

非白金酸素還元電極触媒の展望

石原顕光・太田健一郎

横浜国立大学大学院

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

Prospect of non-platinum electrocatalysts for oxygen reduction reaction

Akimitsu Ishihara and Ken-ichiro Ota

Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501

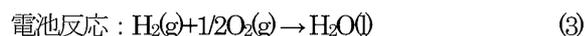
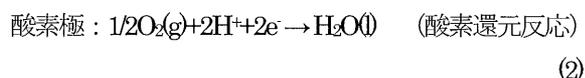
Abstract: In order to commercialize polymer electrolyte fuel cells widely, the development of a non-Pt catalyst for oxygen reduction reaction is essentially required. In this paper, the necessity of non-Pt catalysts for low temperature fuel cells and our new trials using group 4 and 5 metal compounds are explained.

Keywords: Non-platinum cathode, Polymer electrolyte fuel cell, oxygen reduction reaction, group 4 and 5 oxides

1. はじめに

地球規模での環境問題を背景に、水素エネルギーが注目されている。特に、燃料の水素が、空気中の酸素と反応して水を生成する際に放出する化学エネルギーを、電気エネルギーに直接変換するデバイスとして、燃料電池が期待されている。燃料電池にはいくつかの種類があるが、中でも固体高分子電解質膜を用いる固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell; PEFC) は、①理論エネルギー変換効率が高い、②NO_xを排出しない、③低温で作動するため、起動・停止が容易である、④電池構造の柔軟な設計が可能であり、小型化も容易である、⑤騒音・振動が少ないなどの長所を持つ。そのため、PEFCは自動車などの移動用及び小型コジェネレーション用電源として、また携帯用のマイクロ燃料電池としても活発な研究開発がなされている。

水素を燃料としたときPEFCにおける電極反応及びトータルの電池反応は次式となる。



②式で表される酸素還元反応は、反応過電圧が非常に大きく、エネルギー変換効率の大幅な低下を招いている。現在では酸素還元触媒として、白金や白金合金が用いられている。しかし、万能触媒と呼ばれる白金でさえ、その酸素還元触媒能は十分ではなく、室温での理論電圧1.23 Vのうち0.3 V程度の過電圧を生じている。環境負荷の低減を目的とするPEFCでは、この酸素還元過電圧の減少が必須であり、白金を超える新しい触媒が求められている。

また、PEFCの本格普及を考えると、白金の資源量も大きな問題である。白金の推定埋蔵量はおよそ39000トンと見積られている [1]。一方、例えば現状では100 kW級の燃料電池車におよそ100 gの白金が使用されていると思われる。特に酸性であり、かつ酸素の存在により激しい腐食環境となるカソード触媒の利用量が多い。したがって、全ての白金を燃料電池車に使用しても、4億台弱程度しか製造できない。すでに世界には9億台弱の自動車車輛があり、現状の使用量では、燃料電池車は到底主流になれない。そのため、白金の高分散化および遷移金属との合金化により、白金使用量の低減が試みられてきたが [2, 3]、近年、カソードの白金触媒の溶解劣化が問題となってきており [4]、使用量の低減には限界があるように思われる。このような状況を鑑み、安定で高活性な白金代替触媒の研究開発が、こ

れまで以上に強く求められている。

このような現実的な問題に加えて、酸素還元反応の解明は、電気化学に携わる研究者の長年の悲願でもある。酸素還元反応は燃料電池のみならず、生体内反応や腐食反応など、酸素の海に生きる我々にとって切っても切り離せない重要な反応である。にもかかわらず、そのメカニズムの解明はまだ不十分であり、反応を制御することはほとんど出来ていない。酸素還元反応のメカニズムの解明とその制御は、長年研究されてきたにも関わらず、まだまだチャレンジングなテーマである。

