
[総 説]

電解オゾン生成用金属酸化物電極

金田 和博

山陽小野田市立山口東京理科大学 共通教育センター

Metal Oxide Electrodes for Electrochemical Ozone Generation

Kazuhiro KANEDA

Center for Liberal Arts and Sciences, Tokyo University of Science, Yamaguchi

要 約

Ozone is a strong oxidizing agent with a high oxidation-reduction potential after fluorine. Since ozone readily decomposes into oxygen at normal temperatures, its use in water and/or air treatment proves to be advantageous. Ozone can be generated by three methods (electric discharge, ultra violet irradiation, electrolysis). We focus on the electrolysis because this system is simpler than that of the other methods and in addition, ozone can be directly generated in a solution. However the electrolysis has a lower efficiency of ozone generation than the electric discharge. The reason is that there is no electrode which generates ozone with high efficiency. Therefore, studies on the electrodes have been actively conducted. In this paper, we introduce various studies on electrode materials for electrolytic ozone generation. In the first half of this paper, we review materials by focusing mainly on metal oxides, and in the latter half we will describe recent studies in the 2000s such as that about diamond electrodes.

KEY WORDS : ozone, electrolysis, platinum, tantalum oxide, tin oxide, diamond, oxygen overpotential

キーワード : オゾン, 電解, 白金, 酸化タンタル, 酸化スズ, ダイヤモンド, 酸素過電圧

I. 序論

地球温暖化やオゾン層の破壊などの地球規模での環境破壊は、顕在化している。一方、人類を含めた生態系を維持するための基礎である資源やエネルギーが近い将来、枯渇することも指摘されている¹⁾。特に、水質汚染とそれにより生じる飲料水の不足は、人類にとってもっとも深刻な課題のひとつである²⁾。水質汚染は、カドミウムと水銀のような有害物質によって、あるいは、有機物によって引き起こされる。

前者は、人間による地球の生態系を無視した過去の活動による負の遺産によるところが大きく、現在ではほぼ改善されている。他方、後者は、人類が生きている限り改善が難しい。したがって、限られた水資源をリサイクルすることが重要で、水処理技術は人類にとって不可欠なものである。

水道水の処理には以前から次亜塩素酸ナトリウムのような薬品が使われてきた³⁾。この処理には、次亜塩素酸イオンの酸化力による有機物の分解や低温殺菌のプロセスを含んでいる。しかし、塩素の臭気や、塩素と有機物との反応によるトリハロメタンの生成等の課題がある⁴⁾。トリハロメタンは発癌性を持つ物質で⁵⁾、次亜塩素酸ナトリウムを用いた水処置にとって深刻な問題がある。

オゾンは、以上に述べた諸問題を解決するため、次亜塩素酸イオンに代わる酸化剤として用いられるようになってきており、1996年には、全世界で3000を超える水処理施設で、オゾンを用いた水道水処理を行っている。

オゾンの最も重要な特徴は、その強い酸化力である。一般的に酸化剤は他の物質から電子を容易に奪い取ることができ、その指標は酸化還元電位で表すことができる。表1-1に典型的な酸化剤の酸化還元電位を示す。表のようにオゾンはフッ素に次いで高い酸化還元電位を有する。そのため、オゾンは有機物および無機物の酸化⁶⁾、殺菌・消毒⁷⁻¹⁰⁾、消臭、漂白¹¹⁾等¹²⁻¹⁵⁾に用いられている。しかも、オゾンは酸素原子のみで構成されているため、常温で自然に酸素分子に分解する。このため、オゾンは塩素のような残留性もない。このような特徴から、上水処理に加えて下水処理¹⁶⁾、プール水¹⁷⁾、風呂水¹⁸⁾、養豚場の脱臭や半導体デバイス工場におけるレジスト除去やウェーハ洗浄工程¹⁹⁾などにオゾンが用いられている。

表1-1 各酸化剤の酸化還元電位

酸化剤	酸化還元電位
F ₂	2.87V
O ₃ (2電子反応)	2.075V
H ₂ O ₂	1.763V
O ₃ (6電子反応)	1.51V
ClO ₂	1.5V
HClO	1.49V
Cl ₂	1.36V
O ₂	1.229V

