

# 太陽光による水素製造法研究の現状

——光電極反応，光触媒反応を中心として——

Recent Development of the Research on the Hydrogen Production with Solar Energy

——Photoelectrochemical Reaction and Photocatalysis——

川 合 知 二\*

Tomoji Kawai

1973年のいわゆる石油危機から新しいエネルギー開発の必要性が叫ばれ，特にクリーンエネルギーの観点から，太陽光を利用した水素生成のプロセスが多くの一とびとの関心を集めてきた。石油需給の緩和などにより一時的にはその関心の程度に差があるにしても，地球にとって最も望ましい太陽光による水素製造はつねに科学者にとって最も魅力的なテーマである。このため現在世界中の科学者たちがより効率の高い水の光分解法の実現をめざして熱心に研究を続けている。

太陽光利用の方法にはいわゆる熱の利用と，光のエネルギーを直接電気や化学エネルギーに変換する方法とがある。光エネルギーを利用した水素生成の方法は光エネルギーを化学エネルギーに変換する代表例であり，最近半導体電極や微粒子光触媒または均一系の光触媒を用いて活発な研究が行われている。水素源としてもっとも望ましいのは，いうまでもなく水であり，水を分解して，水素，酸素を効率良く同時発生させるのは世界の化学者の夢である。また実用的な面からは必ずしも水だけでなく我々の回りに豊富にある水に溶けた有機物からの水素発生は大変魅力ある方法である。

本稿では最近の太陽光を利用した水素発生の研究の現状，問題点および今後の見通しを簡単にレビューしてみたい。特に筆者の専門から，図1に示すような，1)半導体電極を用いる方法，2)半導体微粒子光触媒を用いる方法，3)有機金属錯体などの均一系触媒を用いる方法について述べてみる<sup>1)</sup>。また水素の発生源として水だけでなく，水と有機物からの水素発生についても紹介する。これは，水素発生の効率がこれらの系のほうがはるかに高い場合が多いだけでなく，水に溶けた有機物を積極的に除去したりまた興味ある反応を行わせられ

るなどの多くの利点を持っているからである<sup>2)</sup>。

## 1. 半導体光電極を用いた水素発生

半導体光電極を金属対極と組み合わせた光電気化学セルが水の分解に用いられ得る事がはじめて示されたのは1972年の藤嶋，本多による酸化チタン電極の実験であることは良く知られている<sup>3)</sup>。図1(a)その後10年以上を経てTiO<sub>2</sub>から始まったこの研究もSrTiO<sub>3</sub>，BaTiO<sub>3</sub>，など多くの酸化物電極について行われたが，これらの酸化物はほとんど太陽光に含まれない紫外光照射でしか効率良く働かないため，よりバンドギャップの狭いSi，CdSのような可視光の利用できる半導体へと発展して来た。その間TiO<sub>2</sub>やSrTiO<sub>3</sub>のようにもともと水分解に活性が高くしかもバンドギャップの広すぎる化合物にCr，Ru，Rhなどの金属をドーピングした電極で可視光により水を分解しようとする試みもなされてきた<sup>4)</sup>しかしこのような方法ではドーピングした金属が電子正孔のトラッピングレベルを形成し光電流効率が落ちてしまう致命的な欠点がある事が判ってきた。

シリコンはバンドギャップが1.1 eVであり乾式の太陽電池においてもエネルギー変換効率が10%を超えている。このような可視光を利用できる材料を用いて効率よく水の分解を行えば大変魅力的であり，多くの研究者がシリコンを電極に用いる努力をしてきた。シリコンを光電極として用いる時の欠点は表面の不安定性である。この欠点を補うためにシリコンの表面を安定な半導体，金属，有機物の薄膜で被覆し，水の分解が試みられて来た。1980年に森崎らはn型シリコン表面を酸化鉄によって被覆し480-850 nmの光に対し8%の量子効率で水からの酸素発生に成功した<sup>5)</sup>。可視光でこのように高い効率で水からの酸素発生が見られたのは大変興味あるが大きな正のバイアスの電圧を必要とする

