光と界面現象によるエネルギー利用の科学

尾 形 幸 生*

*京都大学 エネルギー理工学研究所 (〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)

Utilization of Light and Interfacial Phenomena in Energy Science

Yukio H. OGATA*

*Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Gokasho, Uji-shi, Kyoto 611-0011)

Key Words: Solar Energy, Interfacial Phenomena, Photoelectrochemical Cell, Solar Cell

1. はじめに

地球人口が急増を続け、エネルギー需要は増加の一途をたどっており、エネルギー供給の大部分を担ってきた化石燃料資源はやがて枯渇する。このような状況下、無尽蔵ともいえるエネルギー資源である太陽エネルギーの利用技術の発展が急務であるが、そのための努力は十分とはいえない状況にある。太陽エネルギーは熱と光の形で地球に供給されている。そのエネルギー量は莫大であるが、エネルギー密度が蓄積型太陽エネルギーである化石燃料資源に比べて小さいために、利用に当たっては高度な知識の集約と技術が必要となる。各方面における研究が積極的に進められているが、本稿においては、固体と固体界面および固体と溶液界面を利用した太陽光の利用の考え方について、これらにおける表面技術の貢献を含めて解説する。

2. 太陽光の利用

太陽では核融合反応が起こっており、質量欠損によって毎秒 3.8×10^{26} J のエネルギーを放出している。地球に届く太陽光スペクトルから太陽の表面温度は約 6,000 K であると推定されている。太陽からの放射エネルギーは 10^{10} 年は現在の放射量を保つといわれている。

地球には大気圏外において太陽から $1.37 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ のエネルギーが降り注いでいる。これは世界全体の年間エネルギー消費 4.3×10^{20} J (2001 年) の約 13,000 倍に相当する。大気圏を通過する際に蒙る吸収や散乱により地表に到達するエネルギーは低下する。平均的な到達エネルギー密度を考える際に、太陽が天頂から 48° に位置する状態(エアマス, AM=1.5)を標準状態とすることが多く、その値は $1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ とされている。日平均日照時間を 5 時間と仮定すると ($6.57 \times 10^9 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{year}^{-1}$)、利用効率を 5% として、地球(地表面積 $5.1 \times 10^{14} \text{ m}^2$) の約 400 分の 1、国で例えるとベネチアの国土面積 ($1.28 \times 10^{12} \text{ m}^2$) で世界のエネルギー需要に応えられることになる。

太陽エネルギーは利用可能なエネルギー資源(一次エネルギー)のうち原子力および地熱エネルギーを除くすべてのエ

ネルギーの源となっている。狭義の太陽エネルギーとしては、太陽から地球にとどく電磁波を直接利用する形態に限られる。熱利用としては、冷暖房、熱蒸留、熱化学反応、熱発電、熱電子発電などがあり、集光することにより $1,000^\circ\text{C}$ を超える温度も利用可能になる。光については、照明などの直接利用もあるが、主な利用形態は、光化学反応、光電気化学反応や太陽電池など、固体や分子を光により励起することによる電気エネルギーや化学エネルギーへの変換である。とくに、近年のわが国における太陽電池の普及の伸びは著しい。しかし、太陽熱や太陽電池を含む新エネルギーによるエネルギー供給はわが国において総供給エネルギー量の 1% 台前半に留まっており、2010 年度目標でも約 3% という低い値となっている。目標達成のための伸び率は太陽光発電が風力発電とならんで大きい値となっており、その発展への期待は大きい。発電のみならず、太陽光を利用する技術の格段の進歩によって、目標をさらに大きく超える一次エネルギー量を確保することも可能であろう。これらの技術には固体/固体界面(太陽電池)や固体/溶液界面(光電気化学セル)における光との相互作用による界面現象が利用される。

