

貴金属を担持した WO_3 を用いたアンモニアセンサ†

前川知輝・玉置 純・三浦則雄・山添 昇

九州大学大学院総合理工学研究科 816 福岡県春日市春日公園 6-1

(1992年3月10日受付, 1992年4月20日掲載決定)

Ammonia Sensor Using Noble Metal-Loaded Tungsten Trioxide

Tomoki MAEKAWA, Jun TAMAKI, Norio MIURA and Noboru YAMAZOE

Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816

(Received March 10, 1992; Accepted April 20, 1992)

In an effort to develop a semiconductor type NH_3 sensor, the NH_3 sensing properties of WO_3 semiconductors loaded with colloidal noble metals were investigated. Among the various noble metals tested, Au was proven to be the most excellent promoter for the WO_3 -based NH_3 sensor, whereas Pt gave a very high NH_3 sensitivity at $200^\circ C$, but the response was too slow. Thus Au- WO_3 element could respond to NH_3 in air over a wide NH_3 concentration range of 5 ppb-50 ppm at $450^\circ C$, showing excellent characteristics in both NH_3 sensitivity and response rate. An optimum Au loading amount was shown to be 0.8 wt% with respect to the NH_3 sensitivity. The electrical resistance of Au- WO_3 element in air increased with an increase in Au loading. From the measurements of Seebeck coefficients it was revealed that the Au particles loaded interact with WO_3 and take the conduction electrons away when exposed to air, while those electrons are given back to WO_3 on exposure to NH_3 -containing atmospheres. It is concluded that such an electronic interaction between Au and WO_3 , susceptible to a change in atmosphere, is responsible for the prominent promoter action of Au.

1. 緒 言

半導体ガスセンサは、検知対象ガス（主に可燃性ガス）の吸着や反応に伴うセンサ素子の電気抵抗変化から、空気中の微量ガス成分を検知する。従来、このセンサはメタンや LPG などの漏洩を監視する警報器として広く用いられており、この場合の検知ガスの濃度は、爆発下限界の約 10 分の 1 に相当する数百 ppm から数千 ppm である。一方、有毒ガスなど、より低濃度のガス検知への応用も進みつつある。とくに最近、食品の鮮度測定や品質管理、居住環境管理、あるいは医療診断などに応用する新しい試みが行われている。この場合の被検ガスは、主に硫黄含有化合物、窒素含有化合物、芳香族、アルデヒド類などの多種多様なにおい成分であり、しか

も数 ppb～数 ppm の低濃度で存在することが多い。これらを確実に検出するには、それぞれの成分に選択的に応答し、かつ感度が従来よりはるかに高いことが求められる。

本研究では、下水道や生ごみから発生する代表的な悪臭成分のひとつである NH_3 を検知対象とし、これを高感度で検出できる半導体ガスセンサの開発を目指した。 NH_3 検知用センサは、すでに、 WO_3 ペレット¹⁾、 $Zn_xGeO_yN_z$ ²⁾、 $Al-ZnO$ ³⁾、 $AgCl$ ⁴⁾、 $Cr_{2-x}Ti_xO_3$ ⁵⁾ などを用いて試みられているが、いずれも感度などの特性が不十分で実用性を備えていない。一般論としては、塩基性ガスである NH_3 は酸性酸化物に吸着しやすいと考えられ、したがって酸性酸化物を用いたセンサ開発が望ましいと予想される。しかし実際にはそれほど単純ではなく、酸性酸化物である WO_3 などをそのまま用いても NH_3 に対する高い感度は得られない。そこで WO_3 に貴金属を

† 第 11 回表面科学講演大会 (1991 年 12 月 2～4 日) にて発表

担持して感度を向上させることを試みた結果、金を担持した WO_3 系素子が優れた NH_3 検知特性を示すことを見出した^{6,7)}。ここでは、金担持系センサの WH_3 検知特性を他の貴金属担持系と比較して示すとともに、金の増感作用との関連で行ったいくつかの検討結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 試料調製

WO_3 粉末試料は、パラタングステン酸アンモニウム $((NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O)$ を空气中、 $600^\circ C$ で 5h 熱分解した後、ボールミルで 24h 粉碎して得た。生成物が WO_3 単相であることは、粉末 X 線回折装置 (理学電機製、4011, $CuK\alpha$ 線使用) により確認した。