室温付近での非白金酸素還元触媒としてはこれまで数多くの取り組みがあるが、主要なものとして遷移金属錯体とカルコゲン化合物が系統的に研究されている。

2. 非白金酸素還元触媒のこれまでの研究

2.1. 遷移金属錯体系

1964年にまずR. Jasinski [5]がコバルトフタロシアニンを実質的にアルカリ電解質中で、次いでH. Jahnkeら [6]が酸性電解質中で金属フタロシアニンのカソード触媒としての適用性を検討して以来、鉄、コバルトなどの金属ポルフィリン及びフタロシアニンなどの大環状金属錯体の酸素還元特性は広く調べられてきた[7, 8]。金属錯体触媒では、金属触媒に比べて分子設計の自由度が大きいという利点がある。活性サイトに関して、架橋配位により酸素分子の結合次数が低下すること、立体障害の緩和により反応電流が増加することが明らかとなっており、2個の金属原子間に酸素が架橋配位した μ -パーオキシ構造の形成が活性向上に重要であることが解明されてきた[9]。また、安定性を向上させるための高分子化や触媒能も同時に向上させるための熱処理が有効であることが示されてきた[7, 8]。最近では、白金触媒に匹敵するセル特性を示す触媒も開発されている。しかしながら、酸性・酸化性雰囲気での安定性は根本的な問題であり、今後は更なる触媒能の向上や、触媒担体への高分散化さらに耐久性の改善などが検討課題となる。

2.2. カルコゲン化合物系

1986年に、N. A. Vanteらは、 $\text{Mo}_{12}\text{Ru}_{18}\text{Se}_8$ が酸性電解質中で優れた酸素還元触媒能を持つことを見出した[10]。EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) の結果などから、Moは酸素分子を吸着させ、Ruが還元反応の活性中心となり、SeはRuの電子状態や近傍の構造を変化させると考えられている[11]。MoRuSeのほかにもRuSe、RuTe、MoReSe、MoRhS、MoOsS、MoSe、ReRuS、IrRuS、

(RuMo)SeO、WRuSe、RhS、RhSe、RuCrSe、RuFeSe、CoSeなどが検討されている。これらの化合物はメタノールに対して不活性である場合が多いため、直接メタノール形燃料電池用カソード触媒としての利用も検討されている。このようなカルコゲン化合物も、カソード雰囲気下では本質的に酸化物が安定であり、安定性が本質的な問題として存在する。

筆者らは最近、4及び5族遷移金属を中心とした化合物 (TaON [12-14]、 TaCN [15]、 ZrON [16-18]、 ZrO_x [19-21]、 TiON [22]、 TiO_x [23]、 TaCN(O) [24-27]、 WC+Ta [28]、 CrCN [29]、 NbCNO [30]、 ZrCNO [31]) が酸性電解質中で安定であり、かつ酸素還元触媒能を持つことを見出してきた。いまだ触媒能は白金に及ばず、また酸素還元メカニズムや活性点についても十分に解明できていないが、酸素還元触媒能に影響を与える因子が徐々に明らかになってきた。本稿では以降、それらの安定性、触媒設計の方法、そして部分酸化した TaC_xN_y 粉末触媒に関して得られた最新の知見を紹介したい。

3. 4及び5族遷移金属酸化物を中心とした新しい非白金酸素還元触媒の開発

3.1. 安定性評価

PEFCの電解質であるプロトン交換膜は酸性であり、さらに酸素極は酸化雰囲気になるので、白金などの貴金属触媒でも表面は酸化物で被覆されてしまう。酸化物は、水酸化物が脱水縮合した化合物とみなせるので、酸性電解質に容易に溶解するため、酸性かつ酸化性のPEFCの酸素極雰囲気は非常に厳しい腐食環境になる。そのため作動条件によっては白金でも溶解が進み、金属錯体やカルコゲン化合物は本質的に不安定で、溶解したり、あるいは酸化物に変化する。筆者らは、新規酸素還元触媒の開発にあたり、まず安定性が重要であると考えた。そして、最終的に酸化物が安定となるのであるから、酸化物が安定な元素に着目することにした。バルブメタルとして知られている4及び5族元素は強固な酸化物を生成し、酸性・酸化性雰囲気においても安定であると考えられる。そこで、まずは大気開放下、酸性電解質中での溶解度を安定性の指標とした評価を試みた。表1に、いくつかの方法で作製した4及び5族の酸化物を中心とした新規触媒及び白金黒の0.1 mol dm⁻³硫酸溶液中30°C、大気開放下における溶解度を示す。新規触媒の溶解度はいずれも小さく、白金と比較してもこれらの触媒は酸性電解質中、大気雰囲気下で十分な化学的安定性を持