\* 大阪大学産業科学研究所助教授

〒567 茨木市美穂丘8

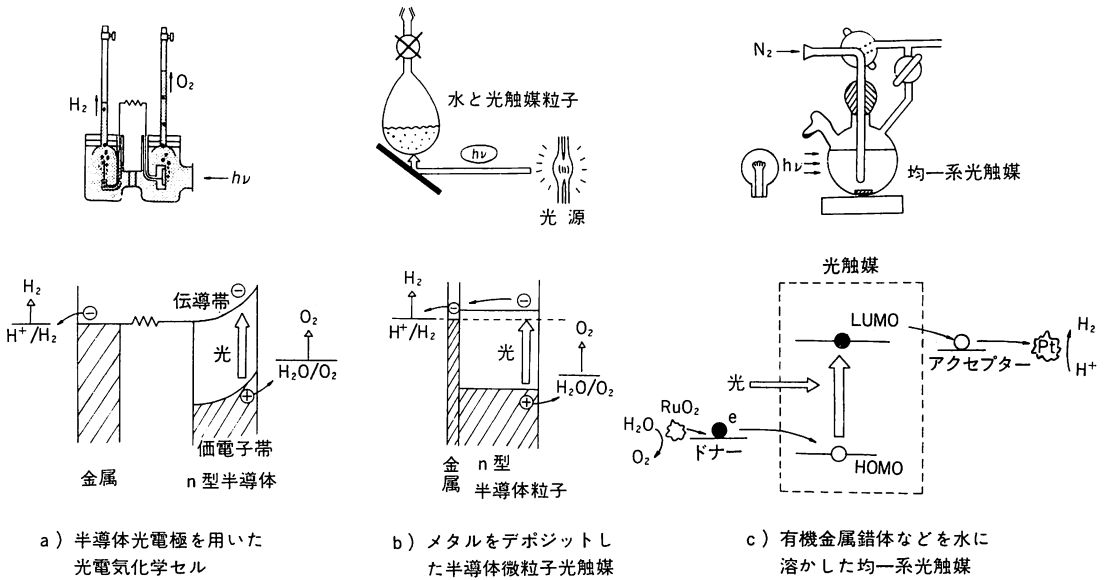


図-1 半導体電極 (a), 半導体微粒子光触媒 (b), 均一系光触媒 (c) を用いる水の分解, 水素生成のシステムとそのエネルギースキーム

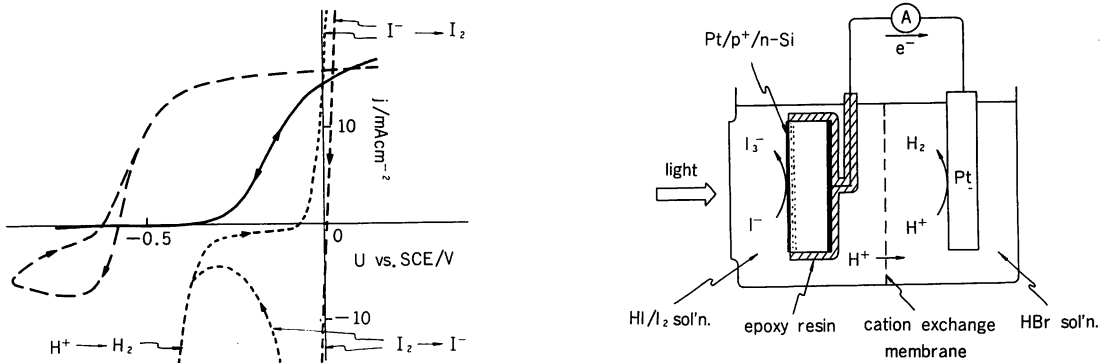


図-2 (a)ポロンドープしたSi電極 (—線) とそれにパラジウムをデポジットした電極 (……線) の光照射下でのHI水溶液中のVIカーブ. ……線はPt対極のH<sub>2</sub>発生のVIカーブ (文献6より)

ために光化学電池を組んだ時, 水素発生には向いていないのが欠点であった. 中戸, 坪村らはn型シリコン電極の表面にボロンをドープしたp型層を作ることによりHI溶液の光酸化分解に対して安定化出来ることを見いだした. 更にこの表面に白金やパラジウムを担持することによってHI分解の効率が上がるとともに, より負の電位でHIの分解が進むことを明らかにした. これを利用して, このSi光電極と対極と組み合わせて光電気化学セルを構成しHIの分解を9%の高い効率で行い水素とヨウ素を生成させられることを示した<sup>6)</sup> 図-2. Bockrisらもp型Siの表面にPb, Cd, Au, Ni, Co, Ptを細かい島状につけ水素発生効率を著しくあげてい

る<sup>7)</sup>. この様な不安定なSi表面の安定化はこれらの例だけでなく, フェロセン誘導体をSi表面に化学的に結合させる試みに始まり<sup>8)</sup> ポリピロール膜被覆など<sup>9)</sup> 様々な試みられ現在も進歩が著しい.

