

TGS-825 ガスセンサの周期的表面温度変化による動的応答情報 を用いたインテリジェントガスセンサに関する研究 -表面温度変化振幅依存の応答波形情報の利用について-

松原 靖廣*

Intelligent Gas Sensing Based on Information for Dynamic Responses of TGS-825 Gas Sensor with Application of Sinusoidal Temperature Changes at Surface of Sensor Element

- Use of Information of Dynamic Responses under the Control of Two Kind of Amplitude of
Temperature Changes to Analyses for Gaseous Atmosphere -

Yasuhiro MATSUBARA*

Two types of temperature change patterns were adopted for intelligent gas sensor system using dynamic response information of TGS gas sensor. One pattern is TL (abt.100 to 350 ° C.), and the other pattern is TH (150 to 500 ° C.). The response waveform of the sensor to the gas in the TL pattern and the response waveform of the sensor in the pattern of TH were compared with each other to discriminate the molecular species of the gas. A total of 6 kinds of alcohols including ethanol vapor, n-propanol vapor, i-propanol vapor response, and three kinds of alcohol vapor mixed gas obtained by mixing equal amounts of two of the three kinds of alcohols were discriminated with this intelligent gas sensor system. Likewise, methane, ethane, and propane could be discriminated, but the pattern of waveform change was different from that of alcohol. These experiments and analysis results are collectively reported in this paper.

1. 緒言

SnO₂主成分の焼結体ガスセンサ素子である TGS-ガスセンサの表面温度周期変化による動的応答情報を用いたインテリジェントガスセンサシステムの開発を進めた。前報¹⁾では、プロパンガス中の有機イオウ化合物のジメチルスルファイドを 10~100ppm オーダの濃度で定量的に検出できることを示した。本報では、センサ表面温度の動的な温度変化領域および温度変化幅等によって引き起こされるセンサのガスに対する応答波形の違いをもとに検出対象ガスに対する定性、定量的評価を検討した。ここで温度変化領域を変化させ比較することに着目したのは、TGS-825 センサで純プロパンガスとアルコール等有機溶媒蒸気に対するセンサ応答波形を検討した時、プロパンガスは応答の大きさが温度変動振幅の最高温度により変化がみられ波形ひずみはあまり生じない。一方、ジメチルスルファイドやエタノール蒸気に見られる応答波形の歪は、温度振幅により変化がみられた。簡単にいえば、プロパンガスは、温度変化幅により振幅変調型でありアルコール蒸気等は、波形変調型（周波数変調型）という区別ができる変化

であったことである。このような温度変化領域を変えその波形情報を突き合わせる手法は、混合ガスにおいて互いに判別が困難な混合ガスとガス組成において効力があると考えた。一方で SnO₂半導体ガスセンサについて膨大な研究の背景がある^{2-a,b)}。各種ガスの応答特性についても調べられている^{2-c)}。しかし SnO₂に添加されている触媒の効果も重要であり複雑な機構は解明されずに取り残されている部分が多い。TGS ガスセンサの動的応答波形と各種ガス分子の構造とセンサ応答と関連付けることが必要であり波形応答に関する機構についての考察が必要である³⁾。そしてより実用的な目的として混合ガスや匂いの組成を分析でき多種多様なガス環境を正確に解析できるインテリジェントガスセンサとして環境モニタリング、食品製造過程の管理、燃料ガス中の不純物除去、匂いセンサさらに呼気を解析して健康管理診断センサ、警察犬ロボットといった高度の応用につながる研究が多く行われている⁴⁾。本研究は、それらに関連があるといえ、本論文では、プロパンガスやエタノール蒸気等に見られる変化温度領域を変えることにより変化する特徴的な波形変化について検討したのでその結果をまとめ報告する。

2. 実験方法

2-1 実験装置

実験装置・方法は、前報とほぼ同じである。センサ素子の TGS-825 (硫化水素に対して優れた応答特性) は、フィガロ技研(株)より市販されているものを入手し使用した。ここで TGS センサ素子は、センサ加熱用ヒーターの電気回路とセンサ応答信号を得る回路が電氣的に絶縁 (分離) されている。したがってセンサヒーター入力回路に周期 1 分程度で直流バイアスされた交流電圧を加えるとセンサ表面温度を正弦波的に変動させることができセンサ応答信号の電気信号には影響を与えることはない。センサヒーター部位への直流バイアスされた交流電圧印加には、ファンクションシンセサイザ (NF-回路ブロック(株)NF-1910) と途中に簡単な増幅回路を入れた。それはヒーター抵抗値が 38Ω と低くファンクションジェネレータだけの出力電量では不足なためである。そして実際にヒーターに加わっている電圧を測定する必要が生じた。ヒーターへの印加電圧は、周期 64 秒 ($f=16.25\text{mHz}$) で $E(V) = A+B\sin(\omega t)$ (V) を設定しセンサヒーター回路に加えた。A と B の値は電圧値であり TGS センサの通常の使用条件がヒーター回路への DC 電圧は $A+B=5\sim 9\text{V}$ あたりを目処に検討した。ガスの応答波形記録は、センサ応答信号検出回路中に $1\text{K}\Omega$ 抵抗を直列に接続しその回路に直流電圧 5V を加えた条件下でその $1\text{K}\Omega$ 抵抗の両端電圧の経時測定によりおこなった。センサ表面の温度は、 $\phi 0.1\text{mm}$ 極細アルメル・クロメルをセンサ素子表面に接触させ測定した。このように TGS-825 センサにおけるセンサの応答信号電圧、センサヒーター部位への印加電圧、そしてセンサ表面の温度変化の 3 種の測定値をデータロガー (Graphtec (株) mini Logger GL240) にてサンプリングタイム 1sec にて記録した。記録されたデータは USB で接続されたコンピュータに取り込んだ後、FFT 処理により波形を数量化し解析した。これらを図 1 に実験装置図を示す。