WO_3 への貴金属の担持は、主にコロイド吸着法により行った。種々の貴金属コロイド水溶液 (Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au: コロイド濃度 0.5mM, 戸田工業(株)から提供) を水で希釈して所定濃度にしたものに、 WO_3 粉末を懸濁させ約 5h 攪拌した。この時点でコロイド粒子は WO_3 粒子表面に吸着され、上澄み液はほぼ透明となった。これを濾過、乾燥した後、空气中で $600^\circ C$, 5h 焼成した。貴金属の担持量は、特に断らない限りいずれも 0.4 wt% とした。

2.2 コロイド粒子の粒径測定

コロイド水溶液を所定濃度 (He-Ne レーザー散乱強度が 8000~12000 cps になる程度) に水で希釈した後、レーザー粒径解析システム (大塚電子(株)製、LPA-3100, 九州大学中央分析センター所属) によりコロイド粒子の粒径分布を測定した。また、透過型電子顕微鏡 (TEM, 日本電子(株)製、JES-100S, 戸田工業(株)所属) によるコロイド粒子の直接観察も行った。

2.3 センサ素子作製および検知特性測定

センサ素子は、Fig. 1(a) のようにアルミナ管に電極として 2本の Pt 線を 3mm 離して巻きつけた後、 WO_3 試料粉末を水で練ってペースト状にしたものを塗布し、室温で乾燥後、空气中、 $700^\circ C$ で 4h 焼結することによって作製した。

センサ素子のガス検知特性は、流通系ガスセル中で $200\sim 600^\circ C$ の温度範囲で測定した。合成乾燥空気およびそれに 5ppb~50ppm の NH_3 を混合したガスを流通 (流速 $200\text{ cm}^3/\text{min}$) させ、素子の電気抵抗を直流電源 (10V) を用いた通常の測定回路により測定した。空气中の素子抵抗 (R_a) と NH_3 を含む気流中の素子抵抗 (R_g) との比 (R_a/R_g) をガス感度 (S) とした。

2.4 ゼーベック係数の測定

ゼーベック係数測定はリボン状 ($3 \times 15 \times 0.3\text{ mm}^3$) 試料を用いて行った。これは素子作製に用いた粉末を加圧

成型し、素子と同条件で焼成して得た。この試料を石英製支持体を用いて、Fig. 1(b) に示すように流通系測定セルに固定した。さらにその両端に白金-白金・ロジウム熱電対を固着して、試料両端の温度差 (ΔT) および電位差 (ΔV) の測定に用いた。試料加熱に用いた横型電気炉は、水平方向に均一な温度勾配ができるように設計されたもので、これにより試料に直線的な温度勾配をつけることが可能であった。試料両端の温度差 (ΔT) が約 $10^\circ C$ になるように実験条件を設定し、 ΔT と ΔV を正確に測定し、次式からゼーベック係数 (Q) を算出した。

$$Q = -\Delta V / \Delta T \quad (1)$$

試料温度は、両端温度の平均とし、 $300\sim 500^\circ C$ の温度範囲で変化させた。 Q からの電子濃度 (n) の算出は次式によった。

$$n = Nc / \exp(-eQ/k - A) \quad (2)$$

$$Nc = 2(2\pi m^* kT/h^2)^{3/2} \quad (3)$$

ここで Nc は状態密度であり、それに含まれる m^* は電子の有効質量、 k はボルツマン係数、 h はプランク定数である。また、 A はエネルギー輸送に関する定数である。 WO_3 のような縮退していない半導体に対しては、 $A=2^9$, $m^*=1.20m^0$ (m は電子の質量) となると報告されている。

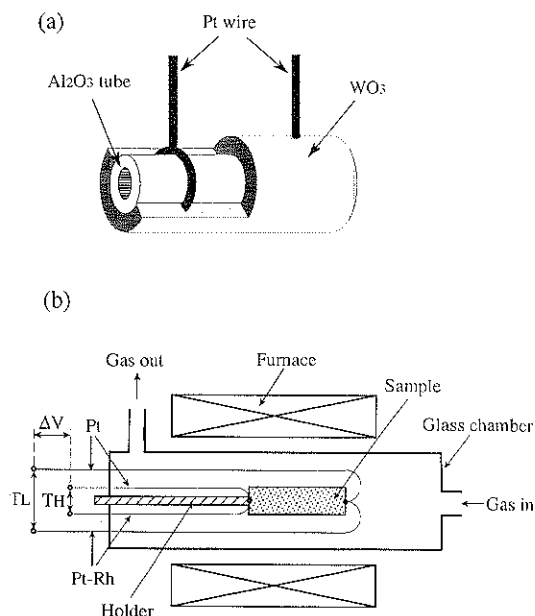


Fig. 1 Construction of sensor element (a) and the apparatus for the measurement of Seebeck effect (b).

