

Sol-Gel법으로 제조된 TiO₂ 전극의 광전기 화학적 특성

김진희 · 이재훈 · 설용건 · 이태희

연세대학교 화학공학과

Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Electrode Prepared by the Sol-Gel Method

Jin Hee Kim, Jae Hoon Lee, Young Gun Shul and Tae Hee Lee

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

요 약

광전기화학전지의 전극으로 TiO₂ 반도체 전극을 선택하여, sol 용액을 dip-coating 방법으로 티타늄 금속위에 입혀 만든 TiO₂ 필름의 광전기화학특성을 연구하였다. Dipping 횟수와 TiO₂ 필름의 두께 간에는 선형적인 비례관계가 나타났으며, 15회 코팅하여 얻은 5.5 μm에서 가장 큰 광전류값을 얻을 수 있었다. 전극의 최종열처리를 500°C에서 20분간 행하였을 때 광전류값이 가장 컸고, 열처리시간을 증가시키고, 열처리 온도가 500°C 이상이 되면 광전류는 감소하였다. 유기첨가제로 HPC를 사용한 경우 sol 용액의 점도 및 제조된 전극의 광전류값이 가장 크게 나타났다.

Abstract—Properties of photoelectrochemical cell were studied using TiO₂ semiconductor as an electrode material. TiO₂ film was prepared on a titanium metal substrate by a dip-coating technique using TiO₂ sol solution. As the number of dipping cycle increased, TiO₂ film thickness increased proportionally, and the maximum photocurrent was obtained when the TiO₂ film thickness was 5.5 μm. The photocurrent was highest when the additional heat treatment was conducted at 500°C for 20 minutes. With the increase in the heating time and the temperature, the photocurrent was decreased. In preparing sol solution, TiO₂ sol solution using HPC as an organic additive had the highest viscosity and photocurrent.

1. 서 론

주에너지원으로 햇빛을 이용하여 반도체 전극으로 물을 광분해함으로써 수소와 산소를 얻는 광전기 화학 전지는 Fujishima와 Honda¹⁾에 의하여 처음 연구된 이후 광범위하게 연구되어 왔고²⁻⁵⁾, 최근에는 이 광분해 연구가 물의 광분해 뿐만이 아니라 유기화합물의 분해에도 응용되고 있다⁶⁾.

이 공정의 성공여부는 광에 민감한 산화물전극의 제조에 달려있다. 초기의 광분해 연구에서는 광전극으로 TiO₂ rutile 단결정이 사용되었으나, 큰 단결정은 광에너지 변환효율이 낮고 실용화 하기 어려운 문제점 등으로 신물질(이성분, 삼성분계) 및 얇은 TiO₂ 필름을 제조하여 광전극으로 사용하는 방법이 다양하게 연구되어 왔다. 그 중 화학증착법(CVD), 금속 티타늄의 열

산화법⁷⁾ 및 TiO₂ sol 용액을 사용한 dip-coating 방법 등이 널리 사용되는 방법이다⁸⁾.

반도체는 일반적인 전지나 전기분해에서 전극물질로 사용되는 금속에 비해 전도성은 뒤지지만, 금속보다 광을 덜 반사해 광흡수성이 우수하고²⁾, 또한, 표면에 전위구배를 가진 공간전하층을 갖고, carrier로서 전자 이외에 전자와 떨어져 있는 정공이 작용한다는 장점이 있어, 반도체를 전극으로하여 빛을 그 표면에 쬐이면 광기전력을 생성, 광전지를 조합할 수 있게 된다.

본 연구에서는 물의 광분해에 성능이 우수한 것으로 알려진 TiO₂ 반도체를 전극 물질로 선택하여 TiO₂ sol 용액을 사용한 dip-coating 방법으로 광전극을 제조해, sol 용액의 제조조건과 dip-coating 후의 처리조건이 광전성능에 미치는 영향을 고찰하였다.