II. オゾン生成法

II-1. 紫外線法^{20, 21)}

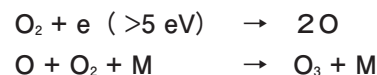
紫外線によるオゾン生成は、成層圏にあるオゾン層の形成の原因として知られている²²⁾。通常、オゾンは酸素分子の酸素-酸素結合の切断により酸素原子が生成されたときに生成される。したがって、この生成法の場合、紫外線照射により、酸素原子間の結合が切断されることが必要となる。オゾン生成の式は以下で表される。



通常、低圧水銀ランプが光源として用いられる。この光源は2種類の波長の光を発生し、波長184.9nmの光が酸素分子を分解し、オゾン生成に寄与する。また、もう一つの波長253.7nmの光はオゾンを分解してしまう²³⁾。このため、高濃度にオゾンを生成することはむずかしく、後に述べる2つの方式に比べて生成効率は小さくなる。

II-2. 放電法^{24, 25)}

この方式によるオゾン生成は、次式で表される。

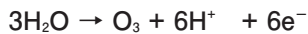


この方式の場合、酸素分子にプラズマ中の電子が衝突し、生成された酸素原子と酸素分子が酸素-酸素結合を形成することによりオゾンが生成される。無声放電などの様々な放電方式オゾン生成に用いられている²⁵⁾。この方式は他の2方式に比べて最も高効率にオゾンを生成できるが、一方で、空気を原料とした場合

に、副産物として、大気汚染物質として知られる窒素酸化物が生成されるという課題もある²³⁾。

II-3. 電解法²⁶⁾

硫酸や過塩素酸のような支持電解質を用いて、ある電流密度以上で電気分解を行うと、アノード（陽極）からオゾンが生成される。その反応は次式で示される。



この方式は、放電法に比べてオゾン生成効率は劣るものの、純度の高いオゾンが得られること²³⁾や、オゾンが溶解したオゾン水を付帯設備なしにつくれる²⁷⁾という利点がある。さらに、放電法に比べてオゾン生成効率が劣る原因は電極の性能によるもので、電極材料の検討を行うことにより、オゾン生成効率の改善が期待できる。表2-1に各方式の特徴を示す²³⁾。

本稿では、電解法に着目し、その電極材料の研究に関して、金属酸化物を中心とした材料別にレビューした後に、ダイヤモンド電極等の2000年代に入ってから最近の研究について述べる。

表2-1 オゾン生成の各方式²³⁾

	紫外線法	放電法	電解法
生成器	水銀ランプ	無声放電	水電解
効率	550kWh/kg	22kWh/kg	60kWh/kg
特徴	装置が単純	大量生産	高濃度（水）

表3-1 電解オゾン生成用電極とその特徴

電極材料	電解質	温度 ℃	電流密度 mA/cm ²	効率 %	年	参考文献
Pt	1.1M H ₂ SO ₄	-14	87000	28	1909	28
Pt	11M HClO ₄	-55		6.5	1937	29
Pt	30% HClO ₄	-50	1000	19.4	1948	30
Pt	3.25M H ₂ SO ₄	-63.5	750	32.4	1952	31
PbO ₂	50% H ₃ PO ₄	8.5	800~1200	13	1973	32
Pt	0.74M KH ₂ PO ₄ /K ₂ HPO ₄	20	200	6.6	1979	33
PbO ₂	5M H ₂ SO ₄	0	1000	1.8	1982	34
PbO ₂	5M H ₂ SO ₄	0	800	8	1982	34
PbO ₂	8.5M H ₃ PO ₄	0	300	8	1982	34
PbO ₂	7.3M HBF ₄	0	800	18	1982	34
PbO ₂	7.3M HPF ₄	0	400	52	1982	34
PbO ₂	0.8M H ₂ SO ₄	24	210	3.1	1984	35
PbO ₂	4M HClO ₄	19	200	3.8	1984	35
PbO ₂	0.6M H ₃ PO ₄	31	200	3.5	1984	35

III. 白金電極

電解によるオゾン生成は1840年にドイツ、スイスの化学者 Schönbein が電解質として硫酸を用いた水電解によって発見したことに端を発している。その際、電極として貴金属を用いた。通常、硫酸や過塩素酸のような水性の酸を電解質として用いて電解を行った場合、次式のように、アノードからは酸素、カソード（陰極）からは水素を生成する反応が起こる。



