

機関番号：17301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360300

研究課題名 (和文) ガスセンシング反応場のマクロ高次構造・組織制御

研究課題名 (英文) Structural and Compositional Controls of Gas Sensors

研究代表者

兵頭 健生 (HYODO TAKEO)

長崎大学・生産科学研究科・准教授

研究者番号：70295096

研究成果の概要 (和文)

メソ細孔形成用テンプレートとして界面活性剤の自己集合体を、マクロ細孔形成用テンプレートとしてポリメタクリル酸メチル (PMMA) 球状微粒子を用い、スクリーン印刷法やディップコーティングによる修飾ゾルーゲル法、高周波マグネトロンスパッタリング法などを利用することにより、微細構造を最適制御した多孔質構造を有する各種ガスセンサ (半導体式、固体電解質式、フォロルミネッセンス式、吸着燃焼式) を創製した。その微細構造や組成を最適化してガス反応性や拡散性を制御することで、センサ特性を大きく改善することに成功した。

研究成果の概要 (英文)

Different types of gas sensors (semiconductor-type, solid-electrolyte-type, photoluminescence-type and adsorption/combustion-type) have been developed by various techniques (screen-printing, dip-coating with modified a sol-gel technique and radio-frequency magnetron sputtering) employing a self-assembly of surfactants as a mesopore template and/or polymethylmethacrylate microspheres as a macropore template. The strict control of the gas-reactivity and -diffusivity of gas sensing materials by their microstructural and/or compositional optimization effectively improved their gas sensitivity and response and recovery speeds.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2008年度 | 10,400,000 | 3,230,000 | 13,630,000 |
| 2009年度 | 2,000,000  | 600,000   | 2,600,000  |
| 2010年度 | 2,300,000  | 690,000   | 2,990,000  |
| 総計     | 14,700,000 | 4,520,000 | 19,220,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，無機材料・物性

キーワード：ガスセンサ，酸化スズ，マクロポア，メソポア，界面活性剤，ポリマー球状粒子

## 1. 研究開始当初の背景

様々なガスセンサを高性能化するために、一般的には、「ガス反応場の制御」すなわち酸化粒子の微細化や貴金属担持、薄膜化などが行われている。そのような観点から、我々も、これまで多くのガスセンサ材料を提案・開発 (アルコキシシランによる酸化表面・粒界の修飾や高比表面積で結晶子の小さな高熱安定性メソポーラス (m-) SnO<sub>2</sub> の応用など) してきた。ただし、確かに各々の材料

は魅力的なガス検知特性を示したものの、その物理的特性 (比表面積や結晶子径など) を考えると、センサ材料として本来の特性を十分発揮していないと考えた。すなわち、ガス検知特性をさらに一段と改善するためには、ガス反応場の最適化だけではなく、ガス拡散性も考慮したガスセンサのトータル設計が必要という考えに至った。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、これまで培ってきた乾

式・湿式のセンサ材料開発技術をフル活用することにより、ガスセンサに最適なマクロ細孔構造の設計手法を確立するとともに、その酸化物表面やバルクの組成および構造を最適化することにより、感度・選択性・応答回復速度・安定性に秀でたガスセンサを構築すること目的とした。

### 3. 研究の方法

メソ細孔形成用テンプレートとしてセチルピリジニウムクロリドやトリブロックコポリマーなど界面活性剤の水中における自己集合体を、マクロ細孔形成用テンプレートとしてポリメタクリル酸メチル (PMMA) 球状微粒子を利用し、一般的な沈殿法や水熱合成法と組み合わせることで様々な多孔質酸化物粉末を調製した。さらに、それらの粉末を利用してスクリーン印刷法などにより酸化物厚膜を製膜した。場合により、PMMA 球状微粒子膜をテンプレートとして、前駆体水溶液のディップコーティングによる修飾ゾル-ゲル技術や高周波マグネトロンスパッタリング法によっても酸化物厚膜を製膜した。得られた多孔質酸化物膜（一部、ペレット成型体）を利用して、各種ガスセンサ（半導体式、固体電解質式、エレクトロルミネッセンス (EL) 式、吸着燃焼式）の特性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 半導体式ガスセンサ