つといてよい。また、PEFC作動電位範囲での電気化学的安定性も確認した。

表1 種々の方法で作製した非白金触媒の0.1 mol dm⁻³ H₂SO₄、30°C、大気雰囲気での溶解度。

触媒	作製方法	溶解度/ μ moldm ⁻³
TaO _x N _y (粉末)	Ta ₂ O ₅ のNH ₃ での窒化	0.33
TaO _x N _y (薄膜)	反応性スパッタ	0.20
ZrO _x N _y (薄膜)	反応性スパッタ	0.041
TiO _{2-x} (板)	酸化熱処理	0.36
Pt black (粉末)		0.56

3.2 酸化物の表面修飾の方法[32]

筆者らは、現段階で、酸化物表面を制御する手段を、次の4つの方法に分類している[32]。

- ①活性点の安定酸化物による被覆[28]
- ②窒素ドーピングによる酸素原子の置換[12,16,24]
- ③酸素欠損の導入[19,23]
- ④炭窒化物の部分酸化[24,26,30,31]

現在は主に、②~④の手法を用いて、触媒作製を行っている。以下、④の方法で作製したタンタル化合物の粉末触媒について紹介する。

3.3 部分酸化したTaC_xN_y(Ta-CNO)粉末触媒¹⁰⁾

タンタルが最高酸化状態にあるTa₂O₅は4.3 eVのバンドギャップを持ち、価電子帯電子の上端エネルギー準位は3.4 V vs. SHEである[33]。そして、Ta₂O₅のフェルミ準位は、およそ0.0 V vs. SHEである[34]。電極-電解質界面で進行する酸化還元反応は、フェルミ準位近傍の、電極内電子の状態密度分布と酸化還元反応に関与する電子の状態密度分布の積に関係する[35]。したがって、フェルミ準位と価電子帯の上端エネルギー準位が3 eV以上も離れており、フェルミ準位近傍に反応に関与できる電子がほとんど存在しないTa₂O₅では、酸素還元反応は進行しない。そのため、他の元素のドーピングや表面欠陥の導入などにより、電極内電子の状態密度分布を変化させる必要がある。筆者らは、非酸化物を出発物質とし酸化の度合を制御して、触媒を作製することを試みてきた。具体的には、出発物質としてTaC_{0.58}N_{0.42}を用い、微量の酸素を含む雰囲気での熱処理により、部分酸化した触媒(Ta-CNOと表記する)を作製した。

図1に、TaC_{0.58}N_{0.42}を出発物質として、酸化の度合を制御した試料のXRD回折パターンを示す。

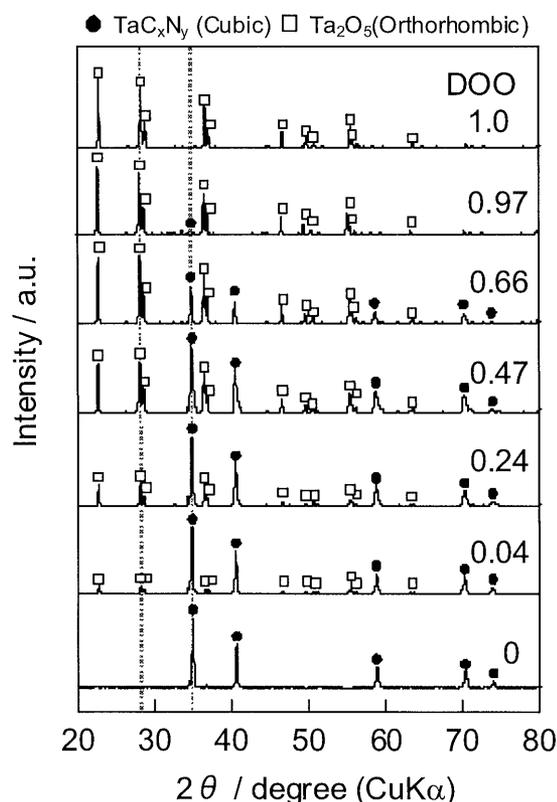


図1 酸化度DOOを変化させたTaC_{0.52}N_{0.48}粉末のX線回折パターン。

TaCとTaNはともに岩塩型の結晶構造をとり完全に固溶する。TaCからTaNにかけて回折パターンは変化せず、窒素含有量が増加するにつれて各ピークが徐々にTaNの高角度側にシフトする。ここではTaCからTaNの間にピークを持つものをTaC_xN_yと表記した。筆者らは、TaC_xN_yからの酸化の程度を表す指標として酸化度(DOO: Degree Of Oxidation)を導入した。酸化度はTaC_xN_yの最強ピーク強度である(1 0 0)面[2θ≒35°]のピーク強度I[TaCN]と、Ta₂O₅の最強ピーク強度である(1 11 0)面[2θ≒28.3°]のピーク強度I[Ta₂O₅]を用いて、次式で定義した。

$$DOO = \frac{I[\text{Ta}_2\text{O}_5]}{I[\text{TaC}_x\text{N}_y] + I[\text{Ta}_2\text{O}_5]} \quad (4)$$