3. 結果および考察

3.1 WO₃系素子のNH₃検知特性

7種類のWO₃系素子の50ppmNH₃に対する感度(R_a/R_g)を種々の温度で測定した。結果をFig. 2に示す。WO₃だけを用いた素子(WO₃素子)の感度はきわめて小さく、温度の上昇とともにわずかに増加するものの、600°Cにおける最大感度でも約5にすぎなかった。これに対して0.4wt%の貴金属(M)を担持した素子(以下、M-WO₃素子と記述する)では、Ruの場合を除いていずれもNH₃感度の改善がみられた。しかし、その様子はPt-WO₃素子とその他の素子とは大きく異なることがわかった。すなわち、Pt-WO₃素子では低温で改善効果が現れ、200°Cにおいて610という非常に高いNH₃感度を示すが、温度の上昇とともに感度が急激に低下し、300°C以上ではほとんど感度が消失した。一方、Au, Rh, Pd, Agの担持は低温域では改善効果がないが、400~500°Cの比較的高温域で感度を改善し、なかでもAu-WO₃素子は450°Cで極大感度39という大きな値を示した。

これまでに、WO₃へのPtあるいはPdの担持により可燃性ガス感度が向上したという古い報告¹⁾があるが、NH₃検知の詳細は記述されていない。Au-WO₃素子についてはわれわれが知る限りこれまで報告されていない。したがって、Pt-WO₃素子およびAu-WO₃素子が高いNH₃感度を示すことは注目すべき新発見であると考えられる。そこで、両素子の特性をさらに詳細に検討した。

3.2 Pt-WO₃素子のNH₃検知特性

Pt-WO₃素子の空気中での抵抗(R_a)、50ppmNH₃-空気混合ガス中での抵抗(R_g)、およびそれらから求まる感

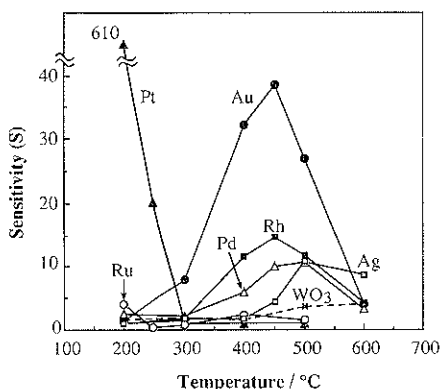


Fig. 2 Sensitivities of various noble metal (0.4 wt%)-loaded WO₃ elements to NH₃ (50 ppm) in air at various temperatures.

度(S)を温度の関数としてFig. 3(a)に示した。 R_a は200~300°Cでは約 $10^9\Omega$ と非常に高いが、300°C以上では大きく減少した。一方、 R_g は200°Cでは $3 \times 10^6\Omega$ と R_a よりも小さな値をとるが、温度の上昇とともに急増して300°Cで極大となり、 R_a とほぼ一致する $10^9\Omega$ を示した。また、それ以上の温度では R_a とほとんど同じ値をとりながら急減した。これらの挙動を反映して、前述のようにガス感度は200°Cでは高い値を示すものの、温度上昇とともに急減し、300°C以上では2以下の小さい値になることがわかる。

従来、WO₃にPtを担持した系は、担持しない系に比べてH₂還元を受けやすく、H₂中ではプロトンを取り込んでタングステンブロンズH₂WO₃を生成することが知られている¹⁰⁾。その際、PtはH₂を解離吸着し、それをスピルオーバー効果によってWO₃格子に引渡す役割を果たす。同様の機構がPt-WO₃素子のNH₃検知にも働いている可能性がある。Pt上にはNH₃が容易に