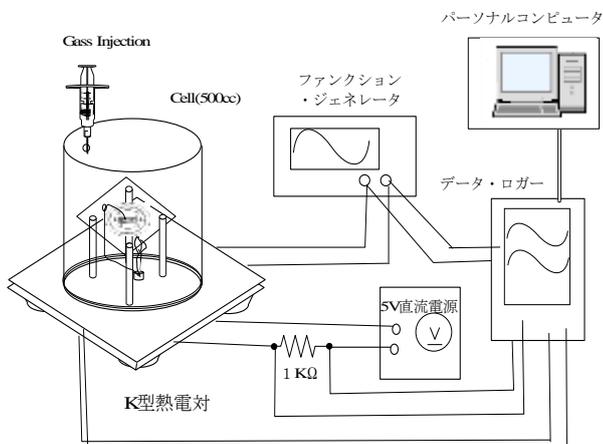


図 1 実験装置概略

2-2 測定ガスについて

試料ガスの高純度プロパンガス(99.5%)は、高千穂化学工業(株)からボンベで入手した。メタン、エタンガスは、ガスクロ標準試料ガスとしてジーエルサイエンス(株)から市販されているスプレー缶入りのものを使用した。所定濃度のエタノール蒸気等揮発性有機溶媒含有空気は、容量 1L のテドラーバッグに清浄空気をサンプリングの後、この中にマイクロシリンジで $10\mu\text{l}$ を加え揮発させ調整した。測定セル容器 (内容積 500ml) 中の最初は空気であり、 $x\text{ml}$ のガスをシリンジを用い容器中に注入することにより、 $C = x / (500+x)$ となる。有機溶媒含有空気中の濃度 A の応答ガスを容器に注入した場合の濃度 $C = A \cdot x / (500+x)$ である。揮発性有機溶媒として、今回エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノールを用いた。これらは和光純薬 (株) 試薬特級をそのままちいた。

2-3 実験操作

センサ応答信号、熱電対によるセンサ表面温度、センサのヒーター部分への印加電圧を同時に系統的にモニタした。このチャートを図 2 にそれぞれ示す。最初の測定セル内が空気の状態から温度変化振幅が $100\sim 350^\circ\text{C}$ の小さい状態においてサンプル応答ガスをシリンジで測定セルに注入した。10 波形ほど測定しセンサのヒーター部分への印加電圧を大きな方に切り替えた。その際のセンサ表面温度は、(b)に示すように迅速に変化して $150\sim 500^\circ\text{C}$ 程度の正弦波的な変化を示すことがわかる。同じくセンサ応答も迅速に対応して変化していることがわかる。この試料ガス (プロパン) は、ほとんど瞬時に応答し温度変化後、ほぼ 1, 2 周期内に定常状態であった。ガス種により温度変化後の変化がある場合もあったが温度変化後の 3 波形目をデータ解析に用いた。

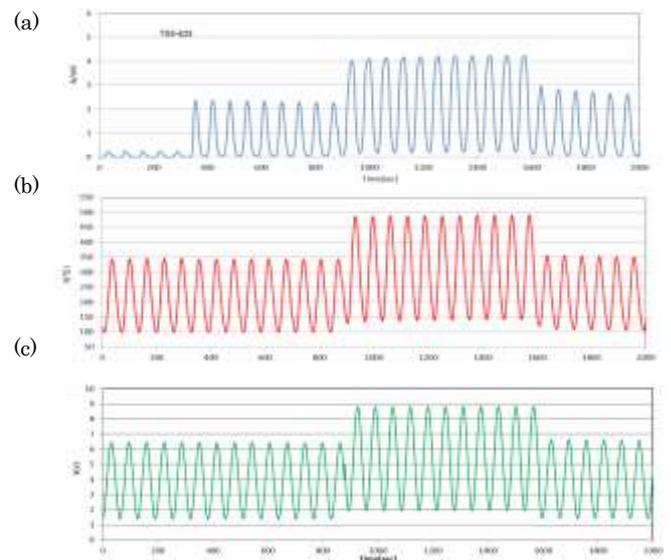


図 2 測定データ

- (a) TGS-825 の応答信号 (試料ガス プロパン 7937ppm)
- (b) センサ表面温度
- (c) センサヒーター部分への印加電圧 ($f = 1/64\text{Hz}$)

3. 実験結果と考察

3-1 TGS-825 の温度振幅変化のプロパンガスに対する応答

温度振幅の変化に対するプロパンガスの応答について図3に示す。プロパンガスを測定セル中に2ml(濃度3970ppm)注入した状態から温度振幅を変化させて測定した。

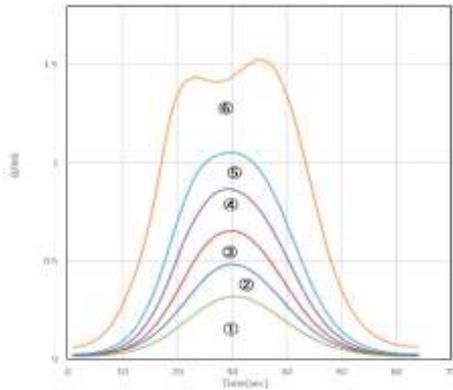


図3 プロパンガス (3970ppm in air) に対する TGS-825 応答波形とセンサ表面の周期温度変化との関係
①温度変化領域 132~256℃ ②136~285℃ ③140~313℃
④144~341℃ ⑤148~370℃ ⑥152~480℃

図3からわかるように温度変化振幅条件①~⑤まで、応答波形が保たれたままその変化の大きさが温度振幅の大きさに対応して増大している。これは、半導体ガスセンサの電気伝導度 G を応答関数と考えと独立変数である温度 T と応答ガス濃度 C の関数であり応答関数 $G(T, C)$ において線形な関数として扱う振る舞いである。现阶段で解釈を簡単示しておく、

$$T(t) = T_0 + T_a \sin(\omega(t - \delta)) \dots (1)$$

ここで $\omega = 2\pi f$: $f = 16.25\text{mHz}$: $\delta = 3/2\pi$ 、
便宜上、 $T = T(t)$ と記述する。

$$G(T, C) = f(T) \cdot g(C \times T) \dots (2)$$

と線形な形式が成り立つと考える。 f や g は、アレニウスの式の形式的な関数である。しかし、温度振幅の最高温度が480℃と大きな時のセンサ応答波形で⑥の様に波形歪が生じている。この現象は、線形応答から非線形応答へ転移が生じ興味深い再現性に問題があることなどさらに多くの実験データが必要でこれ以上の言及を本報では行わない。同じ飽和炭化水素類であるメタンやエタンについてもプロパン同様に動的応答において温度変化の振幅の影響は線形的に影響を与えていた。

