

# ガスセンサの単一ガス対数特性を拡張した複合ガスの濃度推定

正員 広 林 茂 樹 (富山大学)

正員 山 淵 龍 夫 (富山大学)

非会員 吉 沢 寿 夫 (富山大学)

Evaluation of gas concentrations in a mixture  
using a logarithmic model for a gas sensor response.

Shigeki Hirobayashi, Member, Tatsuo Yamabuchi, Member, Toshio Yoshizawa, Non-member (Toyama University)

Changes in electrical conductivity are measured for a tin dioxide-based semiconducting sensor, due to reactions occurring between the original adsorbates and the gases present in the surrounding atmosphere. This gas sensor provides a stable and reproducible performance for indoor monitoring of gas leakage and air contamination. However, this type of gas sensors is not selective and the gas concentrations cannot be precisely estimated. Therefore, a model of the gas sensor response using a linear relationship between the gas concentrations in a mixture and the sensor resistance is proposed. Furthermore, using two gas sensors having different characteristic models it is possible to evaluate the concentrations of gases in a mixture. This method has been applied to evaluate the gas concentrations in ammonia-ethanol and CO-ethanol mixtures. The results of this study indicate that the evaluation of the gas ratio and gas concentrations in a mixture is made feasible by using the proposed model for the gas sensor response.

キーワード: Gas Concentration, Gas Sensor, Indoor-air Pollutants, Gas Mixture

## 1. はじめに

酸化スズ系ガスセンサに代表される酸化物半導体は、還元性ガスの吸着や触媒表面での酸化反応などにより、電気伝導度が変化する。本センサは、再現性や安定性に優れており、一般家庭におけるガス漏れ警報器や空気汚染度の調査など室内モニタリングシステムに広く用いられている<sup>(1)(2)</sup>。しかし、未だこれらガスセンサは、測定環境変化に依存し、さらにガスの選択性に乏しい。

著者等は測定環境変化の主要因である温度・湿度に対し、既にガスセンサ特性をモデル化して測定環境変動にロバストなガス濃度推定法を提案した<sup>(3)</sup>。また、ガス種選択性に関しては、特性の異なったガスセンサ種を複数用いることにより、一酸化炭素やエタノールなどの単一ガスの検知を試みている<sup>(4)</sup>。しかし、複合ガスに関しても、単一ガスと同様な手法で検知を試みているが、ガス種の各混合比が異なると検知できないことが問題となっている。大森等は、反応特性の異なった複数のガスセンサを用いてガスセンサシステム自体にガスの選択性を持たせることを試みている<sup>(5)</sup>。各センサの出力電圧毎に大中小と3つの反応閾値を用いて、測定場のおよその濃度を算出しているが、閾値領域が広い

ため算出濃度が荒く、選択性を持たせることの本質的な解決には至っていないように思われる。そこで、本論文では、複合ガスにおける混合比とその濃度を求めるため、2種類の複合ガスについてガスセンサの特性をモデル化することを試みた。一般に化学的にモデル式を導出することは難しいため、特に本論文では実測値に基づいて複合ガスのセンサ特性のモデル式を近似した。さらに、モデル化されたセンサ特性を用いて、複合ガスを構成する単一ガスの各混合比とその濃度を求める手法を提案する。

## 2. 実測値に基づくセンサ特性のモデル化

本実験ではセンサにまずフィガロ技研 TGS826 と TGS800 を用いた。TGS826 はエタノール ( $C_2H_5OH$ )、一酸化炭素 ( $CO$ )、プロパン ( $C_3H_8$ )、メタン ( $CH_4$ ) 以外にアンモニア ( $NH_3$ ) に高い感度を有する。TGS800 はガス漏れ警報器に広く用いられている可燃性ガスセンサ種で、上記可燃性ガス種に高い感度特性を有する。ここで著者等は、複合ガスの一例としてまずエタノールとアンモニアの2種複合ガスを用いた。

ガスセンサの抵抗特性は、良く知られているように、ガス濃度  $C$  (ppm) の増加に対し指数関数的に減少する<sup>(6)</sup>。

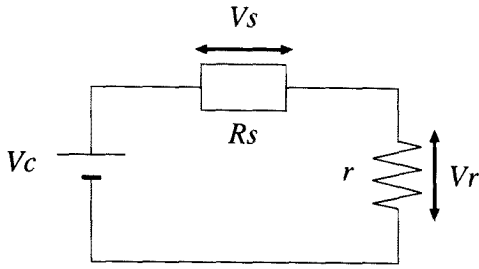


図1 センサ回路

Fig. 1. The circuit of the sensor system.