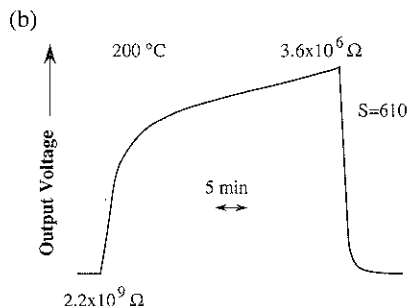
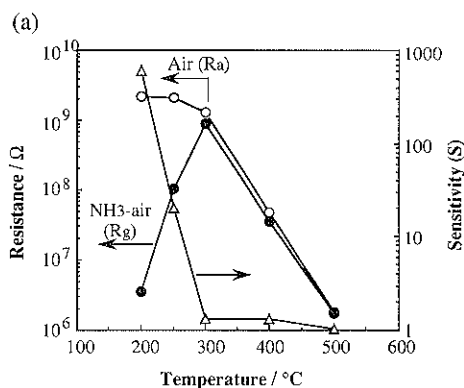


Fig. 3 Sensing properties of Pt (0.4 wt%)-WO₃ element to 50 ppm NH₃ in air.

(a) Temperature dependence of the electrical resistances of the element and resulting NH₃ sensitivity.

(b) Response transient on turning-on and-off NH₃ at 200°C.

吸着、解離して水素原子を生成するので、これが WO_3 を還元し、素子の電気抵抗を減少させると考えられる。多量の酸素が共存する本実験条件下では、吸着水素原子はスピルオーバー以外に、Pt 上の吸着酸素との反応にも消費される。低温ではスピルオーバーが起りやすく、高温では吸着酸素との反応が優先すると考えれば、観測されたように R_g が $200 \sim 300^\circ\text{C}$ の狭い温度範囲で急増し、 300°C 以上では R_a とほとんど一致する現象が説明できよう。また、 300°C 以上の小さな NH_3 感度は、 WO_3 表面と NH_3 との直接の相互作用に由来するものであろう。

200°C での Pt- WO_3 素子の応答曲線を Fig. 3 (b) に示す。50 ppm NH_3 (空気希釈) との接触により、最初は比較的速やかに抵抗値が減少 (出力電圧が増大) するが、その後緩慢な減少が続き、40 分経過後も完全な定常値には達しなかった。ただし、再び空气中に戻したときの回復は比較的速く、約 3 分で終了した。同様な応答挙

動は 250°C においてもみられた。応答が遅いのはスピルオーバーによる WO_3 の還元を伴うためであり、また、回復が速いのは WO_3 の再酸化が速いためと考えられる。ただし、再酸化の機構についてはまだ明らかでない。Pt- WO_3 素子は、低温ではこのように高感度であるが、応答速度が小さく、このままでは NH_3 センサとして実用性に乏しい。

3.3 Au- WO_3 素子の検知特性

Au- WO_3 素子の電気抵抗と NH_3 感度の温度依存性を Fig. 4 (a) に示す。この場合、空気中の電気抵抗 (R_a) は緩やかな山型を呈し、最大でも約 $10^6 \Omega$ であった。この抵抗値は、実用センサとして使用する際に通常の電気回路に十分適合する値である。 NH_3 中での抵抗値 (R_g) は 250°C 以下では $10^5 \Omega$ 程度であるが、それ以上の温度では単調に減少した。これらの結果として NH_3 感度 (S) は前述のように急峻な山型を呈し 450°C で極大値 39 をとる。 450°C における応答曲線を Fig. 4 (b) に示す。Pt- WO_3 とは対照的に NH_3 への応答はきわめて速く、約 7 秒で 90% 応答値に達し、20 秒以内で

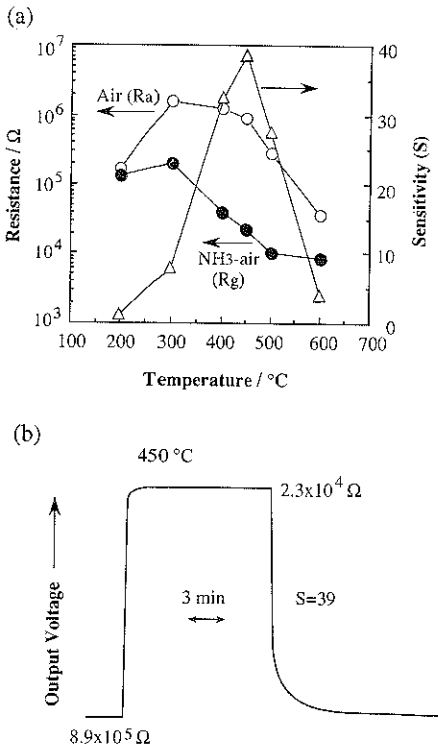


Fig. 4 Sensing properties of Au (0.4 wt%)- WO_3 element to 50 ppm NH_3 in air.