Siだけでなく, バンドギャップ2.4eVのn型CdSを安定化し光電極として水の分解に用いる試みもされている. CdSの表面にポリピロールを被覆して更にその上に酸素発生に効果的なRuO<sub>2</sub>を担持して可視光照射で水からの酸素発生を可能にした例もある<sup>10)</sup> (図-3). またHellerらはp型InPの表面にRu微粒子を担持し1MHC1-1MKCl中で水素酸素発生をエネルギー変換効率12%以上で行った報告をしている<sup>11)</sup>. しかしInP単結晶は

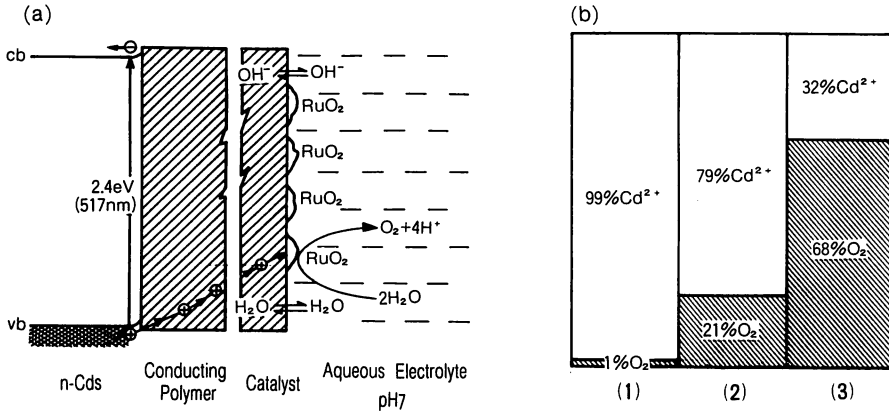


図-3 (a)n-CdS電極表面をポリピロロール膜で被覆し、RuO<sub>2</sub>微粒子を担持させた電極のスキーム。CdSの溶解を防ぐと同時にO<sub>2</sub>発生を可能にしている。(b)CdS光電極を用いた水からのO<sub>2</sub>発生効率(1) CdSに何もつけないとき。(2) RuO<sub>2</sub>を担持した時。(3) ポリピロロールとRuO<sub>2</sub>をつけた時。(文献10より)

高価であるという欠点がある。安価で可視光に感じる電極材料としてSomorjaiらはSiをドープしたn-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMgをドープしたp-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を組み合わせ可視光で水の完全分解を行った報告をした<sup>12)</sup>。安価な酸化鉄を用いた水の完全分解として大変興味があるが問題点は酸化鉄電極の光電流変換効率の悪さであり、彼らの場合も効率0.05%という低い値である。これは酸化鉄の電子正孔のモビリティ、拡散距離の低さによるものである。

以上のように様々な努力が続けられているが、有効な表面修飾やバルクの修飾により今後より安定なより効率のよい可視光に応答する光電極が開発されて行くと思われる。

2. 半導体触媒を用いた水素発生

半導体電極をマイクロ化した微粒子光触媒を用いた水の分解、水素発生も盛んである。図-4に示すように半導体微粒子を水溶液中に懸濁した状態で光照射すると伝導体に励起された電子が水素発生を、価電子帯に生成した正孔が酸化反応を起こす。水の分解が可能かどうかは半導体の伝導帯、価電子帯の位置がそれぞれ水からの水素発生酸素発生レベルを超えているかどうかによる。又それに加えて粒子内での電子正孔の再結合に打ち勝ち表面で電子移動反応を有効に駆動する白金などの触媒の担持が必要となる。

この微粒子による水の完全分解も初めは白金やRu-O<sub>2</sub>を担持したTiO<sub>2</sub>光触媒によって始められた<sup>13)</sup>。そしてTiO<sub>2</sub>だけでなくSrTiO<sub>3</sub>にPt、RhやNiOを

担持した微粒子光触媒に拡張された<sup>14)</sup>。しかしTiO<sub>2</sub>やSrTiO<sub>3</sub>では太陽光を数%しか利用できないため可視光を吸収するCdSやMoS<sub>2</sub>などの粒子を用いる水からの水素酸素発生が試みられている。GraetzelらはCdSにRuO<sub>2</sub>とPtを担持したコロイド光触媒を用いて水の完全分解、水素酸素発生が起きた事を報告した<sup>15)</sup>。しかしながら水素の量が極く微量でありまた他の研究者によって再現できていない現状である。

微粒子光触媒を用いた水からの水素発生の実用化の観点からは水の完全分解よりも水と有機物からの水素

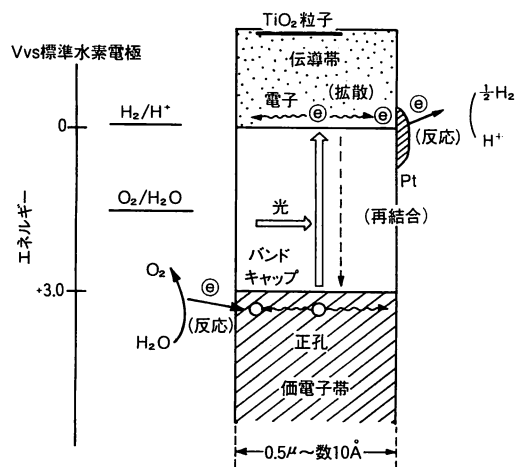
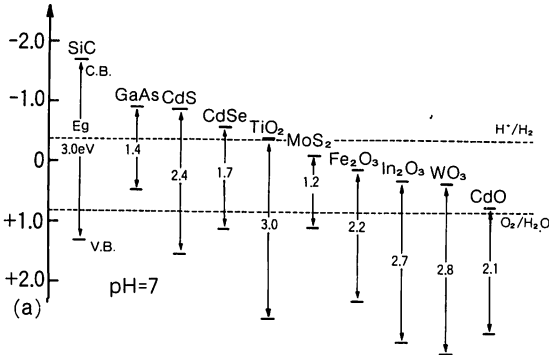


