

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360289

研究課題名(和文)高水素感応インターフェースの創製と実用化

研究課題名(英文)Design and development of highly H₂-sensitive interfaces

研究代表者

兵頭 健生 (HYODO, Takeo)

長崎大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70295096

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円、(間接経費) 4,500,000円

研究成果の概要(和文)：陽極酸化チタニア膜と貴金属(PdあるいはPt)電極から成るダイオード式水素センサを作製し、その検知極表面の組成や化学状態が水素検知特性の及ぼす影響を明らかにした。Pd-Pt電極の場合、検知極表面のPt量が少なくなるほど水素応答値が増加すること、検知極表面に存在するPdの酸化割合が少ないほど応答速度が速いことを確認した。また、Pd-Pt表面にある種のポリマーを最適被覆すると、湿潤雰囲気中で水素応答値の増加と酸素濃度依存性の緩和が確認された。さらに、Auを検知極(特にPt)表面に最適修飾することで、湿潤雰囲気中で酸素濃度依存性がほとんどない極めて優秀な水素検知特性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Diode-type gas sensors with an anodized TiO₂ film on a Ti plate and noble-metal electrodes (Pd and/or Pt) have been fabricated, and the effects of the chemical state and composition of the Pd and Pt at the sensing-electrode surface on the H₂-sensing properties have been investigated. The H₂-sensing properties in air at 250C are largely dependent on the chemical state of the Pd-Pt electrode surface, and the H₂ response and the response speed were improved by a decrease in the amount of Pt and the ratio of PdO to Pd on the electrode surface, respectively. The suitable coating of some polymers on the Pd-Pt sensing-electrode increased the H₂ responses in wet air and N₂ and reduced O₂ concentration dependence of H₂ responses. The modification of the small amount of Au on the sensing electrode (especially, Pt) drastically improved the H₂ response at 250C, especially in dry air. In addition, the sensor with the Au/Pt electrode showed large and O₂-independent H₂ response under wet atmosphere.

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 ダイオード 水素 ショットキー障壁 ヘテロ界面 湿度 酸素分圧

1. 研究開始当初の背景

最近、地球環境への負荷が少ない水素エネルギーデバイス（燃料電池など）の開発が盛んである。これらのデバイスが実用時に効率的かつ安全に作動するためには、①極微量から数%の幅広い濃度の水素を、②高感度、③高選択的に、④高速応答回復し、⑤安定で長寿命な高性能 H_2 センサの開発が必要不可欠である。現在の汎用センサは、比較的狭い濃度範囲の H_2 を空气中で検知することが可能であるが、前述した H_2 センサとして期待される特性にはほど遠いことから、実用素子とは全く異なるメカニズムで作動する新型 H_2 センサを開発する必要がある。

我々は、Ti 金属を陽極酸化することで得られる陽極酸化チタニア膜と Pd 系金属電極を組み合わせた素子（ダイオード式ガスセンサ）が、数 ppm～数%の H_2 に応答可能であること、空气中だけでなく純 N_2 中においても高い H_2 感度を示すこと、室温でも十分応答可能であること、湿潤雰囲気では酸素濃度依存性が改善されること（ただし、 H_2 応答速度は遅くなる）、などを明らかにしてきた。これらの特性は、既存の半導体式ガスセンサに比べ、極めて優位性が高い。さらに最近では、貴金属電極の組成を制御（合金化など）することで、さらに高い H_2 感度と良好な選択性が得られることを確認した。このような興味深い特性は、その作動原理（電極表面上で効率的に進行する H_2 分子の解離吸着・吸蔵プロセスや電極/酸化物界面のセンシティブなショットキー障壁変化）に由来している。これらガス感応インターフェースに用いる材料の基礎的な物理的特性（仕事関数や電子親和力）、化学的特性（水素分子の解離吸着や吸蔵の特性）さらには微細構造がガス拡散に及ぼす影響などを多角的に評価して H_2 分子認識のメカニズムを明らかにするとともに、材料の組成や構造を最適設計することができれば、上述した特性を満たした H_2 感応インターフェースを創製できると考えた。

