

Micro Review

# 車載診断及び環境計測を目指した 高性能固体電気化学式ガスセンサの開発

## Development of Solid-State Electrochemical Gas Sensors Aiming at On-board Diagnosis and Environmental Monitoring

九州大学産学連携センター 三浦 則雄  
Kyushu University Norio Miura

Among various analytical methods developed for detection of environmental pollutants, electrochemical solid-state gas sensors have received great attention due to their advantages such as high sensitivity, high selectivity, rapid response and portability. Over the years, we have developed a large number of high-performance solid-state gas sensors using various sensing electrode (SE) materials. One of the important approaches is the use of yttria-stabilized zirconia (YSZ)-based gas sensors employing oxide-SEs under various detection modes. Several experimental parameters such as operating temperature, thickness and morphology of SE have been optimized to achieve highly desirable sensing characteristics. The obtained sensors showed excellent performances with a great scope for application in on-board and environmental monitoring. This micro review provides an overview of the mixed-potential-type, amperometric and impedancemetric gas sensors recently developed by our group for detection of environmental pollutants.

### 1. はじめに

昨今の環境問題に対する世界的な意識の高まりの中で、自動車や種々の産業プロセスから排出される窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) や炭化水素 (HCs) などの大気汚染物質による都市部での大気環境悪化は深刻である。そのため、厳しい排ガス規制が世界的に行われており、今後も規制はますます強化されつつある (図1)。例えば、次期欧州排ガス規制であるEuro VI (2014年規制開始予定) では、ディーゼル乗用車からのNO<sub>x</sub>, HCs, CO排出規制値は、それぞれ0.06, 0.1, 1.0 g/kmといった非常に厳しい値に設定される予定である<sup>1)</sup>。そのため、車の燃費の向上とともに排ガスを大幅に低減させる必要があり、新型排ガス浄化触媒だけでなく、それらを最適に作動させるために各排ガス成分の濃度を高精度に監視・診断できるセンサが必要である<sup>2)</sup>。また、現在、GC-MSや化学発光法などの高価な大型分析装置を用いて行っている大気環境汚染ガスのモニタリング用にも、安価で小型の超高感度ガスセンサの開発が切

望されている。

車載診断用排ガスセンサについては、これまでに種々のタイプが提案、検討されてきたが、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 固体電解質を素子の主構成材料に用いたセンサが最も実用性が高いと考えられている。これは、ガソリン車用三元触媒の浄化率を最適に制御するための酸素 (空燃比) センサとして、YSZが30年以上にわたって使用されてきた実績があるためである<sup>3)</sup>。この空燃比センサは、全世界で年間約1億2千万個生産されており、その高温作動性、応答性能、化学的、機械的安定性は非常に優れている。このセンサでは、YSZの両端にPt電極を取り付けて酸素濃淡電池を構成し、ネルンスト式に基づいて両電極側の酸素分圧比に応じて発生する平衡起電力をセンサ信号としている。このような通常の平衡電位型センサに対して、新規ジルコニアガスセンサの代表例としては、NOの電気化学的還元で発生した酸素のポンプ電流を応答信号とする電流検出型NO<sub>x</sub>センサ<sup>4)</sup>と、後述する混成電位型NO<sub>x</sub>センサが挙げられる<sup>5)</sup>。

表1には、我々がこれまでに報告した主なジルコニアガスセンサをまとめて示す<sup>6-44)</sup>。管状または平板型YSZを素子の主構成材料に、主に金属酸化物を検知極材料として用いたこれらのガスセンサは、取り出す応答信号により混成電位型、電流検出型及び複素インピーダンス応答型に分類される。これより、同じ検知方式であっても、検知極材料を選ぶことで被検ガス種や検知可能濃度範囲を大幅に変化でき、この検知極材料の選択の重要性が分かる。また、同じ検知極材料を用いた場合でも、応答特性はその粒径、多孔性、厚さなどにも大きく依存し、作動条件 (特に作動温度や作動方式) によっても変化する。また、これらの因子を変化させることは、検知メカニズムの解明にも結びつく。そのため、この表1においては、検知極材料の種類や微細構造、或いは作動条件などの因子をうまく選択するこ