図-4 半導体微粒子の水溶液中でのエネルギーダイアグラム(酸性水溶液pH=0、TiO<sub>2</sub>粒子の例)、および、光照射による水からの、水素発生光触媒反応のスキーム。光によって生成した電子・正孔が拡散し表面で反応を起こす。

発生の方が研究が進歩しており光エネルギーの利用効率も非常に高くなっている<sup>1(b)</sup>。量子効率が70%を超える系も出て来ている。酸素は既に空気中にあるので不用であること、またこの系では水素発生と同時に有機物の分解が行えるので、水中の有機物を除去しながら水素発生を行える利点がある<sup>2)</sup>。現在までTiO<sub>2</sub>/Pt光触媒で最も水素発生しやすい系は水-アルコールの系で量子効率約70%の高い効率で水素発生が可能である<sup>16)</sup>。TiO<sub>2</sub>光触媒と水-アルコールに500ワットキセノンランプ光を照射すると水素が激しい泡になって出るのがみえる図1(b)。水-アルコールからだけでなく白金担持したTiO<sub>2</sub>光触媒により、グルコース、セルロー



スなどの炭水化物を始め種々のバイオマスから水素が採れる。(文献1(b)参照)。

TiO<sub>2</sub>は電極の場合と同様に紫外光に対しては活性が高いが可視光は利用できない。可視光に感じる光触媒としてCdSやSiの粒子が水と有機物からの水素発生にも使われ始めている。例えば白金を担持したCdSでは表1に示す様に可視光で種々の有機物と水から効率良く水素を発生する。Si粒子は光触媒としては用いられている例は少ないが、この表面をポリピロールと白金で被覆してSi表面の安定化を計るとともに水素発生の効率を上げる興味ある試みがされている<sup>17)</sup>。図-5には様々な種類の半導体微粒子による水とエタノールからの

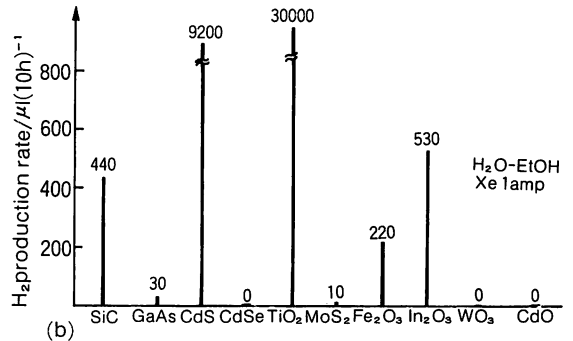


図-5 種々の半導体材料のバンドギャップ、伝導帯、価電子帯の位置と水からのH<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>発生酸化還元電位(a)、及び、これらの微粒子を用いた水-エタノールからの水素発生活性(b)、伝導帯がH<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>レベルを越え、価電子帯の深いTiO<sub>2</sub>、CdSなどが活性が高い。(文献18より)

表 1 白金担持CdS光触媒を用いた水と種々の有機物からの水素発生(マイクロモル/10時間照射)(文献1(b)より)

Reactant	Formula	Xe full spectrum (nm)	λ > 430nm
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	1200	480
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	8400	4000
Isopropanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> CHOH	7100	3000
n-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	2700	1350
n-Butanol	C <sub>4</sub> O <sub>9</sub> OH	2500	1600
Glucose <sup>b</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	1400-1100	440
Sugar <sup>b</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	830-560	370
Cellulose <sup>b</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	20	17-7
Polyethylene glycol	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	1400	540
Glycine <sup>b</sup>	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	2200-1500	1100-780
Proline	NHC <sub>4</sub> H <sub>7</sub> COOH	1200-560	430
Urea resin <sup>b</sup>	(CH <sub>2</sub> NHCONH) <sub>n</sub>	1200-400	300-200
Acetaldehyde <sup>b</sup>	CH <sub>3</sub> CHO	840	420
Acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	0	0
Polyvinylchloride	(CH <sub>2</sub> CHCl) <sub>n</sub>	0	0
Polyethylene	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	0	0
None	—	0	0