3. 光と半導体の相互作用

半導体結晶はエネルギーバンド構造をもち、絶対零度においては最高占有エネルギーバンドである価電子帯のすべての準位が電子に占有されており、その上に位置する電子が存在できない領域(状態密度が零)である禁制帯を隔てて、電子を収容できる準位は持つものの電子が存在しない伝導帯からなる。禁制帯の大きさ(バンドギャップ, E_g)は半導体と光との相互作用を決める大きな因子である。禁制帯に接する価電子帯上端のエネルギーを E_v および伝導帯下端のエネルギーを E_c で表す。温度の上昇にともない熱励起(kT)により価電子帯にある電子が確率論的に伝導帯に励起される。身近な半導体は数 eV のバンドギャップの値をもつ。一方、室温程度では kT の値が小さいために(たとえば 25°C で 0.026 eV)、励起される電子 e^- の数は少ない。半導体中の電気伝導は伝導帯にある電子数と、価電子帯における電子の抜けた後に残されるホール h^+ の数によって決まるために、禁制帯内に準

位をもたない真性半導体の伝導度は低い。そのため、デバイス等の電流を制御する用途には不純物半導体が用いられる。半導体物質の原子価より高い、または低い元素を少量ドーピングすることにより、 E_c から、または E_v から数十 meV 離れた禁制帯内に不純物準位を形成し、室温の kT 程度でも十分な荷電キャリア濃度を確保したものである。前者は負荷電の電子が主要キャリアとなるために n 型半導体と呼ばれ、後者は正荷電のホールがキャリアであるので p 型半導体と呼ばれる。

太陽光スペクトルでもっとも大きな強度を示す紫外、可視、赤外領域の光子は数 eV のエネルギーを持つ。この波長領域の光が半導体結晶に入射する際、一部はその表面で反射され、一部は吸収される。 E_g より大きく価電子帯下端から伝導帯上端間のエネルギー値より小さい光子はある確率で価電子帯の電子を伝導帯へと励起するために吸収される(図1)。励起された電子とホールはバンド内で非輻射遷移によって熱を放出して伝導帯下端および価電子帯上端まで緩和された後、両者が再結合してバンドギャップのエネルギーに相当する光を放出する。このことは、光励起過程においては入射光エネルギーの E_g より大きい部分のエネルギーが無駄に費やされることを意味する。

図2に半導体のバンド構造の一例を示す。 E_g よりエネルギーの大きい光子によって価電子帯の電子が伝導帯に励起される。この過程は波動ベクトル $k=0$ において起こる。伝導帯の $k=0$ の位置に励起される過程が直接吸収過程である。低温領域ではこの過程のみが可能である。しかし、同図に示す例では伝導帯の最低エネルギー値は異なる k 値に存在する。温度が上昇すると結晶フォノンが励起されて、その運動量を使って、より小さい光エネルギーを吸収して、エネルギー最低点に励起される間接吸収過程が可能となる。半導体によって価電子帯上端エネルギーと伝導帯下端エネルギーが同一波動ベクトルに位置するものと、その位置が異なるものがある。それぞれ、直接遷移型半導体と間接遷移型半導体と呼ばれる。 E_g 程度のエネルギーをもつ光子吸収において、直接遷移型半導体では室温程度の温度域でも直接吸収過程で励起が進行する。

一方、間接遷移型半導体ではフォノン励起の助けを必要とするために励起効率が悪い。吸収係数 α はそれぞれ、 $10^6 -$

10^7 m^{-1} および 10^4 m^{-1} のオーダーである。GaAs や CdTe などが直接遷移型、Si や Ge などが間接遷移型半導体の例であり、単結晶シリコン太陽電池において少なくとも $30-50 \mu\text{m}$ もの厚さが必要とされるのは、吸収効率が悪く、入射光を完全吸収するのにこの程度の厚さが必要となるためである。

4. 固体-固体界面構造

異なる相が接すると両相間のフェルミエネルギー E_F が等しくなるまで電子状態が変化して、平衡に達する(図3)。フェルミエネルギーは電子の電気化学ポテンシャル $\mu_{ec} = \mu_c + ze\phi$ である。同種の半導体からなる p 型および n 型半導体を接触させると、高い E_F をもつ n 型半導体から電子が p 型半導体部へ流れる。この結果、n 型部分では電子のエネルギーが下がり、p 型部分では上がる。n 型側では電子の流出により正に荷電し、逆に p 型側では負に荷電し、両相間に V_{bi} の電圧を生じる。ここで現れる電場が電子の流れを抑え、両者のフェルミエネルギーが等しくなった時点で平衡が達成される。両相の電子とホールの異なる濃度(化学ポテンシャル μ_c)を保ちながら両相間の電気化学ポテンシャルを等しくするために静電ポテンシャルが形成されて、バンドエネルギーが曲がる(空間電荷層の形成)。同様のバンド曲がりと同様な過程で半導体と金属の間でも起こり、金属の仕事関数 W (フェルミ準位にある電子を真空無限遠方に移す仕事)が n 型半導体の場合にはその仕事関数より大きい場合、また p 型では小さい場合にはショットキー障壁ができる。金属側では電荷が局在できないために接合界面におけるポテンシャルエネルギーは p-n 接合と異なり、不連続となり、半導体側のみでバンド曲がりが生じる。

