高イオン導電体を用いた常温作動型全固体酸素センサー

浅野 誠・桑野 潤・加藤正義

(東京理科大学工学部工業化学科, 162 東京都新宿区神楽坂 1-3)

Ambient Temperature Solid-State Oxygen Sensor Using Fast Ion Conductors

Makoto ASANO, Jun KUWANO and Masayoshi KATO

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Science University of Tokyo,)
(1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162)

A chemical sensor using both fluoride ion conductor, PbSnF_4 , and silver ion conductor, $\text{Ag}_2\text{I}_4\text{WO}_4$, is proposed for monitoring the concentration of oxygen gas at room temperature. The sensor of the $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{I}_4\text{WO}_4/\text{PbSnF}_4/\text{Pt}$ type was assembled by pressing powders of silver and the electrolytes into a pellet and by sputtering platinum thereon. The potentiometric and amperometric response characteristics were examined by measuring the electromotive force and the short-circuit current. The sensor could detect oxygen gas ranging from 0.01 to 1 atm at room temperature. The 90% response time of the amperometric response, 3 min on average, was 20 times shorter than that of the potentiometric one. The short-circuit current increased linearly with increasing partial pressure of oxygen, whereas the electromotive force varied directly with the logarithm of partial pressure of oxygen following a Nernst-type equation. The Nernstian slope suggested one-electron reduction of adsorbed oxygen molecules on the Pt sensing electrode. The influence of humidity, the use of fast ion conductors, the preparation of PbSnF_4 , and the response mechanism were also reported and discussed. The sensor showed the best amperometric response characteristics among this kind of sensor reported so far. The results obtained here confirmed the utility of PbSnF_4 and $\text{Ag}_2\text{I}_4\text{WO}_4$ as a solid electrolyte for ambient temperature oxygen sensors.

[Received May 25, 1989; Accepted July 14, 1989]

Key-words: Oxygen sensor, Fluoride ion conductor, Silver ion conductor, Ambient temperature, Solid electrolyte, Solid state

1. 緒 言

酸素濃度を簡便な方法により測定し、制御するための酸素センサーの役割は、科学計測や産業用としても重要である。現在、常温で実用化されているガルバニ型酸素センサーは、内部に電解液を用いているため、小型化や in situ 測定に不向きで、測定環境が制限される。この問題を解決するために、電解液の代わりに SrCl_2 (+ SrO)¹⁾, BiF_3 ²⁾, LaF_3 ^{2)~6)}, PbSnF_4 ^{7)~9)} などのハロゲン化物イオン導電性の固体電解質を用いた低温及び常温作動型固体酸素センサーの研究が内外で活発に行われている。なかでも PbSnF_4 は、従来センサー用電解質として用いられている LaF_3 の単結晶や蒸着膜に比べ、安価で、調製(溶液からの沈殿合成)が容易なうえ、その単なる粉末加圧成形体でも、既知フッ化物イオン導電体中で最高のイオン導電性 ($10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 25°C , LaF_3 ¹⁰⁾ に比べ約 10^5 倍高い) をそのまま生かすことができる最も有望なセンサー用電解質である。

Siebert らは、この電解質を用いて Sn , SnF_2 / PbSnF_4 /Fe-Pt (Fe-phthalocyanine) のような構造の電位検出型センサーを試作し、常温で雰囲気中の酸素に応答することを見いだした⁸⁾。しかし、このようなセンサーは応答速度が遅い、三電極式で構造が複雑などの欠点がある。

あり、実用化には至っていない。そこで本研究では、室温で強電解質溶液に匹敵する $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ という高い銀イオン導電性を示す $\text{Ag}_2\text{I}_4\text{WO}_4$ ¹¹⁾ を、可逆性の優れた低分極性の内部参照極(銀/銀イオン導電体)用固体電解質として、 PbSnF_4 と組み合わせて用いたセンサーを粉末加圧成形により試作した。それにより、電流検出も可能となった固体酸素センサーの電位及び電流応答特性について検討したので、その結果を報告する。