3-2 TGS-825 の温度振幅変化とエタノール蒸気に対する応答

エタノール蒸気と TGS-825 センサの温度振幅変化との関係について調べた。プロパンの場合と異なり応答波形の大きな変化がみられた。図4(a)にエタノール蒸気(30ppm in air)での温度振幅変化を与えた時のセンサ電気伝導度変化の経時

変化チャートを示した。図4(b)は、その時のセンサ表面温度の経時変化チャートである。プロパン同様に迅速な応答を示しているが応答の大きさに少し時間変化がみられた。

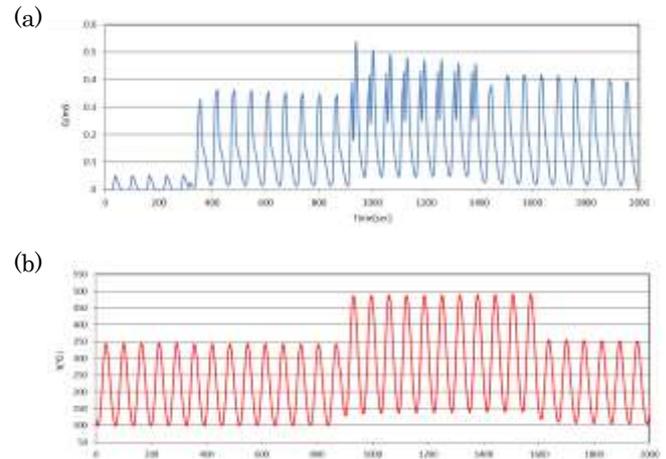


図4 エタノール蒸気 (30ppm in air) に対する TGS-825 応答とセンサ表面の周期温度変化の測定結果

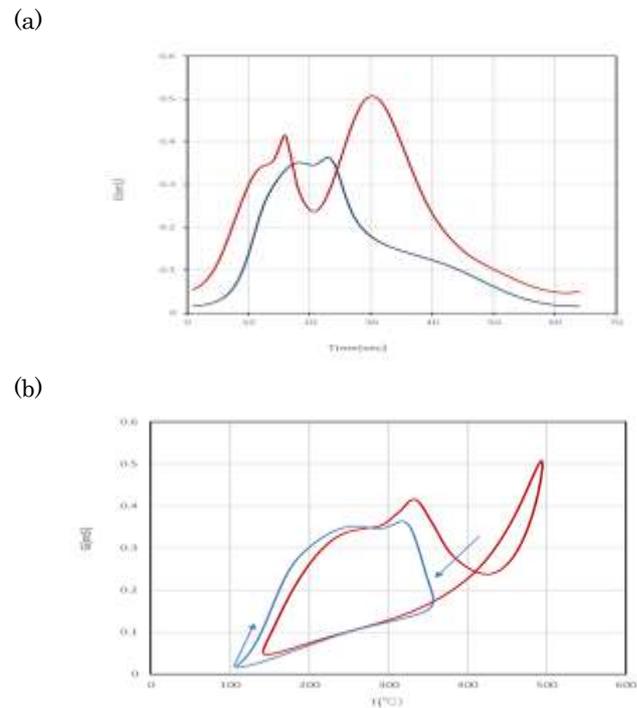


図5 エタノール蒸気 (30ppm in air) に対する TGS-825 応答波形とセンサ表面の周期温度変化幅の対応
— : 温度変化領域 (108~357℃)
— : 温度変化領域 (146~495℃)

図5(a)に図4の温度振幅変化における波形変化を抽出拡大して互いに比較示した。図5(b)には、横軸にセンサ表面温度、縦軸に電気伝導度でプロットした位相図を示した。波形ひずみの原因が温度の上昇過程と下降過程のおおきなヒステリシス特性に基づいている。この場合の応答の関数は、位相図からセンサ電気伝導度が温度 T に対して従属した変数であり $T_1 \approx 250^\circ\text{C}$ 、 $T_2 \approx 330^\circ\text{C}$ 、 $T_3 \approx 480^\circ\text{C}$ の3ヶ所の臨界的温度の存在が考えられる。応答の関数であるが、1次的に結合

させて次の(3)式のように考えた。

$$G(T, C) = G_1(C_1 \times f_1(T_1 - T)) + G_2(C_2 \times f_2(T_2 - T)) + G_3(C_3 \times f_3(T_3 - T)) \dots (3)$$

ここで C_1 、 C_2 、 C_3 は、エタノール分子が熱分解過程で生じる際の実質的な応答ガス濃度と考えている。 C_1 と T_1 が占める領域は、エタノールの分子の構造 C_2H_5-OH から考えて最初のプロセスであり、 $-OH$ の分解 (脱水プロセス) が主体と考える、 C_2, T_2 は、副生成物のエチレン、エタンガス等が引き続き酸化されていく過程、 C_3, T_3 は C_2H_5OH の酸化分解において CH_3-CH_2 の炭素結合が切れて CO_2 になっていく過程での最大反応速度を与える臨界温度と考えている。

そして温度の上昇過程では、半導体ガスセンサの応答機構の主体である吸着酸素が消費されていくプロセスであり温度下降領域では吸着酸素が供給されるプロセスで大きなヒステリシスが見られている。これらの解析をさらに進めるのは今後の課題である。

3-3 n-プロパノールと iso-プロパノールのアルコール蒸気の応答の比較と 2 種アルコール蒸気の混合蒸気

図 5(a), (b) に n-プロパノール、iso-プロパノールの応答波形をそれぞれ温度変化領域 (100~350°C)、温度変化領域 (150~500°C) の応答波形を抽出し重ね合わせ比較した。