孤立した欠陥のない理想的な半導体において価電子帯にある電子が光子で励起された場合には、平坦なポテンシャルエネルギー場にあるために、方向性を持たない運動を続け、出口もないために、やがて励起された電子とホールが再結合して、光を放出して元の状態に戻る(図1)。一方、p-n 接合やショットキー障壁においてはポテンシャルエネルギーの勾配の存在によって、励起された電子は下り、ホールはさかの

図1 半導体における光励起と緩和

図2 半導体における光学遷移

図3 半導体 p-n 接合と半導体・金属ショットキー障壁

ばって接合面から各相のバルク側へと方向性をもった運動が起こる。この電子やホールを系外に取り出してやることにより、光エネルギーを電気エネルギーに変換することが可能となる。このように接合界面があってはじめて太陽電池が実現する。

5. 固体－溶液界面構造

ショットキー障壁と同様の界面エネルギー構造が金属を電解質溶液に変えても実現する。光電気化学セルである。電気化学においては電気化学の基礎概念として電極電位がある。これは電気化学ポテンシャルに基づくものであり、溶液側のフェルミエネルギーに対応する。電極－溶液界面の電気化学における電極として金属が対象となることが多かった。この場合、金属側における電子の局在がないために、平衡系においては電極内における電位の曲がりが生じない。電位変化は溶液側に発達する電気二重層によりもたらされる。しかし、半導体電極においては半導体内に電位分布が現れる。半導体－溶液界面においても両相のフェルミエネルギーが等しくなることにことによって平衡が達成される。

電極系のフェルミエネルギーの概念を図4に示す。酸化体Oと還元体Rからなる電気化学系 $O + ze^- = R$ を考える。酸化体Oは電子を受容することができるために電子非占有準位を持つ状態、還元体Rは電子供与体であるので電子占有準位を持つ状態とそれぞれ考えることができる。それぞれが伝導帯と価電子帯に相当し、両バンドが重なりを持っている。したがって、両状態密度が等しくなり電子の存在確率が0.5となるエネルギーがフェルミエネルギーとなり、これが電極電位に相当することとなる。ただし、電気化学系における状態密度を表す分布は半導体に適用されるフェルミ・ディラック分布ではなく、ボルツマン分布様である。

半導体系においてはいくつかのエネルギー基準が用いられるが、ひとつの絶対基準として真空無限遠方にある電子のエ

図4 電気化学系におけるフェルミ準位

ネルギーがとられる。一方、電極電位の基準は通常、標準水素電極 $2H^+ + 2e^- = H_2$ である。この反応のエネルギーを真空基準のエネルギーでどのような値に相当するのかを決定できれば、すべての電気化学系と半導体系を同一基準で接合させて界面におけるエネルギー構造がどのようになるかを知ることができる。現在のところ標準水素電極のエネルギーは真空基準で約 -4.5 eV であるとされている¹⁾。図5にいくつかの半導体と電気化学系のエネルギーを共通基準で示す²⁾。半導体－溶液界面においてはショットキー障壁様のエネルギー構造が形成可能であり、エネルギーの曲がり半導体側に通常形成される。これは、半導体側において幅広い電荷分布が可能なためである。この構造が光エネルギーの利用に使われる。ただし、不純物濃度が高く、抵抗率の低い縮退半導体(シリコンにおいてはそれぞれ、 $>10^{19}\text{ cm}^{-3}$ および $<0.01\text{ }\Omega\text{ cm}$ 程度)においては、半導体内での空間電荷層幅が小さくなり、溶液側における電気二重層における電位勾配が有意になり、光感受性を失う。