- (a) Temperature dependence of the electrical resistances of the element and resulting NH_3 sensitivity.
 (b) Response transient on turning-on and-off NH_3 at 450°C .

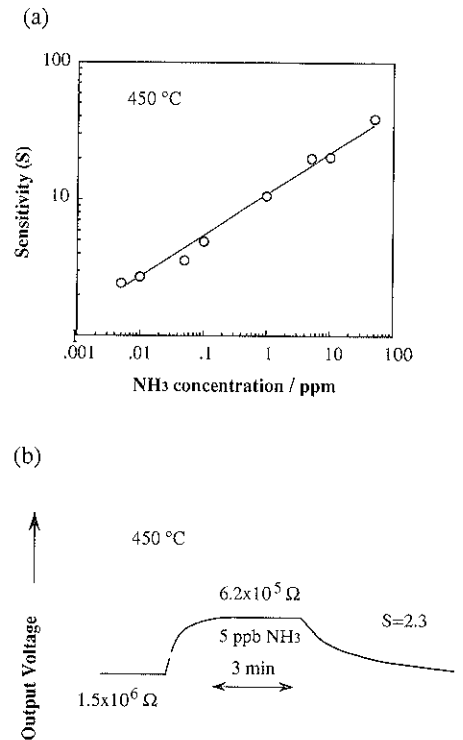


Fig. 5 NH_3 sensing properties of Au (0.4 wt%)- WO_3 element at 450°C .

- (a) Sensitivity vs. NH_3 concentration.
 (b) Response transient on turning-on and-off 5 ppb NH_3 .

定常値まで達した。また、空気に戻したときの回復も比較的速く、90%回復時間は約1分であった。

ところで、NH₃は刺激臭が強く、1ppm以下の低濃度ガスの検知も必要である。広い濃度範囲にわたってNH₃感度を調べた結果をFig. 5 (a)に示す。感度の対数とNH₃濃度の対数との間には、5ppb~50ppmの4桁にわたる広い濃度範囲で直線関係が成立することがわかる。またFig. 5 (b)に示すように、5ppbという極低濃度のNH₃にも2分程度で応答し、2.3という感度を示した。回復応答はやや遅く、90%回復時間は3分程度であった。

以上のように、Au-WO₃素子はガス感度、応答速度などの特性が良好であり、また極低濃度のNH₃も検知できることから、実用的NH₃センサとして有望である。

3.4 Auの担持量および担持法の影響

前節までに使用したAu-WO₃素子は、コロイド吸着法によって0.4wt%のAuを担持したものであるが、センサ検出特性には、Auの担持法や担持量が影響する可能性がある。まず、コロイド吸着法によってAu担持量の影響を調べた。Fig. 6はAu担持量を0~1.2wt%の範囲で変化させた素子の電気抵抗および50ppm NH₃に対する感度を示す。空気中の素子抵抗(R_a)は担持量の増加とともに急増し、0.8wt%で緩やかな極大値に達した。Au担持によって電気抵抗が増大することはきわめて興味深い。一方、NH₃気流中での抵抗(R_g)はAu担持量とともに緩やかに増大した。これらの結果、NH₃感度(S)はAu担持量にかなり大きく依存し、0.8wt%で極大値を示した。この素子では、50ppm NH₃に対する感度が67にも達しており、前述の担持量0.4wt%のものに比べてさらに高感度であることがわかる。

一般に、担持金属の分散状態は担持法によって変わる

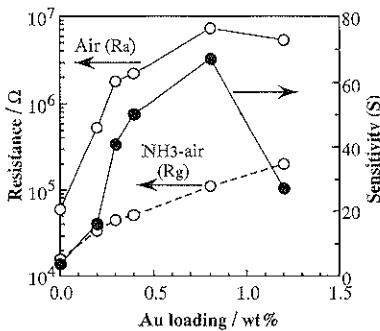


Fig. 6 Influences of Au loading on the electrical resistances and NH₃ sensitivity of WO₃-based elements (NH₃ 50 ppm, 450°C).

