaneyama-cho, Toyonaka, 560-0043
***　正会員　大阪大学大学院基礎工学研究科　〒560-0043　豊中市待兼山町，Graduate School of Eng. Sci., Osaka Univ., Machikaneyama-cho, Toyonaka, 560-0043

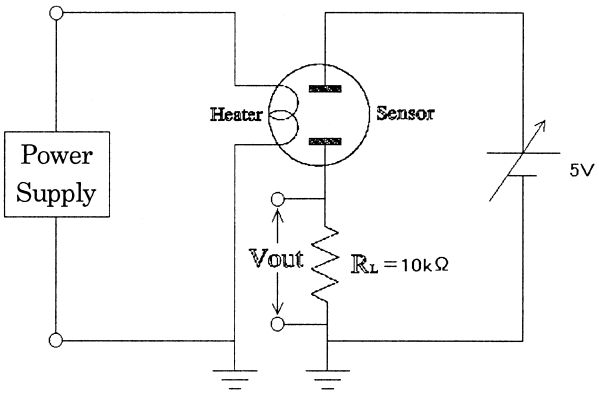

Fig. 1. Experimental Circuit.

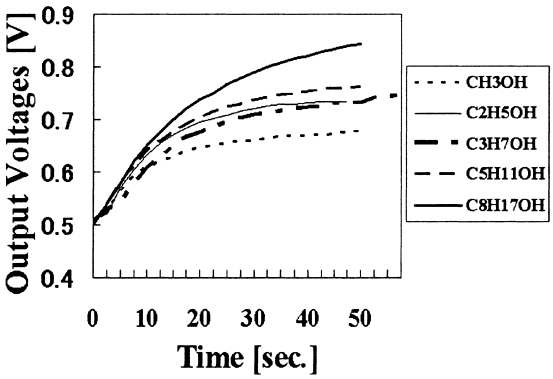

Fig. 2. Transient responses of SnO_2 gas sensor for various alcohol gases.

ていることが判る.[3), 4)]そして十分時間が経った後の応答の大きさはアルコールの炭素数にほぼ比例している．また Fig. 3 にはセンサの応答の立ち上がり速度（時定数－×で表示）をアルコールの炭素数に対して示す．応答の立ち上がり速度は炭素数 3 のプロピルアルコールで他のアルコールより小さくなっている．この変化は同じ図に○で表示したアルコール分子の二次の超分極率の変化に対応している．この結果はガスセンサの応答が，臭い分子の電気的性質を反映していることを示唆している．

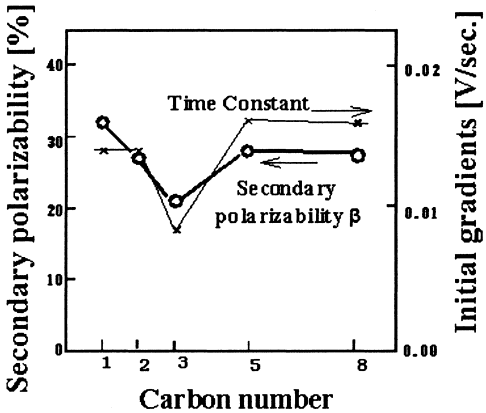

Fig. 3. Carbon number dependence of Initial rise velocity of sensor response for various alcohols. The secondary polarizability of alcohol molecules are also shown.

3　分子軌道計算によるセンサ表面の解析

酸化物半導体の一つである SnO_2 は，多数の酸素空孔の存在により過剰の Sn 原子が存在する．この過剰の Sn 原子に束縛されている電子は，わずかのエネルギーで自由電子となり SnO_2 は n 形半導体になる.[7)]この SnO_2 結晶が大気に曝されると，表面に吸着された酸素が SnO_2 中の自由電子を捕獲して導電率を低下させる．この状態で SnO_2 が可燃性ガスと接触すると，可燃性ガスが SnO_2 表面の酸素と反応して酸素に捕獲されていた電子が自由になるため，導電率が上昇することになる．