(関連論文 1, 4, 5-17, 19, 21-23, 25-27, 29)

(a) PMMA 球状微粒子（直径：800 nm）からなるテンプレート膜上に、高周波マグネトロンスパッタリング法を利用して  $\text{SnO}_2$  を形成したのち、熱処理することによりマクロポーラス (mp-)  $\text{SnO}_2$  膜が得られた。PMMA 球状微粒子の形状に由来する半中空  $\text{SnO}_2$  粒子からなる mp-膜が得られること、その半中空粒子の集積度はスパッタリング時の  $\text{SnO}_2$  析出速度に大きく依存することなどがわかった。これらの水素応答特性を PMMA 球状微粒子膜を使用せずに作製した緻密な (d-)  $\text{SnO}_2$  膜とともに評価したところ、d- $\text{SnO}_2$  膜の場合は  $\text{SnO}_2$  析出量が少ない（膜厚が薄い）ほど  $\text{H}_2$  応答特性が良好であるのに対し、mp- $\text{SnO}_2$  膜は  $\text{SnO}_2$  析出量が多いほど  $\text{H}_2$  応答特性が改善することを確認できた。

(b) 同様の PMMA 球状微粒子膜に前駆体溶液をディップコーティングすることで得られた mp-CuO 担持  $\text{In}_2\text{O}_3$  膜は、低温作動時に極めて大きな  $\text{H}_2\text{S}$  感度を示すことを明らかにした。これは、mp-CuO 担持  $\text{In}_2\text{O}_3$  が、PMMA 球状微粒子膜を用いずに作製した一般的な (c-) CuO 担持  $\text{In}_2\text{O}_3$  に比べて、大きな表面積と小さな結晶子径を有するため、 $\text{H}_2\text{S}$  と CuO が効果的に反応して CuS が生成し、高抵抗の状態 ( $\text{p}(\text{CuO})\text{-n}(\text{In}_2\text{O}_3)$ ) から低抵抗状態

( $\text{n}(\text{CuS})\text{-n}(\text{In}_2\text{O}_3)$ ) に変わったためであることが、触媒活性試験や昇温脱離試験、光電子分光測定などから確認できた。

(c) PMMA 球状微粒子を分散した酸化物前駆体溶液を超音波噴霧-熱分解することで、発達した球状マクロ細孔を有する比較的均一な mp- $\text{In}_2\text{O}_3$  粒子を得ることに成功した。それらをスクリーン印刷法で製膜して得られたガスセンサは、c- $\text{In}_2\text{O}_3$  膜に比べて高い  $\text{NO}_2$  検知特性を示すことを確認した。

(d) m- $\text{SnO}_2$  の熱安定性を高めるためにリン酸処理が必要であるが、m- $\text{SnO}_2$  表面に残存するリン成分量を制御することにより、ガスセンサ材料としメソ細孔構造を最適化できることを明らかにした。

(e) m- $\text{SnO}_2$  に Pd あるいは Au を適量担持することで、さらに良好な  $\text{H}_2$  応答をすることがわかった。ただし、両試料ともに 1~3 wt% 程度の貴金属を担持した際、低温で抵抗が大きく低下した原因が現在のところ明らかとなっていない。ただし、これらのガス検知特性やその温度依存性は、触媒活性や酸化物膜の膜厚に大きく影響されることがわかった。

(f) 界面活性剤の自己集合体と PMMA 球状微粒子を利用して、メソ細孔とマクロ細孔が 3 次元的に発達したメソ・マクロポーラス (m·mp-)  $\text{SnO}_2$  粉末を調製し、そのガス応答特性を評価した。その結果、m·mp- $\text{SnO}_2$  センサは、m- $\text{SnO}_2$  センサよりも応答速度が速く、mp- $\text{SnO}_2$  センサよりもガス感度が高くなることがわかった。これは、それぞれの試料の比表面積（あるいは結晶子径）と細孔分布から説明できることを明らかにした。