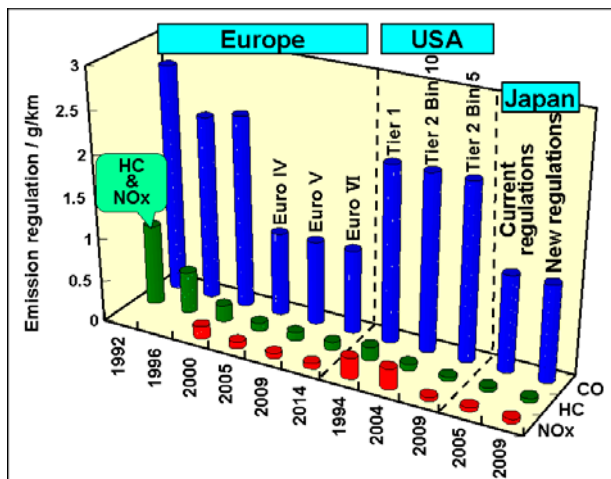


図1 自動車排ガス規制の世界的動向

表1 種々の方式のジルコニアガスセンサについての我々の最近の報告例

SE	Gas	Conc. (ppm)	Temp (°C)	Year
<b>混成電位応答方式</b>				
CdMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NO <sub>x</sub>	5-4000	500-600	1996
CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NO <sub>x</sub>	20-600	500-600	1997
CdO/SnO <sub>2</sub>	CO	20-4000	600	1998
CdO	HCS	50-800	600	2000
WO <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub>	5-200	500-700	2000
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NO <sub>x</sub>	25-436	550-650	2001
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NO <sub>x</sub>	50-436	600-700	2002
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NO <sub>x</sub>	50-436	600-700	2002
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub>	10-200	600	2003
ZnO	NO <sub>x</sub>	40-450	600-700	2004
NiO	NO <sub>x</sub>	10-400	700-900	2005
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub>	50-400	700	2006
NiO+Rh	NO <sub>x</sub>	5-100	800	2006
NiO+WO <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub>	1-100	800	2007
NiO+Au	NO <sub>x</sub>	50-400	600-800	2007
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HCS	0.01-0.2	450	2007
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HCS	50-800	790	2008
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	HCS	10-400	550	2008
NiO/Au	NH <sub>3</sub>	10-100	800	2008
Nano-Au	HCS	50-400	550	2009
Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O	NO <sub>x</sub>	10-400	800	2009
<b>電流検出方式</b>				
CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NO <sub>x</sub>	20-600	500-600	1998
ZnO+Pt	HCS	10-800	600	2007
<b>複素インピーダンス応答方式</b>				
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NO <sub>x</sub>	50-400	600-700	2002
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	70-30000	500-900	2004
ZnO+Pt	HCS	10-800	600	2006
ZnO	HCS	0.05-0.8	600	2007
ZnO/SnO <sub>2</sub>	HCS	0.05-0.8	600	2007

とにより、優れた応答特性が得られたいくつかの例を示している。

以下では、車載診断用及び環境計測用という観点から、上記の3つの検出方式のジルコニアガスセンサについて、我々の最近の代表的な成果を紹介する。

## 2. 混成電位型ガスセンサ

混成電位型センサでは、ネルンスト式で与えられる平衡電位を応答信号とするのではなく、図2に示すように、検知極/固体電解質の反応界面における①被検ガスの電気化学反応（例えばNO<sub>2</sub>の場合にはカソード反応）と②酸素の電気化学反応（アノード反応）という反対方向の2つの電気化学反応が同時に進行することにより発生する混成電位（定常電位）を応答信号として取り出す。さらにこの時、検知極層を被検ガスと酸素が透過する際に、③両ガスが気相反応（例えばNO<sub>2</sub>の場合にはNOとO<sub>2</sub>への分解）を起こす。そのために、電気化学反

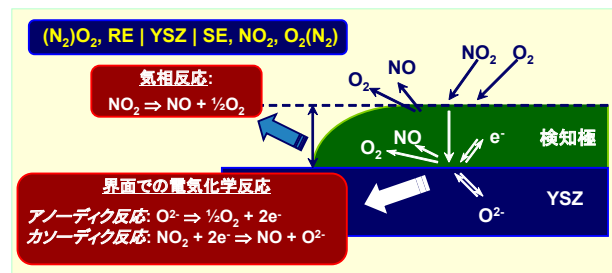


図2 NO<sub>x</sub>検知に対するセンシングモデル

応界面に到達する被検ガス量（濃度）は、検知極材料の気相反応活性によっても大きく影響を受ける。従って、被検ガスに対して高感度で高選択的な混成電位応答を得るためには、界面での相対する2つの電気化学反応に対するそれぞれの触媒活性と気相反応に対する触媒活性の3者をバランス良く制御する必要がある。