このセンサ表面と可燃性ガスとの反応を，より詳しく調べるために分子軌道法による計算機シミュレーションを試みた．計算パッケージには富士通㈱の WinMOPAC を用いた．Fig. 4 に SnO_2 の結晶構造（ルチル構造）を示す．図中で大きい丸で示したのが Sn 原子で，小さいものが O 原子である．計算にはこの構造を複数個並べたクラスター (Fig. 5) を用いた．このクラスターは，周期境界条件により平面内方向に無限に広がるように設定し，また全体の生成熱が最も小さくなるように表面の酸素数を設定している.[8)]

作成したクラスター表面に種々のガス分子を接近させて，その際の全体の生成熱変化を計算し，クラスター表面付近でのガス分子の挙動を調べた．Fig. 6 には SnO_2 クラスターの c 軸方向からメタノール分子を接近させた際

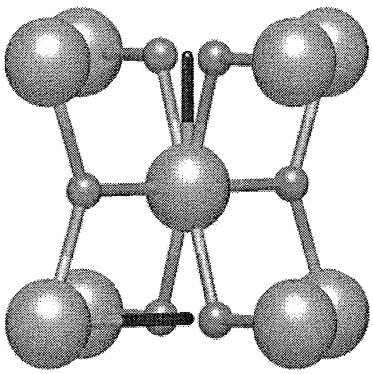

Fig. 4. SnO_2 (rutile) Structure. Large spheres show tin atoms and small ones show oxygen atoms.

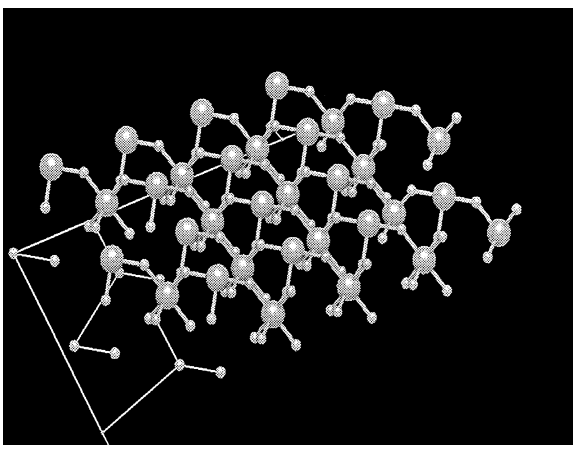

Fig. 5. An example of SnO_2 cluster.

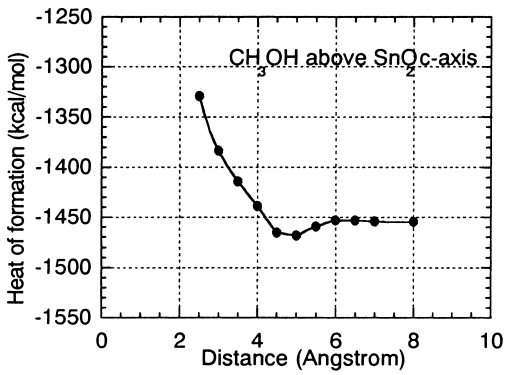

Fig. 6. Total heat of formation with various distances between SnO_2 cluster surface and methanol molecule along c-axes.

の系全体の生成熱変化を示す．接近させる際にメタノール分子は自由に回転でき，そしてクラスターの面内方向で自由に移動できるように設定した．

メタノール分子がクラスター表面に接近すると，系全体の生成熱は徐々に減少し，メタノール分子がクラスター表面に 4 ～ 5Å 付近に近づいた際に最小となり，その後再び増加しているのがわかる．メタノール分子とクラスター表面との距離が 4 ～ 5Å 付近で系全体のエネルギーが最小になっていることから，メタノール分子はこの付近の位置に吸着されるものと予測できる．

同様にメチルアミン分子を SnO_2 クラスターの c 軸方向から接近させた際の系全体の生成熱変化を示す．メチルアミンの場合には生成熱が最小となる位置がメタノールに比べて明確で無く，クラスター表面に接近させると約 8Å 付近から単調に増加している．このためメチルアミン分子は SnO_2 クラスター表面に吸着されないか，吸着されても，その位置はメタノールよりも遠いと予想できる．