2. 研究の目的

前述した課題を踏まえ、本研究では、

- 1) 高 H_2 感度の実現
- 2) H_2 選択性の大幅な改善
- 3) 応答回復速度の超高速化

を3大ストラテジーとして、高性能 H_2 感応インターフェースを創製することとした。

さらに、「合金/酸化物膜（ヘテロ界面）のショットキー障壁」のガス雰囲気依存性の制御や、合金電極の微細構造制御・電極表面へのコーティングによる物質拡散の制御により、ガス検知理論を確立することで、検知方式の異なる他ガスセンサへ応用できるガスセンサ設計手法を得ることも目的とした。

3. 研究の方法

(1) センサ素子の作製

熱処理（600°C, 1 h）した Ti 基板（5 mm × 10.0 mm × 0.5 mm）の半分を 0.5 mol dm⁻³ の硫

酸溶液中に浸漬し、電解液温度 20°C、電流密度 50 mA cm⁻² で 30 min 陽極酸化することにより、TiO₂ 膜を作製した。次に、高周波 (rf) マグネトロンスパッタリング装置（島津エミット製、HSR-552S 特形）を用いて、Ti と TiO₂ の両表面に貴金属（Pd および Pt）を単独、交互あるいは同時蒸着（Pd: 300 W, 7 min, Pt 200 W, 7 min）することにより、検知極と対極（両極面積: 3×3 mm²）を作製した。電極表面に Au 線を Pt ペーストで取り付けたのち、空气中（600°C, 1 h）で熱処理することによりセンサ素子（M/TiO₂, M: 貴金属）を得た。なお、M は単独膜（Pd あるいは Pt）、合金膜（Pd-Pt）あるいは積層膜（Pt/Pd あるいは Pd/Pt（上層/下層））である。

(2) ポリマー膜あるいは Au 膜の検知極表面へのコーティング

センサ素子を3種の炭化水素系高分子溶液（非イオン導電性 (N-CH)、カチオン導電性 (C-CH)、アニオン導電性 (A-CH)、すべて株式会社トクヤマ製）にそれぞれ数秒浸して引き上げ（ディップコーティング）、60°C で 1 h 乾燥した。また、この工程を1サイクルとし、1, 3, 5 サイクルの高分子膜の取り付けしたセンサ素子を作製した。なお、得られたセンサを L-CH(m)/M/TiO₂ (L: N, C あるいは A, m: ディッピング回数) と表記した。

一方、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) とポリビニルアルコール (PVA) の電極コーティングも試みた。PTFE 懸濁液（ダイキン製、ポリフロン D-1E）をイオン交換水で希釈した溶液と PVA（和光製、163-03045、重合度: 約 500）をイオン交換水で希釈した溶液をセンサ素子表面にスピンコーティング (10000 rpm)

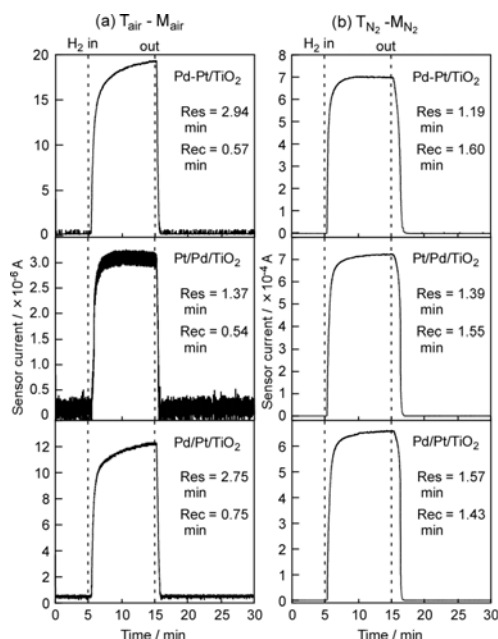


Fig. 1. Response transients of a sensors to 8000 ppm H_2 in (a) air and (b) N_2 at 250°C. The sensor was pretreated at 600°C for 1 h in (a) air and (b) N_2 , respectively.