2. 実 験

2.1 電解質の調製

フッ化物イオン導電体 PbSnF_4 の調製は、原則的には Perez らの調製方法¹²⁾を用いて行ったが、水溶液を用いるこの方法では不純物として $\alpha\text{-PbF}_2$ が混合してくるので、下記のように水-メチルアルコール系混合溶液を用いる方法も検討した。20°C で、少量の HF 溶液を加えた 0.05~0.32 mol/l SnF_2 水溶液に、 SnF_2 溶液の 2 分の 1 の濃度の $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液又は水-60 vol% メチルアルコール系混合溶液を徐々に加え PbSnF_4 を沈殿させ、これを濾過して冷水で洗浄後、室温で約 48 時間減圧乾燥した。

銀イオン導電体 $\text{Ag}_2\text{I}_4\text{WO}_4$ の出発成分原料となる AgI

及び Ag_2WO_4 は、それぞれ、0.1 mol/l 濃度の KI 溶液及び Na_2WO_4 溶液に 0.1 mol/l AgNO_3 溶液を加えて調製した沈殿物を 80°C 、約 24 時間減圧乾燥して合成した。 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ は Takahashi らの方法¹¹⁾に従い、 AgI と Ag_2WO_4 との粉末混合物 (モル比 4:1) を 400°C で 18 時間、パイレックス製ガラス管中にて溶解した後、大気中で放冷して合成した。

調製した $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ 及び PbSnF_4 は、X線回折、交流導電率測定を行い、文献値^{11), 13)}と比較した後、センサーの電解質として用いた。交流導電率は、 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ 及び PbSnF_4 の各々のペレット (直径 8 mm, 厚さ 2 mm) を作製し、両面に金を直流スパッタして電極を設け、交流インピーダンス (周波数範囲: 5 Hz~13 MHz) 測定を行い、その結果を複素インピーダンス平面上で解析し求めた。

2.2 センサー作製

まず、 PbSnF_4 、 $\text{PbSnF}_4 + \text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ (同体積混合物)、 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ 、 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4 + \text{Ag}$ (同体積混合物) の各粉末を順に積層するように、100 MPa でそれぞれ 1 分間ずつ一軸加圧成形し、最後に Ag 粉末を加えて、300 MPa で 2 分間一軸加圧成形し、五層からなるセンサーペレット (直径 8 mm, 厚さ 2 mm) を作製した。また、短絡電流特性に及ぼす $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ の影響について検討するために、 PbSnF_4 、 $\text{PbSnF}_4 + \text{Ag}$ (同体積混合物)、 Ag の三層からなるセンサーペレット (直径 8 mm, 厚さ 2 mm) も上述と同様に作製した。

次に、それらの Ag 側の面に銀線を銀導電性樹脂 (銀ドータイト; 藤倉化成製) を用いて付与し、 PbSnF_4 面 (検知面) 以外をエポキシ樹脂 (アラルダイト ラビット; チバガイギー製) で外装した。同時に、白金線を検知面近傍のエポキシ樹脂上に付与した後、 PbSnF_4 面に白金を直流スパッタ (析出速度 $80 \text{ \AA}/\text{min}$, 膜厚 $60 \sim 70 \text{ \AA}$) して検知極とし、図 1 の構造のセンサー (直径 10 mm, 厚さ 3 mm) を試作した。

Fig. 1. Schematic structure of the oxygen sensor.
1: Pt wire, 2: Sensing electrode (Pt sputtered film), 3: PbSnF_4 , 4: $\text{PbSnF}_4 + \text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$, 5: $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$, 6: $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4 + \text{Ag}$ powder, 7: Ag powder, 8: Epoxy resin, 9: Ag conductive paste, 10: Ag wire

