

공기 산화와 수증기 산화에 의해 제조된 TiO_{2-x} 박막의 전기화학적 성질에 관한 연구

崔容國* · 趙奇衡 · 崔圭源† · 成正燮 · 吳正根‡

전남대학교 자연과학대학 화학과

† 서울대학교 자연과학대학 화학과

‡ 서남대학교 화학과

(1992. 12. 2 접수)

Studies on the Electrochemical Properties of TiO_{2-x} Thin Films Prepared by Air Oxidation and Water Vapor Oxidation

Yong-Kook Choi*, Ki-Hyung Chjo, Q-Won Choi†, Jeong-Sub Seong,
and Jeong-Geun Oh‡

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwang-ju 500-757, Korea

† Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

‡ Department of Chemistry, Seonam University, Nam-won 720, Korea

(Received December 2, 1992)

요 약. 티타늄 금속판을 공기산화와 수증기 산화하여 만든 TiO_{2-x} 박막을 전극으로 사용하여 1M NaOH 용액에서 전기화학적 성질을 연구하였다. 순환 전압 전류법에 의한 산소의 환원전위는 SCE에 대해 $-0.9 \sim -1.0$ V 근처에서 나타났으며 이들 반응은 전체적으로 비가역적으로 진행되었다. 수증기 산화법에 의해 제조된 TiO_{2-x} 전극들의 전기화학적 성질들은 공기 산화법에 의해 제조된 것과 다르게 나타났으며 900°C 이상의 온도에서 제조된 전극들은 단결정 TiO_2 전극들의 전기화학적 성질과 비슷하였다. TiO_{2-x} 전극에서 산소의 환원전위는 flat band 전위보다 더 양전위 쪽에서 나타났으며 pH 증가에 따라 60 mV/pH 정도 감소되었다.

ABSTRACT. The titanium oxide thin films were prepared by air oxidation and water vapor oxidation. The electrochemical properties of the electrodes were studied in 1M NaOH solution. The peak potentials of oxygen reduction from cyclic voltammogram techniques were observed at around $-0.9 \sim -1.0$ V vs. SCE and the reaction was totally irreversible process. The electrochemical properties of titanium dioxide electrodes prepared by water vapor oxidation exhibited different from the air oxidized electrodes, but it was similar to single crystal TiO_2 . The peak potentials of oxygen reduction were observed at slightly more positive than flat band potentials and depended on pH.

서 론

지난 몇 년동안 반도체 전극에 빛을 조사시켜 나 타난 물의 광전기 분해에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다. 많은 반도체 물질 즉 TiO_2 ¹⁻⁷, $SrTiO_3$ ^{8,9}, $KTiO_3$ ¹⁰, $BaTiO_3$ ¹¹, SnO_2 ¹², CdS ¹³⁻¹⁵, GaP ^{17,18} 그리고 SiO_2 ¹⁹ 들은 이러한 광전기 분해 전지로서 널리 이

용되어 왔다. 이들 중 TiO_2 와 $SrTiO_3$ 는 전해질 용액에서 화학적으로 상당히 안정하기 때문에 많은 연구자들에게 관심을 끌어들였다²⁰⁻²².

Maruska와 그의 공동연구자는²³ TiO_2 단결정에 알루미늄 및 크롬을 담지시킨 반도체 물질을 전극으로 사용하여 이들의 광전기 분해에 대한 연구를

시도한 바 있으며 Kim²⁵ 등은 Ti 금속을 수증기 산화하여 TiO_{2-x} 박막을 제조하였으며 UV-visible 영역에서 이들 전극의 광전기적 성질을 조사한 바 있다. Choi²⁴ 등은 Ti 금속판을 공기중에서 산화시켜 만든 TiO_{2-x} 반도체 전극에 백금을 담지시킨 후 이들 전극의 광전기 화학적 성질을 규명하였다.

