非線形ダイナミクスによる知的センシング[†] ——半導体ガスセンサーの動的な非線形応答による成分計測——

栗本英和

名古屋大学情報文化学部 自然情報学科^{††}

加藤 陽・吉川研一

名古屋大学大学院人間情報学研究科 物質・生命情報学専攻^{††}

動的な非線形応答に含まれる多面的な情報を処理することで、我々は生体の高度な化学センシング性能に近づくような、知的なセンシング法を提案する。事例として、 SnO_2 半導体ガスセンサーのヒーター部分にサイン波を加え、表面温度を周期的に変化させることで、その動的な非線形応答としての半導体の抵抗値の変化からガス種を識別するガスセンサーを検討した。アクチベーション・モデルとの類推から半導体の抵抗値に対数変換を施し、その波形を調和解析した。この結果、ガス種の分子量や反応性などの情報をより鮮明に抽出でき、反応性が異なるガス種では混合比を推定できることを明らかにした。

緒 言

化学プラントでは、生産する製品の高品質化とともに安定でかつ高効率な操業が要求される。そのためにはプラントをオンラインで監視し、運転状況や設備の診断を速やかに行える計装システムが不可欠である。通常プラントの計装は流量計、温度計、圧力計などに代表されるオンラインの単機能センサーと、ガスクロやFTIRなどに代表されるオフラインの多成分定量機能をもつ成分分析機器に大別できる。しかしながら、現実のプラントオペレーションではフィールドパトロールという運転員の五感にたよった監視が行われており、フィールドセンサーによる異常検知と併行してプラントを安全に運転するための重要な業務となっている(Matsuyama, 1995)。化学プラントの自動化、省力化、無人化の要請のなか、こうした業務を代替する、すなわち五感を代行してプラントの異常や漏れの有無を検知するような多機能なマルチセンサーの開発が望まれている。

我々はこうした人間の五感とくに嗅覚に相当するような、ガス成分を同定しながら、ある程度の計量化もできる化学センシングの機能を、動的な非線形情報を利用した

半導体ガスセンサーを用いて構成した。中田ら(Nakata *et al.*, 1992) も半導体ガスセンサーのヒーター部分にサイン波を加えることにより、半導体の表面温度を周期的に変え、その動的な非線形応答としての半導体の抵抗値変化からガス種を区別する方法を報告している。しかしながら、より高調波成分の情報を利用しようとする、パラメータと物質特性との関係が曖昧かつ不明瞭になり、化学種の瞬時の識別は簡単ではない。

本研究はこうした高調波情報についても直観的であつわかりやすい情報形態で判別させるため、アクチベーション・モデル(Madou and Morrison, 1989)との類推から半導体抵抗値に対数変換を施し、その波形を調和解析することにより、ガス種の分子量や反応性などの情報をより鮮明かつコンパクトに抽出できることを報告する。

1. 非線形ダイナミクスと知的センシング

1.1 センサーの多機能化と知的センシング

センサーの高性能化と高機能化を目的とするインテリジェントセンサーの研究は、多種多様な成分の検知と計測を図るアプローチと、センサー自体に自己点検機能をもたせ信頼性を図るアプローチに分けられる。前者はFig. 1に示すような複数の、特性の異なるセンサーを組合わせたマルチアレイ型化学センサー(Gardner, 1991)による多成分計測が研究の主流となっている。後者は測定する対象プロセスが異常なのか、あるいはセンサー自

[†] 1996年1月16日受理；化学工学会第28回秋季大会（札幌，1995年9月）にて一部発表

^{††} 〒464-01 名古屋市中千種区不老町

Fig. 1 Schematic representation of multi-array chemical sensor

体が異常なのかを上位システムへ伝送し、さらに自己修復機能をセンサーに具備させることも狙っている。本研究の特徴は、単一センサーによる多成分計測であり、かつ人間の情報処理機能を模倣するような、すなわち生体での化学感覚における非線形的な動的メカニズムを積極的に活用するセンシング手法である。これまでの研究とは着想を異にすることから、我々はこれを知的センシングとよんでいる。