#### (2) 固体電解質式ガスセンサ

(関連論文 12, 18)

PMMA 球状微粒子（直径：800 nm）からなるテンプレート膜を利用したゾル-ゲル法により、固体電解質 (NASICON) 基板の表面に設置した Au 検知局上に mp- $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$  複合炭酸塩膜を作成することに成功した。同表面に Au 対極を取り付け、両極ともに同じガス雰囲気のもと、空気中の  $\text{CO}_2$  に対する応答特性を起電力変化として評価したところ、ほぼ同じ膜厚で緻密な d- $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$  複合炭酸塩膜を用いたセンサに比べて、 $\text{CO}_2$  に対して高感度で高速に応答回復することを明らかにした。さらに、水蒸気が  $\text{CO}_2$  感度に及ぼす影響も少なくなることがわかった。

#### (3) PL 式ガスセンサ

(関連論文 28, 30)

ディップコーティング (PMMA 球状微粒子膜を利用) により得られた mp- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  添加  $\text{SnO}_2$  膜は、MgO や ZnO を適量添加することで PL 強度が増大しガス応答特性が改善されることがわかった。また、アセトンなどの可燃性ガスに対しては PL 強度が低下するが  $\text{NO}_2$  に対しては増加すること、 $\text{O}_2$  濃度を高く

すると PL 強度が高くなる傾向を示すことを確認した。

(4) 吸着燃焼式ガスセンサ  
(関連論文 2, 3, 20, 24)

水熱処理により得られた高表面積の多孔質  $\gamma$ -アルミナ粉末に、超音波還元法を用いてコア (Au) -シェル (Pd) ナノ粒子を高分散担持した。得られた試料を用いて作製した吸着燃焼式ガスセンサは、既存の吸着燃焼式ガスセンサ (含浸法により Pd-Au ナノ粒子を担持した多孔質アルミナ粉末より作製) に比べて、極めて高いエタノール応答特性を示すことを明らかにした。電子顕微鏡による微細構造観察や触媒活性試験により、前者の試料のほうが Pd と Au からなる貴金属ナノ粒子がアルミナ表面に均一に担持されており、触媒活性も高いことが確認されたことから、これらが原因で良好なガス応答特性が得られたと結論づけた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 30 件)