Bard와 그의 공동연구자²⁵⁻²⁶들은 단결정 TiO₂를 작업전극으로 사용하여 비수용액 상태에서 Benzoquinone과 같은 여러 전기활성 물질들의 산화 환원 상태를 관찰하였으며 1M NaOH와 같은 수용액 상태에서 산소의 환원에 의한 전류 봉우리는 flat band 전위보다 더 양의 방향에서 나타남을 지적한 바 있다.

Morisaki와 그의 공동연구자들²³ 역시 TiO₂ 전극에서 산소의 환원 반응을 연구한 바 있으며 Parkinson 등²⁷은 여러가지 pH 용액에서 순환 전압 전류법과 회전판전극법을 이용하여 산소의 환원전류를 측정하였으며 이들 결과로부터 1M KOH 용액에서 산소의 환원 반응메카니즘은 4전자 반응으로 진행한다고 보고하였다.

본 연구에서는 여러 온도 조건에서 공기 산화법과 수증기 산화법에 의해 TiO_{2-x} 박막을 제조하여 1M NaOH 용액속에서 이들의 전기화학적 성질을 단결정 TiO₂ 전극과 비교하고자 한다. 또한 순환 전압 전류법과 시간 전류법으로부터 산소의 환원에 관련된 확산계수와 반응 속도 상수들을 구하고자 한다.

실 험

TiO_{2-x} 박막의 제조 및 단결정 TiO₂의 환원. 본 실험에서 사용한 TiO_{2-x} 박막의 성장용 Ti 금속 sheet는 1mm 두께의 Ti판(99.999% Nilaco계)을 1×1cm² 크기로 절단하여 Jasco Model DS-701G Automatic Crystal Polisher(Japan)에서 0.2μm 크기의 알루미나 가루로 연마하였다. Ti-sheet는 약 5분동안 CP₄ 용액(HNO₃ 50 ml, glacial acetic acid 30 ml, HF 30 ml)와 2~3 방울의 Br₂ 혼합 용액)에 담구어 etching한 후 2차 증류수로 씻고 증류된 isopropyl alcohol로 씻어 50°C로 유지된 진공 건조기 속에서 1시간 동안 말려 사용하였다. 공기 산화법에 의한 TiO_{2-x} 박막은 Ti 금속 sheet를 600, 700, 800,

900 및 1000°C로 일정하게 유지된 Sybron Thermo-lyne 1300 furnace에서 1분동안 산화시켜 제조하였다. 수증기 산화법에 의한 TiO_{2-x} 박막은 전보²⁸와 같은 장치에서 600, 700, 800, 900 및 1000°C로 일정하게 유지된 Ar 기체 상태인 전기로에 놓인 Ti-sheet에 25°C의 수증기로 포화된 Ar 기체를 5분간 통과시킴으로써 제조하였다. 산화 후 증가된 무게의 양을 Shimazu L-SM semi-microbalance(10⁻⁷g 측정감도)를 사용하여 측정하였고, 산화에 의한 TiO_{2-x} 박막의 두께는 증가된 무게로부터 TiO₂의 밀도²⁹가 4.26g/cm³임을 이용하여 계산하였다. 이와 같은 방법으로 제조된 TiO_{2-x} 박막의 한쪽면을 연마한 후 Ag-paste로 전선을 부착시키고 그 위를 에폭시로 절연시켜 전극으로 사용하였다.

단결정 TiO₂는 Commercial Crystal Lab. Inc. 제품을 C축에 수직인 방향으로 절단하여 Model DS 701G Jasco Automatic Crystal Polisher에서 0.2μm 알루미나로 연마하였다. 전보²⁸와 같은 장치를 이용하여 900°C로 유지된 전기로에 놓인 TiO₂ 단결정에 수소기체를 30분 동안 통과시켜 환원시킨 후, 이를 전극으로 사용하였다.