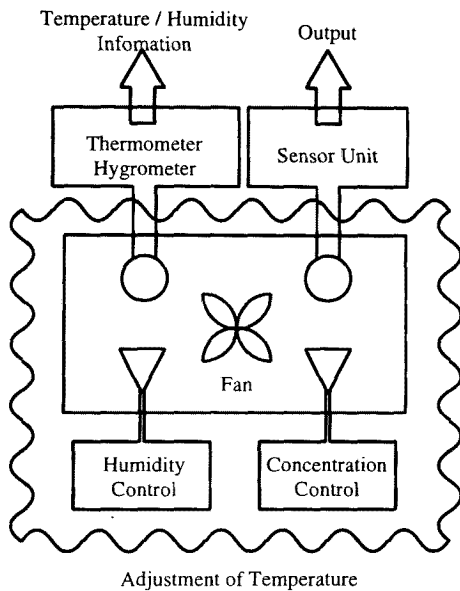


図2 測定環境

Fig. 2. The test environment.

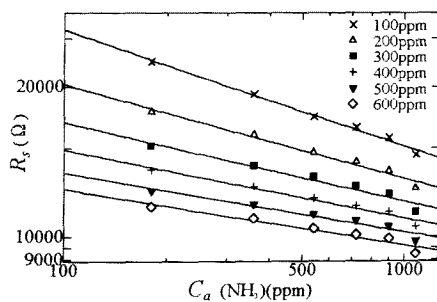


図3 TGS826を用いたアンモニア-エタノール複合ガスの測定点と近似直線の分布

Fig. 3. Values measured using a TGS826 sensor with their approximated fitting in a gas mixture of ammonia with ethanol.

図1は還元性ガスセンサに代表されるセンサシステム回路図である。Vc (V) は電源電圧 (5V), Rs (Ω) はセンサ

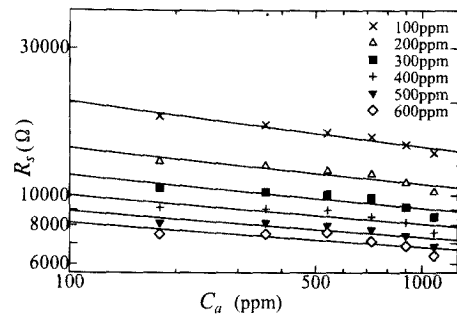


図4 TGS800を用いたアンモニア-エタノール複合ガスの測定点と近似直線の分布

Fig. 4. Values measured using a TGS800 sensor with their approximated fitting in a gas mixture of ammonia with ethanol.

抵抗, r (Ω) は負荷抵抗である。出力電圧はキルヒホッフの法則より

$$V_r = \frac{V_c r}{R_s + r} \dots \dots \dots (1)$$

で表わされる。センサ抵抗

$$R_s \propto C^\alpha \dots \dots \dots (2)$$

は媒質濃度 C (ppm) に対し、指数関数的に減少し、次式のように

$$\log_{10} R_s = \alpha \log_{10} C + \beta \dots \dots \dots (3)$$

センサ対数抵抗値は対数濃度 C に対し線形関数で表わされる<sup>(6)</sup>。ただし、α, βは定数である。

図3, 図4は, 図2の恒温恒湿器内でエタノールの濃度 Ce (ppm) を一定にし, アンモニアの濃度 Ca (ppm) を変化させたときのガスセンサ抵抗特性例である。恒温恒湿器内で温度・相対湿度をそれぞれ約 25℃, 50%に保ち, 各ガス種濃度をシリンジによって調整した。アンモニアは180ppmから1080ppm (180ppm毎に6回測定), エタノール濃度は100ppmから600ppm (100ppm毎に6回測定) に変化させた。図中上から順にエタノール低濃度のセンサ特性である。図3, 図4とも直線の始点終点, さらに傾きが異なっていることがわかる。図3では上下の特性で最大約50%, 図4では最大60%の変化が生じている。いずれの結果より, 一意に特性直線を定めることは難しい。そこで著者等は, 2種類のガス濃度に対し式(3)を拡張することを試みた。