2.3 測定方法

センサー特性 (起電力, 電流) は、所定の温度において 2 台の質量流量計 (小島製作所製, MODEL 3600) を用いて調製した種々の酸素分圧の乾燥 $\text{O}_2\text{-N}_2$ 混合気体 (流量 100 ml/min) 中で、デジタルエレクトロメーター (アドバンテスト製, TR 8652, 内部抵抗 $10^{13} \Omega$) を用いて測定した。湿度の影響は、2 連の飽和槽を伴った分流式の湿度発生装置とデジタル湿度計 (テストターム社製, テクノターム 5408 型) を用いて調べた。

3. 結果及び考察

3.1 電解質の調製と性質

0.025 mol/l $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液と 0.05 mol/l SnF_2 水溶液との HF 酸性下での混合では、室温では沈殿物が得られなかったため、この混合液を 5°C に徐々に冷却したところ白色の沈殿物が得られた。この沈殿物の X 線回折を行ったところ、Perez らの報告による $\alpha\text{-PbSnF}_4$ (単斜晶)¹²⁾ の回折線以外に不純物として $\alpha\text{-PbF}_2$ (斜方晶) のメインピークである (012) 面の回折線が見られた (図 2-a)。また、収率が約 40% と低くなった。

そこで溶液濃度を高めることとし、0.32 mol/l SnF_2

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PbSnF_4 prepared from

- a: 0.05 mol/l $\text{SnF}_2 + 0.025 \text{ mol/l } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ aq. solution,
- b: 0.32 mol/l $\text{SnF}_2 + 0.16 \text{ mol/l } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ aq. solution,
- c, d: 0.32 mol/l $\text{SnF}_2 + 0.16 \text{ mol/l } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Water-30 vol% methanol) solution.

水溶液に 0.16 mol/l $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液とを混合した結果、室温で沈殿が生成し、収率が 90% 以上に改善できた。しかし、上述の場合よりも強度は小さいが、 $\alpha\text{-PbF}_2$ の回折線が見られた (図 2-b)。そこで上述の $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を水-メチルアルコール系混合溶液 (60 vol% メチルアルコール含有) に替えて、混合したところ、室温でさらに収率良く沈殿が得られ、 $\alpha\text{-PbSnF}_4$ 以外の回折線は見られなくなった (図 2-c, d)。

交流インピーダンス測定の結果から、水-メチルアルコール系溶液を用いて調製した PbSnF_4 のフッ化物イオン導電率は、 $2.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25°C) と求められ、Vilminot らの報告した導電率 ($10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 20°C)¹³⁾ とほぼ一致した。したがって PbSnF_4 は、 LaF_3 ³⁾ に比べ約 10^5 倍高いフッ化物イオン導電性を示すことがわかる。

また、本研究で調製した $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ の銀イオン導電率は、 $2.7 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25°C) となり、Takahashi らの報告した導電率 ($4.7 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 25°C)¹¹⁾ とほぼ一致し、強電解質溶液に匹敵するイオン導電性を示した。この $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ 粉末と Ag 粉末とを混合して構成した $\text{Ag}/\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ 電極は、次の電極反応

が固体電極としては極めて可逆的に進むため、 $100 \mu\text{A}$ 以下の電流ではほとんど分極しない¹¹⁾。したがって、この電極は、安定した電位を示す低分極性の優れたセンサー用固体内部参照極となると考え、本センサーの電極として採用した。

3.2 センサーの応答特性

3.2.1 起電力応答特性

図 3 に、 25°C 、 50°C におけるセンサーの酸素分圧変化に対する起電力応答曲線の一例を示した。酸素分圧の段階的变化に対応した緩慢な応答が得られたが、定常値に達した後、ドリフトすることなく安定していた。その 90% 応答時間は、酸素分圧の昇圧方向において、 25°C で 60 分、 50°C で 30 分以内、降圧方向では、それぞれ昇圧方向の 1.5~2 倍程度の時間を要した。また、低分圧になるほど応答が遅くなった。図 4 に、それぞれの温度における起電力と酸素分圧の対数との関係を示した。センサー起電力 (E) は、少なくとも酸素分圧 0.01 atm から 1 atm の範囲で、

$$E = E_0 + 2.303 (RT/nF) \cdot \log P_{\text{O}_2} \quad (2)$$

のような Nernst 型の式に従い、酸素分圧の対数に対して良い直線性を示した。ここで、 P_{O_2} は酸素分圧、 E_0 は定数、 n は電極反応に関与する見掛けの反応電子数を表す。この直線の傾きからそれぞれの温度における n を求めると n (25°C) = 1.0、 n (50°C) = 1.3 となることから、Pt 検知極における電極反応は、ほぼ一電子反応であると考えられる。

Fig. 3. Potentiometric response curves of the oxygen sensor to stepped changes in partial pressure of oxygen at 25° and 50°C .