1. T. Tsumura, T. Hyodo and Y. Shimizu: Effects of Noble Metal Loading to Mesoporous SnO<sub>2</sub> on the Gas-Sensing Properties, *Sensor Letters*, in print. 査読有
2. 兵頭健生, 杠 泰成, 中越 修, 笹原隆彦, 田邊秀二, 清水康博: Pd-Au触媒を利用した吸着燃焼式マイクロVOCセンサの特性改善, *Chemical Sensors*, Vol. 27, No. A. (印刷確定) 査読無
3. Y. Yuzuriha, T. Hyodo, T. Sasahara, Y. Shimizu and M. Egashira: Mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Co-Loaded with Pd and Au as a Combustion Catalyst for Adsorption/Combustion-Type Gas Sensors, *Sensor Letters*, Vol. 9, No. 1, pp. 409-413 (2011. 2). 査読有
4. C. Ishibashi, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira: H<sub>2</sub>S Sensing Properties of Macroporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Sensors, *Sensor Letters*, Vol. 9, No. 1, pp. 369-373 (2011. 2). 査読有
5. L. Yuan, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira: Preparation of Mesoporous and/or Macroporous SnO<sub>2</sub>-Based Powders and Their Gas-Sensing Properties as Thick Film Sensors, *Sensors*, Vol. 11, No. 2, pp. 1261-1276 (2011. 1). 査読有
6. 兵頭健生, A. An. Firooz, A. R. Mahjoub, A. A. Khodadadi, 清水康博: 超音波噴霧熱分解による多孔質酸化物粒子の調製と半導体ガスセンサへの応用, *Chemical Sensors*, Vol. 26, No. B, pp. 85-87 (2010. 9). 査読有
7. 兵頭健生: セラミックスのメソ・マクロ構造設計手法の確立とガスセンサ材料への最適化, *Chemical Sensors*, Vol. 26, No. B, pp. 100-102 (2010. 9). 査読有
8. T. Hyodo, H. Inoue, H. Motomura, K. Matsuo, T. Hashishin, J. Tamaki, Y. Shimizu and M. Egashira: NO<sub>2</sub> Sensing Properties of Macroporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based Powders Fabricated by Utilizing Ultrasonic Spray Pyrolysis Employing Polymethylmethacrylate Microspheres as a Template, *Sens. Actuators B*, Vol. 150, No. 1, pp. 265-273 (2010. 11). 査読有
9. A. A. Firooz, T. Hyodo, A. R. a Mahjoub, A. A. Khodadadi, Y. Shimizu: Synthesis and Gas-sensing Properties of Nano- and Meso-porous MoO<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub>, *Sens. Actuators B*, Vol. 147, No. 2, pp. 554-560 (2010. 6). 査読有
10. L. Yuan, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira: Preparation of Meso- and Macro-Porous SnO<sub>2</sub> and Their Gas Sensing Properties, *Proceedings of the 11th Joint Symposium of Nagasaki University and Jeju National University on Science and Technology (JSST 2010)*, pp. 96-99, June 21-23, Nagasaki, Japan (2010. 6). 査読無
11. T. Tsumura, T. Hyodo and Y. Shimizu: Preparation of Mesoporous SnO<sub>2</sub> Loaded with Noble Metal (Au or Pd) and the H<sub>2</sub> Sensing Properties, *Proceedings of the 11th Joint Symposium of Nagasaki University and Jeju National University on Science and Technology (JSST 2010)*, pp. 100-103, June 21-23, Nagasaki, Japan (2010. 6). 査読無
12. 兵頭健生: セラミックスのメソ・マクロ構造設計手法の確立とガスセンサ材料への最適化, *Chemical Sensors*, Vol. 26, No. 2, pp. 52-62 (2010. 6). 査読無
13. 原 陸洋, 兵頭健生, 清水康博, 江頭誠: メソ・マクロポーラス酸化スズセンサのガス応答特性 - SiO<sub>2</sub>およびSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の添加効果-, *Chemical Sensors*, Vol. 26, No. A (Proc. of the 49th Chemical Sensor Symp.), Toyama, Japan, pp. 61-63 (2010. 3). 査読無
14. 津村知典, 兵頭健生, 清水康博: 貴金属を担持したメソポーラス酸化スズのガス検知特性, *Chemical Sensors*, Vol. 26, No. A (Proc. of the 49th Chemical Sensor Symp.), Toyama, Japan, pp. 73-75 (2010. 3). 査読無
15. M. Hayashi, T. Hyodo, Y. Shimizu, and M. Egashira: Effects of Microstructure of Mesoporous SnO<sub>2</sub> Powders on their H<sub>2</sub> Sensing Properties, *Sens. Actuators B*, Vol. 141, No. 2, pp. 465-470 (2009. 9). 査読有
16. L. Yuan, T. Hyodo, Y. Shimizu, and M.