### 2.1 NiO系検知極を用いた高温作動型NO<sub>x</sub>センサ

自動車のエンジンは、高速走行などの場合に900°Cにも達することがあるため、高い耐熱性が要求される。ただし、混成電位型NO<sub>x</sub>センサでは、作動温度が600°C以上では感度が大幅に低下する場合がほとんどであった。ところが最近、高温作動という観点で検知極材料の探索を系統的に行ったところ、図3(a)に示すようにNiOを検知極に用いた場合に、850°Cの高温でもかなり高いNO<sub>2</sub>感度を示すことを見出した<sup>15,16</sup>。また、NiOに第2成分の添加を行ったところ、3 wt.% Rhあるいは10 wt.% WO<sub>3</sub>を添加した場合に、NO<sub>2</sub>感度が大きく向上することも分かった<sup>21,22</sup>。図3(b)には、NiO単独、NiO(+ 3 wt.% Rh)およびNiO(+ 10 wt.% WO<sub>3</sub>)を検知極に用いた時のNO<sub>2</sub>感度の濃度依存性を示した。いずれの場合も感度とNO<sub>2</sub>濃度の対数とは良好な直線関係を示し、第2成分の添加によりNO<sub>2</sub>感度が大幅に改善されていることが分かる。WO<sub>3</sub>を添加した場合には、1 ppm

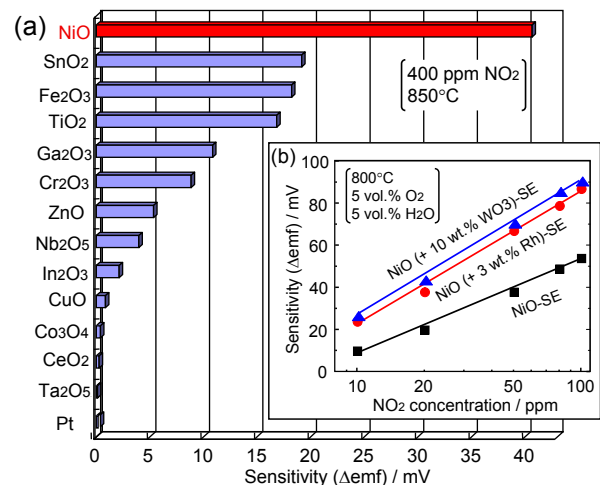


図3 (a)種々の金属酸化物を検知極に用いた混成電位型YSZセンサのNO<sub>2</sub>感度の比較、(b)NiO系検知極を用いた素子に対する感度のNO<sub>2</sub>濃度依存性

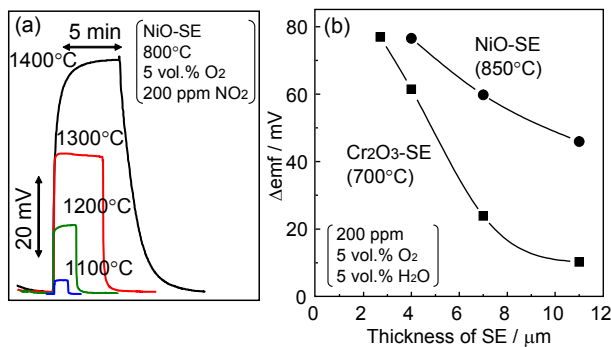


図4 (a)焼成温度の異なるNiO検知極を用いた混成電位型YSZセンサのNO<sub>2</sub>に対する応答曲線、(b)NiOまたはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を検知極に用いた素子のNO<sub>2</sub>感度の検知極膜厚依存性

の低濃度NO<sub>2</sub>の検知も可能であり、材料価格がRhの約1/100である点を考慮すれば、より実用的であると言える。

次に、検知極材料の粒径および検知極の膜厚がセンサ応答に及ぼす影響について検討を行った<sup>14,17</sup>。まず、素子焼成温度を1100-1400°Cの範囲で変化させ、検知極材料であるNiOの平均粒径を0.5  $\mu\text{m}$ から2  $\mu\text{m}$ の間で制御した。図4(a)には、各温度で焼成した素子の200 ppm NO<sub>2</sub>に対する応答曲線を示す<sup>14</sup>。これより、高温焼成してNiO酸化物の粒径が大きくなるほど、応答速度は若干遅くなるが、より大きな起電力応答が得られることが分かる。これは、粒径が増大することで気相触媒活性が低下し、電極界面に到達するNO<sub>2</sub>量が増加したためと考えられる。一方、電極反応の場である三相界面領域が減少するために電極活性は低下し、応答/回復速度が低下したと思われる。NO<sub>2</sub>に対する感度と応答速度を考慮すると、最適焼成温度は1300°Cであるといえる。図4(b)にはNiOおよびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を検知極に用いた素子について、200 ppm NO<sub>2</sub>に対する感度の検知極膜厚依存性を示した<sup>17</sup>。これより、膜厚を薄くするほど高い感度を示すことが分かる。これは、膜厚を減少させるほどNO<sub>2</sub>の気相分解活性の寄与が低下したためと考えられる。以上の結果より、検知極の微細構造や膜厚を変化することで、酸化物の気相触媒活性および電極反応活性を制御して応答特性を改善できることが分かった。