した後、空気中で熱処理 (PTFE: 250°C, 30 min, PVA: 120°C, 30 min) することにより、PTFE 膜あるいは PVA 膜を被覆した M/TiO₂ (P: n/M/TiO₂, P: PTFE あるいは PVA, n: コーティング溶液中のポリマー濃度 (wt%)) を得た。

一方、Au 膜は、貴金属電極表面に rf マグネトロンスパッタリング (40 W, 10 s) することにより製膜した。得られた素子を Au/M/TiO₂ と表記する。

(3) センサ特性の評価

センサ素子を空気中あるいは窒素中で保持し、主に直流電圧 +100 mV の順バイアス (検知極 (+)-TiO₂-Ti (-)) の条件下で、8000 ppm H₂ を導入したときの電流変化 (50~300°C) を乾燥雰囲気あるいは湿潤雰囲気中 (絶対湿度: 主に 9.40 g m⁻³) 中で測定することにより評価した。

4. 研究成果

(1) M/TiO₂ センサ (M: Pd/Pt, Pt/Pd, Pd-Pt) の H₂ 検知特性

3つのセンサ素子 M/TiO₂ (M: Pd/Pt, Pt/Pd あるいは Pd-Pt, [スパッタリング条件] Pd: 300 W, 7 min, Pt: 200 W, 7 min) の 8000 ppm H₂ に対する応答回復特性 (印加電圧: +1 mV) を図 1 に示す。測定雰囲気が空気中 (M_{air}) の場合 (前処理 (T_{air}): 空気中, 600°C, 1 h), Pd-Pt/TiO₂ の H₂ に対する応答が最も大きかった。これは、Pd と Pt が共存することにより、水素の吸着および電極内部への溶解が比較的良好であったためと考えられる。また、Pd/Pt/TiO₂ の H₂ 応答値は Pd-Pt/TiO₂ よりも若干低い程度であったが、Pt/Pd/TiO₂ の H₂ 応答値は極めて低かった。Pt/Pd/TiO₂ では、上層 (Pt) で水素の燃焼反応が起こり、下層 (Pd) への水素の溶解が妨げられたためと考えられる。一方、測定雰囲気が窒素中 (M_{N₂}) の場合 (前処理 (T_{N₂}): 窒素中, 600°C, 1 h) では、どのセンサにおいても同様の高い H₂ 応答値を示した。両雰囲気中での H₂ 応答特性を考え合わせると、酸素が存在している空気中では、電極表面に存在する吸着酸素または酸化層の影響により、電極への水素の固溶量が少なくなるのに対し、酸素がない窒素中では吸着酸素や酸化層が存在しないため、水素が電極へ安易に吸着し溶解することができたと思われる。

90% 応答時間 (Res) は、空気中の場合、Pt/Pd/TiO₂ が 3 素子のなかで最も短かった。Pt/Pd/TiO₂ の電極表面には Pt 層が存在するため、水素固溶量の多い Pd (下層) 表面には吸着酸素や酸化層が形成しづらいと考えられる。そのため、Pd 電極が空気中に直接露出している他の 2 センサ素子の電極に比べ、水素の解離吸着速度が速かったと考えられる。窒素中の場合、空気中と比べて H₂ 応答値が大きく応答時間も短かった。これは、窒素中では、空気中と比べて電極表面の吸着酸素や酸化層が存在しないためと考えられる。一方、90% 回復時間 (Rec) は、空気中よりも窒素中の方が長い値を示した。空気中の場合、酸素が、脱

Table 1. Fabrication conditions of diode-type sensors equipped with various polymer films.