Fig. 4. Dependence of the electromotive force of the oxygen sensor on oxygen partial pressure at 25° and 50°C .

このように電極状態が酸素分圧に対応した平衡関係になるのを待って測定する電位検出型では、上述のように Nernst 式に従う応答特性を示したが、応答が遅いので、センサーを電流検出型として用いることにより、応答速度の改善を試みた。

3.2.2 短絡電流応答特性

図 5 に、 25°C におけるセンサーの酸素分圧変化に対する短絡電流応答波形の一例を示した。酸素分圧の段階的变化に対応し良好な応答が得られた。その 90% 応答時間は、酸素分圧の昇圧方向において約 3 分以内となった。また、酸素分圧の降圧方向でのそれは、約 10 分以内となり、電位検出型に比べ約 20 倍も早く酸素分圧の変化に応答した。このように電流検出型の場合には、検知極での電極反応が定常状態になれば良く平衡になるのを待つ必要がないため、応答速度の改善が見られたと思われる。

Fig. 5. Amperometric response curve of the oxygen sensor to stepped changes in partial pressure of oxygen at 25°C.

Fig. 6. Dependence of short-circuit current (I_{scc}) on oxygen partial pressure at 25°C for the oxygen sensors.

a : immediately after preparation,
b : tested 10 times for a month,
c : Ag/PbSnF₄/Pt type sensor

図6-aに、酸素分圧と短絡電流との関係を示した。センサーの短絡電流 (I_{scc}) は、酸素分圧と比例関係にあり、

$$I_{scc} = I_0 + A \cdot P_{O_2} \quad (3)$$

で表され、酸素分圧に対して良い直線性を示した。ただし、 I_0 及び A は定数。直線の傾きから求めたセンサー感度 (dI_{scc}/dP_{O_2}) は、約 20 nA/atm となった。LaF₃ を用いた酸素センサーの場合、測定電流値は酸素分圧 1 atm、室温において、単結晶で約 1 nA³⁾、蒸着膜で数十～数百 pA^{3), 6)} とかなり小さく、しかも酸素分圧の間には直線関係は得られていない。したがって、PbSnF₄ を用いた場合のほうが酸素分圧と比例関係にある安定した大きな電流が得られ、酸素分圧測定に適していると思われる。

また、Ag₆I₄WO₄ を用いていないセンサーを測定した結果、酸素分圧の段階的变化に対応した良好な応答が得られ、その 90% 応答時間も Ag₆I₄WO₄ を用いたセンサー

と同程度ではあった。しかしながら、酸素分圧と短絡電流との関係 (図6-c) は、(3) 式のような直線関係を示さなかった。更に、酸素分圧 1 atm、室温における短絡電流値は約 7 nA となり、上述の Ag/Ag₆I₄WO₄ 内部参照極を用いたセンサーの場合よりもかなり減少した。このような特性を示す原因は、カソード側の構成が Ag/Ag₆I₄WO₄ を用いたセンサーの場合と同一であるから、アノード側にあると考えられる。つまり、Ag/Ag₆I₄WO₄ 電極を用いたセンサーは、ナノアンペアオーダーの電流ではアノード分極は全く起こさないのに対し、このセンサーはアノード分極を起こし、結果的に短絡電流値が減少して直線関係も失われたと考えられる。