ここで E⁰ は標準水素電極を基準とした電位である。一方、ある条件下において、酸素生成の反応と同時に、次式で与えられるオゾン生成反応が起こる。



アノードにおける酸素およびオゾンの生成反応式を比較すると、オゾン生成反応の電位の方が酸素生成反応の電位よりも大きいことがわかる。すなわち、熱力学的には酸素生成反応がオゾン生成反応に優先して起こるといことになる。結果的に、オゾン生成を効率的に生成するためには、酸素生成を如何に抑えるかが重要であることがわかる。

1900年代の電解によるオゾン生成の主な研究を表3-1にまとめた²⁸⁻³⁵⁾。1900年代前半の比較的初期の

研究では、電極電位をオゾンの酸化還元電位以上まで上げるために、 $1\sim 100\text{ A/cm}^2$ 程度の高い電流密度での電解が行われた。高い電流密度による熱発生の影響からの温度上昇を抑えるために、低温 ($-63.5\sim -14^\circ\text{C}$) の電解質が用いられた。また、電解質としては主に、高濃度の硫酸や過塩素酸が用いられた。さらに電極としては、これまで述べてきた過酷な電解条件への適用性を考慮して、貴金属、とりわけ高い酸素過電圧を持った白金が用いられた。酸素過電圧とは、熱力学的に計算した酸素発生電位 (酸素の酸化還元電位と同等: 1.23V /標準水素電位) と実際の電解において酸素が生成される電位との差を意味する。酸素過電圧の値は、原料分子の吸着や脱離のしやすさ、表面拡散の速さ、電子移動などが影響すると言われている。酸素過電圧は電極材料に依存するが、この酸素過電圧の原因について十分な議論がなされていないのが現状である。また、酸素過電圧が高いということは、酸素生成時の電極電位が高いこと、すなわち、熱力学的に計算したオゾン発生電位 (1.51V /標準水素電位) に近づくことを意味し、場合によっては、この電位を超えることも考えられる³⁶⁾。したがって、白金のように高い酸素過電圧をもった電極が高効率にオゾンを生産する電極となりうるということである。

IV. 二酸化鉛

1973年に Semchenko らは、二酸化鉛電極を用いた電解において、電流効率13%でオゾンを生産することを報告した³²⁾。その際、電解質として高濃度のリン酸を用い、電流密度は 1 A/cm^2 と比較的低い値である。1979年に Fritz らは、二酸化鉛電極を用いた電解において、電流効率数%でオゾンを生産することを報告した³³⁾。その際、室温 (20°C) の様々な電解質を用い、その中には酸ではなく中性塩も含まれていた。また、電流密度は 200 mA/cm^2 とさらに一桁程度低い値である。1982年に Foller と Tobias は図4-1に示すように、電極として二酸化鉛、電解質として高濃度のテトラフルオロホウ酸 (HBF_4) やヘキサフルオロリン酸 (HPF_6) を用い、電流効率がそれぞれ約17% (HBF_4) 約50% (HPF_6) でオゾンを生産することを報告した³⁴⁾。彼らは、同一の電解条件下での電極依存性についても評価している。その際、結晶構造の異なる2種類の二酸化鉛 (α 型: 斜方晶、 β 型: 正方晶) の違いについても評価しており、オゾン生成の電流効率は β -二酸化鉛、 α -二酸化鉛、二酸化スズ、白金の