## 2.2 排ガス用及び大気環境用炭化水素センサ

自動車排ガスには、NO<sub>x</sub>だけでなくHCsも多く含まれている。そこで、混成電位型センサによる炭化水素の選択的検知を目的とし、検知極材料として6種類のZn系酸化物について検討を行った。その結果、ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いて550°Cで動作させた場合に、CH<sub>4</sub>を除く炭化水素に対して選択的に応答し、CO、NO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>などの他ガスにはほとんど応答しないことを見出した。また、この素子の9種類の炭化水素に対する感度を測定したところ、感度は炭化水素の炭素数にほぼ比例し、CとHの結合性（飽和、不飽和）にはほとんど影響を受けないことが分かった。したがって、本素子では排ガス中のトータル炭化水素濃度の測定ができる可能性がある。

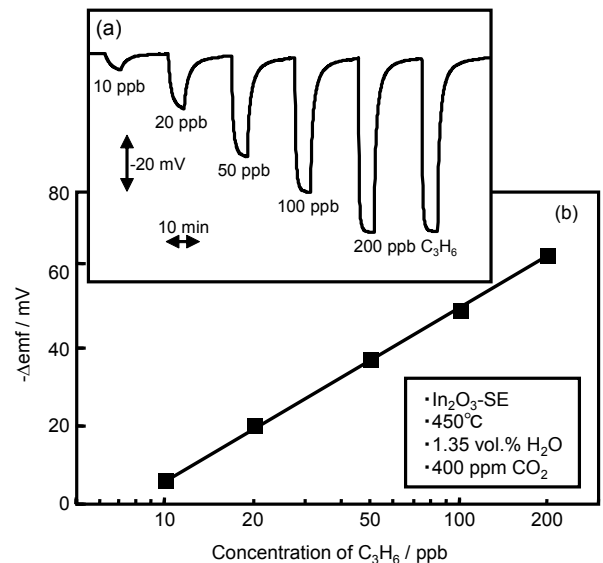


図5 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>検知極を用いた混成電位型YSZセンサについての (a)極低濃度C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>に対する応答曲線、(b)感度のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>濃度依存性

ところで、混成電位型ジルコニアセンサでは、検知極材料と作動温度を選択することにより、ppbレベルの極低濃度炭化水素の検出も可能である。現在、大気環境中炭化水素のモニタリングは、水素炎イオン化検出器を用いたガスクロマトグラフ (GC-FID) やガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) により行われているが、これらの分析装置は大型で高価であり、リアルタイム測定ができないという難点がある。そのため、安価で小型の炭化水素センサの開発が切望されている。筆者らはジルコニア素子の検知極にIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い、ジルコニアセンサとしては比較的低温の450°Cで作動させることで、数十ppbの極低濃度のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を比較的選択的に検出可能なことを見出した<sup>35,40</sup>。図5には本素子の10-200 ppb C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>に対する応答曲線 (a)と感度のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>濃度依存性 (b)を示す。90%応答時間は3分程度であるが、大気環境モニタリングとして使用するには許容範囲である。また、感度はC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>濃度の対数とほぼ直線関係を示し、20 ppbの極低濃度のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>に対しても20 mVもの感度を得られた。混成電位型ジルコニアセンサを用いて、このような数十ppbレベルのガスに対して十分な起電力応答が得られた例は、これまでに報告されていない。さらに最近では、検知極材料と作動条件を最適化することにより、トルエンなどのVOCも超高感度で選択的に検出可能なことを見出している。したがって、本混成電位型ガスセンサは、大気環境計測用センサとしても新規な応用が期待できる。

## 2.3 ナノ化材料の検知極への応用

ナノサイズ化した材料を混成電位型ジルコニアセンサの検知極として用い、特性の大幅な改善を目指した検討も行っている。まず、検知極膜厚をナノサイズまで低減した素子の応答特性の検討を行った<sup>18,19</sup>。薄膜検知極は、平板YSZの表面にNiターゲットをスパッタ後に酸化して作製し、膜厚はスパッタ時