ことが知られている。そこで塩化金酸 (HAuCl₄) 水溶液を含浸した後、熱分解 (600°C) するという通常の方法でAuを担持した。この方法(含浸法)およびコロイド吸着法で0.4wt%のAuを担持した素子のNH₃検出特性をTable 1に示した。含浸法素子はコロイド吸着法素子と比べて応答、回復ともにかなり遅く、またNH₃感度も低いことにより、コロイド吸着法のほうが担持法として優れていることがわかる。

3.5 ゼーベック係数

NH₃検知機構に関する知見を得るために、0.4wt%

Table 1 NH₃-sensing properties of Au (0.4 wt%)-WO₃ elements prepared by colloidal adsorption method (A) and conventional impregnation method (B).

Element	Sensitivity to 50 ppm NH ₃	Times for 90% response (s)	Times for 70% recovery (s)
A	39	7	33
B	16	20	210

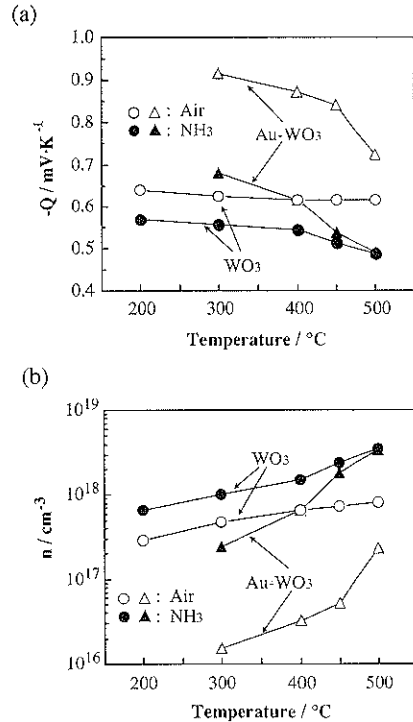


Fig. 7 Electronic properties of Au (0.4 wt%)-WO₃ and WO₃ (pure) in air and in 50 ppm NH₃-containing air. (a) Seebeck coefficients. (b) Resulting carrier (electron) concentrations.

の Au を担持した Au-WO₃ 試料および担持していない WO₃ 試料について、種々の条件下でゼーベック係数 (Q) を測定した。結果を Fig. 7(a) に示す。WO₃ の n 型半導体としての性質を反映して Q はすべて負の値であった。 Q は雰囲気や Au 担持の有無によって大きく変化した。 Q の測定値から前述の(2)式により求めた電子濃度 (n) を Fig. 7(b) に示す。 n もまた雰囲気や Au 担持により大きく変化することがわかる。空気中における WO₃ 試料の電子濃度は、単結晶 WO₃ のホール係数測定より求められた値⁹⁾ (250°C で約 10^{18} cm^{-3}) とほぼ一致した。NH₃ 中で n が増大するのは、WO₃ の表面が NH₃ により一部還元されることを示唆している。注目されるのは 300~500°C の測定温度範囲において、Au-WO₃ 試料の空気中における電子濃度が、WO₃ 試料よりもはるかに小さい値をとることである。これは WO₃ の伝導電子が担持 Au 粒子により奪われることを示している。NH₃ を含む気流中では n は大きく増大し、400°C では WO₃ 試料の空気中における値に近づいている。このように、Au-WO₃ 試料では電子濃度が雰囲気によって大きく変化しており、これが Au-WO₃ 素子に高い NH₃ 感度をもたらすと理解される。

3.6 Au-WO₃ 素子の NH₃ 検知機構

上述のように、WO₃ は単独で用いてもほとんど NH₃ 検知感度がないのに対して、Au を担持すれば優れた NH₃ 検知特性を示すようになる。本研究で用いた Au コロイド粒子の電顕写真および粒径分布を Fig. 8 に示す。粒子の 90% は 7~11 nm の粒径をもち、平均粒径は 9.6 nm である。WO₃ 上の担持された Au 粒子の電顕観察はまだ行っていないが、Pd コロイドの SnO₂ への担持¹¹⁾ では担持後もコロイド粒子の粒径がほぼ維持されていることから、Au-WO₃ でも同様であろうと推測される。空気中の素子抵抗の増大やゼーベック係数の絶対値の増大から示されるように、担持 Au 粒子は単に WO₃ 上に分散しているのではなく、WO₃ の伝導電子を奪う強い相互作用を起こしている。一方、NH₃ 気流中では相互作用が弱められ、伝導電子が WO₃ に戻される。このような電子的相互作用とその雰囲気依存性が Au による増感作用の本質であると考えられる。