図3, 図4においていずれも, 1000ppm近傍で若干直線推移が変化する。この濃度域では高濃度域におけるセンサ出力の収束や測定誤差の影響が確認できた。そこで, 図3, 図4より対象域をアンモニア濃度180~720ppm, エタノール濃度100ppm~400ppmとした。なお, 図中直線はこの対象域の実測値を用いて最小二乗近似したのものである。

式(3)より, センサ対数抵抗値は対数濃度に対し線形

性が保証されている。すなわち、図3に示されている各エタノール濃度に対するアンモニア濃度-対数抵抗特性は、式(3)のように直線で表されており、複合ガスの特性式も次式のように、

$$\log_{10} R_s(C_a, C_e) = \alpha(C_e) \log_{10} C_a + \beta(C_e) \quad (4)$$

式(3)の線形式に包括される表現を持つと考えられる。従って、アンモニアとエタノールのような複合ガスの特性式は、一方のガス濃度を  $C$  (例えば、アンモニア濃度を  $C_a$ ) とおくと、式(3)における未定係数  $\alpha$ ,  $\beta$  をもう一方のガス濃度 (例えば、エタノール濃度を  $C_e$ ) の関数として導出すれば複合ガスの特性式を一般化できる。図5は式(4)におけるもう一方のガス濃度  $C_e$  に対し、係数  $\alpha$ ,  $\beta$  の特性を●印で示したものである。最小二乗法より求めた実線の近似値線に従うことがわかる。従って、もう一方のガス濃度に対しても、式(3)のような簡単な線形式を適用できると考えられる。すなわち、

$$\alpha(C_e) = \alpha_1 \log_{10} C_e + \alpha_2 \quad (5)$$

$$\beta(C_e) = \alpha_3 \log_{10} C_e + \alpha_4 \quad (6)$$

とそれぞれ関数化できると考えた。ただし、 $\alpha_1 \sim \alpha_4$  は定数である。式(4)～(6)よりアンモニアとエタノール複合ガスのセンサ抵抗は、

$$\log_{10} R_s(C_a, C_e) = \alpha_1 \log_{10} C_a \cdot \log_{10} C_e + \alpha_2 \log_{10} C_a + \alpha_3 \log_{10} C_e + \alpha_4 \quad (7)$$

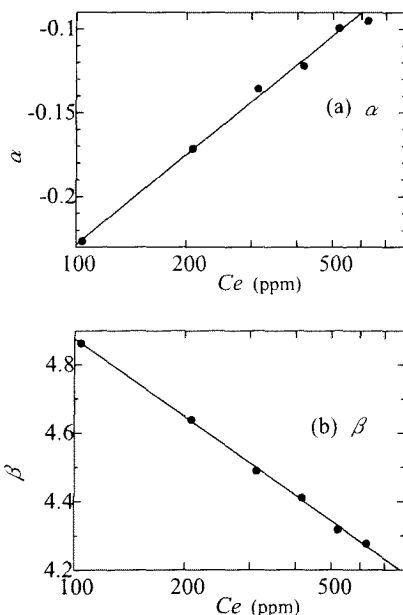


図5 TGS826を用いた式(4)における係数 $\alpha$ と $\beta$ の分布

Fig. 5. The distribution of coefficients  $\alpha$  and  $\beta$  shown in eq(4) using TGS826 sensor unit.

表1 アンモニア-エタノール複合ガスにおける特性近似式の各係数

Table 1. Coefficients of approximate equation for a gas mixture of ammonia with ethanol.

	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$
TGS800	0.1193	-0.3521	-0.7581	6.0411
TGS826	0.1782	-0.5852	-0.7635	6.4045

と考えられる。本論文では、これらの実測に基づいて2種複合ガスの特性式を式(7)で近似した。最小二乗法(付録参照)を用いて求めた、TGS826, TGS800における係数 $\alpha_1 \sim \alpha_4$ を、それぞれ表1に示す。