順で高いことを報告している (図4-2)。

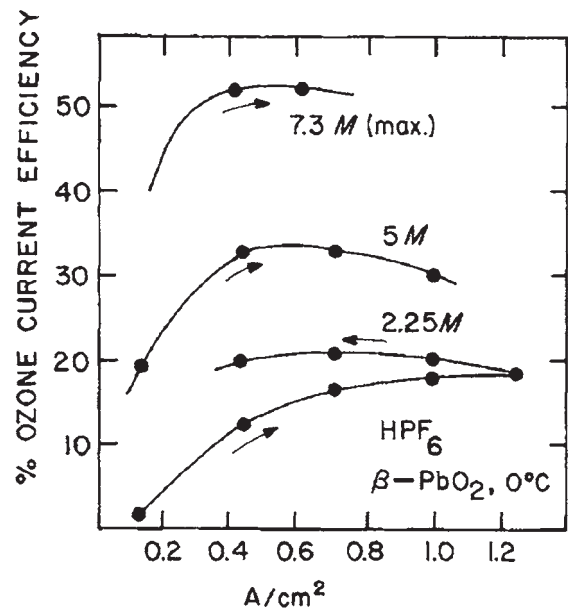


図4-1 オゾン生成の電流効率の電流密度依存性³⁴⁾
電極: 二酸化鉛
電解質: ヘキサフルオロリン酸

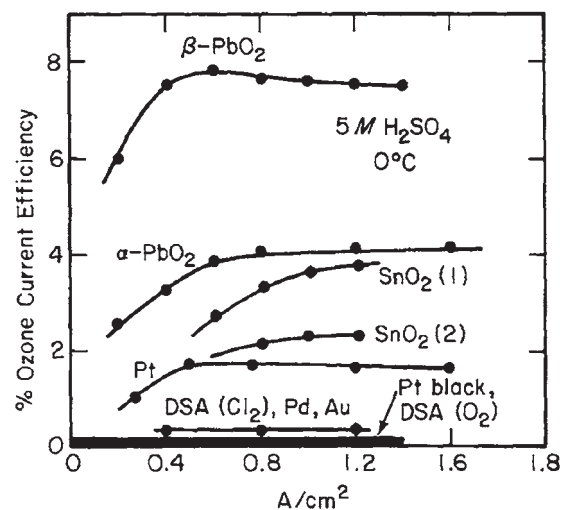


図4-2 各電極の電流効率の電流密度依存性³⁴⁾
電解質: 5 M硫酸

V. 2000年以降の電極材料

V-1. 酸化タンタル

これまでに述べた白金と二酸化鉛電極^{28-35, 37-50)}に関して、前者は高価であること、後者は有毒あることという課題がある。特に二酸化鉛については、電解中に鉛が電解質に溶出するという報告もある⁴¹⁾。さらに、非常に高い電流密度や高濃度の酸を電解質として必要

とすることは環境やエネルギーの観点から望ましくないことである。

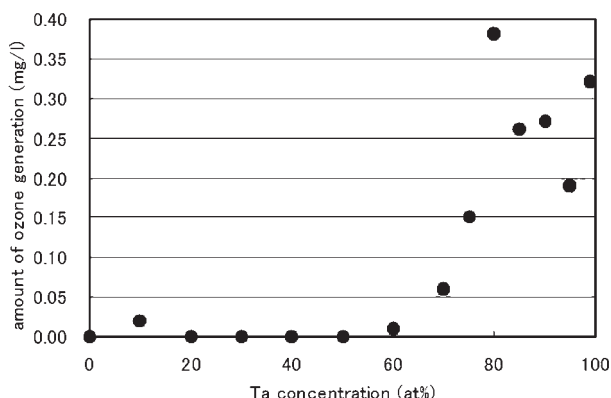


図5-1 オゾン生成量の組成依存性⁵¹⁻⁵³⁾

2005年に Kaneda らは、Ti 基板上に金属白金と酸化タンタルを焼成法により担持した DSE[®]タイプの電極を作製し、電流密度を20 mA/cm²、電解質として水道水を模擬した水を用いた電解を行った結果、白金に対する金属タンタルの割合が70%以上、すなわち絶縁体側でオゾンを生成することを報告した(図5-2)⁵¹⁻⁵³⁾。これらの結果から、酸化タンタルにオゾン生成の触媒能があることが推測されるが、図5-2に示すように、この電極の構造は非常に複雑であるため、反応しているサイトや電解質の流れ等についてさまざまな可能性がある。そこで、2005年に Kaneda らは、系をより単純化するために、非常にフラットなシリコン基板上にスパッタ法と熱処理により酸化タンタルのみを形成した電極(図5-3)を作製し、電解を行った結果、電流密度10 mA/cm²の低電流密度で、電流効率約8%でオゾンを生成することを確認した(図5-4)⁵⁴⁾。このことより、酸化タンタルはオゾン