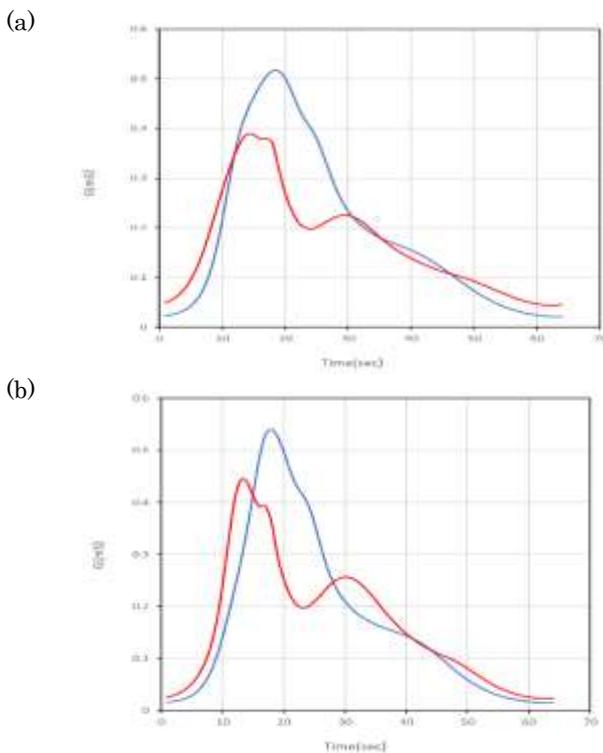


図 6 n-と iso-の 2 種プロパノール蒸気 (30ppm in air) に対する TGS-825 応答波形とセンサ表面の周期温度変化幅の対応
(a) n-プロパノール (b) iso-プロパノール
— : 温度変化領域 (108~357°C)
— : 温度変化領域 (146~495°C)

図 6 に示すように波形の違いが見られた。その n-と iso- という分子構造の違いの差においてみられると考える特徴的な波形応答の違いが見受けられた。プロパノール (図 6) とエタノール (図 5) の応答波形では、特に温度変化領域の高温変化 (146~495°C) 側の波形に明確に温度波形の変化がある。さらにエタノールと n-プロパノールの混合蒸気、iso-プロパノールとエタノール、n-プロパノールと iso-プロパノールの 3 通りの 2 種アルコールの混合ガスについてこの手法を用いてその応答を調べた。図 7(a), (b) にこの 3 種の混合ガスの応答波形を示し比較した。図 7(b) 温度変化領域 (146~495°C) において n-プロパノール (15ppm) と iso-プロパノール蒸気 (15ppm) を混合した気体に対する応答では n-プロパノールおよび iso-プロパノール単独の蒸気の応答と異なった応答波形を示した。

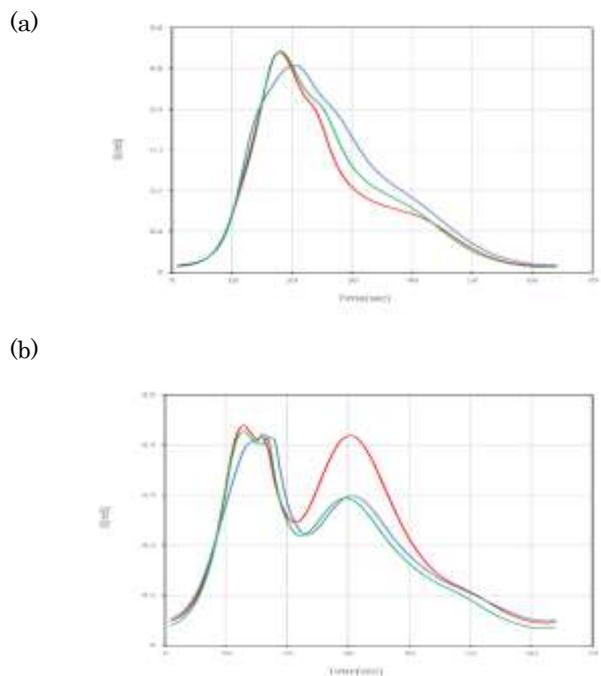


図 7 2 種アルコール混合蒸気 (30ppm in air) に対する TGS-825 応答波形とセンサ表面の周期温度変化の対応
(a) 温度変化領域 (108~357°C) (b) 温度変化領域 (146~495°C)
— : n-プロパノール (15ppm) + iso-プロパノール (15ppm)
— : iso-プロパノール (15ppm) + エタノール (15ppm)
— : n-プロパノール (15ppm) + エタノール (15ppm)

3-4 波形変化の数量化による比較検討-3 種アルコールの判別について-

これまで行ってきたように波形のフーリエ変換により数量化しさらに情報行列化したものを用いてそれぞれの判別をおこなった。これらの処理は、前報で報告した手続きを用いた。基本となるデータには、FFT の直流成分のパワースペクトル $I_0 = a_0$ 、基本周波数のパワースペクトル I_1 、およびその実数成分 (cos 成分) a_1 、虚数成分 (sin 成分) b_1 、これを (I_1, a_1, b_1) と表記する、同様に 2 倍波成分の (I_2, a_2, b_2)、3 倍波成分 (I_3, a_3, b_3)、4 倍波成分 (I_4, a_4, b_4) に注目し、

最初に次のような情報集合行列式(4)を作成した。

$$\begin{pmatrix} I_0 & a_0 & 0 \\ I_1 & a_1 & b_1 \\ I_2 & a_2 & b_2 \\ I_3 & a_3 & b_3 \\ I_4 & a_4 & b_4 \end{pmatrix} = I_0 \times \begin{pmatrix} I_1/I_0 & a_1/I_0 & b_1/I_0 \\ I_2/I_0 & a_2/I_0 & b_2/I_0 \\ I_3/I_0 & a_3/I_0 & b_3/I_0 \\ I_4/I_0 & a_4/I_0 & b_4/I_0 \end{pmatrix} = I_0 \times \begin{pmatrix} I_1' & a_1' & b_1' \\ I_2' & a_2' & b_2' \\ I_3' & a_3' & b_3' \\ I_4' & a_4' & b_4' \end{pmatrix} \quad \dots (4)$$