図5 半導体のバンド位置と電気化学系のエネルギー

6. 固体-固体界面構造を用いる光エネルギー利用

理論的な半導体による光エネルギー利用効率を決める主要な因子として半導体のバンドギャップ、光の吸収係数、再結合が挙げられる。なかでもバンドギャップの値 E_g が最重要因子である。太陽光のうちのバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光子のみが価電子帯の電子を伝導帯に励起できる。すなわち、高い E_g 値をもつ半導体は太陽光スペクトルの少ない部分を吸収、励起に使えるのみである。 E_g を超えるエネルギーをもつ光子による吸収が起こっても、その過剰なエネルギーは熱を放出して緩和される。結局、どのようなエネルギーを持とうが、吸収される光子一個当たりには励起されて生成する電子-ホール是一对のみである。したがって、バンドギャップに近いエネルギーが最も利用効率が高く、余分なエネルギーは光電変換においては熱として無駄に費やされることとなる。太陽光の変換効率とバンドギャップの関係は図6に見られるように、非集光条件で最高30%程度であり、 E_g が1.0 から1.6 eV 程度で得られる³⁾。Si, GaAs, CdTeなどの太陽電池材料はこの領域のバンドギャップ値を持っている。吸収効率は先に3節で述べたように、直接遷移型で大きく、間接遷移型で小さい。シリコンは間接遷移型半導体であり、完全に入射光を吸収するためには大きな厚さが必要となる。再結合は励起された荷電キャリアの有効利用を支配する。実在結晶においては結晶内に欠陥が存在し、バンド間に準位を形成する。この準位が励起キャリアを捕獲したり、この準位を経由しての再結合サイトとなる。さらに、界面においては界面準位が形成され、同様に励起キャリアを失活させる。

現在実用化されており、今後の発展が最も期待されているのは固体-固体接合界面を利用する太陽電池であるが、最大の課題はコスト低減である。コスト低減の技術開発動向として、現在使用されているシリコン基板の厚さ低減(300–500 μm から光を吸収するのに十分な厚さである数十 μm へ)、太陽電池級シリコンの製造技術(シリコン純度が11 ナインや10 ナインが使われているが、太陽電池用には6 ナインや7

図6 半導体による理論太陽光変換効率

ナインで十分といわれている)などがある。これらは、現在シリコン製造には半導体チップなどに使われているシリコンウェハが流用されている事情による。太陽電池の生産が増せば、専用のシリコン基板製造ラインが必要となる。さらに高効率化によるコスト低減に向けて、表面処理により、表面にアンチ反射層を形成して光の吸収効率を上げたり、表面にパッシベーション層を被覆して励起キャリアの再結合を抑えるなどが行われている。現在の商用太陽電池では20%近いセル効率が得られている。再結合中心が単結晶に比べ多いために、大きな変換効率は期待できないものの、製造コスト低減の寄与が大きいことから、多結晶やアモルファス太陽電池も期待される。多結晶太陽電池は単結晶太陽電池と同様にバルクシリコンを用いる場合と、CVDなどを用いて製造する薄膜型があり、ともに16%を超えるセル効率である。アモルファス型は初期劣化により電力用途に適さないといわれているが、最近では単結晶と組み合わせたハイブリッド型太陽電池も開発されている。

化合物半導体も太陽電池用途に使われている。GaAs や

InP などの III-V 族半導体は単結晶を用いて、太陽電池が製造され、30%を超えるセル効率をもつ。しかし、これらの単結晶製造は高コストであり、用途としては宇宙用等の限られた範囲となる。一方、II-VI 族化合物半導体は多結晶を用いる。代表的存在として、CIS (CuInSe_2) と CdTe がある。CIS は比較的バンドギャップが小さいので (1 eV), In の一部を Ga に置き換えて E_g の値を上げる (CIGS)。これらは直接遷移型半導体であり、薄膜太陽電池に適している。通常、短波長光を効率よく吸収する大きな E_g 値 (2.4 eV) を有する n 型 CdS とのヘテロ接合により太陽電池を構成する。太陽光変換効率はともに 16% を超えるセル効率が可能である。また、製造プロセスが結晶型半導体と異なる点に特徴がある。半導体粉体をスプレー法やスクリーン印刷法で基板に担持できたり、CIS の場合には銅とインジウム金属を基板に担持した後にセレン化水素気流中で反応させて CIS に変換する、CdTe の場合には電解析出も可能であるなど、既存の半導体製造とは異なる技術が活用できるために、異なる産業分野からの参入も期待される。