전기화학적 측정. 순환 전압 전류법(CV) 및 시간 전류법(CA) 측정은 삼전극법(three electrode system)을 사용하였다. 기준전극으로는 SCE, 작업전극은 단결정 TiO₂(면적: 0.02 cm²) 및 TiO_{2-x} 박막(전극 면적은 각각의 전극마다 다르나 대략 1cm² 정도임)을 그리고 보조전극으로는 백금선을 사용하였다. 전기화학적 실험에 필요한 일정전위(Potentiostat)는 본 실험실에서 제작한 것을 사용하였으며 CV 및 CA 곡선은 Graptec WX4301 X-Y 기록계로 기록하였다. 전해질 용액은 carbonate buffer 용액 및 1M NaOH를 사용하였으며 잔류 전류를 측정하기 위해서는 용액속에 질소를, 산소의 환원 반응에 의한 전류를 측정하기 위해서는 공기를 포화시켜 사용하였다.

결과 및 고찰

공기산화와 수증기 산화에 의해 제조된 TiO_{2-x} 박막의 두께는 무게 증가량법에 의해 계산하였으며 이들 결과를 Table 1에 나타냈다. 같은 조건에서

Table 1. Electrokinetic parameters for oxygen reduction at various electrodes

Sample	Film thickness (Å)	D _o , cm ² /s		α _o	k ^o , cm/s
		a	b		
600(AO)	1920	2.2×10 ⁻⁵	2.3×10 ⁻⁵	0.41	1.2×10 ⁻⁹
600(VO)	2010	2.4×10 ⁻⁵	2.3×10 ⁻⁵	0.42	7.2×10 ⁻⁹
700(AO)	2140	2.1×10 ⁻⁵	2.2×10 ⁻⁵	0.42	3.9×10 ⁻⁹
700(VO)	2430	2.0×10 ⁻⁵	2.3×10 ⁻⁵	0.45	1.7×10 ⁻⁸
800(AO)	2330	2.3×10 ⁻⁵	2.3×10 ⁻⁵	0.45	5.8×10 ⁻⁹
800(VO)	2720	2.2×10 ⁻⁵	2.4×10 ⁻⁵	0.43	6.6×10 ⁻⁸
900(AO)	2570	2.0×10 ⁻⁵	2.6×10 ⁻⁵	0.43	1.2×10 ⁻⁸
900(VO)	3020	2.7×10 ⁻⁵	2.4×10 ⁻⁵	0.42	3.8×10 ⁻⁷
1000(AO)	1900	2.5×10 ⁻⁵	2.4×10 ⁻⁵	0.44	5.2×10 ⁻⁸
1000(VO)	3480	2.3×10 ⁻⁵	2.1×10 ⁻⁵	0.44	4.5×10 ⁻⁷
Single crystal		2.4×10 ⁻⁵	2.3×10 ⁻⁵	0.43	4.1×10 ⁻⁷

600(AO): TiO_{2-x} electrode prepared by air oxidation of the Ti sheet at 600°C, 600(VO): TiO_{2-x} electrode prepared by water vapor oxidation of the Ti sheet at 600°C, a: diffusion coefficients obtained from CV, b: diffusion coefficients obtained from CA.

온도 증가에 따라 TiO_{2-x} 박막의 두께는 증가하였으며, 공기산화에 의한 것보다는 수증기 산화에 의한 TiO_{2-x} 박막이 더 두껍게 형성되었다. 이와 같은 현상은 산소의 분압을 고려하더라도 수증기 산화의 시간(5분)이 공기 산화에 의한 시간(1분)보다 충분히 길게 주어지므로써 나타난 결과라 볼 수 있다. 실제로 공기산화법에 의해 TiO_{2-x} 박막을 제조할 경우 1000°C에서 2분 동안 산화시킬 경우에 Ti의 상당량이 TiO₂로 산화됨을 관찰할 수 있었다. Mott-Schottky plot와 Butler plot로부터 얻은 이들 전극의 V₀는 -0.95~-1.1 V 범위의 값으로 주어졌다³⁶.