さらに(5)式のように展開した。

$$I_0 \times \begin{pmatrix} I_1' & a_1' & b_1' \\ I_2' & a_2' & b_2' \\ I_3' & a_3' & b_3' \\ I_4' & a_4' & b_4' \end{pmatrix} \rightarrow I_0 \times \begin{pmatrix} a_1/I_1' & a_2/I_2' & a_3/I_3' & a_4/I_4' \\ b_1/I_1' & b_2/I_2' & b_3/I_3' & b_4/I_4' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1' \\ I_2' \\ I_3' \\ I_4' \end{pmatrix} \\ = I_0 \begin{pmatrix} a_1/I_1' & a_2/I_2' \\ b_1/I_1' & b_2/I_2' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1' \\ I_2' \end{pmatrix} + I_0 \begin{pmatrix} a_3/I_3' & a_4/I_4' \\ b_3/I_3' & b_4/I_4' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_3' \\ I_4' \end{pmatrix} \quad \dots (5)$$

ここで(5)式において $\theta_1 = \cos^{-1}(a_1/I_1')$ 、 \dots

$\theta_4 = \cos^{-1}(a_4/I_4')$ 、 $\theta_1 = \sin^{-1}(b_1/I_1')$ 、 \dots 、 $\theta_4 = \sin^{-1}(b_4/I_4')$ といった座標の角度変換を考慮し(6)式に置き換えた。

$$I_0 \begin{pmatrix} \cos^{-1}(a_1/I_1') & \cos^{-1}(a_2/I_2') \\ \sin^{-1}(b_1/I_1') & \sin^{-1}(b_2/I_2') \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1' \\ I_2' \end{pmatrix} + I_0 \begin{pmatrix} \cos^{-1}(a_3/I_3') & \cos^{-1}(a_4/I_4') \\ \sin^{-1}(b_3/I_3') & \sin^{-1}(b_4/I_4') \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_3' \\ I_4' \end{pmatrix} \quad \dots (6)$$

(6)式における I_1' と I_2' の要素の行列式から次の(7)式 P_1 、 P_2 、 P_3 、 P_4 の値を導き判別のプロットをおこなった。

$$\begin{cases} P_1 = \cos^{-1}(a_1/I_1')I_1' + \cos^{-1}(a_2/I_2')I_2' \\ P_2 = \sin^{-1}(b_1/I_1')I_1' + \sin^{-1}(b_2/I_2')I_2' \\ P_3 = \cos^{-1}(a_3/I_3')I_3' + \cos^{-1}(a_4/I_4')I_4' \\ P_4 = \sin^{-1}(b_3/I_3')I_3' + \sin^{-1}(b_4/I_4')I_4' \end{cases} \quad \dots (7)$$

ここで(7)式の判別関数を意図的に作成し、判別プロットをおこなった理由は、FFTによる波形解析において得た実数部 ai (cos 関数の係数) 虚数部 bi (Sin 関数の係数) の位相情報を判別に取り入れるためである。ここでコンピュータの組み込み関数 ACOS と ASIN の性質が判別関数に効果を与えることが偶然であるがわかった。この場合、数学関数でみると $|\cos^{-1}(ai/li)| = |\sin^{-1}(bi/li)|$ であるがコンピュータの組み込み関数を用いると $ai, bi > 0$ の第1象限の領域で、 $\text{ASIN}(bi/li) = \text{ACOS}(ai/li) = a$ すなわち (a,a) を与えるに対し、第2象限 (-, +) \rightarrow (-a,a) で、第3象限 (-, -) で (-a, π -a) 第4象限 (+, -) で値が (a, π -a) と自動的に位相遅れの情報を取り入れることができるからである。図 8(a),(b)にエタノール、n-プロパノール、i-プロパノールのそれぞれ P_1 vs. P_2 、 P_3 vs. P_4 の散布図を示す。それぞれ3種のアルコール種判別が可能と考えられる適度に分散している。見方によれば、ガス種判別に低温範囲変動(LT)、高温範囲変動(HT)の2箇所のデータのそれぞれ分離の形式にはある規則性があるように見える。ここで P_1 vs. P_2 プロットでは、LT (100~360°C) で $P_1=2.0$ の軸が分布の中心軸となっている。同じく HT (150~500°C) で $P_2=-0.5$ 、 P_3 vs. P_4 プロットでは LT の測定が $P_3=0.2$ 、HT の

方が $P_4=0.15$ がそれぞれ中心軸となっている。現段階で3種類のアルコール蒸気に対する応答だけでは確定できないがアルコール蒸気に対する応答の特徴ではないかと考える。他の分子種、たとえばエーテル類、エステル類、カルボン酸類についてこの解析を行う必要がある。