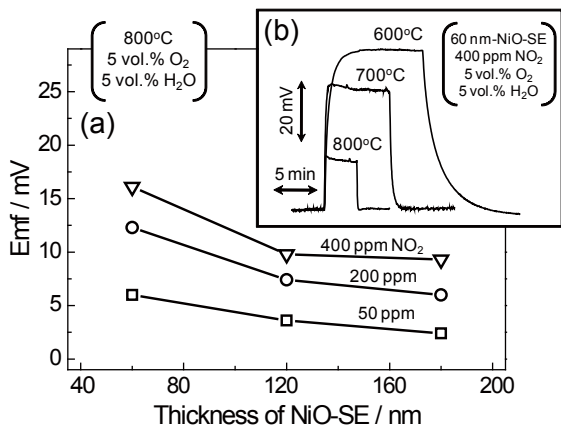


図6 (a) 薄膜NiO検知極を用いた混成電位型YSZセンサのNO<sub>2</sub>に対する感度の膜厚依存性、(b) 種々の温度での400 ppm NO<sub>2</sub>に対する起電力応答曲線

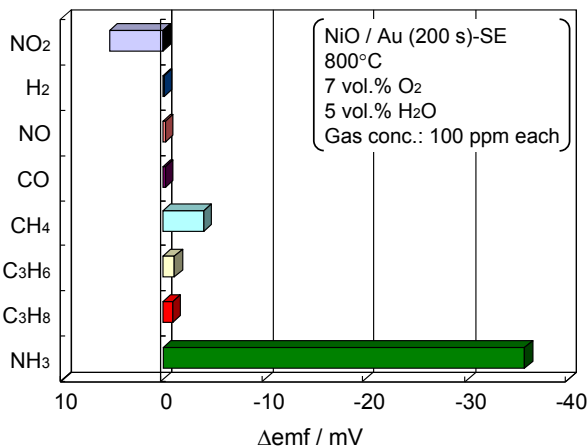


図7 スパッタAu上にNiO層を積層させた検知極を用いたYSZセンサの800°Cにおける種々のガスに対する感度の比較

間を変化させて60-180 nmの範囲で制御した。図6(a)には、異なる膜厚のNiO検知極を用いた素子について、種々の濃度のNO<sub>2</sub>に対する800°Cでの感度を比較した。いずれの濃度に対しても、感度は膜厚が薄いほど増加することが分かる。また、図6(b)に示すように、素子の作動温度を800°Cから600°Cまで低下させることで感度は3倍以上増加するが、種々の還元性ガスにも応答するため、NO<sub>2</sub>選択性はなかった。そこで、NiO薄膜上にAuを60 nmほどスパッタした積層型検知極を作製し、応答特性の検討を行った。この結果、積層したAuが還元性ガスの気相酸化触媒として働き、単層検知極の場合に比べてNO<sub>2</sub>選択性が大幅に向上することが分かった<sup>34,38)</sup>。

一方、スパッタしたAu粒子上にNiO層をスクリーン印刷したコンポジット材料を検知極として用いることにより、NH<sub>3</sub>を選択的に検知可能なセンサを最近提案している<sup>37)</sup>。図7には、この素子の種々のガスに対する800°Cでの感度を示すが、優れたNH<sub>3</sub>選択性が得られている。本センサは、尿素SCRシステムを組み込んだディーゼルエンジンの排ガス中NH<sub>3</sub>のモニタリング用として、将来使える可能性がある。

### 3. 新型電流検出型ガスセンサ

電流検出型センサでは、被検ガスを直接電気化学的に酸化もしくは還元した時に得られる電流値を応答信号とする。そのため、応答速度が比較的速いことや、被検ガスの検知極への拡散速度を制限することにより限界電流応答が得られることなどの特徴がある。その一方で、電流応答値や感度が不十分な場合や、電圧を常に印加するために素子の安定性が低いこともある。そこで筆者らは、新規な測定法である「パルス電位印加法」の提案による応答特性の改善について検討した。従来の測定方法では、一定の電位を検知極に印加中にガスをベースガスから被検ガスに切り替え、この時に得られる電流値の差を読み取ってセンサ感度としている。これに対して、新規応答法では、被検ガスを流通中に電位を0.03秒程度、瞬間的に印加し、この時得られるピーク電流値を読み取って応答信号とする。

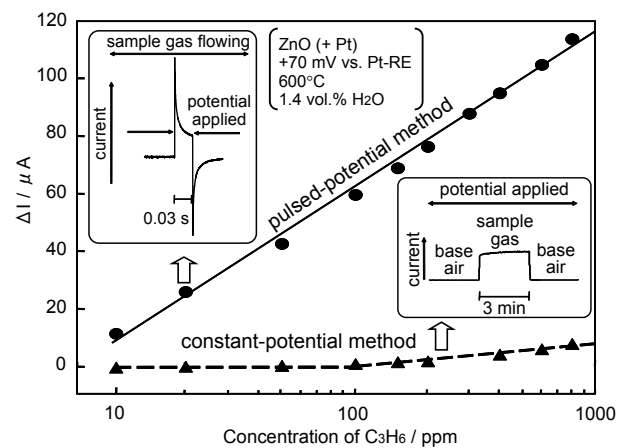


図8 ZnO(+Pt)を検知極に用いた電流検出型YSZセンサを2種類の検出方式で作動させた場合のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>に対する応答特性