(4)式より、DOO値はTaC_xN_yでは0、Ta₂O₅では1となる。図1にはそれぞれの触媒のDOOを記した。酸化は、酸素と接触する表面から進行すると考えられるので、部分酸化した粒子は、外部が酸化物で、内部に炭窒化物が残存した構造になっていると考えられる。また、酸化が進むにつれて、外部に酸化物層が生成するため、集電が困難になると考え

られるので、カーボンブラックとの混合粉末触媒とし、電極を作製して評価した。なお、本稿では、電流密度は幾何面積基準、電極電位は可逆水素電極(Reversible Hydrogen Electrode: 水素ガス圧力は1 atmだが、プロトン活量が1ではない状態での水素電極反応が示す電極電位)基準で表示した。また、酸素還元開始電位 E_{ORR} (酸素還元電流密度が $-0.2 \mu\text{Acm}^2$ となる電極電位とした)を用いて、触媒能を評価した。

図2 にカーボンブラックを7wt%混合した触媒のDOOと酸素還元開始電位 E_{ORR} の関係を示す。出発物質 $\text{TaC}_{0.58}\text{N}_{0.42}$ (DOO=0)の E_{ORR} は0.6Vであり、活性は低い。また、市販の完全酸化物 Ta_2O_5 (DOO=1)の場合も E_{ORR} は0.55 Vと活性は低い。それに対して、部分酸化したTa-CNO触媒では、DOOが0から0.3に増加するにつれて、0.25 Vにおよぶ飛躍的な E_{ORR} の向上が観察された。さらにDOOが0.3以上0.97以下の範囲で、 E_{ORR} が0.85 V以上の高い値をとった。すなわち、ある程度の部分酸化が進行すれば、高い触媒能を持つようになると思われる。DOO=0.97の試料では、 E_{ORR} として0.90 Vを達成した。完全酸化物 Ta_2O_5 であれば、電子構造から考えて酸素還元触媒能を持たないはずであり、実際に市販の Ta_2O_5 の触媒能はきわめて低い。しかし、DOO=0.97という、XRDではほぼ完全酸化物と評価される粉末で高い活性が得られている。このことは、本研究で行った部分酸化処理では、完全酸化物 Ta_2O_5 にならず、部分酸化した $\text{TaC}_{0.58}\text{N}_{0.42}$ の表面には、酸素還元反応の活性サイトとなる、CやNの残留あるいは酸素欠陥が生成していると予想される。

Ta-CNO粉末の粒子径は、ミクロンあるいはサブミクロンオーダーと大きい。XRDは、その大きな粒子の平均的な情報を与えるために、酸化の進行とともに、XRDのピーク比で定義したDOOは単調に増加する。しかし、触媒反応は表面層の状態の影響を大きく受け、内部の状態と分離して評価・検討する必要がある。しかしながら、表面敏感なXPSでは、Ta-CNOと完全酸化物である Ta_2O_5 との間の相違は観察されず、触媒能の大きな違いを説明できなかった[24]。そこで、筆者らは、転換電子収量法というオージェ電子を用いた表面敏感なX線吸収分光法を、放射光を用いて実施し、触媒粉末表面の結晶構造及び電子状態の分析に成功した[27]。

図3 に、Ta-CNO (DOO=0.96) と完全酸化物 Ta_2O_5 (DOO=1.0) の転換電子収量法を用いたXANESスペクトルを示す。ここで測定したTa-L₃吸収端は、Ta-LMMのオージェ過程に対応する。この転換電子収量法の測定深さは、