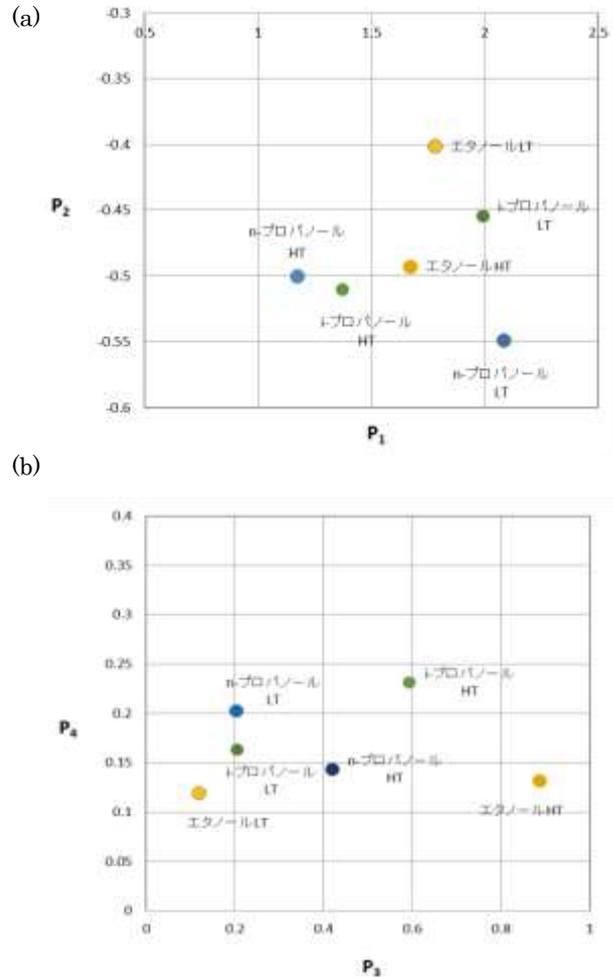


図 8 3種アルコールの動的応答波形の解析結果

(a) P_1 vs. P_2 のプロット

(b) P_3 vs. P_4 のプロット

3-5 波形変化の数量化による比較検討 その2

アルコールの2種混合ガスの検討

図7に示したエタノールとn-プロパノール、エタノールとi-プロパノール、n-プロパノールとi-プロパノールの混合蒸気についての動的応答波形をデータ処理し先の各単独のアルコール蒸気に対する応答と同様にプロットを行った結果を図9(a),(b)に示す。さきの各アルコール単独と同様に分離してプロットが現れていることからそれぞれ判別可能と考えられる。ここで図8と図9とを重ね合わせることにより単独アルコール種の蒸気と2種混合の蒸気の互いの判別を行ってみた。互いに波形が似通って互いにはほぼ同じ様な位置に現れていることが何箇所か現れている。図10に P_1 vs. P_2 プロットを(a)

低温度範囲変動(LT : 100~360°C)、(b)に高温度範囲変動(HT: 150~500°C)と図 8(a)、図 9(a)を重ね合わせ示した。エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノールのそれぞれの 3 種アルコールとそれぞれ 2 種組み合わせの計 6 箇所の点があるが互いに近いめかさなる場所が見受けられる。

(a)の LT 領域では、*i*-プロパノールと *n*-プロパノールの混合蒸気と *i*-プロパノール単独のプロット位置とが重なっている。(b)の HT 領域では、エタノールと *i*-プロパノールの混合蒸気と *n*-プロパノール単独のプロット位置とが重なっている。(a)と(b)で互いに重なっていないことはこの 6 種の互いに区別の難しいガス種の区別にこの 2 つの温度変動領域を用いた手法の適応が効果を発揮することがわかった。さらに P_3 vs. P_4 プロットの検討も行うことができる。このように波形を FFT 処理し数値化した情報行列変換から導いた判別関数(7)がガス種の判別に大きな効果を発揮したと考えられる。他にこの情報行列空間から優れた判別式を導きだすことができるであろう。

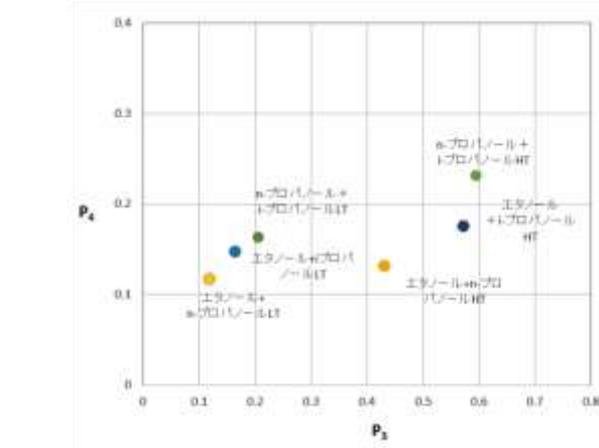
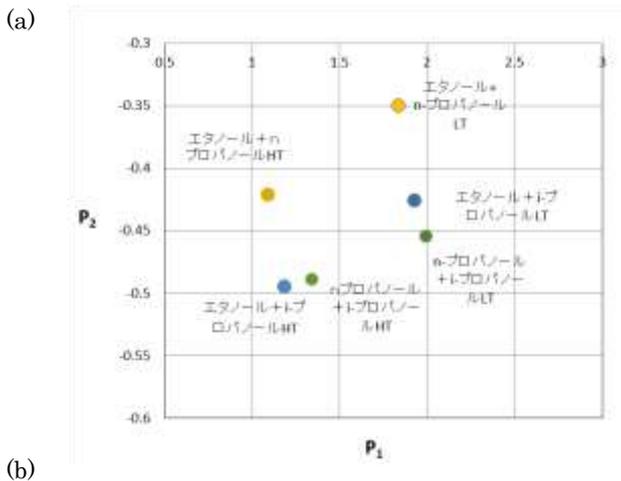


図 9 2 種アルコール混合蒸気の動的応答波形の解析結果
各アルコールの濃度は 15+15ppm in air
(a) P_1 vs. P_2 のプロット
(b) P_3 vs. P_4 のプロット

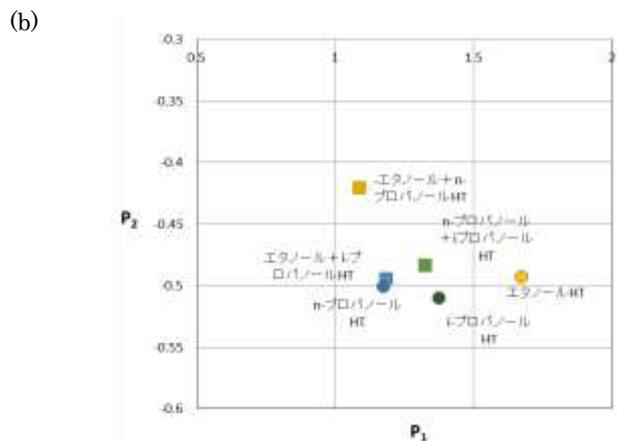
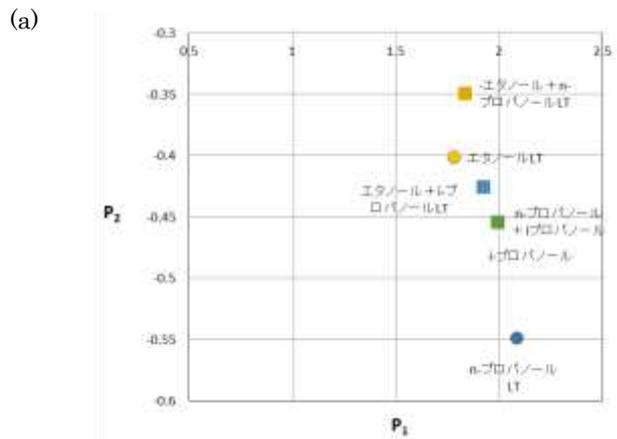