また、Ag₆I₄WO₄ を用いたセンサーについて作製から一ヶ月後 (端子間：オープン、空気中で保存) 短絡電流を測定した結果、90% 応答時間及び酸素分圧に対する短絡電流の直線性は、ほとんど変化しなかった。しかし、その間に約 10 時間の測定を 10 回欠的に行うと、短絡電流値の低下 (約 10% 減) が見られた (図6-b)。

3.2.3 応答特性に及ぼす湿度の影響

Ag₆I₄WO₄ を用いたセンサーについて、25°C、一定酸素分圧下で相対湿度 (RH) を変化させた場合の短絡電流の経時変化の一例を、図7に示した。短絡電流が定常値に達した後、相対湿度を急激に段階的に増加または減少させた場合のみ、短絡電流は、それぞれ一時的に若干増加又は減少した後、もとの定常値に戻った。このときの電流変化量と相対湿度の間には、特定の関係はなかった。この現象の原因は、検知極-PbSnF₄ 界面に存在する電気二重層の容量が、誘電率の大きな水の吸着着により変化するのに伴って流れる充放電電流と思われる。したがって、通常の測定環境中における緩慢な湿度変化の場合には、その影響をほとんど受けないが、急激に大きく高湿から低湿、又はその逆に変化させた時にその影響が現れるものと思われる。

3.2.4 センサーの応答機構

検知極の電極反応に直接関与する酸素種が、被測定系

Fig. 7. Influence of humidity on response curves at 25°C.

気相中の酸素分子⁴⁾やこれと検知極上で吸着平衡にある(すなわち同じ化学ポテンシャルをもつ)吸着酸素分子であれば、センサーの起電力は電極材料によらず一定となると考えられる。しかしながら、センサーの起電力は電極材料を金、パラジウムなど¹⁴⁾又は各種金属のフタロシニアン錯体⁹⁾に替えると、一定酸素分圧下の測定にもかかわらず、それぞれ異なった起電力を示すことが知られている。このような現象は、例えば、外気と直接接していない電極-電解質界面の電極反応に有利な特定部位に、電極材料によって異なった化学ポテンシャルをもって弱く化学吸着している酸素分子(O_{2ad})^{15), 16)}が、電極反応に直接関与していると考えれば説明できる。

検知極での電極反応は、このような吸着酸素が、一電子還元されるとともに、電極上から脱離して $PbSnF_4$ 中の表面または粒界に超酸化物イオンとなり、移行する過程

として想定できる。

センサーのアノード側での反応は、銀のアノード反応とそれにより生成した Ag^+ イオンと O_2^- に追い出された $PbSnF_4$ 中の F^- イオンによる、 $Ag_6I_4WO_4$ - $PbSnF_4$ 界面における AgF の生成反応を包括する次式で表すことができる。

したがって、センサーの全反応は、(4)式と(5)式から次式となる。

よって、センサーの起電力は、次式で表される。

$$E = E_1 - 2.303(RT/F) \cdot \log(aO_2^- (PbSnF_4) / aO_{2ad}) \quad (7)$$

ここで、 E_1 は定数。なお、一定の相に関する銀、フッ化物イオン、 AgF の活量は一定であるので略してある。また、 $PbSnF_4$ における O_2^- 活量 ($aO_2^- (PbSnF_4)$) も微弱なセンサーの電極反応によってほとんど変化せず、センサー調製時から一定と考えると次式が得られる。

$$E = E_2 + 2.303(RT/F) \cdot \log aO_{2ad} \quad (8)$$

センサーが(2)式に従い応答するのは、酸素分圧に伴って aO_{2ad} も一定の変化をするためであると考えられる。

電流応答の場合には、短絡すると(6)式の起電力反応が進行し、外部回路に電流が流れる。このとき $PbSnF_4$ 中の電荷担体が問題となるが、 O_2^- イオンやそれから解離するといわれている O^- イオンは、 $PbSnF_4$ の検知極との電極界面近傍層に拡散や固溶しても、 $PbSnF_4$ 中で圧倒的多数のフッ化物イオンが替わって電荷担体となり、電気的中性条件を満足するため、 $PbSnF_4$ - $Ag_6I_4WO_4$ 界面へ移動するものと考えられる。