500 W xe ランプ照射による。b: アルカリ性条件

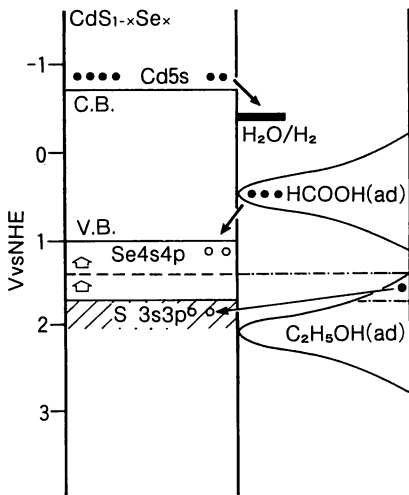


図-6 Cd (S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>) 固溶体光触媒粒子のエネルギーダイアグラム (左側) と HCOOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH のドナーレベル (右側). この光触媒で, Se の比を増していくとバンドギャップ, 価電子帯の位置を連絡して浅くしていくことができ, 溶液中のドナーに合わせた酸化力を持たせることができる (文献19より)

水素発生効率を粒子のエネルギー構造と関連させて示してある<sup>18)</sup>.

また最近では, 目的の反応に適したバンドギャップ, 価電子帯, 伝導帯の位置を自由にコントロールした Cd (S, Se) や (Zn, Cd) S 固溶体複合光触媒が使われる様になってきた<sup>19)</sup>(図-6). これを用いれば反応に応じて光触媒の酸化力, 還元力を連続して変化させることができ, この様に, たんに TiO<sub>2</sub> や CdS のように単一物質でなく, 望む性質を持った光触媒粒子の設計ができるような段階になってきた.

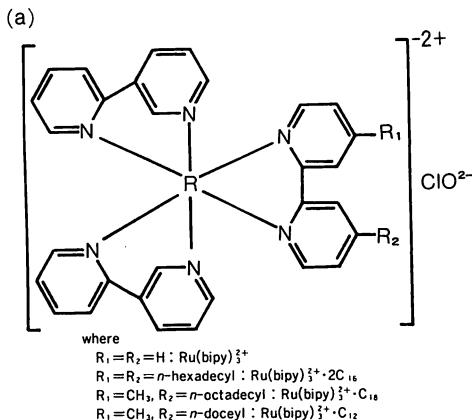
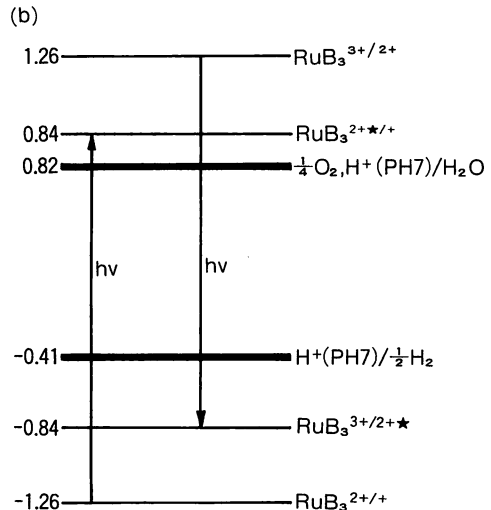


図-7 Ru (bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 錯体とその誘導体 (a) 及びその基底状態と励起状態の酸化還元電位が, 水分解の酸化還元電位をともに示してある. (b).

### 3. 均一系光触媒を用いた水の分解

Ru (bipy)<sub>3</sub> 錯体を用いた水の分解の研究が多く行われている. この錯体は図-7に示す様に光で励起された電子は水素発生に十分な還元力を持ち, また同時に生じた空孔は水からの酸素発生に十分な酸化力を持つ. 従って, 図-1(c)に示す様にこの錯体と Pt などの水素発生触媒及び RuO<sub>2</sub> などの酸素発生触媒とうまく組み合わせれば水の完全分解が可能なはずである. この様な考え方にもとづいて Ru 錯体, Pt, RuO<sub>2</sub> 触媒をもちいて実験を行い微量の酸素, 水素発生がみられたとの報告があるが<sup>20)</sup>, 他の研究者が追試してもうまくいっていない. 最近この Ru 錯体とプルシャンブルーと組み合わせた系で水の完全分解がうまくいくことが報告された<sup>21)</sup>. 同位元素を用いた実験を行い水素酸素が確かに水から来ていることを確かめた. しかしながら発生した水素酸素の量は極めて少なく実用化にはまだ今後の発展に待たなければならない. Ru 錯体のような均一系光触媒を用いた水分解では図-1(c)に示すように酸素発生と水素発生がそれぞれうまく分離されて起こることが特に必要になる. この様な機能を持たせた系として, Eu (3+) イオンを含有する水酸化アルミニウムに白金を担持させた微粒子触媒と Ru (bipy)<sub>3</sub> で表面をカチオン交換しセピオライトに RuO<sub>2</sub> を担持させた微粒子光触媒を互いに接触させて可視光を照射すると水が分解して水素と酸素を発生するという報告がある<sup>22)</sup>(図-8). この反応は振動しながら約 4 時間で減衰してしまうた