Sample	Polymer film	Number of coating	Film thickness (μm)
Pd-Pt/TiO ₂	No coating	-	-
N-CH(1)	Non-ionic polymer	1	1.38
N-CH(3)		3	3.98
N-CH(5)		5	6.00
C-CH(1)	Cation conductor	1	2.18
C-CH(3)		3	7.72
C-CH(5)		5	15.22
A-CH(1)	Anion conductor	1	2.35
A-CH(3)		3	9.59
A-CH(5)		5	25.19

離しようとする電極表面上の吸着水素と直接反応することにより、より速く電極から水素が放出されるのに対して、酸素の存在しない窒素中では、固溶水素原子が電極表面から水素分子として脱離する速度が遅いためと考えられる。

(2) L-CH(m)/M/TiO₂ センサ (M: Pd-Pt) の H₂ 検知特性: Pd-Pt 電極表面への L-CH コーティングがセンサ特性に及ぼす影響

作製した L-CH(m)/M/TiO₂ の一覧をポリマー膜の膜厚とともに表 1 に示す。ポリマー溶液へのディッピング回数が増加するとともに、膜厚も厚くなることが確認された。これらのセンサ素子について、湿潤雰囲気と乾燥雰囲気における応答値の膜厚依存性を図 2 に示す。湿潤雰囲気では、各センサともに高分子膜厚が厚くなるにつれて応答値が小さくなる傾向を示した。これは、高分子膜厚の増加とともに

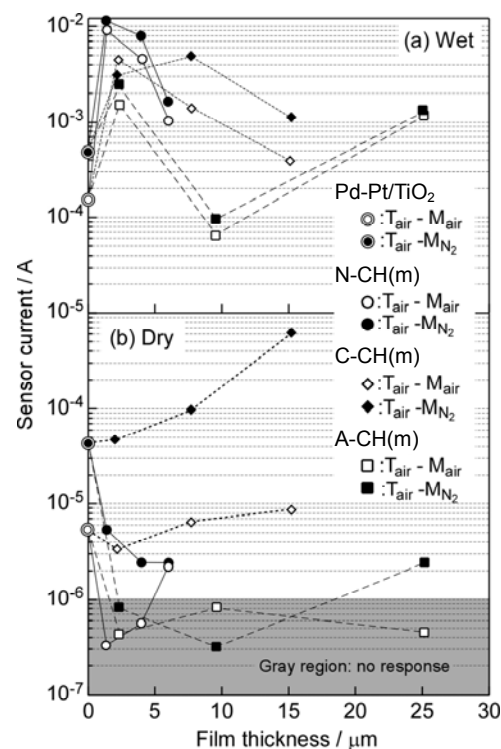


Fig. 2. Film-thickness dependence of sensor current of L-CH(m)/M/TiO₂ in 8000 ppm H₂ at 50°C under wet and dry atmospheres.

に水素の膜透過量が低下したことを示している。なお、C-CH(m) 膜や A-CH(m) 膜に存在するイオン性基の水素応答に対する影響は確認できなかった。一方、乾燥雰囲気では、N-CH(m) や A-CH(m) は水素応答を示さないか (10^{-6} A 以下では応答なし) 応答値が極めて小さかった。これは、N-CH(m) や A-CH(m) は水分が存在しないと水素が透過し難いことを示唆している。ただし、乾燥雰囲気中の窒素中での測定の場合、C-CH(m) のみ例外的に膜厚の増加に伴い応答値が増加する傾向を示した。このような現象が現れた理由は現時点では不明であり、今後の検討課題である。