電子的相互作用による増感が起こる系として、われわれは Pd-SnO₂ 素子 (H₂ 検知)、Ag-SnO₂ 素子 (H₂ 検知)¹²⁾、CuO-SnO₂ 素子 (H₂S 検知)¹³⁾ を報告している。空気中では、電子的相互作用のために、いずれの素子も SnO₂ 素子に比べて異常に高い電気抵抗を示すが、被検ガス(空気希釈)中では相互作用が破られて低抵抗化し、これによって大きなガス感度が発現される。現象的に

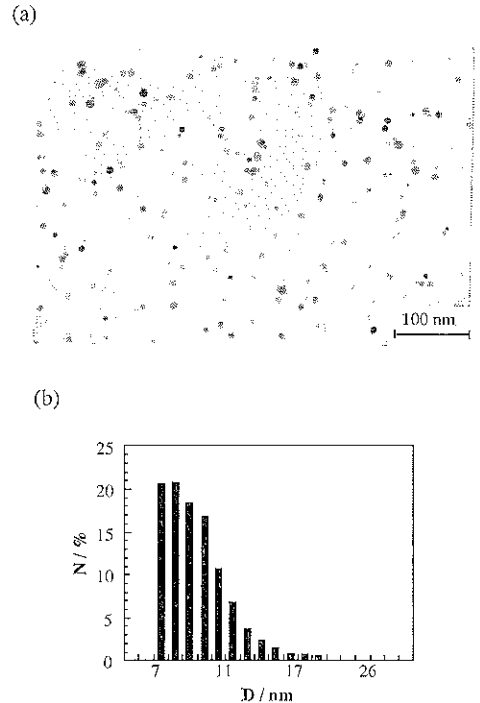


Fig. 8 TEM photograph (a) and Au particle diameter distribution (b) of colloidal Au.

は、本研究の Au-WO₃ 素子もこれらとまったく同じ挙動を示す。Pd-SnO₂ 系や Ag-SnO₂ 系では、Pd や Ag は実際には空気中において酸化物 (PdO, Ag₂O) で存在し、これらの酸化物と SnO₂ との間で電子的相互作用が起こり、被検ガス中で酸化物が還元されると相互作用が消滅する。CuO-SnO₂ 系の場合には、CuO と SnO₂ との相互作用は、CuO が Cu₂S に変化することによって消滅する。これらでは電子的相互作用の発現と消滅が担持物質 (レセプタ) の化学変化に伴われて起こることが明白である。一方、Au-WO₃ 素子では、明白にはこのような化学変化を考えにくい、この場合にも電子的相互作用が Au 粒子の吸着酸素もしくは表面酸化層を介して起こるのではないかと推測される。

WO₃ はバンドギャップが 3.2 eV の n 型半導体である。その電子親和力は 5.18 eV であり^{14,15)}、Fermi 単位は伝導帯の下端より 0.1~0.2 eV 低い位置にあるものと考えられる。一方、Au の仕事関数は 5.3~5.5 eV であり¹⁶⁾、その電子単位は WO₃ の Fermi レベルとほとんど一致する。しかし、Au には Au₂O や Au₂O₃ の酸化物が知られており、Au⁺/Au⁰ および Au³⁺/Au⁰ 系の酸化還元電位は標準水素電極基準では 1.68 および 1.50 eV、真空基準に直せばそれぞれ -6.17 および -5.99

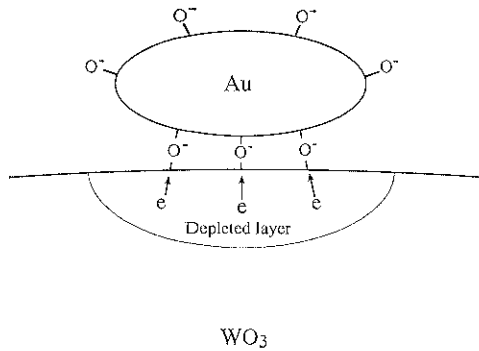


Fig. 9 A schematic model for the electronic interaction between Au and WO₃.