ガス分子がクラスター表面に吸着される位置がガスの種類により異なることから，この吸着位置がセンサの感度に影響を与えることが予想される．一例として同一濃度のメタノールとメチルアミンの雰囲気での SnO_2 センサの応答を比較すると，メタノールの方がセンサの感度が高いことがわかる．この結果はメチルアミンの臭いを強く感じる人間の嗅覚とは逆であるが，メタノール分子がメチルアミン分子よりもセンサ表面により近い位置に吸着されることを反映しているものと考える．

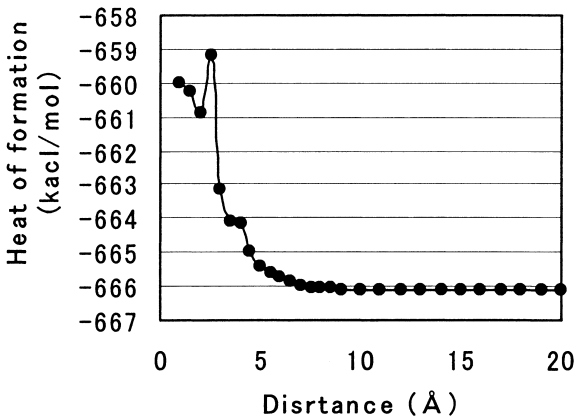

Fig. 7. Total heat of formation with various distances between SnO_2 cluster surface and methylamine molecule along c-axes.

同様な計算を，いくつかの他の官能基を持つ分子でも行った．Fig. 8 にはカルボキシル基をもつ蟻酸分子をクラスターに接近させた際の生成熱の変化を示す．この図から蟻酸分子が 1 ～ 2Å と SnO_2 クラスター表面に極めて近い位置に吸着されることが判る．SnO_2 センサは蟻酸臭に対して高い感度を示しているが，これも同様の理由によるものと考える．

4　ヒーター変調による臭い識別の試み

前述の検討を進めると同時に，より具体的に臭いを識別可能なセンサの実現を目指して，センサのヒーターを種々の波形で変調した際のセンサの応答を調べた．[9), 10)] 変調に用いたのは Fig. 9 に示すような方形波と 30 ～ 84 [mV/sec] の立ち上がり速度を持つ三角波である．これらの波形でヒーターを変調加熱し 1000ppm のアルコール雰囲気に対するセンサの応答を測定した．

ヒーターを加熱変調してアルコールガスを測定すると，ヒーター電圧が増加を始めてからセンサが応答するまでの時間がアルコールの種類によって大きく異なった．そしてアルコール間の応答の遅れの差は，ヒーターに印加する電圧波形によって異なり，43 [mV/sec] の立ち上がり速度を持つ三角波電圧印加の際に最も大きくなることを見出した．

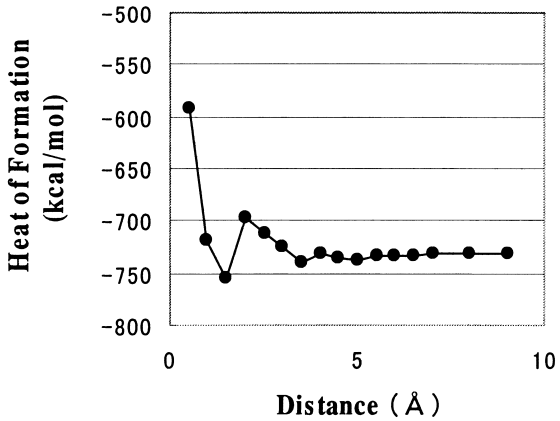

Fig. 8. Total heat of formation with various distances between SnO_2 cluster surface and formic acid molecule along c-axes.

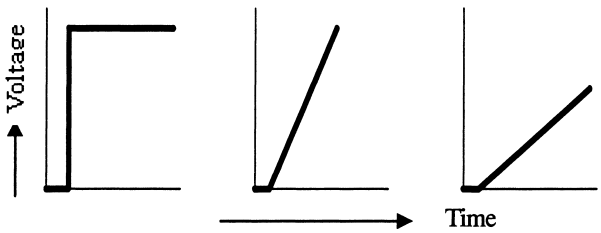

Fig. 9. Waveforms of heater voltages.