질소가 포화된 1M NaOH 용액속에 존재하는 불순물의 환원 및 TiO_{2-x} 전극의 표면 현상에 의한 잔류 전류를 Fig. 1(b)에, 공기 포화된 용액에서 산소의 환원에 의한 전류를 Fig. 1(a)에 나타냈다. Fig. 1(a)에서 볼 수 있듯이 산소의 환원에 의한 최대 전류 봉우리는 flat band 전위보다 더 양전위에서 나타나고 있다. 이와 같은 현상은 Parkinson³⁷ 등이 단결정 TiO₂ 전극에서 산소의 환원전류 측정으로부터 얻은 결과와 일치하고 있다.

잔류 전류를 보정한 산소의 환원전류를 주사 속도의 변화에 따라 측정하였으며, 이들을 Fig. 2에 나타냈다. 주사속도가 빠를수록 산소의 환원전류(i_p)는 증가하였으며 환원전위(E_p)는 더욱 음의 전위로 이동되었다. 또한 이들 반응과정에서 최대 환원전

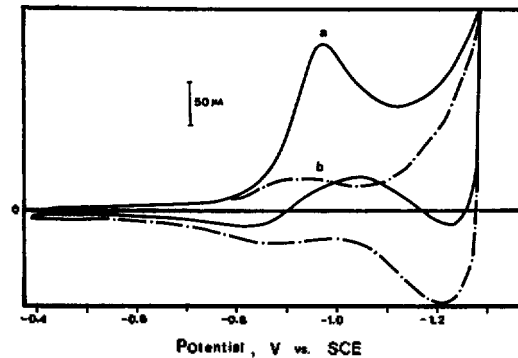


Fig. 1. Cyclic voltammograms recorded for the 900(VO) TiO_{2-x} electrode in 1M NaOH solution at a scan rate 20 mV/sec: (a) in air saturated solution and (b) in N₂ gas saturated solution.

류에 대응하는 환원전위는 SCE에 대한 표준전극전위³⁸보다 훨씬 더 음전위에서 나타남을 볼 수 있다. 이와 같은 결과들로 미루어 보아 이 반응은 전체적으로 비가역적(totally irreversible reaction)으로 반응이 진행된다고 볼 수 있다. 잔류전류를 보정한 산소의 환원전류 i_p를 다음과 같은 식 (1)에 따라서 v^{1/2}에 대하여 도시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다.

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n_o)^{1/2} A C_o \cdot D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

여기서 i_p는 산소의 환원전류, n은 반응에 관여한

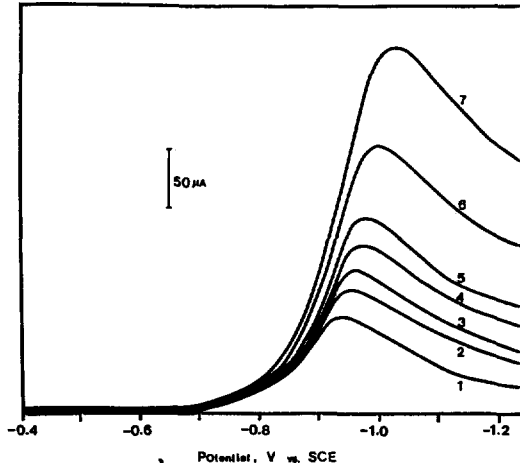


Fig. 2. Background compensated voltammograms recorded for the 900(VO) TiO_{2-x} electrode in air saturated 1M NaOH solution. Scan rate were 1) 5, 2) 10, 3) 15, 4) 20, 5) 30, 6) 50 and 7) 100 mV/s, respectively.