### 3. 導出されたモデル式の検証

前節で実験に基づいて特性式を導出したように、式(7)は式(3)に包括される表現を持つ。すなわち、 $\alpha_2$ と $\alpha_3$ はそれぞれアルコールとエタノール対数濃度に対する線形項、 $\alpha_4$ は初期濃度定数である。また、式(6)より導かれた係数 $\alpha_1$ は2つのガスを混合させることによって発生する係数である。この係数が0でない限り、式(7)はアンモニアとエタノール両対数濃度に対し曲面になり、両方のガスの相対的な依存関係を表現する。すなわち、係数 $\alpha_1$ は各濃度線形項の係数 $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ とは符号が異なり、各単一ガスを混ぜ合わせることでセンサ特性が鈍化する非線形項の係数と考えられる。これは、それぞれの単一ガスの特性の和が一般に複合ガスの特性にはならないことからこの係数の必要性が明らかである。なお、本モデル式(7)は式(3)を拡張し実験に基づいて導出しているため、本モデル適用濃度域もそれぞれの単一ガスにおいて式(3)で近似できる領域に限られる。

式(7)を用いて2種の単一ガスで構成される複合ガスセンサの特性を検証する。式(7)に示した本モデル推定特性と測定点との残差のバラツキについて定量的に調べた。図6は推定値と測定値の残差

$$E_k = \frac{\log_{10} \hat{R}_k(C_a, C_e) - \log_{10} R_k}{\log_{10} \hat{R}_k(C_a, C_e)} \times 100 \quad (\%) \quad (8)$$

を示すヒストグラム(階級幅は0.2%)である。ただし、 $k$ は測定番号、 $R_k$ は測定点、 $\hat{R}_k$ は式(7)から得られる推定値である。図6(a)にTGS826、図6(b)にTGS800の各残差のヒストグラムを示す。黒塗部はモデル対象濃度域、白塗部はモデル対象域以上の高濃度における測定値と推定値の残差である。図6(a),(b)いずれの場合も高濃度域ではセンサ特性の収束のため推定値が測定値より大きくなることがわかる。また、分布も中心よりやや外れ、モデル対象域以上の高濃度では残差が大きい。特に図6(b)のTGS800ではその残差が大きい。しかし、モデル対象域では両結果とも概ね残差が小さく推定できる。すなわち、式(7)によって少ない残差で複合ガスセンサ特性を近似できる可能性がある。

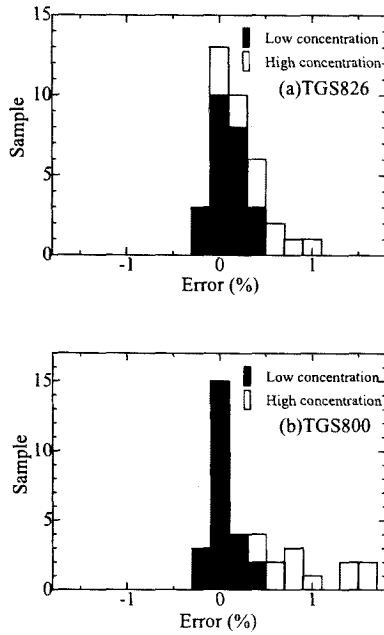


図6 測定点と近似直線の残差のヒストグラム  
Fig. 6. The histogram of distortion between measured values and approximate linear fitting for a gas mixture of ammonia with ethanol.

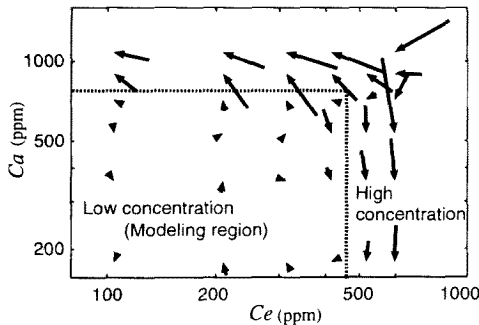


図7 アンモニア-エタノール複合ガスにおける推定濃度と測定濃度差  
Fig. 7. Arrow signs from estimated gas concentrations to measured gas concentration using a gas mixture of ammonia with ethanol.