- Egashira: Preparation of Mesoporous and Meso-macroporous SnO<sub>2</sub> Powders and their Application to H<sub>2</sub> Gas Sensors, *Sensors and Materials*, Vol. 21, No. 5, pp. 241-250 (2009. 8). 査読有
17. N. Hario, T. Hyodo, Y. Shimizu, and M. Egashira: Microstructural Control of Mesoporous SnO<sub>2</sub> Powders and their H<sub>2</sub> Sensing Properties, *Sensors and Materials*, Vol. 21, No. 5, pp. 229-239 (2009. 8). 査読有
  18. M. Morio, T. Hyodo, Y. Shimizu, and M. Egashira: Effect of Macrostructural Control of an Auxiliary Layer on the CO<sub>2</sub> Sensing Properties of NASICON-based Gas Sensors, *Sens. Actuators B*, Vol. 139, No. 2, pp. 563-569 (2009. 6). 査読有
  19. 兵頭健生, 元村仁美, 松尾勝秀, 清水康博, 江頭 誠: 超音波噴霧熱分解法により調製したマクロポーラス酸化物粉末のNO<sub>2</sub>検知特性, *Chemical Sensors*, Vol. 25, No. B, pp. 97-99 (2009. 9). 査読無
  20. 杠 泰成, 兵頭健生, 笹原隆彦, 清水康博, 江頭 誠, Pd-Au共担持触媒を利用した吸着燃焼式マイクロVOCセンサの高性能化, *Chemical Sensors*, Vol. 25, No. B, pp. 109-111 (2009. 9). 査読無
  21. 清水康博: ナノ反応場とメソ・マクロ高次構造の設計・制御による機能性ガスセンサ材料の創製, *Chemical Sensors*, Vol. 25, No. A, pp. 28-30 (2009. 3). 査読無
  22. M. Hashimoto, H. Inoue, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira: Preparation and Gas Sensor Application of Ceramic Particles with Submicron-Size Spherical Macropores, *Sensor Lett.*, Vol. 6, pp. 887-890 (2008. 12). 査読有
  23. T. Hyodo, S. Nonaka, Y. Shimizu, and M. Egashira: H<sub>2</sub>S Sensing Properties and Mechanism of Macroporous Semiconductor Sensors, *ECS Transactions*, Vol. 16, No. 11, pp. 317-323 (2008. 10). 査読有
  24. 兵頭健生, 稗田耕士, 笹原隆彦, 清水康博, 江頭 誠: 吸着燃焼式ガスセンサに用いる触媒材料の設計, *Chemical Sensors*, Vol. 24, No. B, pp. 67-69 (2008. 9). 査読無
  25. 原 陸洋, 兵頭健生, 清水康博, 江頭 誠: メソ・マクロポーラス酸化物センサの作製とガス検知特性, *Chemical Sensors*, Vol. 24, No. B, pp. 55-57 (2008. 9). 査読無