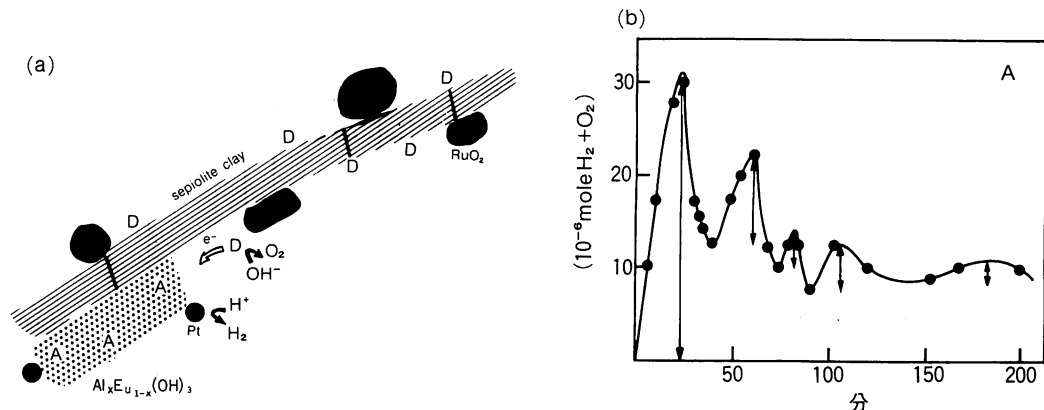


図-8 [セピオライト-RuO<sub>2</sub>-Ru(bp<sub>y</sub>)<sub>3</sub>]+AlE<sub>x</sub>Eu<sub>1-x</sub>(OH)<sub>3</sub>-Pt系のモデル図(a)と光照射による発生 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>ガスの振動。(文献22より)..

め完全に触媒的に起きてはいない。

均一系光触媒を用いた研究でも水の完全分解でなく水と有機物からの水素発生が多く試みられている。その場合酸素発生は必要なく有機物を酸化すれば良いので、酸化力の比較的弱い光触媒を用いる事が可能である。ZnTPPSなどのポルフィリンやフルオレセインの誘導体などの光触媒が使われまた還元剤としての有機物としてもEDTA, トリエタノールアミンなどが用いられている<sup>23)</sup>。

#### 4. 物質循環の原理にあった水の分解

以上の半導体電極, 微粒子光触媒, 均一系光触媒を用いた水素発生現在の研究状況をまとめてみると以下ようになる。

半導体電極を用いる方法は (1)酸化と還元を起こる場所が完全に分離されているため水の完全分解, 水素

酸素発生に適している。(2)可視光で働きバイアスを必要としないで水素, 酸素発生可能な電極物質はまだ見つからない。(3)単一の酸化物はそのエネルギー構造の関係からバンドギャップが狭くなるとフラットバンドも正になり水素発生には適していない。また酸化物への金属のドーピングは全量子効率を下げってしまう。今後の方向は (1)硫化物のようにもともとバンドギャップの狭い可視光に感じる半導体材料を用い、その表面修飾により電極を安定化することがひとつである。Ⅲ-V族のBP, GaPなどのp型半導体も同様に使われるであろうし、電極安定化の問題からはp型光電極で水素発生をさせるほうがぞまい。また多層積層光電極によって植物の光合成系のように2光子過程を用いて水の分解を行う方法にむかうと思われる。図-9にこのような方向の高機能積層光触媒のスキームを示してある。この積層光触媒では電荷分離はシ

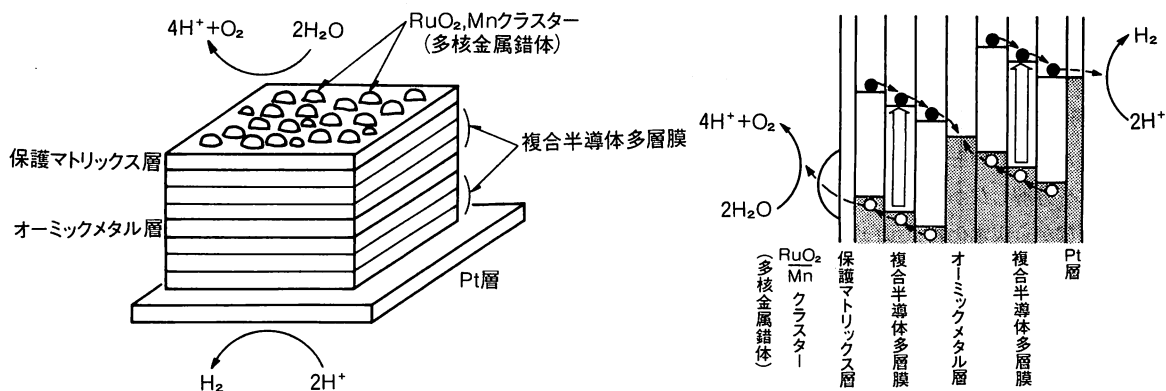


図-9 機能集積積層光触媒とそのエネルギースキーム。伝導帯, 価電子帯の異なる半導体多層膜により、効率的な電荷分離を行い、表面で水の分解反応を起す。このメカニズムは、植物の光合成系と似ている。