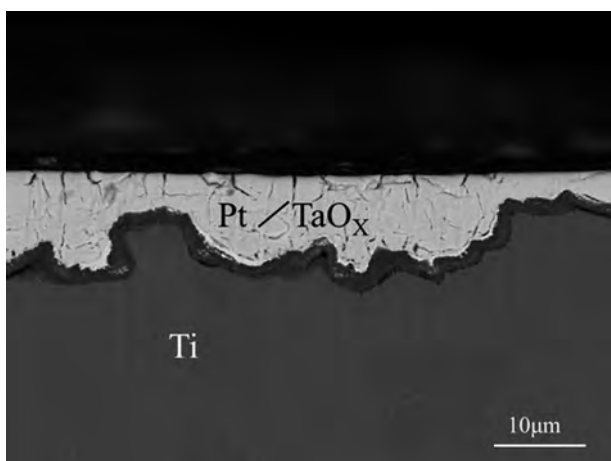


図5-2 電極の断面 SEM 写真⁵¹⁻⁵³⁾

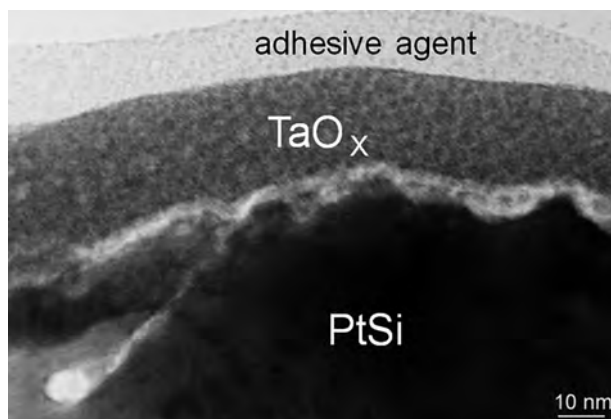


図5-3 電極の断面 TEM 写真⁵⁴⁾

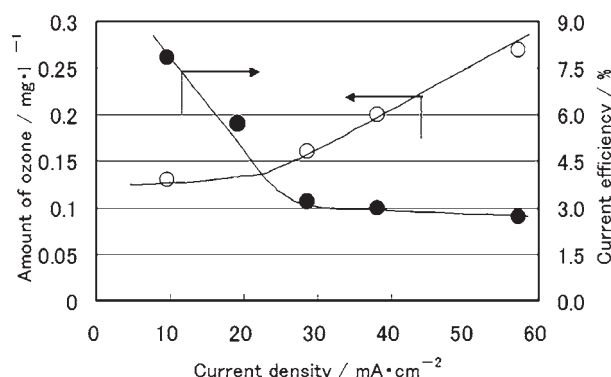


図5-4 オゾン生成量および電流効率の電流密度依存性⁵⁴⁾

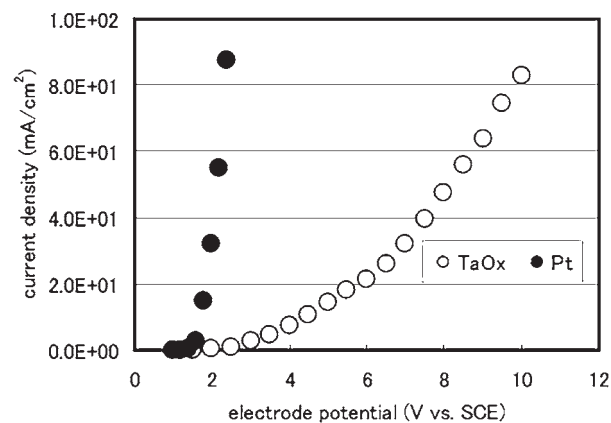


図5-5 各電極の電流密度—電位特性
電解質：1 M 過塩素酸^{53, 55)}

生成の触媒能を有することが明らかとなった。さらに、2006年に Kaneda らは、酸化タンタル電極の電流密度—電位特性を測定し、酸化タンタル電極が白金電極と比較して、電解時の電極電位が極端に高いことを見出した(図5-5)。また、その原因を明らかにするために、光電子分光等の測定から、電解質界面を含めた電極内のエネルギーバンド構造を評価し、電解質との界面付近の電極内に空乏層が形成され、酸化反応