7. 固体-溶液界面構造を用いる光エネルギー利用

第 5 節で述べたように、半導体-金属接合の金属に換えて電解質溶液を接触させることによって半導体内にエネルギーバンドの曲がりを形成することができ、この構造を使って光電変換が可能となる。半導体-溶液界面による本格的なエネルギー利用研究の端緒となったのは、藤嶋と本多による TiO_2 を用いた太陽光による水分解による水素、酸素発生の研究である⁴⁾。n 型半導体である TiO_2 に光が入射すると価電子帯の電子が伝導帯に励起される (図 7)。励起電子は伝導帯バンド曲がりを滑り降りて外部回路に流れ、対極としておかれた金属電極で水素イオンを還元して水素が発生する。一方、価電子帯に生成したホールはバンド曲がりに沿って浮き上がり、溶液界面で酸化反応を起こし、水が酸化されて酸素が発生する。

光電気化学セルにおいて外部回路に流れる電子を利用すれば発電デバイスとしての湿式太陽電池となる。この際、溶液内における電気化学系として、一方の電極で起こる反応において生成する種を他方の電極で元に戻すことのできる再生型

の酸化還元系 (たとえば、 I_3^-/I^- 系など) が用いられる。ひとつの反応系で達成できない場合には、液相内酸化還元反応を利用する複数の酸化還元系の組み合わせが用いられる。次に、電極-溶液界面で起こる反応そのものを利用することもできる。エネルギーに関わる例として、水素製造と CO_2 還元が代表的である。環境や衛生に関わり、商用ベースに乗ったものとして、光触媒が有名である。 TiO_2 中に励起されるホールの高い酸化力を利用して、除菌や有機物分解を行う。電力を取り出しながら物質製造を行うことも可能である。

光電気化学セルにおいて反応が進行するための必要条件として、光を吸収するための E_g 値に加えてバンドの位置がある。半導体-溶液界面におけるバンドのエネルギーと電極反応の電極電位、すなわちフェルミエネルギーの位置関係である。還元反応においては伝導帯下端のエネルギー (E_c) が電極反応のフェルミエネルギー (E_{el_F}) より高くなければならない。酸化反応においては価電子帯上端のエネルギー (E_v) が E_{el_F} より低く位置しなければならない。この要件が満たされて初めて熱力学的に励起キャリアによる電荷移動が可能となって反応が進行する。水の分解を考えると、多くの半導体が酸素発生発生の要件を満たしている (図 5)。しかし、水素発生に関しては酸化半導体の場合、 E_c が H^+/H_2 酸化還元エネルギーレベルと接近している。半導体とバンドエネルギーの差が大きいほど速度論的に酸化還元反応が有利となる。このため、単純な構成での TiO_2 を用いる光電気化学セルでのエネルギー利用では大きな水素発生速度が期待できない。励起キャリアを界面に移動させて電荷移動を起こすためには、半導体内のバンド曲がりに関係する。平衡状態において各キャリアの欠乏状態が半導体内にできる曲がりによると (図 5, 7), n 型半導体ではホールが、p 型半導体では電子が界面に移動することとなり、n 型では酸化反応が、p 型では還元反応が進行することとなる。

Si などの元素半導体や GaAs などの化合物半導体においては、それぞれの構成元素の酸化反応が酸素電極反応より高い電子エネルギーに位置するために、半導体電極の溶解や劣化が起こる。そのため、せっかく水素発生に対して有利な伝導帯エネルギー準位をもちながら、水素製造に適用するのが難しい。非水溶液の使用や、より酸化されやすい犠牲陽極反