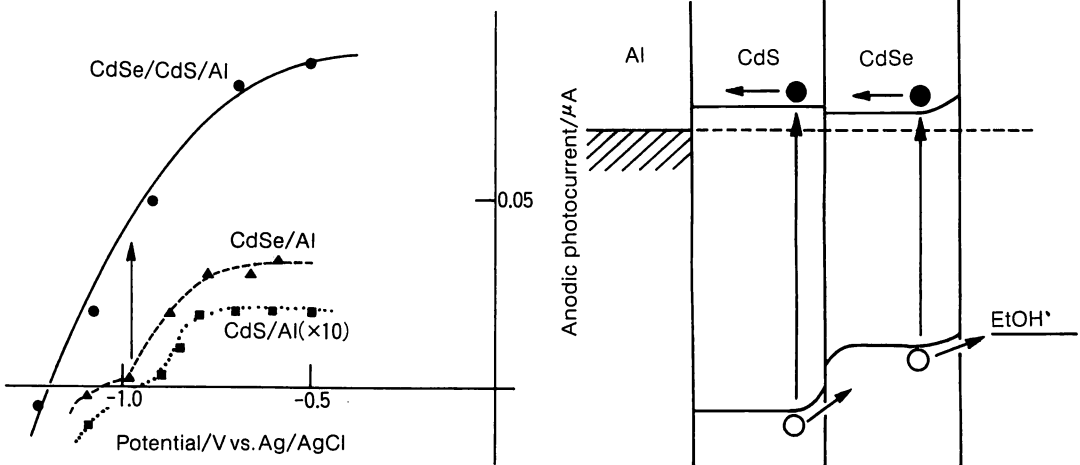


図-10 CdS, CdSe 2層複合光電極のエネルギー図とそれを用いた水-エタノール中での電流-電圧曲線。CdSやCdSeがフラットバンド状態になる電位でもCdSe/CdS電極では光電流が流れ、ショットキーバリアでなく、ヘテロ接合による電荷分離が効率良く起きている事を示している。

ショットキーバリアをもちいずに行われるが、植物の光合成系が電子伝達系でこのような電荷分離の仕組みで働いていることは興味ぶかい。実際我々はCdSとCdSeの2層膜を作り、この電荷分離の効果を調べたところ図-10に示すように非常にうまく働いていることがわかった<sup>24)</sup>。

このような電極作成は今後の方向を示している。

微粒子光触媒または均一系光触媒を用いる方法は酸化還元サイトが近い(1)逆反応の起こりやすい水からの水素酸素発生には余り適していない。このためむしろ大きめの粒子を用い表面修飾などによりサイトの分離を行うなどの設計が必要になる。また均一系光触媒ではこれらの酸化還元を受け持つ触媒設計がさらに重要となろう。そして、(2)水素発生観点からはむしろ水と有機物からの水素発生にその特徴を生かした方がよいと思われる。

この水と有機物からの水素発生の方法は図-11に示すように地球上の物質循環の原理の点から考えても面白く、また望ましいと思われる。即ち地球上では緑色植物が水を分解しながら酸素を発生し同時に炭酸ガスを固定しながら炭水化物、蛋白質を始め種々の有機物を作っている。光触媒ではこれら植物によって作られる有機物と水から水素と炭酸ガスを生成している訳である。従って、このシステムでは光合成産物の有機物は単に中間体とみなされCO<sub>2</sub>となって循環しているものとしてとらえられる。そして植物による水からの酸素発生と光触媒による水からの水素発生を合わせると水の完全分解が実現していることになる。

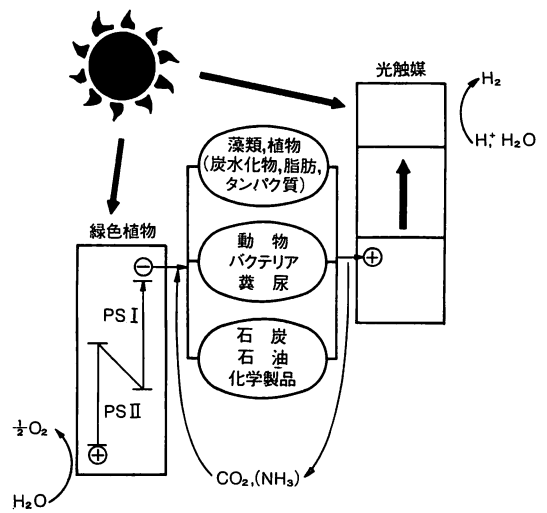


図-11 有機資源を中間物質とした水の2段階分解の模式図  
植物がO<sub>2</sub>発生と有機資源生成を受けもち、光触媒が2段階目の有機物と水からの水素発生を受けもつ。