により水から奪われた電子がこの空乏層をトンネルにより通過せざるを得ないために、移動が遅れてしまうことが判明した^{53, 55}。もし、この理由が正しければ、半導体（絶縁体）電極ではオゾン生成が期待されることになるが、2009年に Kaneda と同じ研究グループの Kitsuka らが、N 型の酸化チタン電極によるオゾン生成を報告した^{56, 57}。さらに未発表ではあるが Kaneda らは、酸化タングステン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム電極でオゾン生成を確認した。

V-2. 酸化スズ

二酸化スズは、酸素欠陥ができやすく典型的な酸化物半導体である。既に述べた通り、二酸化スズはオゾン生成電極として機能するが高効率な電極ではなかった³⁴。2004年に Cheng と Chan は、5価のアンチモンをドーパシズを触媒層とする DSE[®]タイプの電極を用いた定電位（1.5 V/ 銀-塩化銀電極銀）電解で、オゾン生成の電流効率が15%であることを報告した⁵⁸。ここで、電解質は0.1Mの過塩素酸である。この論文では、このように高効率にオゾンを生成する電極を作製するためにはアンチモンのドーパ量と結晶の粒径の精密な制御が重要であることが述べられている。2005年には Cheng、Chan と同じ研究グループの Wang らが、アンチモンに加えて第2のドーパントとして、ニッケルを加えることにより、オゾン生成の電流効率が30%を超えること、さらに電解質を0.1Mの硫酸にかえることにより電流効率が36.3%まで上昇することを報告した⁵⁹。

V-3. ダイヤモンド

ダイヤモンド電極については、2005年に Panizza と Cerisola がレビュー論文を発表した⁶⁰。ダイヤモンドは真性半導体の場合、電気抵抗が大きく電極として用いることは困難である。一般的には、ホウ素をドーパントとしたP型半導体（Boron-doped Diamond : BDD）を用いる場合がほとんどである。また、ダイヤモンドの製造法としては、シリコン半導体製造分野で用いられる化学気相成長法（Chemical Vapor Deposition : CVD）を用いるのが一般的であり、メタンに水素を混合した原料ガスを高周波やマイクロ波を用いてプラズマ化し、BDDを基板上に成長させる。還元雰囲気には晒されるため、基板が限定され、通常DSE[®]タイプの電極に使用されるチタンを用いることは困難であり、ニオブ基板を用いることが一般的になっている。ダイヤモンド電極はいわゆる電位窓が広

いと表現され、水素発生が-1.25V、酸素発生+2.3Vであり、その差が3V以上ある⁶⁰。酸素発生の電位がオゾンの酸化還元電位を超えているので、ダイヤモンドはオゾン生成に適した電極材料である。Kraft らは、メッシュ状のニオブ基板上にBDDを形成した電極で陽イオン交換膜（Nafion[®]）を挟んだゼロギャップセルを作製し、オゾン生成の電流効率20%以上を達成した⁶¹。また、Arihara らは、プラズマCVD法で自立できるBDDを作製、それに規則的に孔を形成して、Krafts 同様のゼロギャップセルを作製した^{62, 63}。孔径、孔の数、BDDの厚さ等を最適化することにより、オゾン生成の電流効率47%を達成した⁶³。ゼロギャップのため電解質に導電性は不要であるので、電解質として純水を用いている。

上述のようにダイヤモンド電極は高性能な電極であることは確かであるが、一方で高価であるという難点がある。

VI. まとめ

電解によるオゾン生成は、1840年の Schönbein の発見に端を発し、180年程度経過しているが、その反応機構はほとんどわかっていない。その原因は、オゾン自体が不安定であり、測定の難しさがあることや電極の材料や製法の依存性が大きいことによると思われる。一方で、これまで述べてきたように、オゾン生成に有効な電極材料は酸素過電圧が高いことが必要条件で、これを達成するためには、酸化スズに代表される酸化物半導体や不純物をドーパした半導体ダイヤモンドが電極材料として有効で、工業的にはこれを突き詰めて行けばよいように思われる。