図8には、ZnO(+Pt)を検知極に用いた素子について、作動温度を600°Cとし、検知極の電位をPt参照極に対して+70 mVとした時の両測定法での電流感度のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>濃度依存性を示した<sup>27)</sup>。これより、「パルス電位印加法」を用いることで、感度は従来法よりも20倍程度大きく向上していることがわかる。また、本素子は、優れた炭化水素選択性を示すとともに、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>感度が水蒸気濃度 (1.4-16 vol.%) や酸素濃度 (3-20 vol.%) の影響をほとんど受けないことも分かった。さらに、本素子の安定性については、従来法を用いた場合には、測定開始から5日で感度が初期値の25%までに大きく低下したのに対して、「パルス電位印加法」を用いた場合には、検討した1ヶ月以上にわたって初期感度をほぼ一定に維持できることが分かった。したがって、電位印加時間を短縮した新規な作動方式であるこの「パルス電位印加法」を用いることで、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>感度を大幅に向上できるだけでなく、安定性も大きく改善可能なることがわかった。

### 4. 複素インピーダンス応答型ガスセンサ

最近、著者らは、上記の混成電位型や電流検出型センサと

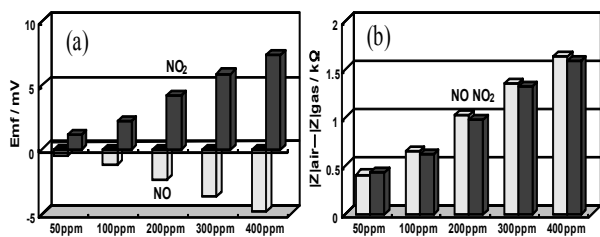


図9 ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を検知極に用いた (a) 混成電位型及び (b) 複素インピーダンス応答型YSZセンサのNO, NO<sub>2</sub>に対する感度の比較

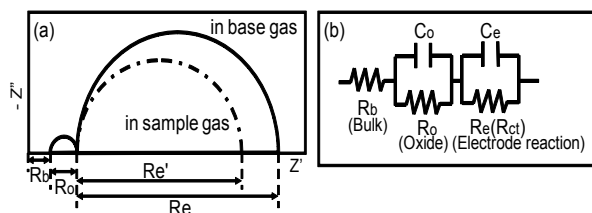


図10 複素インピーダンス応答型YSZセンサの (a) ナイキストプロット及び (b) 等価回路の模式図

は検出方式が全く異なる複素インピーダンス応答型センサを新たに提案している<sup>28,29)</sup>。これは、被検ガスによる電極界面での複素インピーダンス変化を応答信号とする方式である。図9には、ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を検知極に用いた混成電位型及び複素インピーダンス応答型センサについて、種々の濃度のNO及びNO<sub>2</sub>雰囲気中での感度の比較を示す。混成電位型では、NOとNO<sub>2</sub>に対する応答信号が逆であるのに対して、複素インピーダンス応答型では同じ方向であり、さらに感度もほとんど同じであることが分かる。

図10には、複素インピーダンス応答型センサのナイキストプロット及び等価回路の模式図を示すが、この方式のセンサでは、空気中と比較して、NOおよびNO<sub>2</sub>雰囲気中では低周波数側での半円弧が縮小している。この半円弧の直径は電極界面での反応抵抗を示していると考えられ、本素子では、NO<sub>x</sub>導入により反応抵抗の減少が起こることになる。この時、被検ガス中と空気中での半円弧の直径の差（感度）はNOとNO<sub>2</sub>で等しく、しかも濃度の対数とほぼ直線関係を示す。そのため、トータルNO<sub>x</sub>濃度の測定を行う場合、混成電位型センサではNOのNO<sub>2</sub>への変換電極を必要とするが、本方式の素子ではそれが不要な。また、本方式により、広濃度範囲の水蒸気<sup>31)</sup>、水素含有化合物<sup>32)</sup>、高濃度炭化水素<sup>29)</sup>の検知も可能なことを報告している。