このように光電極、光触媒と太陽光を用いた水素生成はまだ実用化には達していないが、可視光を用いてより効率良く反応を行なうために多くの努力がされており、又その成果がでつつある現状である。

参考文献

1) (a) 光電気化学反応については、坪村宏「光電気化学とエネルギー変換」東京化学同人  
(b) 微粒子光触媒については、川合知二、坂田忠良；現代化学、118、52(1981)、「太陽エネルギーの生物化学的利用」、学会出版センター p.33(1981)、有機合成化学、

- 39, 589 (1981), 日本化学会誌, No.2, 277(1984)など。  
又, 光触媒をまとめた英文の本としては, M. Graetzel (ed), "Energy Resources through Photochemistry and Catalysis", Academic Press(New York, London) (1983).
- (c) 均一系光触媒については, 高分子錯体研究会編「光エネルギー変換」学会出版センターなど。
- 2) 川合知二, 河合七雄; トリガー, No.11, 47(1983), 工業材料, 31, No.10, 3(1983).
  - 3) A. Fujishima and K. Honda; Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 1148(1971), Nature, 238, 37(1972).
  - 4) Y. Matsumoto et al., J. Electrochem. Soc., 127, 1148 (1980), M. Matsumura et al., J. Electrochem. Soc., 130, 326(1983).
  - 5) H. Morisaki, H. Ono, H. Dohkoshi, and K. Yazawa, J. J. Appl. Phys., 19, L148(1980).
  - 6) Y. Nakato, A. Tsumura and H. Tsubomura; Chem. Lett. 1071(1982), Bull. Chem. Soc., Japan, 57, 355 (1984).
  - 7) M. Szklarczyk and J. O'M. Bockris; Appl. Phys. Lett., 42, 1035(1983).
  - 8) J. M. Boltz, A. B. Bocarsly, M. C. Palazzotto, E. G. Walton, S. N. Lewis, and M. S. Wrighton, J. Amer. Chem. Soc., 101, 1378(1978).
  - 9) R. Noufi, D. Tench, and R. F. Warren, J. Electrochem. Soc., 128, 2596(1981).
  - 10) A. J. Frank and K. Honda; J. Phys. Chem., 86, 1933, (1982), J. Electroanal. Chem.(1983).
  - 11) A. Heller; Acc. Chem. Res. 14, 154(1981).
  - 12) C. Leygraf, M. Hendewerk, and G. A. Somorjai; J. Phys. Chem., 86, 4484(1982).
  - 13) T. Kawai and T. Sakata; Chem. Phys. Lett., 72, 87 (1980), Nature, 286, 474(1980). S. Sato and J. M. White, Chem. Phys. Lett., 72, 85(1985).
  - 14) J. M. Lehn, J.P. Sauvage and R. Ziessel; Nouv. J. Chem., 4, 623(1980), K. Domen, S. Naito, M. Soma, T. Onishi and K. Tamaru; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 543(1980).
  - 15) K. Kalyanasundaram, E. Borgarello and M. Graetzel; Helv. Chim. Acta., 64, 362(1981).
  - 16) T. Kawai and T. Sakata; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 694(1980), Chem. Phys. Lett., 80, 341(1981)
  - 17) Y. Taniguchi, H. Yoneyama and H. Tamura; Chem. Lett., 169(1983).
  - 18) M. Fujii, T. Kawai and S. Kawai; Chem. Phys. Lett., 106, 517(1984).
  - 19) S. Kambe, M. Fujii, T. Kawai and S. Kawai, Chem. Phys. Lett., in press(1984).
  - 20) M. Graetzel; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 981 (1980).
  - 21) M. Kaneko, N. Takabayashi, A. Yamada; Chem. Lett., 1647 (1982), Bull. Chem. Soc., Japan, 57, 156 (1984).
  - 22) H. Nijs, J. J. Fripiat and H. Van Damme; J. Phys. Chem., 87, 1279(1983).
  - 23) T. Shimidzu, T. Iyoda, Y. Koide and N. Kanda, Nouv. J. Chim., 7, 21(1983), K. Hashimoto, T. Kawai, and T. Sakata; Nouv. J. Chim., 7, 249(1983), Chem. Lett 709(1983).
  - 24) M. Fujii, T. Kawai and S. Kawai; to be published.