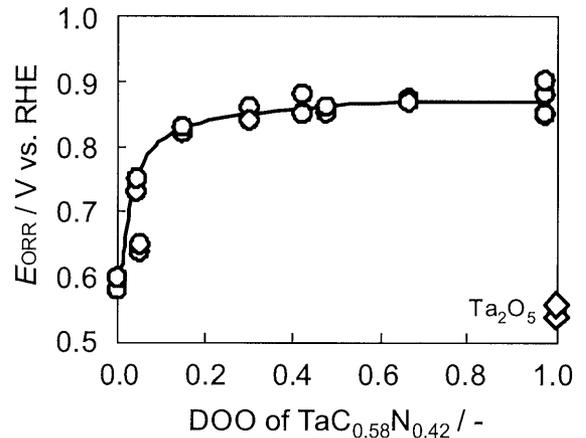


図2 タンタル炭窒化物の酸化度(DOO)と酸素還元開始電位の関係. 30°C, 0.1 mol dm⁻³ H₂SO₄.

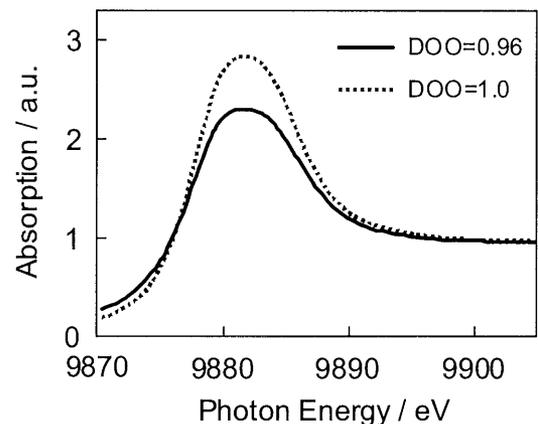


図3 部分酸化したタンタル炭窒化物(DOO=0.96)と完全酸化物 Ta_2O_5 (DOO=1.0)の転換電子収量法を用いたXANESスペクトル。

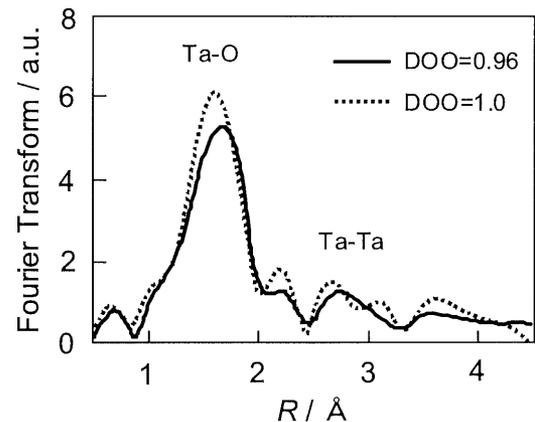


図4 部分酸化したタンタル炭窒化物(DOO=0.96)と完全酸化物 Ta_2O_5 (DOO=1.0)の転換電子収量法を用いたTa-L₃吸収端のEXAFSスペクトルから求めた動径分布関数。

28.5 nmと見積もられる[27]。Ta-L₃吸収端のXANESスペクトルの吸収強度は、タンタル5d軌道の空準位数が増加するとともに増加する。図3において、DOO=0.96の触媒は、明らかにDOO=1の Ta_2O_5 よりも吸収強度が減少している。このことは、DOO=0.96の触媒は、タンタル5dバンドの一

部が電子で占有されていることを意味する。そこで、同じ転換電子収量法を用いたTa-L_α吸収端のEXAFSスペクトルから求めた、Ta-CNO (DOO=0.96) と完全酸化物Ta₂O₅ (DOO=1.0) の動径分布関数を図4に示した。1.6 Å付近のピークは、Ta-Oの第一近接に対応する。図4に見られるように、DOO=0.96の触媒の1.6 Å付近のピークは、Ta₂O₅のピークよりも、動径分布関数の振幅が減少している。このことは、第一近接のTa-Oの配位数が減少していることを意味する。すなわち、酸素欠損の存在を示している。これらの結果を考えると、Ta-CNOは、完全酸化物よりも、表面に酸素欠損を生じており、その欠陥に基づく電子準位がタンタル5dバンドの空準位を占有していると推定される。そして、その、表面酸素欠損が、酸素吸着の活性サイトとして働いていると推定される。