1.2 化学センサーの情報次元と非線形ダイナミクス

これまでセンサーのほとんどは、センサー入力に対して線形な応答を前提として作られていた。したがって線形からのずれが小さいほどよく、平衡状態での値のみが信頼できる値であり、値の経時的な変化はすべて誤差と見なされた。しかしこのような平衡状態の値のみを用いる化学センサーでは、複数の化学種に対して応答するという選択性の問題を避けることができない。例えば増感剤などの採用により競合する化学種に対して10倍の感度をえたとしても、競合種が10倍存在すれば、同じように応答してしまう。Fig. 1のようなマルチアレイ型センサーにおいても、測定したいガス種の濃度とセンサーの出力の間に線形関係を想定するため、N種類のガスを識別しようとすれば、少なくともN個以上のセンサーが必要となり、識別したい種と同じ数のセンサーを用意しないといけない。

一般に化学センサーは次のような特徴をもっているといわれる。

- (1) 飽和などの現象により、濃度に対する応答が必ずしも線形ではない。
- (2) センサーに複数のガスが共存すると競争的な過程や抑制因子により、応答の線形性が保持されない。
- (3) 応答に履歴現象や経時変化が存在する。

したがって、線形性は必ずしも成り立たないため、センサーの数を増しマルチアレイにしても、センサー出力からガス種を判別することは容易でない。なぜなら現実の化学センサーは、表面あるいは界面において対象物質

Fig. 2 Experimental apparatus to detect the nonlinear dynamical properties in a SnO_2 gas sensor

を認識する構造をもち、そこでの化学物質の挙動は本質的に非線形が強く、極めて動力学的で複雑なプロセスから構成されている (Yoshikawa, 1989, 1992) からである。

我々は表面や界面での非線形的な反応速度と反応様式を多元的な計測情報として取出し、その高次情報を処理することで、化学物質の種類や濃度に関する質的情報を増やそうとするものである。最近ではセンサー部分に人工脂質膜を用いたものや、人工ニューラルネットワークなどの非線形的な情報処理を組合わせた研究も報告されているが、これらも基本的にはセンサー受容部の非線形な特性が活かされている事例と考えられよう。

2. 実験

2.1 実験装置

実験装置の概要を Fig. 2 に示す。ファンクション・ジェネレータでえられるサイン波を、センサーに付属するヒーターの電圧に加えてセンサーの温度を周期的に変化させた。それによるセンサーの電気抵抗値の変動をデジタル・マルチメーターを経由してパーソナルコンピュータに取込み、データ解析した。また、ファンクション・ジェネレータでえられた波形も同時に取込んだ。

センサーには、フィガロ技研製の SnO_2 ガスセンサー (TGS 813) を使用した。またガラス容器は水浴させ、 $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保った。測定はすべて波形がほぼ定常となる10周期以後に行った。ヒーターの電圧は 130°C から 410°C 位の温度範囲に対応させて2~5 V 間で変化させた。これらの値は事前の予備実験から求めた。変動周期は0.04 Hz (25秒で1周期) とした。ここで、変動周期を長くするとセンサーの応答は準静的な状態となり、逆に短くすると緩和定常状態に近づき、ともにセンサー

Fig. 3 Concentration dependence of parameters, $\ln(R_0)$, I_1 , and I_2 , for methane

のダイナミクスを的確に表現できない。したがって、センサーシステムの動的挙動を抽出できる変動周期が存在すると考え、この値を実験的に決定した。

2.2 解析方法

応答波形は、理論的に考えると以下のように解析できる。Arrhenius タイプのアクチベーション・モデル (Madou and Morrison, 1989) によれば、抵抗値 R の温度 T に対する依存性は以下のように記述できる。

$$R(T) = R_0 \exp(eV_s/kT) \quad (1)$$

ここで、 R_0 は係数、 e は電荷、 V_s は表面のバリアポテンシャル、 k は Boltzmann 定数である。バリアポテンシャルは半導体センサー上でのガス各々の分子の吸脱着量と、その反応過程のダイナミクスに強く支配されていると考えて、可燃性ガスに接しているときの V_s が以下のように温度および温度の時間的変化量によって展開できると仮定する。

$$V_s(T) = C_1^0 T + C_1^1 (dT/dt) + C_2^0 T^2 + C_2^1 T (dT/dt) + C_2^2 (dT/dt)^2 + \dots \quad (2)$$