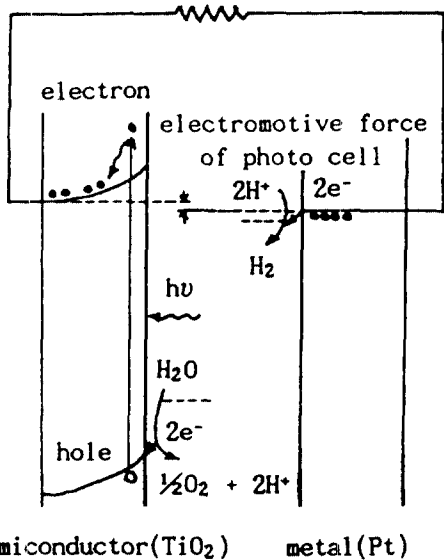
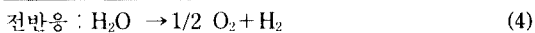
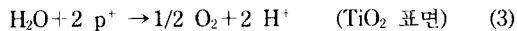
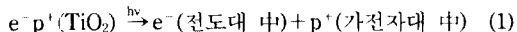


Fig. 1. Energy level diagram for semiconductor electrode(photoelectrolysis).

2. 이론 : 반도체전극에의 광조사

반도체전극에 광조사하면, Fig. 1에 보이는 것처럼, 반도체 전극의 가전자대에 있던 전자가 여기되어 전도대로 이동한다. 전자는 전선을 통해서 금속전극에 도달, H⁺와 반응하여 수소를 발생시킨다. 한편, 가전자대의 정공은 TiO₂ 표면에서 물분자와 반응, 산소를 발생시킨다. 반응식을 나타내면 다음과 같다⁶⁾.



물의 분해 이외에도, 외부회로에 저항을 넣어 전기 에너지를 얻어낼 수도 있는 광전기화학전지를 형성하게 된다. TiO₂를 양극으로하는 광전지에서는 TiO₂의 band gap이 3.0 eV로, 약 410 nm의 파장의 빛에너지에 해당하므로, 410 nm 보다 단파장의 빛을 조사, 전기에너지와 동시에 무공해에너지로서 주목받고 있는 수소를 얻을 수 있다. 물의 전기분해를 위해 필요한 전위차는 1.23 V이므로, TiO₂의 경우 band gap과의 전위차인 1.77 V 중의 일부가 광기전력으로 얻어진다.

3. 실험

Table 1. Mole ratio of the various components in the sol solution.

component	Mole ratio
Ti(OC ₂ H ₅) ₄	1
H ₂ O	1
C ₂ H ₅ OH	10, 20
HCl	0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1
Additives	
HPC	10 ⁻⁴
HG	1
DMF	10 ⁻¹

3-1. 코팅용 sol 용액의 제조

3-1-1. 시약

사용된 시약은 Titanium ethoxide Ti(OC₂H₅)₄ (Tokyo Chem., 99%), Ethyl alcohol C₂H₅OH (James Burrough, 99.9%), Hydrochloric acid HCl (Oriental Chem., Extra pure grade)이었다. 여기서 알코올은 회석제, 염산은 산촉매로 사용되었으며, 그 외에 점도를 조절하기 위한 유기첨가제로 HPC (Hydroxypropyl Cellulose; Aldrich, MX Average), DMF (N,N-Dimethylformamide; Yakuri Pure Chem., 특급), HG (Hexylene Glycol; Nacalai Tesque., 99%)를 사용하였다.

3-1-2. 제조공정

본 실험에서 제조한 sol 용액의 조성비를 Table 1에 나타내었다. 총 사용되는 에탄올 양의 반에 티타늄알콕사이드를 넣어 회석시키고, 나머지 반의 에탄올에는 물과 염산을 넣고 강한 교반을 시키며 첨가제를 더 넣어준 후 다시 교반, 회석시킨다. 에탄올에 회석된 티타늄알콕사이드 용액을 계속 교반시키면서 다른 용액을 뷰렛을 이용하여 방울방울 떨어뜨린다. 뷰렛이 완전히 끝난후 하룻동안 교반을 계속하고 제조된 용액은 폴리에틸렌 용기에 완전 밀폐된 채로 보관하였다.

3-2. 전극의 제조

3-2-1. 기판준비

TiO₂ sol 용액을 코팅하기 위해 필요한 기판으로는 연마된 티타늄 금속(순도 99.9%, 가로: 15 mm, 세로: 25 mm, 두께: 1 mm)을 사용하였다. 이것을 다시 황산 수용액에 담가 산처리를 하고, 30분간 초음파 세척기에 넣어 표면을 깨끗이 하였다.