また本センサーの場合、その応答電流値は、ナノアン

ペアで、ガルバニ型センサーや限界電流型ジルコニアセンサーの電流値に比べ極めて小さい。そのうえ本センサーの検知極は雰囲気ガスと直接接しており、電極上には拡散膜や障害を設けていないため、上述のセンサーのようなガス拡散律速状態にはないと思われる。現在、応答電流値が酸素分圧に比例する機構を明らかにするため、検知極側の分極特性および詳細な応答機構について検討中である。

4. 結 論

以上、本研究は以下のように要約される。

(1) 本センサーの固体電解質にフッ化物イオン導電体 $PbSnF_4$ 、内部参照極用の固体電解質に銀イオン導電体 $Ag_6I_4WO_4$ を組み合わせて用いて、粉末加圧成形により

のようなセンサーを試作した。

(2) 本センサーを電流検出型にすることで、常温において酸素分圧変化に比例した良好な電流応答(センサー感度約 20 nA/atm)が得られ、その 90% 応答時間は、酸素分圧の増加方向で平均 3 分、減少方向で平均 10 分となり電位検出型より約 20 倍も速く酸素分圧変化に応答をした。

(3) 本研究で得られた結果は、常温作動型酸素センサーの固体電解質としての $PbSnF_4$ と $Ag_6I_4WO_4$ の有用性を示すのであった。

(4) センサー起電力は Nernst 型の式に従い、酸素分圧の対数に比例した。その Nernst の傾きは、白金検知極-電解質界面での弱く化学吸着した酸素分子の、1 電子還元を示唆するものであった。

謝 辞 本研究の遂行に当たり、研究助成金及び酸素モニター等について援助を頂いた理研計器(株)に、深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) A. Pelloux, J. P. Quessada, J. Fouletier, P. Fabry and M. Kleitz, *Solid State Ionics*, 1, 343-54 (1980).
- 2) 桑田茂樹, 三浦則雄, 山添 昇, 清山哲郎, 日化, 1232-36 (1984).
- 3) 山口 淳, 松尾正之, 計測自動制御学会論文集, 17, 120-25 (1982).
- 4) N. Yamazoe, J. Hisamoto, N. Miura and S. Kuwata, *Sensors and Actuators*, 12, 415-23 (1987).
- 5) 吉田雅憲, 磯村俊明, 桑野 潤, 加藤正義, 第 14 回固体イオニクス討論会講演要旨集 (1987) pp. 45-46.
- 6) 吉田雅憲, 浅野 誠, 桑野 潤, 加藤正義, 第 27 回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集 (1989) p. 120.
- 7) E. Siebert, J. Fouletier and S. Vilminot, *Solid State Ionics*, 9/10, 1291-94 (1983).
- 8) E. Siebert, J. Fouletier and M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1573-78 (1987).
- 9) 浅野 誠, 桑野 潤, 加藤正義, 日本化学会第 57 回秋季年会講演要旨集 (1988) p. 666.

- 10) A. C. Lilly, B. C. LaRoy, C. O. Tiller and B. Whiting, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1673-76 (1973).
 - 11) T. Takahashi, S. Ikeda and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 647-51 (1973).
 - 12) G. Perez, S. Vilminot, W. Granier, L. Cot, C. Lucat, J. M. Reau and J. Portier, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 587-93 (1980).
 - 13) S. Vilminot, G. Perez, W. Granier and L. Cot, *Solid State Ionics*, **2**, 87-90 (1981).
 - 14) 重原和信, 桑野 潤, 加藤正義, 日本セラミックス協会 1989 年年会講演予稿集 (1989) p.184.
 - 15) M. Procop and J. Völter, *Z. Phys. Chemie, Leipzig*, **250**, 387-95 (1972).
 - 16) A. Y. Cho and C. D. Hendricks, *J. Appl. Phys.*, **40**, 3339-45 (1969).
-