さらに、この複素インピーダンス応答型センサは、極低濃度の炭化水素ガスに対しても比較的高い感度を示すことを見出しており<sup>30)</sup>、前述したIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>検知極を用いた混成電位型センサと同様に、大気環境計測用にも応用できる可能性がある。特に、SnO<sub>2</sub>層上にZnOを積層した検知極を用いた複素インピーダンス応答型センサでは、0.05-0.8 ppmの濃度範囲で選択的にC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を検出可能なことを見出している。

## 5. おわりに

ジルコニアガスセンサの高性能化を図る上で、新規電極材料の探索、検知極層の膜厚や微細構造の最適化、検知極材料のナノサイズ化、最適な素子作動温度の検討、新規検出方法の提案などが非常に重要であることを述べた。このうち、新規検知極材料を見出すことが、特異的で優れた特性の発現に最も重要であることは言うまでもない。ただし、実際の製品化となると、優れた感度、選択性、応答速度に加えて、長期安定性の確立が最も重要な要件となる。

現在、ジルコニアガスセンサとしては、前述したように空燃比センサが大量生産されて車載用として実装されているが、今後、NO<sub>x</sub>センサやNH<sub>3</sub>センサなども、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒や尿素SCRシステム等の新型排ガス触媒の制御用として実用されるようになれば、燃費の大幅な向上と排ガス量のさらなる低減が同時に達成される。また、排出量がこれからさらに厳しく規制されるHCs及びCOについても、高感度、高選択的な検知が是非とも必要になる。

このようないくつかのガスセンサを排ガス中に同時に設置することができれば、運転者が排ガス濃度や触媒の作動状況を、車を操縦中に知ることができる新型車載診断 (OBD) システムの実現も可能となる<sup>45)</sup> (図11)。さらに、大気環境モニタリングの分野でも、種々の大気汚染ガスを超高感度、高選択的に検知できる超小型で省電力化した安価なマルチガスセンサが実用化されれば、従来の分析装置が抱えていた設置スペースの確保、メンテナンスの必要性、長い測定間隔といった問題が解決される。また、従来よりも圧倒的に多くの計測地点へのセンサの設置やデータの大量収集が可能となるため、道路周辺の汚染ガス濃度をリアルタイムで観測したり、全国各地の大気汚染状況のマッピング化もできる。そのため、環境汚染の監視だけでなく予測もできる可能性がある<sup>46,47)</sup>。今後、この種の研究がさらに活性化され、環境分野に大きな貢献を果たすことを期待したい。