さらに、表面近傍の電子状態を調べるために、大気中光電子分光装置を用いてイオン化ポテンシャルを測定した。イオン化ポテンシャルとE_{ORR}の関係を図5に示す。図中にDOO値も示した。出発物質のTaC_{0.9}N_{0.1}では4.82 eVと最も低く、DOOの増加とともにイオン化ポテンシャルも増加する。高い活性を示すDOO=0.30~0.97のTa-CNOでは、5.13~5.24 eVであった。一方、完全酸化物である市販のTa₂O₅は5.43 eVであり、Ta-CNOの値は明らかに低い。このイオン化ポテンシャルの差も、Ta-CNOが酸素欠損を有していることを支持する。

金属Taの酸素吸着エネルギーは887 kJ mol⁻¹であるが、これはPtの280 kJ mol⁻¹に比べてはるかに大きい[36]。つまり、Taは金属状態では酸素を強く吸着し、酸化物を形成してしまうと考えられる。Ptが高活性なのは、酸素の吸着と脱離に適した吸着強さを持つためと定性的に説明されている。高活性なTa-CNOは、表面がかなり酸化された状態にあり、その表面の酸素吸着エネルギーは金属Taに比べてはるかに減少していると考えられる。ある程度の酸化が進み、適度な強さで酸素が吸着する表面状態になったときに、高活性を示すと推定している。しかし、その詳細は明らかではなく、活性サイトについて、今後さらに詳細な検討を加え、更なる活性の向上を目指したいと考えている。

図6に筆者らが開発してきた非白金触媒の酸素還元開始電位の年変化を示す。研究開始当初は、遷移金属炭化物、窒化物を試してきたが、そのほとんどが不安定で溶解してしまい、触媒能を評価することすら困難であった。それが、タンタル酸窒化物やジルコニウム低次酸化物が酸素還元触媒能を持つことを発見し、4及び5族元素に特化して、探索を行ってきた。さらに、炭窒化物を部分酸化するとい

う手法を見出したことにより、高い安定性と酸素還元触媒能を併せ持つ触媒を作製できるようになり、触媒能が飛躍的に向上することとなった。しかし、その触媒能の本質の詳細は明らかでなく、酸素還元触媒能を支配する要因、特に活性サイトについて、今後さらに詳細な検討を加え、更なる活性の向上を目指したいと考えている。

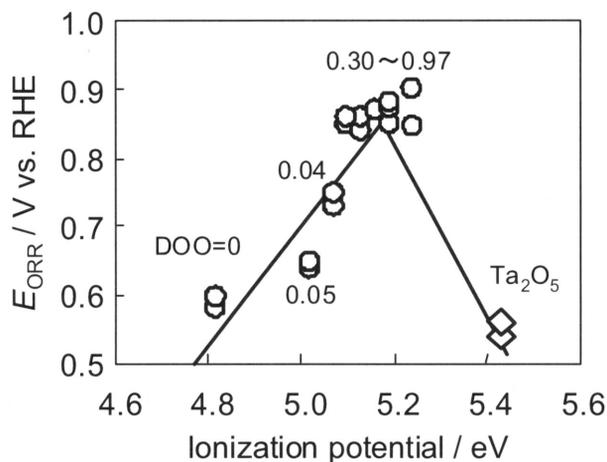


図5 部分酸化したTa-CN触媒のイオン化ポテンシャルと酸素還元開始電位の相関。

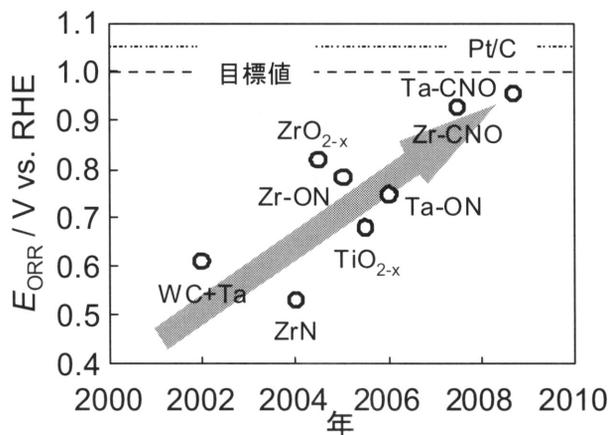


図6 横国大で作製した非白金触媒の酸素還元開始電位(E_{ORR})の年次変化。(0.1 M H₂SO₄ at 30°C)