3-2-2. 코팅

본 실험에서는 코팅 방법으로 dip-coating을 채택하였다. 준비된 기판을 0.95 mm/sec의 속도로 용액에 넣고, 충분히 기판과 반응하도록 1분간 담가둔 후, 같은

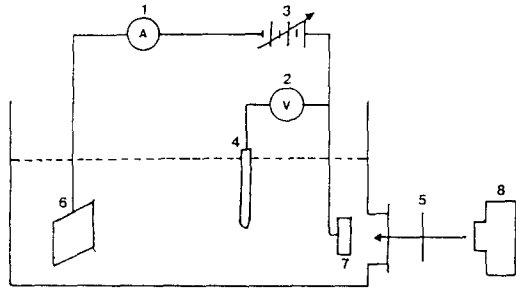


Fig. 2. Experimental equipment for measuring photoelectrochemical properties of the TiO₂ semiconductor electrode.

- | | |
|--------------------------|-------------------------------|
| 1. Amperemeter | 5. Water bath |
| 2. Voltmeter | 6. Pt electrode |
| 3. Variable power supply | 7. TiO ₂ electrode |
| 4. SCE | 8. 300 W Halogen lamp |

속도로 끌어당겼다. 코팅된 기판을 500°C 로(爐)에서 7, 8분간 소결시켜 dry gel이 기판에 단단히 고착되도록 하였다. 기판이 실온으로 식은 후, 다시 코팅이 가능하므로 dipping과 소결을 반복하여 광전특성을 나타내기에 적당한 두께를 갖도록 하였다.

3-2-3. 전극제작

반복된 코팅과 최종열처리를 마친 전극의 위쪽 앞뒤 약 5 mm 부분을 연마지로 문질러서 코팅된 것이나 산화된 부분을 벗겨 얇고 넓게 만든 구리 전선과 spot welding하여 접착시키고, 다시 상온 건조형 silver paste (Dotite, 藤倉化成, Japan)를 발랐다. 완전히 접착된 전극에서 빛이 조사되는 면을 제외하고는 불투명하며, 전해질에 안정한 실리콘(Shin-etch, KE45W, (주)한국신에츠실리콘)으로 봉합하여 빛이 일정한 면적에만 조사되고, 다른 부분, 특히 전도체 부분에 전해질이 접촉되지 않도록 하였다.

3-3. 광전류 측정 실험

3-3-1. 광전기화학전지(Photoelectrochemical cell)

전지의 외형은 pyrex 유리로서 3개의 전극조를 만들었다. 일전극(working electrode)으로는 Sol-Gel 코팅으로 제작된 TiO₂ 반도체 전극을, 상대전극(counter electrode)으로는 1×2.5 cm² 크기의 백금망에 백금선을 spot welding으로 제작 사용하였고, 기준전극(reference electrode)으로는 포화카로멜전극(SCE, HS-205C, Toa Electronics)을 사용하였다.

빛이 조사되는 부분에는 광원으로부터의 자외선 손실을 막기 위해 전지표면에 지름 25 mm의 구멍을 내어 고온 실리콘(High-Temp. Red Silicon, Type 650, Versa

Chem.)을 이용, 석영판을 부착하였다. 기준전극과 TiO₂ 반도체 전극간의 정확한 전위차를 측정하기 위해 Luggin 모세관을 만들었다.

3-3-2. 광전기화학 특성(photoelectrochemical properties)의 측정

TiO₂ 반도체 전극의 광전기화학특성을 측정하기 위한 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 광원으로는 300 W Halogen lamp(ELH, 120 V, 300 W, Kondo)를 사용하였고, 적외선 필터로서 water bath를 설치하여 광원에서 조사되는 적외선 부분을 제거, 전해질의 온도에 영향을 미치지 않도록 하였다. 적외선 필터를 통과한 빛이 석영관을 통해 전극에 바로 조사되도록 위치시켰으며, 이때 광원과 석영관 사이의 거리는 10 cm로 일정하게 유지시켰다.