4. 複合ガスの混合比と濃度導出のための検証実験

本モデル式 (7) を用いて 2 種複合ガスの各構成濃度を求める。本実験では前述したようにセンサにフィガロ技研 TGS826 と TGS800 を用いた。両センサの抵抗特性から各濃度を推定できる。すなわち、式 (7) のように 2 つのセンサ抵抗値はそれぞれ

$$\log_{10} R_{TGS826} = f(C_a, C_e) \dots\dots\dots (9)$$

$$\log_{10} R_{TGS800} = g(C_a, C_e) \dots\dots\dots (10)$$

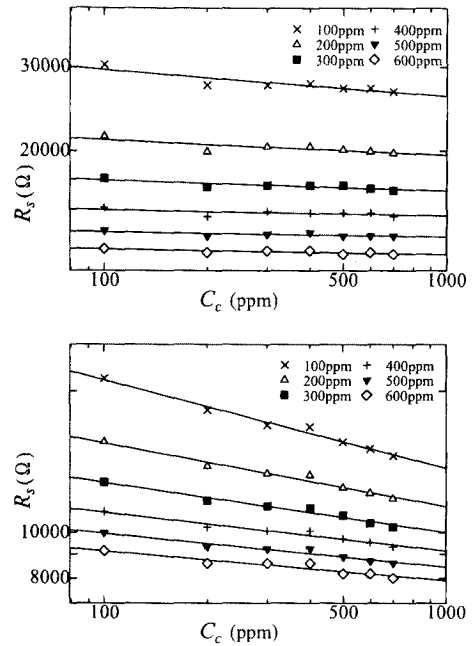


図8 一酸化炭素-エタノール複合ガスにおける測定点と近似直線の分布  
Fig. 8. Measured values and their approximated linear fitting for a gas mixture of carbon monoxide with ethanol.

表2 一酸化炭素-エタノール複合ガスにおける特性近似式の各係数

Table 2. Coefficients of approximate equation for a gas mixture of ethanol with carbon monoxide.

	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\beta$
TGS800	0.1731	-0.5367	-0.8115	6.340
TGS826	0.0698	-0.1955	-0.6257	5.584

と表わされる。実環境で測定することにより、 $R_{TGS826}$ 、 $R_{TGS800}$ は定数となるので変数は各ガス種の濃度  $C_a$ 、 $C_e$  のみとなる。従って、方程式と変数が同数となるため、変数である各ガス種濃度が算出できる。表 1 のように定めた本モデルを用いて濃度推定実験により、その有効性を示す。

図 7 はアンモニアとエタノールの複合ガスにおいて、測定濃度と本モデルを用いた推定濃度を示したものである。矢印始点が測定したセンサ抵抗値から本モデルによって推定した濃度値、矢印終点が測定時の真の濃度値である。モデル対象域は図中右下部の低濃度域であり、モデル対象域とモデル対象域以上の高濃度域を図中点線によって区別した。やはり、モデル対象外の濃度域では推定残差が大きいが、対象濃度域ではほぼ正確に推定できることがわかる。

次に、同種ガスセンサ (TGS826、TGS800) を用いて一酸化炭素とエタノールの複合ガスに対しても同様な実験を行った。図 8(a),(b) はそれぞれガスセンサ TGS826、TGS800 における測定値 (印) と推定直線 (実線) である。最小二乗法 (付録参照) を用いて算出した各関数係数を表 2

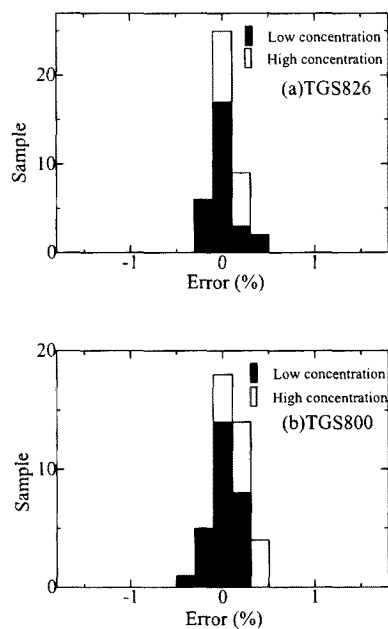


図9 測定点と近似直線の残差のヒストグラム

Fig. 9. The histogram of distortion between measured values and approximate linear fitting for a gas mixture of carbon monoxide and ethanol.