  26. K. Hieda, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira: Preparation of Porous Tin Dioxide Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Their Application to Sensor Materials, *Sens. Actuators B*, Vol. 133, No. 1, pp. 144-150 (2008. 7). 査読有
  27. 兵頭健生, 清水康博, 江頭 誠: メソ・マクロポーラス材料を利用した半導体ガスセンサ, マテリアルインテグレーション, 21巻, 5, 6号, pp. 19-25 (2008. 5). 査読無
  28. 高倉由香里, 兵頭健生, 清水康博, 江頭 誠: マクロポーラス化した酸化スズ系蛍光膜のガス応答特性, *Chemical Sensors*, Vol. 24, No. B, pp. 118-120 (2008. 9). 査読無
  29. S. Nonaka, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira: Preparation of Macroporous Semiconductor Gas Sensors and Their Odor Sensing Properties, *IEEJ Trans. SM*, Vol. 128, pp. 141-144 (2008. 4). 査読有
  30. Y. Takakura, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira: Preparation of Macroporous Eu-doped Oxide Thick Films and Their Application to Gas Sensor Materials, *IEEJ Trans. SM*, Vol. 128, pp. 137-140 (2008. 4). 査読有
- [学会発表] (計 38 件)
1. 兵頭健生, 杠 泰成, 中越 修, 笹原隆彦, 田邊秀二, 清水康博: *Chemical Sensors*, Pd-Au触媒を利用した吸着燃焼式マイクロVOCセンサの特性改善, 第51回化学センサ研究発表会, 横浜 (2011. 3).
  2. Y. Yuzuriha, T. Hyodo, O. Nakagoe, T. Sasahara, S. Tanabe and Y. Shimizu: Ethanol Sensing Properties of Adsorption/Combustion-type Gas Sensors with Mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Loaded with Pd and Au, Japan-Taiwan 4 Universities Joint Symposium on Material Science for Next Generation Energy and Nano Science, Jan. 20-21, Nagasaki, pp. 81-82 (2011. 01).
  3. 兵頭健生: セラミックスのメソ・マクロ構造設計手法の確立とガスセンサ材料への最適化, 第50回化学センサ研究発表会, 厚木, 神奈川, pp. 100-102 (2010. 9).
  4. 兵頭健生, A. A. Firooz, A. R. Mahjoub, A. A. Khodadadi, 清水康博: 超音波噴霧熱分解による多孔質酸化物粒子の調製と半導体ガスセンサへの応用, 第50回化学センサ研究発表会, 厚木, 神奈川, pp. 85-87 (2010. 9).
  5. 兵頭健生: 長崎大学における最近のガスセンサ開発状況, 第7回機能材料セミナー, 春日, 福岡 (2010. 9).
  6. 山下友樹, 兵頭健生, 清水康博: 電気泳動法により作製したメソポーラス酸化スズ膜, トークシャワーイン九州2010, 芦屋, 福岡, p. 14 (2010. 9).
  7. 阿久津竜馬, 兵頭健生, 松尾秀勝, 清水