(3) P-n/Pd-Pt/TiO₂ センサの H₂ 検知特性：Pd-Pt 電極表面への PTFE や PVA のコーティングがセンサ特性に及ぼす影響

図 3 に、P-n/Pd-Pt/TiO₂ センサの 8000 ppm H₂ に対する水素応答特性 (空气中) を示す。乾燥雰囲気では、PTFE 膜または PVA 膜の膜が厚くなるとともに応答値が低下する傾向を示した。また、湿潤雰囲気の方が、乾燥雰囲気よりも応答値が大きくなることを確認した。窒素中においても同様に水素応答特性を評価し、空气中および窒素中における湿潤/乾燥雰囲気での水素応答値の比および乾燥および湿潤雰囲気における窒素/空气中での水素応答値の比の温度依存性を図 4 にまとめて示す。なお、H₂ 応答値を wI_0 (w : 乾燥 (dry) あるいは湿潤雰囲気 (wet), o : 空気 (air) あるいは窒素 (N₂) 中) と表記した。まず、PTFE 膜厚の厚い PTFE-n/Pd-Pt/TiO₂ ($n = 10, 20$) の場合、空气中において湿潤雰囲気の応答値が乾燥雰囲気より大きいものの、それらの $w_{\text{air}}I_{\text{air}}/dryI_{\text{air}}$ は Pd-Pt/TiO₂ よりも小さいことが確認できた (図 4(a)(i))。これは、PTFE の撥水性により、電極上に水分子が吸着しづらいためと考えられる。また、窒素中では (図 4(a)(ii))、全ての P-n/Pd-Pt/TiO₂ の $w_{\text{N}_2}I_{\text{N}_2}/dryI_{\text{N}_2}$ がほぼ 1 であったことから、水蒸気の影響が極めて少ないことがわかった。一方、 $w_{\text{N}_2}I_{\text{N}_2}/w_{\text{air}}I_{\text{air}}$ は全て大きな値を示した (図 4(b)) ことから、乾燥・湿潤雰囲気どちら

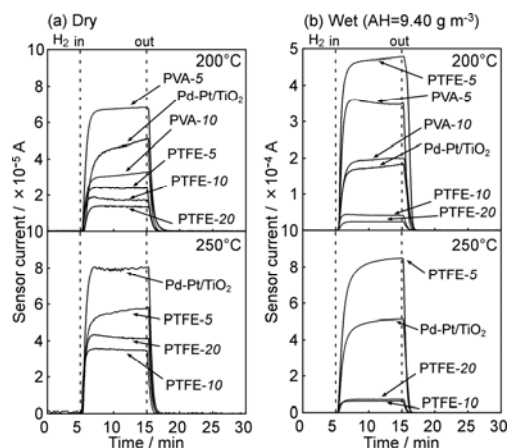


Fig. 3. Response transients of sensors to 8000 ppm H₂ in air at 200°C and 250°C under (a) dry (b) wet atmospheres.

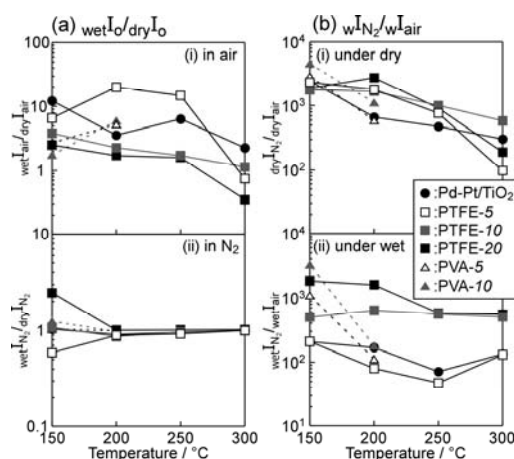


Fig. 4. Temperature dependence of (a) $w_{\text{air}}I_0/dryI_0$ (b) $w_{\text{N}_2}I_{\text{N}_2}/w_{\text{air}}I_{\text{air}}$.

とも窒素中の H₂ 応答値は空气中よりも極めて大きいことがわかった。これは、吸着酸素が存在しない窒素中の方が空气中よりも電極近傍の水素濃度が高くなり、水素の固溶量が多くなったためと考えられる。さらに、ほぼ全ての P-n/Pd-Pt/TiO₂ が Pd-Pt/TiO₂ より $w_{\text{N}_2}I_{\text{N}_2}/w_{\text{air}}I_{\text{air}}$ は大きいことから、ポリマーを被覆すると水素応答の酸素依存性は大きくなる傾向を示すことが確認された。