전자수, α 는 이전계수, n_a 는 반응 속도결정 단계에 관여된 전자수, A 는 TiO_{2-x} 전극의 면적, C_o^* 는 산소의 바탕농도, D_o 는 산소의 확산계수(cm^2/s), 그리고 v 는 주사속도를 나타낸다. $v^{1/2}$ 에 따른 환원전류 i_p 가 직선으로 주어지는 것으로 보아 TiO_{2-x} 전극에서 진행되는 산소의 환원 반응은 확산 지배적인 반응이 진행된다고 본다³⁹. 또한 다음과 같은 식 (2)으로부터 E_p 에 대하여 $\ln(i_p)$ 를 도식하여 Fig. 4에 나타냈다.

$$i_p = 0.227nFAC_o^*k^o \exp[-(an_aF/RT)(E_p - E^{o'})] \quad (2)$$

여기서 k^o 는 교환속도상수(cm/s), 그리고 $E^{o'}$ 는 산소의 형식전위를 나타낸다. 식 (2)에 따라 도식한 Fig. 4의 직선의 기울기로부터 반응속도론적 인자(kinetic parameter) an_a 를 얻을 수 있다. 이로부터 얻은 an_a 를 Fig. 3의 직선의 기울기에 대입하면 산소의 환원반응에 관여한 전자수를 4로 간주할 때⁴⁰ 확산계수 D_o 를 구할 수 있다. 또한 1M NaOH 용액에 용해되는 산소의 용해도를 고려한 C_o^* 는 0.17 mM ⁴³이었으며 이 값을 Fig. 4로부터 얻은 Y 축 절편 $\ln 0.227nFAC_o^*k^o$ 에 대입하여 k^o 를 구할 수 있다. 이와 같은 방법들에 의해 얻은 electrokinetic parameter들을 Table 1에 나타냈다. 이들 결과에서 볼

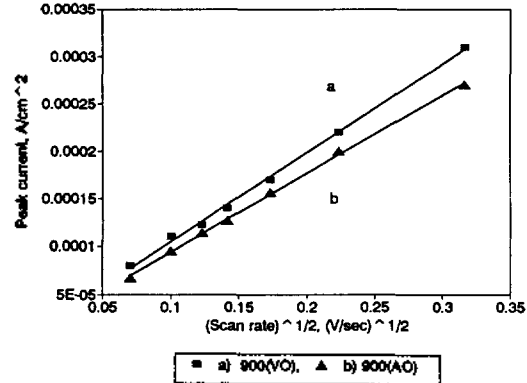


Fig. 3. Plots of peak current densities vs. $v^{1/2}$ for a CV result as shown in Fig. 2.

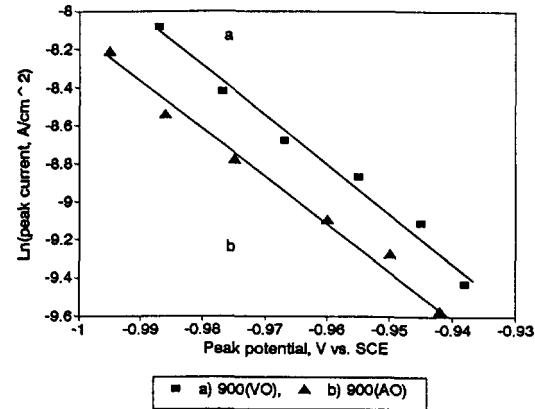


Fig. 4. Plots of $\ln(i_p)$ vs. E_p for a CV result as shown in Fig. 2.

수 있듯이 D_o 와 an_a 는 전극의 제조방법 및 제조온도 조건에 무관하게 실험적 오차내에서 일정한 값으로 주어짐을 볼 수 있다. 그러나 반응속도상수 k^o 는 시료제조 온도의 증가에 따라 증가하였으며, 수증기 산화법에 의해 제조된 시료는 그 증가 비율이 공기 산화법에 의한 증가 비율보다 더 크게 나타났다. 이와 같은 현상은 시료 제조 방법과 산화 온도 조건에 따라 TiO_{2-x} 의 donor 밀도가 다르게 나타나며³⁴ 이들 donor 밀도의 증가에 따라 산소 환원의 반응 속도가 증가되기 때문으로 볼 수 있다. 또한 수증기 산화법에서는 900°C 이상의 온도에서 제조된 시료들의 전기화학적 특성들은 거의 비슷하게 주어졌으며(V_p 값도 일정함) 이들의 교환속도상수도 단결정 TiO_2 전극의 값과 유사함으로 보아 본 실험 조건