に示す。なお、先の実験のように高濃度域での収束領域を事前に調べ、モデル対象域を一酸化炭素 100ppm~700ppm, エタノール 100ppm ~400ppmとした。図9(a), (b)はそれぞれ測定点と推定値の残差を示すヒストグラムである。前述の複合ガスと同様、少ない残差で近似できることが確認できる。図10は図7と同様に一酸化炭素とエタノールの複合ガスの実測点と推定点を矢印で示したものである。同図より、一酸化炭素とエタノールの複合ガスにおいてもモデル対象濃度域外では推定残差がやや大きい、全体的に本モデルによってほぼ正確に濃度値が推定できることがわかる。

本論文で、式(3)のように表わせるセンサが式(7)で示した本モデルに拡張できることを明らかにした。本実験で用いた同種のセンサ(TGS826, TGS800)でもそれぞれ品質が異なるため、本論文で求めた係数(例えば表1, 表2)を一般的に用いることは難しい。しかし、本モデルの未定係数は4つ( $\alpha_1 \sim \alpha_4$ )であるため、それぞれのセンサで複合ガスの濃度を変え少なくとも4回測定すれば4つの未定係数が求まる。著者等は、複合ガスの特性を本モデルのような簡単な数式により求めることができることを示した。しかし、2種複合ガスに対し本濃度推定法では、2つの方程式を解く手法を用いているため、解を求めるための方程式が類似していると推定残差が大きくなる。このため、センサ群の選定法など問題もある。

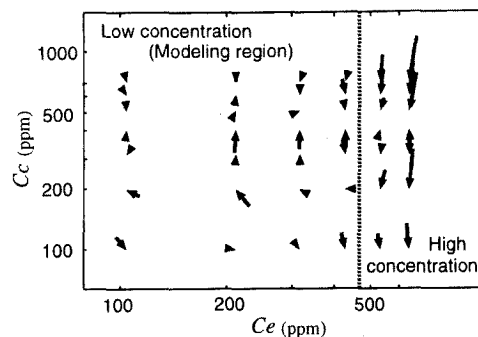


図10 一酸化炭素-エタノール複合ガスにおける推定濃度と測定濃度差

Fig. 10. Arrow signs from estimated gas concentrations to measured gas concentrations using a gas mixture of carbon monoxide with ethanol.

## 5. まとめ

著者等は、複合ガスにおける正確な混合比と濃度算出のための基礎実験として2つの2種複合ガス(アンモニア&エタノール, 一酸化炭素&エタノール)について、実験的にその特性を調べた。センサ対数抵抗値が各ガス種の対数濃度に対し独立しておらず、特にガスを混合することによってセンサ特性が鈍化することにより非線形に変化することがわかった。このように、実験値に基づいてセンサ特性をモデル化し複合ガスの混合比と濃度値を求め、濃度値の概略が導出できる見通しを得た。本手法は複合ガスのセンサ抵抗特性を簡単な関数で近似しているため、さらに複数のガス種で構成される複合ガスにおいても濃度検知の可能性がある。

## 謝辞

本研究に際し、実験試料をご提供頂いたフィガロ技研松浦吉展氏、また、実験資料をまとめるにあたりお手伝い頂いた金沢大学小野寺武君、古川真士君に厚くお礼申し上げます。(平成11年1月21日受付, 同11年4月1日再受付)

## 文献

- (1) 大藪多可志, 木村春彦, "プロダクションシステムを用いた家庭災害の同定," 電気学会論文誌, Vol. 30, No. 9, pp. 431-436 (1994)
- (2) 大藪多可志, 木村春彦, "プロダクションシステムを用いた相対的室内空気汚染の測定," 電気学会論文誌, Vol. 117-E, No. 5, pp. 243-249 (1997)
- (3) 広林茂樹, 坂森智, 木村春彦, 大藪多可志, "温度・湿度変化に対する酸化スズ系ガスセンサ応答のモデル化," 電気学会論文誌, Vol. 118-E, No. 5, pp. 260-265 (1998)
- (4) 広林茂樹, 木村春彦, 南保英孝, 坂森智, 大藪多可志, "マルチガスセンサとプロダクションシステムを用いた室内空気汚染ガスの検知システム," 計測自動制御学会論文集, Vol. 34, No. 8, pp. 913-921 (1998)
- (5) 大藪多可志, 広林茂樹, 木村春彦, "複数の酸化スズ系ガスセンサによる独居老人世帯モニタリング," 電気学会論文誌, Vol. 117-E, No. 6, pp. 314-320 (1997)
- (6) 山香英三, "ハイテクノロジー・センサ", 共立出版, pp. 182-183. (1986)