図 7 光電気化学セル

応の導入, p 型半導体を使用してホールの界面への移動を抑えて酸化反応の進行を防ぐなどの対策が考えられるが現実的ではない。酸化物電極は安定であるが, 一般的にバンドギャップが大きい。TiO₂ ($E_g=3.2\text{ eV}$) では 380 nm より短波長の紫外光のみを吸収することとなり, 太陽光の 3 % 程度のみが利用の対象となるために大きな太陽光変換効率を期待できない(図 6)。この欠点を克服するために可視光の利用を目指して, 2 つの方向で研究が進められている。ひとつは Grätzel により初めて提案された色素増感太陽電池である⁵⁾。半導体表面に色素を吸着させて, 色素分子を光励起し, その励起準位から半導体の伝導帯に電子を移す。この場合, 伝導帯電子の生成を光子による電子のバンド間遷移によらず, 色素の基底から励起準位間のエネルギー差に見合った光子を吸収できるように, 可視領域の光吸収が可能となる。電子移動のためには色素の励起準位が半導体の伝導帯下端より高い電子エネルギーレベルに位置することが必要である。色素の設計や安定性の向上, 励起電子の再結合抑制など課題は多いが, 実験室レベルで 10% を超える太陽光変換効率が達成され, 期待を集めているシステムであり, 湿式太陽電池による光電変換への適用が中心である。もうひとつは, 半導体のバンド構造制御により, より長波長の吸収を可能にしようという試みであり, おもに水素製造への適用が考えられている⁶⁾。水素発生効率が高い遷移金属酸化物は Ti, V, Nb, Ta などの酸化物であるが, これらの酸化物の伝導帯と価電子帯は, おもにそれぞれ, 金属の d 軌道と酸素の 2p 軌道で形成されている。これらをオキシ窒化物に変えて, 価電子帯レベルを上げたり, 遷移金属の一部を置換してバンドギャップを小さくするなどの試みがなされている。太陽光利用効率は数%以下と取るに足りない値ではあるが, 今後の発展が期待される取り組みである。

あまり取り上げてこなかったが, 熱力学視点に加えて速度論的視点も重要である。半導体電極に触媒を担持することで反応効率上昇が期待される。これはとくにバンド端と反応のフェルミエネルギーの差が小さいときに有効であるようである。しかし, 全面が触媒で覆われてしまうと光の吸収が起こらずに, 通常の導体電極と同様になってしまう。半導体内でのバンド構造を保持したままに, 触媒効果を期待できる触媒のサイズと分散条件が中戸らにより解析されている⁷⁾。

8. 表面技術への期待—おわりにかえて

以上, 半導体界面現象のエネルギー利用への適用の考え方を概説した。各事項の詳細については, 本特集の記事に多くを見いだせることと思う。界面現象には表面技術が大きく関わっている。本項で取り上げた太陽電池と光電気化学セルにおける表面技術を列挙すると, 太陽電池では, 表面への反射防止層の形成, 励起キャリア再結合抑制のための表面パッシベーション処理, 薄膜太陽電池への貢献, CdTe などの電着製造など, 光電気化学セルにおいては, 界面構造の解析と制御(溶液では吸着によりあらたに多くの界面準位が形成され界面エネルギー構造が変わる可能性がある), 微細ないしは多孔質半導体電極の製造による反応面積増大, 半導体表面への触媒付与による反応制御, 表面修飾による再結合抑制などが挙げられる。その他にも数多く表面技術の貢献が期待される事項がある。

エネルギー依存の生活からの脱却を期待できない状況, さらに石炭資源以外の一次エネルギー源の枯渇が視野に入ってきた現在, 核融合技術の可能性検討とともに, いやそれ以上に太陽光利用が必須課題となる。界面現象を用いる太陽光エネルギー利用研究の重要性は大きく, そのためには表面技術の貢献が必須である。

(2003-9-29 受理)

文 献

- 1) S. R. Morrison ; *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, p. 29, (Plenum Press, 1980)
- 2) R. Memming ; *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 7, Ed. by B. E. Conway, J. O'M. Bockris, E. Yeager, S. U. M. Khan, and R. E. White, chap. 8, (Plenum Press, 1983)
- 3) S. M. Sze, *Physics of Semiconductor of Devices*, 2nd Ed., chap. 14, (John Wiley & Sons, 1981)
- 4) K. Honda and A. Fujishima ; *Nature*, 238, 37 (1972)
- 5) B. O'Regan and M. Grätzel ; *Nature*, 353, 737 (1991)
- 6) 堂免一成 ; 第 70 回電気化学会講演要旨集, p. 403, (電気化学会, 2003)
- 7) Y. Nakato and H. Tsubomura ; *Electrochim. Acta*, 37, 897 (1992)