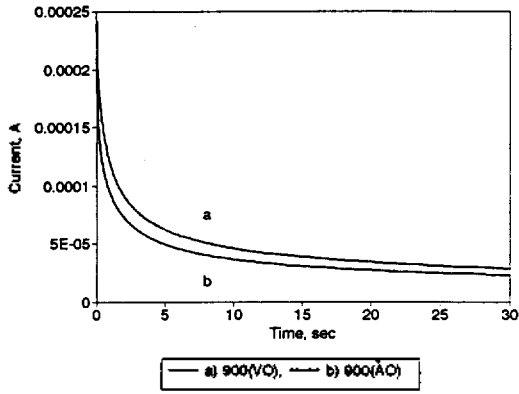


Fig. 5. Chronoamperometric curves for reduction of oxygen in air saturated 1M NaOH solution at bias potential -1.1 V.

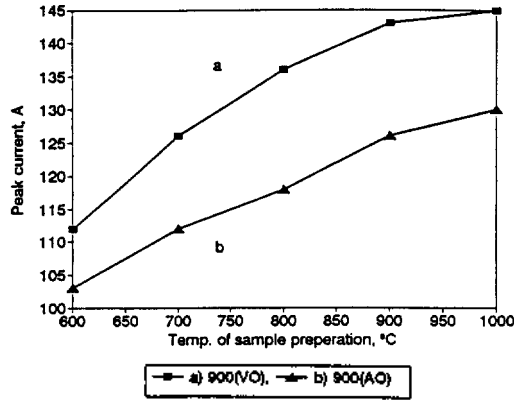


Fig. 7. Plot of i_p vs. temperature of sample preparation at various electrodes.

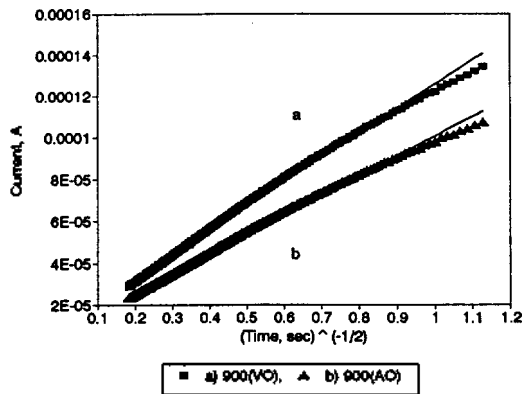


Fig. 6. Plot of $i(t)$ vs. $t^{-1/2}$ plot for a CA result as shown in Fig. 5.

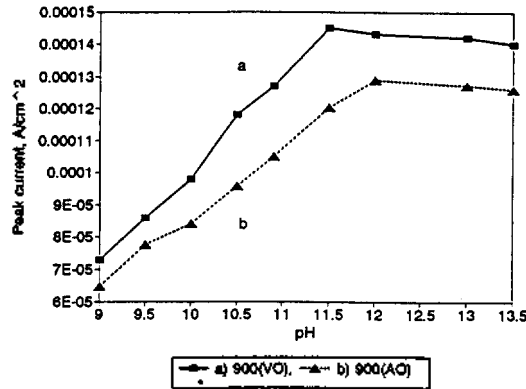


Fig. 8. pH dependance of reduction peak currents.

하에서는 900°C 이상에서 수증기 산화법에 의해 제조된 시료들은 rutile TiO₂ 단결정처럼 거동한다고 생각할 수 있다.