4. おわりに

電極触媒材料は、電極反応を進める反応場であり、燃料電池のまさに心臓部にあたる。良好な燃料電池を作るには、まず高機能の電極を欠かすことが出来ない。特に、酸素極の高機能化は重要である。PEFCカソードに関しては、白金を用いても現状では、十分に満足できる性能を持っているとはいえない。革新的な新材料開発では、基礎原理に基づいた地道な研究開発が、必ずや飛躍的なブレイクスルーをもたらすものと信じている。

謝辞

タンタル炭窒化物は (株) アライドマテリアルからご提供を、イオン化ポテンシャルの測定は理研計器株式会社のご厚意を、X線吸収分光測定及び解析は日本電気株式会社今井英人博士のご協力をいただいた。また、放射光測定はSpring8のビームラインBL16B2及びBL14B2にて、(財)高輝度光科学研究センター(JASRI)の協力のもとに(課題番号:2008B5392、2009A5391、2009B5390、2008A1892、2008B1850、2009A1803、and 2009B1821)実施した。さらに、非貴金属酸化物系カソードに関する研究は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構のご援助のもとで行われている。関係各位に謝意を表します。

参考文献

1. 社団法人日本メタル経済研究所・新日鉄テクノリサーチ株式会社・住鉄コンサルタント株式会社, 平成17年度「燃料電池用白金族需給動向調査」調査研究報告書, p.273 (2006).
2. T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3750 (1999).
3. S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, and J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1409 (1995).
4. Q. Xu, E. Kreidler, D. O. Wipf, and T. Hea, *J. Electrochem. Soc.*, 155, B228 (2008).
5. R. Jasinski, *Nature*, 201, 1212 (1964).
6. H. Jahnke and M. Schönborn, "Comptes Rendus, Troisièmes Journées Internationales d'Etude des Piles à Combustible", Presses Académiques Européennes, Bruxelles, 60 (1969).
7. 湯浅真, *表面*, 36, 157 (1998).
8. J. H. Zigel, "Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications Vol.2", John Wiley & Sons Ltd (2003) pp.544-554.
9. J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, and J. E. Hutchison, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 1537 (1994).
10. N. A. Vante and H. Tributsch, *Nature*, 323, 431 (1986).
11. N. Alonso-Vante, "Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications Vol.2", John Wiley & Sons Ltd (2003) pp.534-543.
12. A. Ishihara, K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima, N. Kamiya, M. Hara, K. Domen, K. Fukuda and K. Ota, *Electrochem. Solid State Lett.*, 8, A201 (2005).
13. Y. Shibata, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *Electrochem. Solid State Lett.*, 10, B43 (2007).
14. A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, 53, 5442 (2008).
15. J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, 75, 166 (2007).
16. S. Doi, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 154, B362 (2007).
17. Y. Maekawa, A. Ishihara, S. Mitsushima, K. Ota, *Electrochem. Solid State Lett.*, 11, B109 (2008).
18. 石原顕光, 金振煥, 前川陽太, 光島重徳, 太田健一郎, *水素エネルギーシステム*, 33(2), 38 (2008).
19. Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, *Electrochem. Solid State Lett.*, 8, A400 (2005).
20. Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 154, B664 (2007).
21. Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, 55, 1239 (2010).
22. 矢頭克彦, 土井将太郎, 石原顕光, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, *水素エネルギーシステム*, 31(1), 58 (2006).
23. J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, 52, 2492 (2007).
24. A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 155, B400 (2008).
25. Y. Ohgi, A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, and K. Ota, *Chem. Lett.*, 37, 608 (2008).
26. A. Ishihara, M. Tamura, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, in press.
27. H. Imai, M. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Fujieda, A. Ishihara, M. Tamura, and K. Ota, *Applied Physics Letters*, 96, 191905, (2010).
28. K. Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, 49, 3479 (2004).
29. J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *Chem. Lett.*, 36, 514 (2007).
30. K.-D. Nam, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochem. Solid State Lett.*, 12, B158 (2009).
31. Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 157, B885 (2010).
32. A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, in press.
33. J. W. Schultze and A. W. Hassel, "Encyclopedia of Electrochemistry Vol.4", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. GaA (2003), p.234.
34. U. Vohrer, H.-D. Wiemhofer, W. Gopel, B. A. Van Hassel, and A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, 59, 141 (1993).
35. H. Gerisher, *Z. Physik. Chem. N.F.*, 26, 325 (1960).
36. E. Miyazaki and I. Yasumoto, *Surf. Sci.*, 55, 747 (1976).