(4) Au/M/TiO₂ センサの H₂ 検知特性：M 電極 (M: Pd or Pt) 表面への Au コーティングがセンサ特性に及ぼす影響

表 2 に、M/TiO₂ および Au/M/TiO₂ センサ (M: Pd or Pt) のスパッタリング条件とともに電極膜厚を示す。センサ素子により若干の膜厚の違いが見られるが、比較的、似たような膜厚にそろえることができた。これら 4 種類のセンサ素子の 8000 ppm H₂ に対する応答特性 ($T_{\text{air}}-M_{\text{air}}$, 250°C) を図 5 に示す。乾燥・湿潤両雰囲気ともに、Pd/TiO₂ が Pt/TiO₂ よりも大きな応答値を示した。これは、Pt よりも Pd のほうが水素の溶解量が多いことに起因すると考えられる。それらの表面に Au をコーティングした試料 (Au/Pd/TiO₂, Au/Pt/TiO₂) は、Au をコーティングしていない Pd/TiO₂, Pt/TiO₂ よりも大きな応答を示した。この Au コーティング効果は Pd/TiO₂ より Pt/TiO₂ のほうが大きく、結果として Au/Pt/TiO₂ の方が Au/Pd/TiO₂ より大きな応答を示した。Au のコーティングが表面性状に及ぼす影響を調査するために XPS 測定を行ったところ、Au/Pd/TiO₂ では、

Table 2. Fabrication conditions of the electrodes.

Sensor	Power to target (W)			Time (min)	Electrode thickness (nm)
	Pd	Pt	Au		
Au/Pd/TiO ₂	300	-	40	Pd: 5 min Au: 10 sec	111.0
Au/Pt/TiO ₂	-	300	40	Pt: 6 min Au: 10 sec	84.2
Pd/TiO ₂	300	-	-	18 min	287.0
Pt/TiO ₂	-	300	-	8 min	77.7

熱処理後に電極表面の Au がほとんど確認できなかったのに対して、Au/Pt/TiO₂では、熱処理後も電極表面に Au が確認できた。この結果に加え、一般的に H₂酸化活性は Pd や Pt のほうが Au より高いことを考え合わせると、Au/Pd/TiO₂や Au/Pt/TiO₂では、Au コーティングにより Pd および Pt 電極の表面で H₂が酸化される量が減少し電極内への水素溶解量が増加したため、Pd/TiO₂や Pt/TiO₂よりも応答値が大きくなったと考えられる。Au/Pd/TiO₂では、熱処理後に表面に残存する Au 量が少ないうえ Pd が酸化されているため、Pt 電極よりも Au コーティング効果が少なかったと考えられる。

上記の空気中での応答値に加え、窒素中での応答値を絶対湿度に対してプロットした結果を図 6 に示す。まず、乾燥雰囲気では、4 素

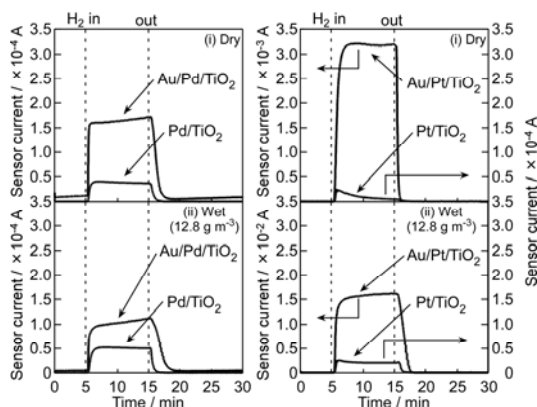


Fig. 5. Response transients of all sensors to 8000 ppm H₂ in air at 250°C under dry and wet atmospheres.

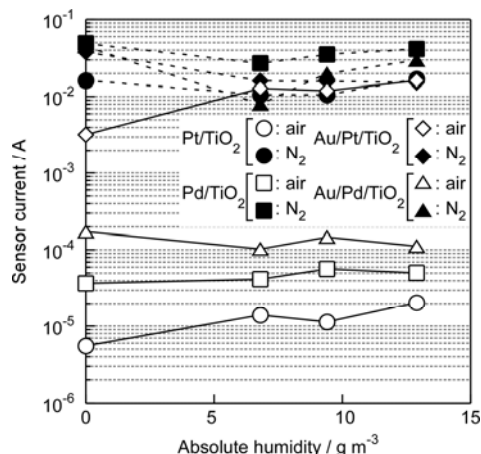


Fig. 6. Absolute humidity dependence of sensor current of all sensors in 8000 ppm H₂ at 250°C under wet and dry atmospheres.