ここで、第1項と第2項はガス分子の吸脱着ダイナミクスに関係する、一方、第3項と第4項はガスの反応過程に関係する情報をそれぞれ表わしている。このとき、温度を $T(t) = T_0 + T_a \sin(\omega t)$ の形で変化させればよい抵抗値の時間依存性は、Eq. (1) および Eq. (2) から次のように表される。

$$R(t) \approx R_0 \exp\{I_1 \sin(\omega t + \Phi_1) + I_2 \cos(2\omega t + \Phi_2)\} \quad (3)$$

ここで、 T_0 は基準温度、 $T_a (\ll T_0)$ は正弦波の振幅、 ω は角周波数、 Φ_1 および Φ_2 は位相角、 I_1 および I_2 はパラメータである。ここで、 I_1 および I_2 のようなパラメータは各々のガス固有の係数である。実際に I_1 および I_2 の値を推算するために、抵抗値の時間変化の波形 $R(t)$ に対数変換を施したあと、FFT によってパワースペクトルを

Fig. 4 Mass dependence of parameters, I_1 and I_2 in alkane gases

求めた。各周波数成分のスペクトル強度から、定数成分は $\ln(R_0)$ に、基本 (1 次) 高調波成分は I_1 に、2 次高調波成分は I_2 にそれぞれ対応することから Eq. (3) の各パラメータを計算できる。なお測定データの収集から上記パラメータの算出までの一連のプロセスはすべてパーソナルコンピュータによって一括処理されている。

3. 結 論

飽和炭化水素、不飽和炭化水素の 0.1% から 2% の間のガス濃度について応答を測定した。えられた実験結果を次のようにまとめた。

(1) メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレンのそれぞれについて、濃度と、温度の周期的変化によって生じる FFT パワースペクトルからえられた $\ln(R_0)$ 、 I_1 および I_2 の値との関係を検討した。Fig. 3 はメタンガス濃度のばあいである。ガス濃度と $\ln(R_0)$ が線形関係にあるのに対して、 I_1 および I_2 はガス濃度に依存していないことがわかる。したがって、単一成分ガスでは濃度と $\ln(R_0)$ との線形関係を利用して、メタンガス濃度を推算できる。また I_1 および I_2 の値は実験した濃度範囲内ではほぼ一定となり、その値はガス種に依存するので、これを利用してガス種を判別できる。なお測定値はガス種によって多少のバラツキがあるものの、実験の再現性は高い。

(2) Fig. 4 はガス種に依存するパラメータと考えられる I_1 および I_2 の値を飽和炭化水素、不飽和炭化水素について、データの変動幅を含め、まとめたものである。 I_1 パラメータが分子量に強く依存していることと、エチレンでは I_1 の値に比べて I_2 の値が極端に大きいことがわかる。 I_1 パラメータが分子の吸脱着速度に関係し、 I_2 パラメータが反応速度に関係していることから、メタンなどの軽い分子は脱着速度に温度変化の影響を受けやすいために、 I_1 パラメータの値が大きくなる反面、エチレンなどの反応しやすい分子は I_2 パラメータが大きくなる。

Fig. 5 Dependence of parameters, I_1 and I_2 on relative concentration of mixed propane and ethylene gas

なると考えられる。ここで、エタンガスとプロパンガスとの識別を例にあげると、エタンガスの I_1 の値は 1,200 前後、 I_2 の値は 200 前後であり、一方プロパンガスの I_1 の値は 1,100 前後、 I_2 の値は 210 前後であることから、単一成分ガスであれば I_1 および I_2 の値から Fig. 4 を用いてガス種を特定することができる。

(3) エチレンとプロパンの 2 成分混合ガスで、その混合比を変えたときの結果を Fig. 5 に示す。 I_1 は混合比に対して線形ではないが、 I_2 は混合比とほぼ直線関係をもつ。したがって、 I_2 の値を利用すれば 2 成分の混合比を推算できる。そのほかの数種の 2 成分系混合ガスについての実験から、飽和炭素と不飽和炭素からなる系では良好な結果がえられる反面、炭素数が多い成分になると推定がわるくなる傾向をもつことがわかった。