광전류-전압 특성 측정은 우선 외부 전압조절기로 TiO₂ 반도체 시험전극과 백금 상대전극간의 전위를 변화시키고, 이 회로내의 전위변화에 따른 TiO₂ 반도체 시험전극의 전위변화를 포화카로멜 전극에 대해 측정하고, 이 때의 TiO₂ 반도체 시험전극과 백금 상대전극간에 흐르는 전류를 측정하였다. 여기서, 외부전압조절기로는 potentiostat(IMACE Engineering)를 사용, 일정한 전압이 유지되도록 하였으며, 기준전극에 대한 전위와 회로내의 전류는 digital voltmeter(Autonics)와 digital amperemeter(Autonics)를 사용하였다.

전해질의 pH를 변화시키는 실험을 제외하고는 모든 광전기화학변환 특성의 측정용 전해질로는 1N-NaOH 수용액을 사용하였다.

3-4. 전극의 결정상과 미세구조 관찰

전극의 결정상은 X선 회절분석(Cu-Ni filter; scan speed=8°/min; time constant=1 sec)을 사용하여 조사하였다. 또한, XRD pattern으로부터 TiO₂의 제 1 피크를 다음의 Scherrer 식¹⁾에 대입함으로써 결정의 입자크기를 계산하였다.

$$L = \frac{K \lambda \times 57.3^\circ / \text{rad}}{\beta \cos \theta} \tag{5}$$

- K : shape factor (≈0.9)
- λ : wave length of X-ray applied (1.5040 Å)
- L : effective crystallite dimension (Å)
- β : breadth of peak
- θ : Bragg angle (°)

전극의 미세구조는 SEM을 사용하여 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 광전류와 암전류

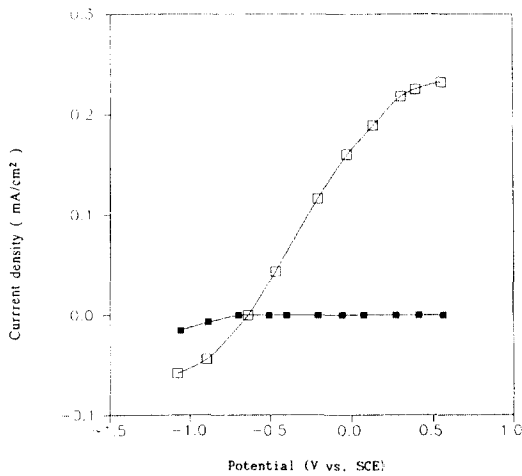


Fig. 3. I-V characteristics of TiO₂ electrode in 1 N NaOH solution. ((□) photocurrent; (■) darkcurrent)

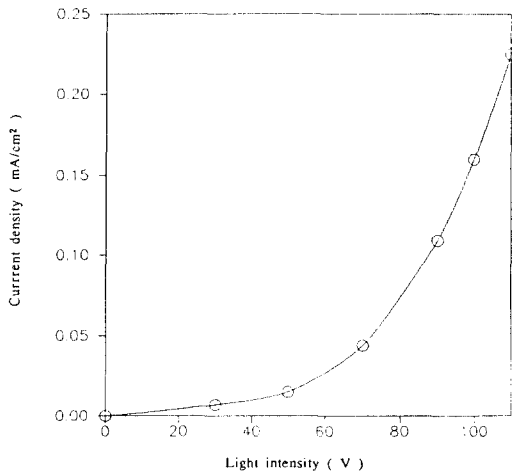


Fig. 4. Photocurrent as a function of light intensity in 1 N NaOH electrolyte(Applied potential: 0.5 V vs. SCE).

Ti(OC₂H₅)₄ : H₂O : C₂H₅OH : HCl : HPC = 1 : 1 : 10 : 0.5 : 10⁴인 용액으로 15회 코팅된 전극의 광전류와 암전류는 Fig. 3에서 보는 것과 같다. 광전류는 할로겐 램프의 밝기를 전압조절기를 이용, 110 V로 고정시킨 상태에서 외부전압을 변화시키면서 회로 내의 전류를 측정하였고, 암전류는 할로겐 램프의 전압조절기를 0 V에 맞춘 상태에서 다른 빛이 쬐이지 않도록 완전히 감싼 후, 외부전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다. 그림에서 보이는 바와 같이 광전류와 암전류가 뚜렷이 구분되고 있다. SCE에 대하여 0.5 V인 부근부터 광전