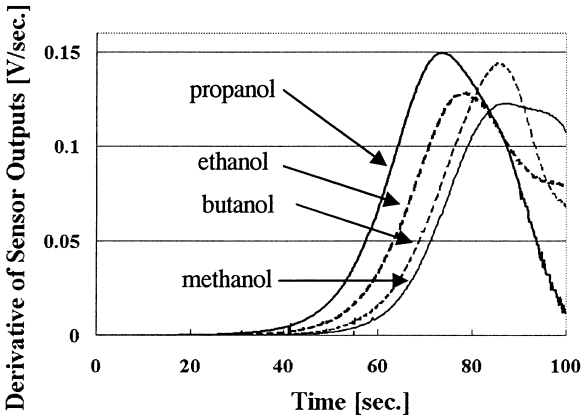

Fig. 10. Time derivative of sensor output of alcoholic gases heated by triangular pulse with rise velocity of 43 [mV/sec]. The response is early propanol, ethanol, butanol, methanol in order.

Fig. 10 にセンサのヒーターを 43 [mV/sec] の立ち上がり速度を持つ三角波電圧で変調した際のアルコールの種類によるセンサの応答の時間微分波形を示す．センサ出力値がピークの 50% に達するまでの時間を応答の遅れ時間と定義すると，プロパノールの遅れ時間が 76 [sec]と最も小さくなり，最も遅れ時間の大きいメタノールとの差は 12 [sec]となった．この遅れ時間の値はアルコールの濃度が変わってもほとんど同じであり，またアルコール間での遅れ時間の差が比較的大きいことから，この遅れ時間の差を用いてアルコールの種類の識別が実現できるものと考える．

ここではアルコール臭に対するガスセンサの臭い識別の可能性を調べたが，今後はアルコール以外の臭いに対しても同様の実験を進め，より広い臭いに対して臭い識別の可能性を探る予定である．

5 おわりに

SnO_2 ガスセンサはガス漏れ警報機用センサとして広く普及している．しかしその動作機構には不明な点も多く，センサ表面での様子もあまり解明されていない．ここで行ったような種々のガスに対する SnO_2 ガスセンサの応答を実験と計算機シミュレーションの両面から調べ，その表面反応を調べることで，個々のガスや臭いに対するセンサ表面での反応の差を明らかにでき，その違いを用いた臭い識別センサを実現できるものと考えている．そして人間の臭覚ではなく，ガスセンサを通して臭いの世界を見ることで，これまで解明の遅れていた臭いの分野で新しい知見が得られる可能性もある．

実用面でも悪臭公害の判断で要求される臭いの数値化や，食品・化粧品等のプロセス管理面から，臭いを識別可能なセンサ開発は切望されており，今後もこの要求を満足できるセンサの開発を進めたい．

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金および財団法人日本板硝子材料工学助成会の援助の下に行いました．関係各位に感謝します．

参考文献

1） 長谷川香料㈱編，“においの化学”，p.5，p.12（1988）裳華房．
2） 都甲　潔，山藤　馨共著，“美味しさを測る”，p.98（1991）㈱講談社．
3） 藤本　晶，林純二郎，高木浩一，岩本仁志，1998 年（平成 10 年）春期　第 45 回応用物理学関係連合講演会 30a-A-7，講演予稿集　第Ⅰ分冊，465（1998）．
4） A. Fujimoto, 8th International Meeting on Chemical Sensors, Basel Switzerland, July Abstract Book, 494 (2000).
5） A. Fujimoto, T. Kanashima and M. Okuyama, Proceedings of the 5th East Asian Conference on Chemical Sensors and the 33rd Chemical Sensor Symposium, Chemical Sensors, **17**, 267 (2001).
6） A. Fujimoto, T. Kanashima and M. Okuyama, The 12th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Digest of Technical Papers, **1**, 540 (2003).
7） 原留美吉，“半導体物性工学の基礎”，p.178（1980）工業調査会．
8） T. Kanashima, A. Fujimoto and M. Okuyama, Sensors and Actuators, **B64**, 189 (2000).
9） 藤本　晶，置田秀一，2004 年（平成 16 年）春期　第 51 回応用物理学関係連合講演会 30p-ZS-12/I，講演予稿集第Ⅰ分冊，585（2004）．
10) A. Fujimoto and S. Okita, The 3rd IEEE Conference on Sensors, Vienna, Austria, Oct. 24-27, W2L-B, Technical Program & Abstracts, 279 (2004).