- 康博：超音波熱分解法により調製した多孔質酸化インジウム粉末の NO<sub>x</sub> 検知特性，トークシャワーイン九州 2010，芦屋，福岡，p. 13 (2010. 9).
8. T. Tsumura, T. Hyodo and Y. Shimizu: Effects of Noble Metal Loading to Mesoporous SnO<sub>2</sub> on the Gas-Sensing Properties, The 13th International Meeting on Chemical Sensors, Jul 11-14, Perth, Australia, pp. 107 (2010. 7).
  9. 山下友樹, 兵頭健生, 清水康博：電気泳動法によるメソポーラス酸化スズ薄膜の作製，第 47 回化学関連支部合同九州大会，北九州，p. 405(2010. 7).
  10. 阿久津竜馬, 兵頭健生, 松尾勝秀, 清水康博：超音波噴霧法を利用した酸化インジウム粉末の調製と NO<sub>x</sub> 検知特性，第 47 回化学関連支部合同九州大会，北九州，p. 381(2010. 7).
  11. T. Tsumura, T. Hyodo and Y. Shimizu: Preparation of Mesoporous SnO<sub>2</sub> Loaded with Noble Metal (Au or Pd) and the H<sub>2</sub> Sensing Properties, The 11th Joint Symposium of Nagasaki University and Jeju National University on Science and Technology (JSST 2010), pp. 100-103, June 21-23, Nagasaki, Japan (2010. 6).
  12. L. Yuan, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira: Preparation of Meso- and Macro-Porous SnO<sub>2</sub> and Their Gas Sensing Properties, The 11th Joint Symposium of Nagasaki University and Jeju National University on Science and Technology (JSST 2010), pp. 96-99, June 21-23, Nagasaki, Japan (2010. 6).
  13. K. Kuroiwa, T. Hyodo and Y. Shimizu: Gas-sensing Properties of Macroporous SnO<sub>2</sub> Mixed with Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a Photoluminescence-type Sensing Material, 7th Asian Conference on Electrochemistry (ACEC2010), May 18-22, Kumamoto, pp. 141-142 (2010. 5).
  14. L. Yuan, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira: Gas-sensing Properties of Meso- and Macro-porous SnO<sub>2</sub> Thick Films, 7th Asian Conference on Electrochemistry (ACEC2010), May 18-22, Kumamoto, pp. 139-140 (2010. 5).
  15. 津村知典, 兵頭健生, 清水康博：貴金属を担持したメソポーラス酸化スズのガス検知特性，電気化学会第 77 回大会，富山，p. 147 (第 49 回化学センサ研究発表会，富山，pp. 73-75 (2010. 3)).
  16. 原 陸洋, 兵頭健生, 清水康博, 江頭誠：メソ・マクロポーラス酸化スズセンサのガス応答特性 -SiO<sub>2</sub> および Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の添加効果-，電気化学会第 77 回大会，富山，p. 145 (第 49 回化学センサ研究発表会，富山，pp. 61-63 (2010. 3)).
  17. K. Kuroiwa, T. Hyodo and Y. Shimizu: Gas-sensing Properties of Photoluminescence-type Macroporous SnO<sub>2</sub>-based Sensors, Nagasaki Symposium on Nano-dynamics 2010 (NSND2010), Jan. 21, Nagasaki, pp. 40-41 (2010. 1).
  18. T. Tsumura, T. Hyodo and Y. Shimizu: Hydrogen Sensing Properties of Mesoporous SnO<sub>2</sub> Loaded with Noble Metal, Nagasaki Symposium on Nano-dynamics 2010 (NSND2010), Jan. 21, Nagasaki, pp. 38-39 (2010. 1).
  19. 兵頭健生：ナノダイナミクスに基づいた化学センサの研究開発，熊本大学 - 長崎大学連携ナノ物質拠点研究シンポジウム，熊本，p. 17-22 (2009. 12).
  20. 兵頭健生, 林 正裕, 清水康博, 江頭誠：リン酸による多孔質酸化スズの表面改質処理 - ガス検知特性への影響 -，2009 年日本化学会西日本大会，松山，p. 144 (2009. 11).
  21. Y. Shimizu, H. Motomura, K. Matsuo, T. Hyodo and M. Egashira: Effect of the Introduction of Macroporous Structure on Gas Sensing Properties of Semiconductor Gas Sensors, 8th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS 2008), Nov. 11-14, Daegu, Korea, p. 196 (2009. 11).
  22. Y. Yasunari, T. Hyodo, T. Sasahara, Y. Shimizu and M. Egashira: Mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Co-loaded with Pd and Au as a Combustion Catalyst for Adsorption/combustion-type Gas Sensors, 8th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS 2008), Nov. 11-14, Daegu, Korea, p. 238 (2009. 11).
  23. T. Hyodo, M. Hayashi, Y. Shimizu and M. Egashira: Effects of Surface Modification of Mesoporous Tin Dioxide with Phosphoric Acid on the Gas Sensing Properties, 8th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS 2008), Nov. 11-14, Daegu, Korea, p. 238 (2009. 11).
  24. C. Ishibashi, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira: H<sub>2</sub>S sensing Properties of Macroporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based Sensors, 8th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS 2008), Nov. 11-14, Daegu, Korea, p. 219 (2009. 11).
  25. 兵頭健生, 清水康博：高分子を利用した機能性セラミック材料の創製，第 20 回繊維学会西部支部セミナー，長崎，p. 17-28 (2009. 9).
  26. 兵頭健生, 高倉由香里, 清水康博, 江頭誠：発達したマクロポアを有するガス感