酸化物半導体については、材料や不純物の違いにより効率が大幅に変化し、これらを系統的に研究する必要がある。一方、ダイヤモンド電極は特性が保証された電極ではあるが、前述のように高価であるという難点がある。この対策としては、同じ炭素系の材料であるカーボンナノチューブを電極材料として使用することを提案したい。

※) DSE[®]

イタリアの化学メーカー・デノーラ社の登録商標で、DSEはDimensionally Stable Electrodeの頭文字をとったもの。日本語では、「寸法安定性電極」や「不溶性電極」等と呼ばれ、具体的にはチタンなどの金属基板上に、焼成法やメッキ法などにより、

白金や金属酸化物を形成した電極を指す。

参考文献

- 1) Edited by The Surface Science Society of Japan. "Kankyo Shokubai" (1997)
- 2) Edited by Ministry of International Trade and Industry. "Kankyo Soran" (1999).
- 3) G. Nakamura: *Nyumon Josuido* (Kogakutosho, 1996).
- 4) J. J. Rook, *Water Treatment and Examination*, 23 (1974) 234.
- 5) P. C. Singer: *Complying With Trihalomethane Reduction Requirements in Water Treatment Facilities* (Noyes Pubns, 1989).
- 6) D. J. Kjos, R. R. Furgason, L. L. Edwards, *Proc. 1st Int. Sym. Ozone* (1975) 194.
- 7) Y. Kondo, K. Ikegami, M. Iseki, D. Takaoka, K. Takizawa, *Bokin Bobai* 32 (2004) 1.
- 8) P. Pichet and C. Hurtubise, *Proc. 2nd Int. Sym. on Ozone Technolog* (1975) 664.
- 9) T. Ozawa, H. Yotsumoto, T. Kobayashi, H. Kawahara, H. Ono, H. Horiike, *Proc. 10th Ozone World Congress 2* (1991) 471.
- 10) W. S. Otwell, N. Blake, D. E. Sweat, R. G. Rice, R. Marschalk, J. Farquhar, *Proc. 7th Ozone World Congress* (1985) 271.
- 11) A. P. Black and R. F. Christman, *J. Am. Water Works Assoc.* 55 (1963) 897.
- 12) S. Nakayama, K. Esaki, K. Namba, Y. Taniguchi, N. Tabata, *Ozone Sci. and Eng.* 1 (1979) 119.
- 13) H. Taube, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1959) 656.
- 14) N. Abe, K. Fujino, Y. Ban, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 2041.
- 15) H. Suzuki, T. Murashima, K. Shimizu, K. Tsukamoto, *Chem. Lett.* 1991 (1991) 817.
- 16) Y. Kawaai, J. Hirotsuji, A. Ikeda, S. Nakayama, *Proc. 12th IOA World Congress* (1995) 279.
- 17) D. Eichelsdorfer and J. Jandik, *Ozone Science & Engineering* 7 (1985) 93.
- 18) D. Pacik and R. G. Rice, *9th Ozone World Congress 2* (1989) 419.
- 19) J. K. Tong, D.C. Grant, C. A. Peterson, *Proc. 2nd Int. Sym. on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing* (1990) 18.
- 20) D. H. Volman, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 2086.
- 21) G. Herzberg, *Can. J. Phys.* 30 (1952) 185.
- 22) T. Sugino and T. Shimazaki: *Taiki Kagaku Koza* (University of Tokyo Press, 1993).
- 23) H. Sugimitsu: *Ozone no Kiso to Oyo* (Korin Publishing, 1996).
- 24) J. C. Devins, *J. Electrochem. Soc.* 103 (1956) 460.
- 25) Edited by The Institute of Electrical Engineers of Japan. "Handbook of Ozonizer" (Corona Publishing, 1960).
- 26) C. F. Schönbein, *Progg. Ann.* 50 (1840) 616.
- 27) S. Stuckt, G. Thesis, R. Kotz, H. J. Christen, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 367.
- 28) F. Fischer and K. Bendixon, *Z. Anorg. Chem.* 61 (1909) 153.
- 29) E. Briner, R. Haefei, H. Pallard, *Helv. Chim. Acta* 20 (1937) 1510.
- 30) G. L. Putnum, R. W. Moulton, W. W. Fillmore, L. Clark, *J. Electrochem. Soc.* 93 (1948) 211.
- 31) J. D. Seader and C. W. Tobias, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 2207.
- 32) D. P. Semchenko, E. T. Lyubushkina, L. Lybushkin, *Elektrokhimiya* 9 (1973) 1744.
- 33) H. P. Fritz, J. C. G. Thanos, D. Wabner, *Z. Naturforsch* 34 (1979) 1617.
- 34) P. C. Foller and C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 506.
- 35) J. C. G. Thanos, H. P. Fritz, D. W. Wabner, *J. Appl. Electrochem.* 14 (1984) 389.
- 36) T. Watanabe and S. Nakabayashi: *Denshi Ido no Kagaku* (Asakura Shoten, 1996).
- 37) P. Rüetschi, R. T. Angstadt, B. D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959) 547.
- 38) P. J. Carr and N. A. Hampson, *Chem. Rev.* 72 (1972) 679.
- 39) D. P. Semchenko, V. I. Lyubushkin, E. T. Lyubushkin, *Sov. Electrochem.* 9 (1973) 1641.
- 40) P. C. Foller and C. W. Tobias, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3238.
- 41) P. C. Foller and C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 567.
- 42) J. C. G. Thanos and D. Wabner, *Electrochim. Acta* 30 (1985) 753.
- 43) D. Wabner and C. Grambow, *J. Electroanal. Chem.* 195 (1985) 95.
- 44) K. Ohta, Y. Okada, N. Kamiya, *Denki Kagaku* 54