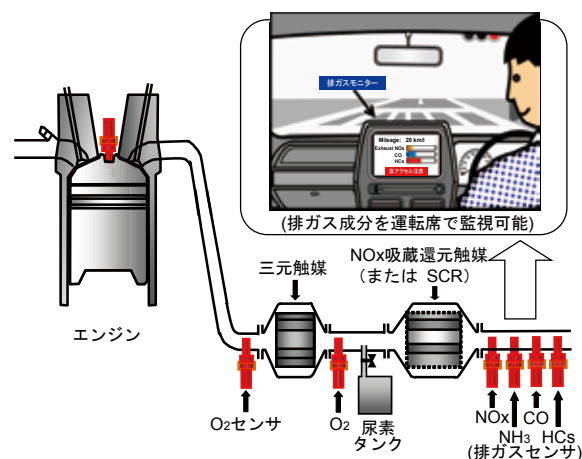


図11 各種排ガスセンサからの情報により、排ガス成分の状況が運転席でモニターできる次世代乗用車

## 参考文献

- 1) DieselNet: <http://www.dieselnet.com/standards>
- 2) 佐々木雄一、自動車技術、61(2)、35 (2007).
- 3) J. Riegel, H. Neumann, H.-M. Wiedenmann, *Solid State Ionics*, **152**, 783 (2002).
- 4) 日本ガイシ: <http://www.ngk.co.jp/>
- 5) T. Ono, M. Hasei, A. Kunimoto, T. Yamamoto, A. Noda, *JSAE Rev.*, **22**(1), 49 (2001).
- 6) N. Miura, H. Kurosawa, M. Hasei, G. Lu, N. Yamazoe, *Solid State Ionics*, **86**, 1069 (1996).
- 7) N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, H. Kurosawa, M. Hasei, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(2), L33 (1996).
- 8) G. Lu, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1445 (1997).
- 9) S. Zhuiykov, T. Nakano, A. Kunimoto, N. Yamazoe, *Electrochem. Commun.*, **3**, 97 (2001).
- 10) S. Zhuiykov, T. Ono, N. Yamazoe, N. Miura, *Solid State Ionics*, **152**, 801 (2002).
- 11) N. Miura, S. Zhuiykov, T. Ono, M. Hasei, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **83**, 222 (2002).
- 12) T. Ono, M. Hasei, A. Kunimoto, N. Miura, *Electrochemistry*, **71**(6), 405 (2003).
- 13) N. Miura, K. Akisada, J. Wang, S. Zhuiykov, T. Ono, *Ionics*, **10**, 1 (2004).
- 14) P. Elumalai, J. Wang, S. Zhuiykov, D. Terada, M. Hasei, N. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, H95 (2005).
- 15) N. Miura, J. Wang, M. Nakatou, P. Elumalai, M. Hasei, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, H9 (2005).
- 16) N. Miura, J. Wang, M. Nakatou, P. Elumalai, S. Zhuiykov, M. Hasei, *Sens. Actuators B*, **114**, 903 (2006).
- 17) P. Elumalai, N. Miura, *Solid State Ionics*, **176**, 2517 (2005).
- 18) V. V. Plashnitsa, T. Ueda, N. Miura, *Inter. J. Appl. Ceram. Tech.*, **3**, 127 (2006).
- 19) V. V. Plashnitsa, T. Ueda, P. Elumalai, N. Miura, *Sens. Actuators B*, **130**, 231 (2008).
- 20) P. Elumalai, M. Hasei, N. Miura, *Electrochemistry*, **74**, 197 (2006).
- 21) J. Wang, P. Elumalai, D. Terada, M. Hasei, N. Miura, *Solid State Ionics*, **177**, 2305 (2006).
- 22) N. Miura, J. Wang, P. Elumalai, D. Terada, T. Ueda, M. Hasei, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, J246 (2007).
- 23) N. Miura, T. Raisen, G. Lu, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **47**, 84 (1998).
- 24) N. Miura, T. Shiraiishi, K. Shimanoe, N. Yamazoe, *Electrochem. Commun.*, **2**, 77 (2000).
- 25) T. Ueda, P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, N. Miura, *Chem. Lett.*, **37**(1), 120 (2008).
- 26) N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **52**, 169 (1998).
- 27) T. Ueda, V. V. Plashnitsa, M. Nakatou, N. Miura, *Electrochem. Commun.*, **9**, 197 (2007).
- 28) N. Miura, M. Nakatou, S. Zhuiykov, *Sens. Actuators B*, **93**, 221 (2003).
- 29) M. Nakatou, N. Miura, *Sens. Actuators B*, **120**, 57 (2006).
- 30) R. Wama, M. Utiyama, V. V. Plashnitsa, N. Miura, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2774 (2007).
- 31) M. Nakatou, N. Miura, *Electrochem. Commun.*, **6**, 995 (2004).
- 32) M. Nakatou, N. Miura, *Solid State Ionics*, **176**, 2511 (2005).
- 33) P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, T. Ueda, N. Miura, *Electrochem. Commun.*, **10**, 745 (2008).
- 34) V. V. Plashnitsa, T. Ueda, P. Elumalai, T. Kawaguchi, N. Miura, *Ionics*, **14**(1), 15 (2008).
- 35) N. Miura, S. Mori, R. Wama, P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, M. Utiyama, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**(9), J69 (2008).
- 36) Y. Fujio, V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, N. Miura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**(10), J73 (2008).
- 37) P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, Y. Fujio, N. Miura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**(11), J79 (2008).
- 38) V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, N. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **155**(11), J301 (2008).
- 39) R. Wama, V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, T. Kawaguchi, Y. Fujio, M. Utiyama, N. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(5), J102 (2009).
- 40) V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, T. Kawaguchi, Y. Fujio, N. Miura, *J. Phys. Chem. C*, **113** (18), 7857 (2009).
- 41) C. O. Park, J. W. Fergus, N. Miura, J. Park, A. Choi, *Ionics*, **15**(3), 261 (2009).
- 42) P. Elumalai, J. Zosel, U. Guth, N. Miura, *Ionics*, **15**(4), 405 (2009).
- 43) P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, Y. Fujio, N. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(9), J288 (2009).
- 44) V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, Y. Fujio, N. Miura, *Electrochimica Acta*, **54**(25), 6099 (2009).
- 45) 三浦則雄、上田太郎、V. V. Plashnitsa, “ナノイオニクス-最新技術とその展望-”、シーエムシー出版、第9章、p. 254 (2008).
- 46) 三浦則雄、上田太郎、和間良太郎、藤尾侑輝、マテリアルインテグレーション、21(5)、43 (2008).
- 47) N. Miura, P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, T. Ueda, R. Wama, M. Utiyama, *Solid State Gas Sensing*, Springer, Chapter 5, 181 (2009).