이와 같은 CV법에 의해 얻은 D_0 값을 다른 방법에 의해 추정된 값들과 비교해 보기 위해 CA를 측정하였으며(Fig. 5), 이들을 다음과 같은 Cottrell 식³⁹에 따라서 $t^{1/2}$ 에 대하여 전류 i 를 도시하여 Fig. 6에 나타냈다.

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Fig. 6의 직선의 기울기 $nFAD_0^{1/2}C_0^*/\pi^{1/2}$ 로부터 얻은 D_0 는 $2.2 \sim 2.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 값으로 주어졌으며

이들 값은 CV에서 얻은 값들과 잘 일치함을 볼 수 있다.

시료의 제조 온도에 따른 산소의 최대 환원전류를 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7(a)에서 볼 수 있듯이 수증기 산화법에 의해 제조된 전극들의 환원전류는 900°C 이상에서 급격히 감소함을 나타낸 반면에 Fig. 7(b)에 나타낸 바와 같이 공기 산화법에 의해 제조된 전극들의 환원전류는 1000°C에서부터 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 즉 산소의 환원전류는 TiO_{2-x} 박막의 두께가 증가함에 따라 증가하는데 이는 두께의 증가에 따라 TiO_{2-x}의 donor 밀도가 증가함으로써 나타난 결과로 볼 수 있다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 900°C 이상에서 수증기 산화법에 의해 제조된 TiO_{2-x} 시료는 rutile 형으로 존재하며 단결정 TiO₂와 같은 성질과 같은 전극으로

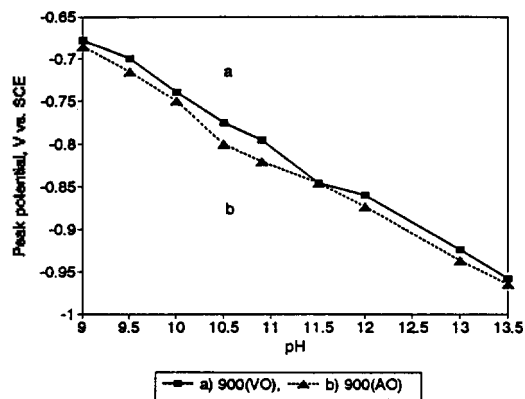


Fig. 9. pH dependance of reduction peak potentials.

거동한다고 본다.

Carbonate buffer 용액에서 측정한 CV 곡선으로부터 얻은 산소의 환원전류를 pH의 변화에 따라 도시하여 Fig. 5에 나타냈다. 모든 시료들의 환원전류는 pH가 11.5일 때까지는 거의 직선으로 증가하다가 pH 12 근처에서부터 그 기울기가 완만하게 진행됨을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 용액속에 용해되는 산소의 용해도가 NaOH 용액의 농도 증가에 따라 감소됨으로써 나타난 결과라고 본다. 또한 pH 변화에 따른 E_p 값들을 Fig. 9에 나타냈다. 이들 pH 영역에서 산소의 환원전위 E_p 는 Balts 등이 보고¹¹한 TiO_{2-x} 의 V_p 값보다 더 양전위 쪽에서 나타나고 있으며 단위 pH당 ΔE_p 는 약 60 mV/pH 만큼 변화되고 있다. 이 밖에도 TiO_2 단결정을 이용하여 pH에 따른 산소의 환원전위의 변화에 대한 연구를 수행한 Parkin 등³⁷과 Wilson 등⁴²의 결과와 비교해 볼 때 본 연구에서 사용된 TiO_{2-x} 박막들의 산소 환원에 대한 pH 의존도는 역시 단결정 TiO_2 의 그것과 같은 현상을 나타내고 있다.