eVである。したがって、Au粒子への酸素吸着が起こったり、あるいは表面酸化物層が形成されれば、その電子準位はWO₃のFermi準位より下方にくることになる。そのため、両者を接合すればWO₃の伝導電子はAu側に引寄せられ、WO₃には空乏層が形成されるであろう。Fig. 9にひとつの概念図を示した。Au粒子—WO₃界面に介在する吸着酸素あるいは表面酸化物層によって、界面近傍のWO₃中に空乏層を形成するような電子的相互作用が起こるとしたものである。NH₃存在下では、NH₃との反応によって吸着酸素が奪われ、空乏層も縮小あるいは消失するとすれば、Auの増感作用をよく説明できる。ただし、このような機構はまだ推定の域を出ておらず、今後さらに究明する必要がある。

WO₃は、吸着酸素が表面に生成しない酸化物のグループに属し、また可燃性ガスの酸化反応における触媒活性も小さいことが知られている。一方、Auも酸化触媒活性が小さい金属である。この両者の組合せによって、NH₃検知特性に優れたセンサができあがることはきわめて興味深い。これは、NH₃が比較的反応性に富む化学物質であることと無縁ではないと思われる。同じく反応性に富むCOに対しては、Au/α-Fe₂O₃などが優れた低温酸化触媒活性を示すことが知られている¹⁷⁾。高いガス感度の発現には、一般には適度な触媒活性が求められるが、NH₃のように反応性に富むガスに対しては、通常は活性の小さなAuとWO₃の組合せによって、触媒活性の最適化が図られるものと思われる。反応性の高いガスを検知対象とするセンサの設計には、このように活性の小さい材料の選択が望ましいものと考えられる。

4. ま と め

貴金属を担持した種々のWO₃系素子のNH₃検知特性を調べ、Auを担持したWO₃素子が450℃において

高感度でかつ速い応答を示すことを見出した。この素子は5ppbの極低濃度から50ppmまでの広い濃度範囲において、NH₃を検知する能力がある。検知特性はAuの担持法や担持量に依存し、Auコロイドの吸着法により0.8wt%のAuを担持した系で最も優れた特性が得られた。ゼーベック係数の測定から、Auの担持によりWO₃の電子濃度が大きく減少することが見出され、AuとWO₃との間に強い電子的相互作用が存在することが確認された。空気中では電子的相互作用により高抵抗状態にある素子が、NH₃中では相互作用が失われて低抵抗化するのがAuによる増感効果の本質であると考えられ、これについて考察した。

謝 辞

貴金属コロイド粒子試料を提供していただき、またAu粒子のTEM観察をしていただいた戸田工業(株)の今井知之氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) P. J. Shaver : Appl. Phys. Lett. **11**, 255 (1967).
- 2) G. Rosse, M. Ghers, J. Lebigot, J. Guyader, Y. Laurent and Y. Colin : Sensors and Actuators **14**, 133 (1989).
- 3) 南戸秀仁, 南内嗣, 高田新三 : 公開特許広報昭 62-2147 (1987).
- 4) U. Lauer and J. Maier : Sensors and Actuators **B 2**, 125 (1990).
- 5) P. T. Moseley and D. E. Williams : Sensors and Actuators **B 1**, 113 (1990).
- 6) 前川知輝, 玉置純, 三浦則雄, 山添 昇 : 第11回表面科学講演大会講演要旨集 (1991) p. 53.
- 7) T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe : Chem. Lett. **1992**, 639 (1992).
- 8) J. A. Marley and R. C. Dockerty : Phys. Rev. A **140**, 304 (1965).
- 9) J. M. Berak and M. J. Sienko : J. Solid State Chem. **2**, 109 (1970).
- 10) R. B. Levy and M. Boudart : Journal of Catalysis **32**, 304 (1974).
- 11) S. Matsushima, T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe : Catalytic Science and Technology **1**, 201 (1991).
- 12) S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura and N. Yamazoe : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 1798 (1988).
- 13) T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe : Chem. Lett. **1991**, 575 (1991).
- 14) 窪川 裕, 本多健一, 斉藤泰和 : “光触媒” (朝倉書店, 1988).
- 15) H. A. Butler and D. S. Ginley : J. Electrochem. Soc. **125**, 228 (1978).
- 16) 日本化学会編 : “化学便覧基礎編” (丸善, 1984).
- 17) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada : Chem. Lett. **1989**, 405 (1989).