図 10 各アルコールと 2 種アルコール混合蒸気の動的応答波形の解析結果の比較 (プロット P_1 vs. P_2 による)
(a) 低温度範囲変動(LT:100~360°C)
(b) 高温度範囲変動(HT: 150~500°C)

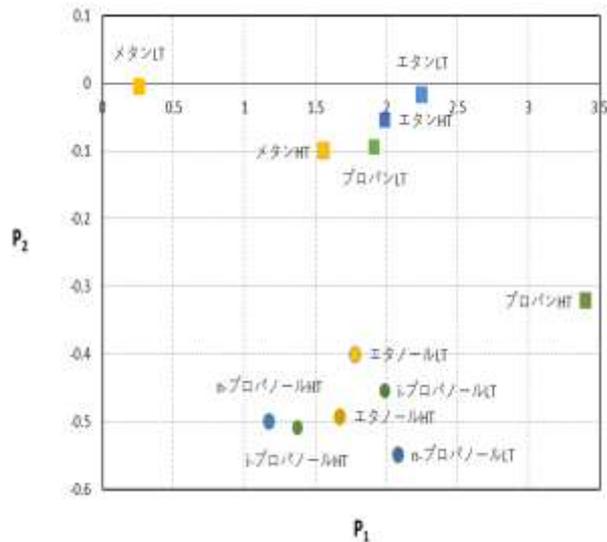
3-6 TGS-825 の温度振幅変化のメタン、エタン、プロパンガスに対する応答

メタン、エタン、プロパンの 3 種燃料ガス (飽和炭化水素) の温度振幅変化方法をもちいた動的応答をエタノール等アルコール同様に測定した。図 11(a),(b)にメタン、エタン、プロパンの波形を示す。アルコール蒸気の場合と異なる挙動を示した。TGS-825 センサへの応答の大きさが温度変化の大きさにより大きく変化している。アルコール蒸気への応答と異なるのは、波形ひずみが少ないことが挙げられる。そしてメタン、エタン、プロパンの間で温度振幅の変化による波形の違い見かけ上あまり明確でない。アルコール蒸気では、波形ひずみの変化が大きいものに対して飽和炭化水素では応答の大きさの変化が顕著である。この 3 種のガスについて同様に P_1 vs. P_2 、と P_3 vs. P_4 のプロットを図 12(a),(b)に示した。特に図 12(a)には、先のアルコール応答と重ね合わせて示した。特に P_1 vs. P_2 のプロットでは、エタノール等アルコール類と飽和炭化水素ガスとの位置関係は明らかに分離して存在する。飽和炭化水素の P_2 軸方向への広がり小さいのは、基本波周波数成分 I_1 が大きく波形ひずみが少ないすなわち温度変化に追従したセ

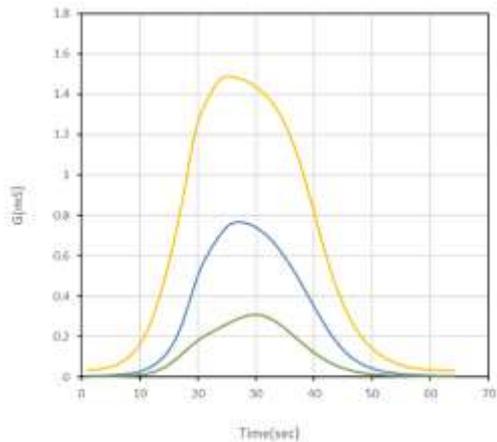
ンサ電気伝導度 (G) の変化に対応している。飽和炭化水素の P_3 vs. P_4 は、アルコール類蒸気のそれ (図 8(b)) と対比させるとずいぶん P_3, P_4 の値がコンパクトになっている。FFT 処理データをもとにした(4)~(6)式において基本波成分のパワースペクトル I_1 と 2 倍波周波数 I_2 、および 3 倍波の I_3 と 4 倍波の I_4 の関係において I_1 と $(I_2+I_3+I_4)$ の大きさを用いた $A=I_1/(I_2+I_3+I_4)$ を考えメタン、エタン、プロパンを A_{alk} 、エタノール等を A_{alc} とおくと $A_{alk} > A_{alc}$ である。また I_1 の \cos 成分の大きさ $|a_1|$ と \sin 成分の大きさ $|b_1|$ を用いたパラメータ $B=\tan^{-1}(b_1/a_1)$ において $B_{alc} > B_{alk}$ である。このように応答波形の歪や位相をパラメトリックに関連づけて P_1 vs. P_2 と P_3 vs. P_4 のプロットを考えることが重要である。

メタン、エタン、プロパン濃度が 7937ppm であるのに対しアルコール類蒸気は 30ppm とおおきな濃度差があるのでさらに濃度変化の影響も考慮する必要がある。

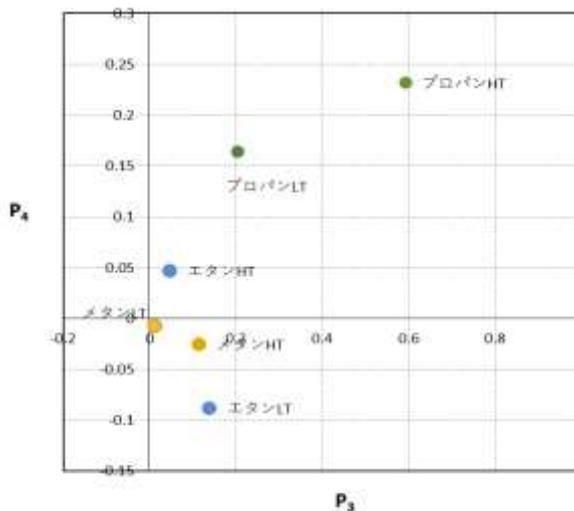
(a)



(a)



(b)



(b)