인 용 문 헌

1. A. Fujishima and K. Honda, *Nature (London)*, **238**, 37 (1972).
2. A. Fujishima, K. Kohayakawa, and K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1041 (1975).
3. A. Fujishima, K. Kohayakawa, and K. Honda, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1487 (1975).
4. M. S. Wrighton, D. S. Ginley, P. T. Wolczanski, A. B. Ellis, D. L. Morse, and A. Linz, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **72**, 1518 (1975).
5. K. L. Hardee and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 739 (1975).
6. A. J. Nozik, *Nature (London)*, **257**, 383 (1975).
7. J. G. Mavroides, D. I. Tchernev, J. A. Kafalas, and D. F. Kolesar, *Mater. Res. Bull.*, **10**, 1023 (1975).
8. M. S. Wrighton, A. B. Ellis, P. T. Wolczanski, and D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2774 (1976).
9. J. G. Mavroides, J. A. Kafalas, and D. F. Kolesar, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 241 (1976).
10. A. B. Ellis, S. W. Kaiser, and M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1325 (1976).
11. J. H. Kennedy and K. W. Frese, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1683 (1976).
12. M. S. Wrighton, D. L. Morse, A. B. Ellis, D. S. G. Inley, and H. B. Abrahamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 44 (1976).
13. R. Williams, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1505 (1960).
14. A. B. Ellis, S. W. Kaiser, and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1635 (1976).
15. W. W. Anderson and Y. G. Chai, *Energy Convers.*, **25**, 85 (1976).
16. R. A. L. Vanden Berghe, and W. P. Gomes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**, 481 (1972).
17. H. Yoneyama, H. Sakamoto, and H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **20**, 341 (1975).
18. A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 150 (1976).
19. R. M. Candea, M. Kastner, R. Goodman, and N. Hickok, *J. Appl. Phys.*, **47**, 2734 (1976).
20. Y. Matsumoto, T. Shimizu, and E. Sato, *Electrochim. Acta*, **27**, 419 (1982).
21. K. J. Harting and H. Getoff, *Int. J. Hydrogen Energy*, **8**, 603 (1983).
22. D. Miller, *Chem. Phys. Lett.*, **100**, 236 (1983).
23. H. Morisaki, M. Hariya, and K. Yazawa, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 7 (1977).
24. F. Decker, J. F. Juliao, and M. Abramovich, *ibid.*, **35**, 397 (1979).
25. W. T. Kim, C. H. Choe, and Q. W. Choi, *ibid.*, **39**, 61 (1981).
26. B. H. Chen and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3534 (1982).
27. N. Jaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy, and R. Mercier, *ibid.*, **90**, 2733 (1986).

28. D. Tafalla and P. Salvador, *J. Electroanal. Chem.*, **237**, 225 (1987).
29. D. Neil Furlong and D. Wells, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1922 (1985).
30. K. Kong, H. Yoneyama, and H. Tamura, *ibid.*, **84**, 1705 (1980).
31. H. Al-Ekabi and N. Serpone, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5726 (1988).
32. J. Pacheco, M. Prairie, and L. Yellowhorse, Solar Engineering-1991, The American Society of Mechanical Engineers, United Engineering Center, New York, 1991.
33. A. K. Ghosh and H. P. Maruska, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1516 (1977).
34. Y. K. Choi, S. S. Seo, K. H. Chjo, Q. W. Choi, and S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1803 (1992).
35. S. N. Frank and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7427 (1975).
36. R. N. Noufi, P. A. Kohl, S. N. Frank, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 246 (1978).
37. B. Parkinson, F. Decker, J. F. Juliano, M. Abramovich, and H. C. Changas, *Electrochimica Acta*, **25**, 521 (1980).
38. Q. W. Choi, C. H. Choi, K. H. Chjo, and Y. K. Choi, *J. Korean Chemical Society*, **18**, 4 (1985).
39. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Chap. 6, Wiley, New York, 1980.
40. J. F. Juliao, F. Decker, R. Brenzikofer, and M. Abramovich, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2067 (1980).
41. J. M. Bolts and M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2641 (1976).
42. J. R. Wilson and S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2369 (1981).
43. D. R. Lide, Editor, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 71st edition, CRC Press, Boca Raton, FL (1991).