以上から、高調波解析におけるパラメータとの線形関係を利用することで、単一のセンサーからガス成分の検出と定量化の可能性を確認した。

結 言

非線形ダイナミクスを考慮することで、従来の線形的な考え方ではえられなかった豊富な高次情報を抽出できることを明らかにした。アクチベーション・モデルとの類推から半導体の抵抗値変化に対数変換を施してから調和解析を行なうことにより、これまでよりも鮮明かつ直観的にガス種を分類することができる。さらに反応性が異なるガス種同志でも、混合状態からそれぞれの混合比を求めることも可能であることを明らかにした。こうした動的非線形応答の高次情報の活用により、知的なセンシングを実現させることができる。

提案する方法で実験した濃度範囲は、本来の SnO_2 ガスセンサーの動作性能範囲の 0.1% から 2% 内であるが、

入力波をパルス状にすることで下限値を 0.01% まで拡大することも可能であり現在、研究を進めている。

本センサーの高感度化、装置の小型化、速応性などの改良をさらに進め、運転員のプラント監視業務を代行するような、稀薄量の成分同定と定量化を目的とする、より現実的な検知センサーへと近づけたいと考えている。また、成分計測のプロセスセンサーとして、本センサーの有効性の検討も進めているが、悪環境におけるロバスト性が重要な課題である。

Nomenclature

C_i^j	= parameters defined in Eq. (2)	[s^j/K^i]
e	= electron charge	[C]
I_1	= parameter defined in Eq. (3)	[-]
I_2	= parameter defined in Eq. (3)	[-]
k	= Boltzmann's constant	[J/K]
R	= resistance defined in Eq. (1)	[Ω]
R_0	= pre-exponential factor	[Ω]
T	= temperature	[K]
T_0	= reference temperature	[K]
T_a	= amplitude of oscillation	[K]
t	= time	[s]
V_s	= surface barrier potential	[V]
Φ_1	= phase angle defined in Eq. (3)	[rad.]
Φ_2	= phase angle defined in Eq. (3)	[rad.]
ω	= angular frequency defined in Eq. (3)	[rad./s]

Literature cited

- Gardner, J. W.; "Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition," *Sensors and Actuators*, **B**, 4, 109-115 (1991)
- Madou, M. J. and S. R. Morrison; "Chemical sensing with solid state devices," Academic Press, New York, USA (1989)
- Matsuyama, H.; "Chemical engineering aspects of fault diagnosis systems," *Proceedings of the autumn meeting of chemical engineers of Japan*, U 201, P. 280-281 (1995)
- Nakata, S., Y. Kaneda, and K. Yoshikawa; "Novel strategy to develop chemical sensors based on nonlinear dynamics; Intelligent gas sensor," *Sensors and Materials*, **4**, 101-110 (1992)
- Yoshikawa, K.; Mikaku-Sensa, Touju-sha, Tokyo, Japan (1989)
- Yoshikawa, K.; Hisenkei-Kagaku, Gakkai Shuppan Center, Tokyo, Japan (1992)

Intellectual Sensing Based on Nonlinear Dynamics —Measurement of Components by Time-Dependent Response of a Semiconductor Gas Sensor—

Hidekazu Kurimoto

Department of Natural Science Informatics, School of Informatics and Sciences,
Nagoya University, Nagoya 464-01

Yo Kato and Kenichi Yoshikawa

Division of Informatics for Natural Sciences, Graduate School of Human Informatics,
Nagoya University, Nagoya 464-01

Key Words: Nonlinear Dynamics, Multi-Component Sensing, Gas Sensor, Intellectual Process System

By processing multi-dimensional information involved in nonlinear dynamical response, we propose an intellectual process to imitate the high ability of chemical sensing in living organisms. As an example of the application, we show an experimental result on gas sensing when a sinusoidal voltage is applied to a heater inserted into a SnO_2 gas sensor. The nonlinearity in the resulting output resistance of the gas sensor is evaluated by using the algorithm of the fast Fourier transformation (FFT). It is demonstrated that one can distinguish small difference in the chemical structure in alkanes and alkenes, based on the information in the higher harmonics of the FFT.