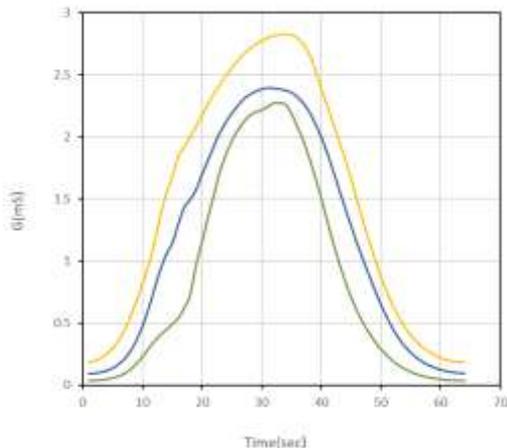


図 11 メタン、エタン、プロパンの応答波形 (濃度はいずれも 7937ppm in air)

— : メタン — : エタン — : プロパン

(a) 低温度範囲変動(LT : 100~360°C)

(b) 高温度範囲変動(HT: 150~500°C)

図 12 動的応答波形の解析結果のプロット

(a) P_1 vs. P_2 アルコール蒸気と飽和炭化水素の比較

(b) P_3 vs. P_4 のプロット

アルカン類のガス濃度はいずれも 7937ppm in Air

アルコール類のガス濃度は 30ppm

LT : (低温度範囲変動 : 100~360°C)

HT : (温度範囲変動:150~500°C)

4. 結言

今回、低温度範囲変動(LT : 100~360°C)と高温度範囲変動(HT: 150~500°C)をもちいるとガス判別能力が高いインテリジェントガスセンサを開発することができた。エタノール、i-プロパノール、n-プロパノールの 3 種アルコール蒸気とそれぞれの 2 種混合ガスを互いに判別することができるからである。一方、メタン、エタン、プロパンの間の判別は、確定するためには十分な証拠を得られていない。その要因は、今回の温度変化振幅幅に対して応答の大きさが変化

していることにある。濃度を一定にして温度振幅変化は、ある程度調べたが、温度振幅一定で濃度変化のほうは十分な調査はまだである。燃料ガス中の不純物検出用センサ、匂いセンサ、食品管理センサ等においてそのガス中の目的成分とその存在量を評価するには、混合ガス成分における検出能力が必要である。となると互いの成分の種類、濃度の組み合わせと膨大な組み合わせが生じる。このような場合でも今回の温度振幅変動による動的応答をもちいたインテリジェントガスセンシングの手法は対応が可能と考える。今回の予備的な実証実験から多くの課題、たとえば混合ガスの混合ガス比をかえた場合、このシステムが対応できるかどうかとった課題が残されていることや、その他 検出目的とするガスに応じて温度振幅変化の領域をどのように選ぶか、センサの種類を変えた場合にどのようになるのかと多くの課題が残されており今後の課題である。このガスセンサの動的応答波形変化の機構についてはまた別の機会に議論する。若干のアイデアとしてセンサへの吸着酸素に α 吸着状態 (O_2 、 O_2^- 又は O_2^{2-}) と β 吸着状態 (O^- と O^{2-}) が知られていて α 吸着状態の酸素量の極大が $150\sim 200^\circ C$ 近辺 β 吸着状態の酸素量の極大が $350\sim 400^\circ C$ の近辺に存在する^{5)-a)}。そしてその活性吸着酸素ガスと応答ガスとの反応性は $O^{2-} \rightarrow O^- \rightarrow O_2^-$ と考えられる。そのことと温度振幅範囲の動的応答波形の変化と大いに関連していると考えられる^{5)-b)}。応答機構の面からもこの動的応答波形を用いた手法は興味深い。温度振幅の大きさを何種類か用意してセンサも同数用意できればかなり効率よく研究が進むと考える。いずれにしてもセンサの種類、ガスの種類、混合ガスの検討と濃度の変化への対応などの課題について今後、順次研究を進めていく。

参考文献

- 1) 松原 靖廣;「TGS-825 ガスセンサの周期的表面温度変化による動的応答情報を用いたインテリジェントガスセンサに関する研究-燃料ガス中の有機イオウ化合物検出について-」新居浜工業高等専門学校紀要、第 54 巻、p.53-58,(2017).
- 2) a) P.K.Clifford、D.T.Toma “Characteristics of Semiconductor Gas Sensores II. “、 Sensors and Actuators, vol. 3, p.255-281(1982).
- b) 片岡 照英、柴田 幸男、高橋 清、山崎 弘朗 共編 「センサハンドブック」 p.146~149 培風館 (1986) .
- c) 山添 昇、武藤 行弘、清水 哲郎 ; 「酸化スズ系ガスセンサにおけるアルコールガスの無害化」表面科学 第 5 巻 特集号、p. 55-61 (1984) .
- 3) a) 本松 正道 佐々木 博; 「酸化 スズ半導体 ガスセンサーの動的挙動の解析」日本セラミックス協会学術論文誌 97[6] p.634-39(1989).
- b) 松原 靖廣、谷 耕治、朝日 太郎、中田 聡;

「応答ガス種、センサ種に依存する SnO_2 -セラミック・ガスセンサ表面温度の周期的変化により作り出される動的センサ電気伝導度応答の非線形性の起因に関する考察」新居浜工業高等専門学校紀要、第 34 巻、p106-113,(1998).

4) a) 喜多 純一 「「におい識別装置」の開発」超 5 感センサの開発最前線、出版社 エヌ・ティ・エス、p.197~206、(2005).

b) 鈴木 健 「半導体式ガスセンサのニオイモニタリングへの応用」TMS 研究会 No.2017 vol.No1.

[On-Line] ”http://www.tms-soc.jp/journal/2017_1/2017_1_02_Suzuki.pdf “(参照 2018-9-30)

c) 松原 靖廣、谷 耕治、高橋 利和、中田 聡; 「 SnO_2 -base ガスセンサの動的応答を用いた匂いをかぎ分けるセンサシステムに関する研究」新居浜工業高等専門学校紀要、第 35 巻、p.94-103,(1999).

5) a) 白鳥 昌行; 「ガスセンサ」表面科学 第 10 巻 11 号 p.31-38(1989).

b) 山口 洋行、田畑 研二、鈴木 栄二; 「点電荷モデルを用いた酸化スズ触媒上でのメタンの反応」日本化学会情報化学部会 CICSJ Bulletin Vol.18 No.2 p.27-31(2000).