子の窒素中での応答値は空気中ほど差がないこと、窒素中での応答値のほうが空気中の応答値よりかなり大きいことがわかった。これは、酸素がほとんど存在しない窒素中では吸着酸素や酸化層が極めて少なく、どの電極組成でも水素が電極へ容易に吸着し溶解できるためと考えられる。また、Au/Pd/TiO₂以外の 3 素

子は、絶対湿度が増加するとともに徐々に空気中の H₂ 応答値が増加した。一方、窒素中では絶対湿度が増加しても、その応答値にほとんど違いは見られなかった。そのため、Au/Pt/TiO₂は、湿潤雰囲気下で酸素濃度に依存することなく大きな応答を示すことがわかった。これは、Au コーティングによる効果に加え、気相中に H₂O が存在することで電極表面での H₂ 酸化反応が進行しづらくなった結果、電極内への水素溶解量が増加したためと考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- Go Yamamoto, Tomoki Yamashita, Katsuhide Matsuo, Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu: Diode-type Sensors Fabricated with Anodized TiO₂ films Equipped with Pd-Pt Electrodes: Effects of Polytetrafluoroethylene or Polyimide Coating on their H₂ Sensing Properties, Sensors and Actuators B, Vol. 183, pp. 253-264 (2013. 7). 査読有
- Yasuhiro Shimizu, H₂ Sensing Performance of Anodized TiO₂-based Diode-type Gas Sensors, Proc. of the Korean Sensors Society Conference 2012, Jeju, Korea, Nov. 16 & 17, Proc. pp.23-26 (2012.11). 査読無
- Takeo Hyodo, Tomoki Yamashita and Yasuhiro Shimizu: Effects of Surface Modification of Noble-metal Electrodes with Au on the H₂ Sensing Properties of Diode-type Gas Sensors, *ECS Transactions*, Vol. 50, No. 12, pp. 171-178 (2012. 10). 査読有
- Go Yamamoto, Tomoki Yamashita, Katsuhide Matsuo, Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu: H₂ Sensing Properties of Diode-type Sensors Fabricated with Anodized TiO₂ Films Equipped with Polymer Coated Pd-Pt Electrodes, *Proceedings of the IMCS 2012*, pp. 193-196, May 20-23, Nuremberg, Germany (2012. 5). 査読有
- 山本 剛, 山下 友樹, 松尾 勝秀, 兵頭 健生, 清水 康博: 陽極酸化膜 TiO₂膜と Pd-Pt 電極を用いたダイオード型 H₂ センサの特性改善 - 電極へのポリマーコーティング -, *Chemical Sensors*, Vol. 28, No. A (Proc. of the 53rd Chemical Sensor Symp.), Hamamatsu, Japan, pp. 100-102 (2012. 3). 査読無
- Takeo Hyodo, Masaki Nakaoka, Kazunari Kaneyasu, Hiroshi Kato, Hiroyuki Yanagi and Yasuhiro Shimizu: Diode-type Gas Sensors Fabricated with a Titania Film on a Ti Plate and Pd-Pt Electrodes -Effects of Polymer Coating on the Hydrogen-sensing Properties-, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 18 (2011) 212006. 査読有
- Takeo Hyodo, Masaki Nakaoka, Yasuhiro Shimizu, and Makoto Egashira: Diode-type H₂ Sensors Using Anodized TiO₂ Films - Structural and Compositional Controls of

Noble Metal Sensing Electrodes, Sensor Letters, Vol. 9, pp. 641-645 (2011. 4). 査読有
〔学会発表〕 (計 12 件)

1. Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu: Diode-type Gas Sensors -Effects of the Surface Coating of the Electrodes with Au or Polymers on the H₂ Sensing Properties-, The 10th Asian Conference on Chemical Sensors, Chiang Mai, Thailand, pp. 42-43 (2013. 11. 11-14). (招待講演)
2. Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu: Diode-type H₂ Sensors using an Anodized Titania Film Equipped with Noble-metal Electrodes, Jilin University, Changchun, P.R. China (2013. 6. 27). (招待講演)
3. Takeo Hyodo, Tomoki Yamashita, Ken Inoue and Yasuhiro Shimizu: Effects of surface modification of Pd or Pt electrode of diode-type gas sensors with Au on the H₂ responses and cross-responses to some inflammable gases, 5th GOSPEL Workshop, Yufuin, Oita, Japan, pp. 26-27 (2013. 5. 26-29).
4. Yasuhiro Shimizu, H₂ Sensing Performance of Anodized TiO₂-based Diode-type Gas Sensors, The Korean Sensors Society Conference 2012, Jeju, Korea, Proc. pp.23-26 (2012. 11. 16-17). (招待講演)
5. Takeo Hyodo, Tomoki Yamashita and Yasuhiro Shimizu: Effects of Surface Modification of Noble-metal Electrodes with Au on the H₂ Sensing Properties of Diode-type Gas Sensors, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, Honolulu, Hawaii, USA, Abs. No. 3851 (2012. 10. 7-12).
6. Yasuhiro Shimizu, Improvement of H₂ Sensing Performance of TiO₂-based Diode-type Gas Sensors, School of Electronic Science and Technology, Dalian University of Technology, P. R. China (2012.7. 5).
7. Go Yamamoto, Tomoki Yamashita, Katsuhide Matsuo, Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu: H₂ Sensing Properties of Diode-type Sensors Fabricated with Anodized TiO₂ Films Equipped with Polymer Coated Pd-Pt Electrodes, The 14th International Meeting on Chemical Sensors, Nuremberg, Germany, pp. 193-196 (2012. 5. 20-23).
8. 山本 剛, 山下 友樹, 松尾 勝秀, 兵頭 健生, 清水 康博: 陽極酸化膜 TiO₂膜と Pd-Pt 電極を用いたダイオード型 H₂ センサの特性改善 - 電極へのポリマーコーティング -, 第 53 回化学センサ研究発表会, 浜松 (2012. 3. 29-31).
9. 兵頭健生, 清水康博: 長崎発のガスセンサ材料, フィガロ技研講演会, 箕面, 大阪 (2011. 10. 27). (招待講演)
10. 山本 剛, 兵頭健生, 清水康博: ポリマーを被覆したダイオード型水素センサの低温作動特性, 第 48 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, p. 63 (2011. 7. 9).

11. Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu: Microstructural Design of Gas-Sensing Materials by Utilizing Various Templates, 4th GOSPEL Workshop, Tübingen, Germany, pp. 22-23 (2011. 6. 6-7). (招待講演)
12. 兵頭健生, 清水康博: ガスセンサへの応用を目指した多孔質材料の設計, 第 49 回先端材料研究交流会, 長崎 (2011. 5. 19). (招待講演)

〔図書〕 (計 3 件)

1. 清水康博, 25.3.2 ガスセンサー, 化学便覧 応用化学編 第 7 版, 丸善(2013.10).
2. 兵頭健生, 清水康博: 43 編 電気加熱・電気化学・電池, 13 章 電気化学計測・センサ, 電気工学ハンドブック (第 7 版), 一般社団法人 電気学会編, オーム社, pp. 2236-2241 (2013. 9).
3. 兵頭健生, 清水康博: 18 章 センサ, 18.2 ガスセンサ, 18.2.3 半導体ガスセンサ, 第 6 版 電気化学便覧, 丸善, pp. 682-685 (2013. 1).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: ガスセンサ

発明者: 清水康博, 兵頭健生, 中岡正樹, 加藤 寛, 柳 裕之, 兼安一成

権利者: 長崎大学, 株式会社トクヤマ, フィガロ技研株式会社

種類: 公開特許広報 (A)

番号: 特開 2011-220906 (特願 2010-91905)

出願年月日: 2010 年 4 月 13 日

国内外の別: 国内

〔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-e.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

兵頭 健生 (HYODO TAKEO)

長崎大学・大学院工学研究科・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・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 20150518