付 録

1. 曲面近似の最小2乗法

未定係数 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ に対し、曲面近似の評価関数を

$$E(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4) = \sum_{k=1}^N \{ \log_{10} R_{sk}(C_{ak}, C_{ek}) - (\alpha_1 \log_{10} C_{ak} \log_{10} C_{ek} + \alpha_2 \log_{10} C_{ak} + \alpha_3 \log_{10} C_{ek} + \alpha_4) \}^2 \dots \dots (付1)$$

で表わす。 $N$ は測定総数、 $C_{ak}$ 、 $C_{ek}$ は各測定点におけるアンモニア濃度とエタノール濃度、 $R_{sk}$ はセンサ抵抗値である。式(付1)を最小にするための条件式は

$$\frac{\partial E(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4)}{\partial \alpha_1} = \frac{\partial E(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4)}{\partial \alpha_2} = \frac{\partial E(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4)}{\partial \alpha_3} = \frac{\partial E(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4)}{\partial \alpha_4} = 0 \quad (付2)$$

である。したがって、上式は線形方程式となり、未定係数 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ は行列

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \\ B_4 \end{pmatrix} \quad (付3)$$

を解くことで求められる。ただし、

$$A_{11} = A_{23} = \sum_{k=1}^N \log_{10} C_{ak}^2 \log_{10} C_{ek} \dots \dots (付4)$$

$$A_{12} = A_{33} = \sum_{k=1}^N \log_{10} C_{ak} \log_{10} C_{ek}^2 \dots \dots (付5)$$

$$A_{13} = \sum_{k=1}^N \log_{10} C_{ak} \log_{10} C_{ek} \log_{10} R_{sk} \dots \dots (付6)$$

$$A_{14} = A_{22} = A_{31} = A_{43} = \sum_{k=1}^N \log_{10} C_{ak} \log_{10} C_{ek} \dots \dots (付7)$$

$$A_{21} = \sum_{k=1}^N \log_{10} C_{ak}^2 \dots \dots (付8)$$

$$A_{24} = A_{41} = \sum_{k=1}^N \log_{10} C_{ak} \dots \dots (付9)$$

$$A_{32} = \sum_{k=1}^N \log_{10} C_{ek}^2 \dots \dots (付10)$$

$$A_{34} = A_{42} = \sum_{k=1}^N \log_{10} C_{ek} \dots \dots (付11)$$

$$A_{44} = \sum_{k=1}^N 1 \dots \dots (付12)$$

$$B_1 = \sum_{k=1}^N \log_{10} C_{ak} \log_{10} R_{sk} \dots \dots (付13)$$

$$B_2 = \sum_{k=1}^N \log_{10} C_{ek} \log_{10} R_{sk} \dots \dots (付14)$$

$$B_3 = \sum_{k=1}^N \log_{10} C_{ak} \log_{10} C_{ek} \log_{10} R_{sk} \dots \dots (付15)$$

$$B_4 = \sum_{k=1}^N \log_{10} C_{ak} \log_{10} R_{sk} \dots \dots (付16)$$

である。

広 林 茂 樹 (正員) 1968年9月1日生まれ。94年3月工学院大学工学研究科修士課程修了。95年3月同大学博士課程中退。同年4月金沢大学工学部助手。99年3月富山大学工学部講師。主として、室内音響、音響振動論、音響信号処理、流体伝播のモデル化の研究に従事(工学博士)。電子情報通信学会、計測自動制御学会、日本音響学会、米国音響学会各会員。



山 淵 龍 夫 (正員) 1965年東北大学工学部通信工学科卒業。67年同大学大学院工学研究科修士課程修了。72年同大学大学院工学研究科博士課程修了。同年富山大学工学部電気工学科助手、講師、助教授を経て、現在、富山大学工学部知能情報工学科教授。有限要素法を用いた圧電振動子や音場などの解析に関する研究に従事(工学博士) IEEE、電子情報通信学会、日本音響学会、日本シミュレーション学会、情報処理学会各会員。



吉 沢 寿 夫 (非会員) 1971年富山大学工学部電気工学科卒業。同年タケダ理研工業株式会社(現在、アドバンテスト)入社。75年富山大学工学部電気工学科教務補佐員、文部技官を経て現在、同学部知能情報工学科助手。電磁界解析やスパッタによる薄膜生成の数値シミュレーションに関する研究に従事。電子情報通信学会、日本シミュレーション学会各会員。