- 応性 SnO<sub>2</sub> 蛍光膜の開発, 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム, 松山, p. 380 (2009. 9).
27. 兵頭健生, 森尾昌隆, 清水康博, 江頭誠: 固体電解質型 CO<sub>2</sub> センサ用検知極の構造・組成制御, 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム, 松山, p. 387 (2009. 9).
  28. 杠 泰成, 兵頭健生, 笹原隆彦, 清水康博, 江頭 誠: Pd-Au 共担持触媒を利用した吸着燃焼式マイクロ VOC センサの高性能化, 第 48 回化学センサ研究発表会, 小金井, 東京, pp. 109-111 (2009. 9).
  29. 兵頭健生, 元村仁美, 松尾勝秀, 清水康博, 江頭 誠: 超音波噴霧熱分解法により調製したマクロポーラス酸化物粉末の NO<sub>2</sub> 検知特性, 第 48 回化学センサ研究発表会, 小金井, 東京, pp. 97-99 (2009. 9).
  30. 杠 泰成, 兵頭健生, 笹原隆彦, 清水康博, 江頭 誠: 吸着燃焼式マイクロ VOC センサの高性能化, 第 46 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, p. 148 (2009. 7).
  31. 石橋長英, 兵頭健生, 清水康博, 江頭誠: マクロポーラス In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> センサの H<sub>2</sub>S 検知特性, 第 46 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, p. 149 (2009. 7).
  32. 清水康博: ナノ反応場とメソ・マクロ高次構造の設計・制御による機能性ガスセンサ材料の創製, 電気化学会第 76 回大会, 京都, p. 136 (2009. 3).
  33. L. Yuan, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira: Preparation of Mesoporous and Meso-macroporous Tin Dioxide Powders and Their Application to Sensor Materials, Nagasaki Symposium on Nano-dynamics 2009 (NSND-2009), Jan. 27, Nagasaki, pp. 28-29 (2009. 01).
  34. L. Yuan, T. Hyodo, Y. Shimizu, and M. Egashira: H<sub>2</sub> Sensing Properties of Meso- and Macro-porous SnO<sub>2</sub>, Joint International Symposium on Marine Science and Technology, Oct 31, Cheju, Korea, p. 39 (2008. 11).
  35. T. Hyodo, S. Nonaka, Y. Shimizu, and M. Egashira: H<sub>2</sub>S Sensing Properties and Mechanism of Macroporous Semiconductor Sensors, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, Oct. 12-17, Honolulu, Hawaii, USA, Abs. No. 3105 (2008. 10).
  36. Y. Shimizu, T. Hyodo and M. Egashira: H<sub>2</sub> Sensing Performance of Anodic TiO<sub>2</sub> Thin Films Equipped with Pd-Pt Alloy Electrodes, VI International Workshop on Semiconductor Gas Sensors, Sept. 14-19, Zakopane, Poland (2008. 9).
  37. M. Hayashi, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira: Gas-sensing Properties of SnO<sub>2</sub> Powders Treated with Phosphoric Acid, The 12th International Meeting on Chemical Sensors, Jul 13-16, Columbus, Ohio, USA, pp. 135-136 in Abs. CD (2008. 7).
  38. T. Hyodo, H. Inoue, K. Matsuo, Y. Shimizu and M. Egashira: NO<sub>2</sub> Sensing Properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based Powders with Submicron-sized Macropores, The 12th International Meeting on Chemical Sensors, Jul 13-16, Columbus, Ohio, USA, pp. 338-339 in Abs. CD (2008. 7).
- [図書] (計 1 件)
1. 清水康博, 抵抗変化－界面活性剤の自己組織化を利用した半導体型ガスセンサー, 2-1-4, 自己組織化ハンドブック, エヌ・ティー・エス, pp.762-764 (2009. 11).
  2. 兵頭健生, 清水康博: 第 6 章 センサーの電気化学測定・解析事例, 第 2 節 ガスセンサーの測定・解析事例”, 電気化学測定／解析 テクニック&事例集－電池／キャパシタ／めっき／腐食／センサー, pp. 580-590 (2009. 2).
  3. 兵頭健生, 清水康博, 江頭 誠: “第 1 章 第 4 節: メソ・マクロポーラス材料を利用した半導体ガスセンサー, 先進化学センサー－ガス・バイオ・イオンセンシングの最新技術－, 電気化学会化学センサ研究会編, pp. 21-26 (2008. 6).
- [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.mase.nagasaki-u.ac.jp/nano/functional\\_nano.html](http://www.mase.nagasaki-u.ac.jp/nano/functional_nano.html)
  - ・ [http://www.mase.nagasaki-u.ac.jp/nano/functional\\_nano-e.html](http://www.mase.nagasaki-u.ac.jp/nano/functional_nano-e.html)
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
- 兵頭 健生 (HYODO TAKEO)  
長崎大学・工学部材料工学科・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・工学部材料工学科・教授  
研究者番号: 20150518