- (1986) 890.
- 45) K. Ohta, Y. Okada, N. Kamiya, *Denki Kagaku* 55 (1987) 465.
- 46) K.R. Kötzt and S. Stucki, *J. Electroanal. Chem.* 228 (1987) 407.
- 47) K. Ohta, Y. Okada, N. Kamiya, *Denki Kagaku* 56 (1988) 206.
- 48) A. A. Babak, R. Amadelli, A. De Battisti, V. N. Fateev, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1597.
- 49) R. Amadelli, L. Armelao, A. B. Velichenko, N. V. Nikolenko, D. V. Girenko, S. V. Kovalyov, F. I. Danilov, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 713.
- 50) R. Amadelli, A. Maldotti, A. Molinari, F. I. Danilov, A. B. Velichenko, *J. Electroanal. Chem.* 534 (2002) 1.
- 51) K. Kaneda, M. Ikematsu, Y. Koizumi, H. Mino-shima, T. Rakuma, D. Takaoka, M. asuda, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) J13.
- 52) K. Kaneda, M. Ikematsu, M. Iseki, D. Takaoka, T. Higuchi, T. Hattori, T. Tsukamoto, M. Yasuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45 (2006) 5154.
- 53) K. Kaneda, K. Kitsuka, Y. Nowatari, M. Ikematsu, M. Iseki, T. Higuchi, T. Hattori, T. Tsukamoto, *ECS Transactions*, 6 (2008) 33.
- 54) K. Kaneda, M. Ikematsu, M. Iseki, D. Takaoka, T. Higuchi, T. Hattori, T. Tsukamoto, M. Yasuda, *Chem. Lett.* 34 (2005) 1320.
- 55) K. Kaneda, M. Ikematsu, K. Kitsuka, M. Iseki, H. Matsuura, T. Higuchi, T. Hattori, T. Tsukamoto, M. Yasuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 145 (2006) 6417.
- 56) K. Kitsuka, K. Kaneda, M. Ikematsu, M. Iseki, K. Mushiake, T. Ohsaka, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) F30.
- 57) K. Kitsuka, K. Kaneda, M. Ikematsu, M. Iseki, K. Mushiake, T. Ohsaka, *Electrochim. Acta*, 55 (2009) 31.
- 58) S. A. Cheng and K. Y. Chan, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) D4.
- 59) Y. H. Wang, S. A. Cheng, K. Y. Chan, X. Y. Li, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) D197.
- 60) M. Panizza and G. Cerisola, *Electrochim. Acta*, 55 (2005) 191.
- 61) A. Krafts, M. Stadelmann, M. Wünsche, M. Blaschke, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 883.
- 62) K. Arihara, C. Terashima, A. Fujishima, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) D17.
- 63) K. Arihara, C. Terashima, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) E71.