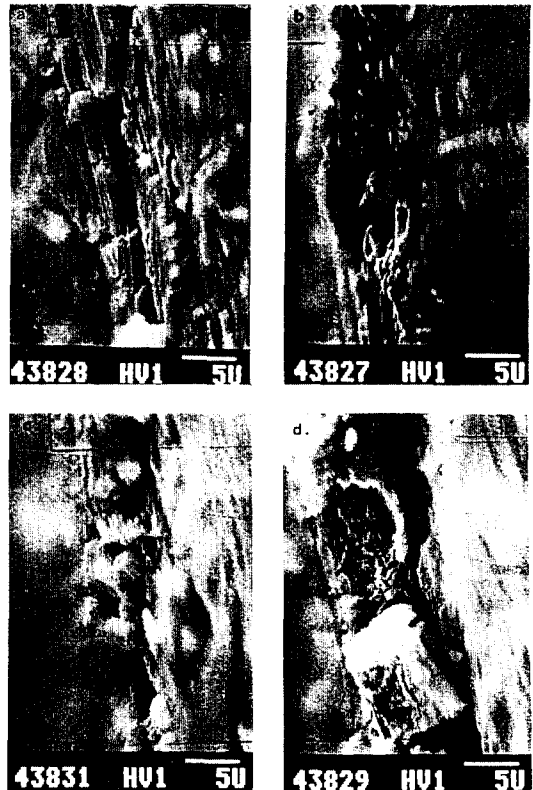


Fig. 5. SEM photographs according to the number of dipping.

(a: 5, b: 10, c: 15, d: 20 times)

류의 증가가 보이지 않으며, 어떤 한계값에 도달하는 것이 보이는데, 이것은 공핍층에서 생성될 수 있는 carrier의 양에 한계가 있기 때문이다.

4-2. 광강도에 따른 광전류의 변화

Fig. 4에 광강도 변화에 따른 SCE에 대해 0.5 V인 전위에서 광전류 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 광전류는 빛의 강도가 낮은 부분과 높은 부분에서 비례하며 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Tsou의 보고¹⁰⁾와 대체적으로 일치하는데, 다음 식으로 표시된다.

$$J = q (F_s - F_r) \tag{6}$$

여기서, J : 전류

q : 전자 전하량

F_s : 전자-정공쌍 생성속도

F_r : 재결합속도

이때, F_s ≫ F_r이고 전자-정공쌍의 생성속도는 광의 강도

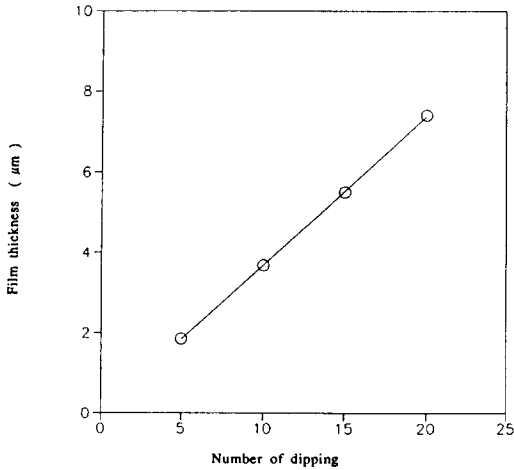


Fig. 6. Relation between the TiO₂ film thickness and the number of dipping.

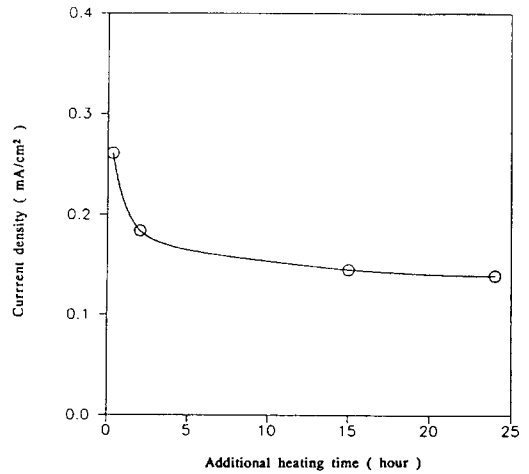


Fig. 8. Relation between the photocurrent and the additional heating time at 500°C.

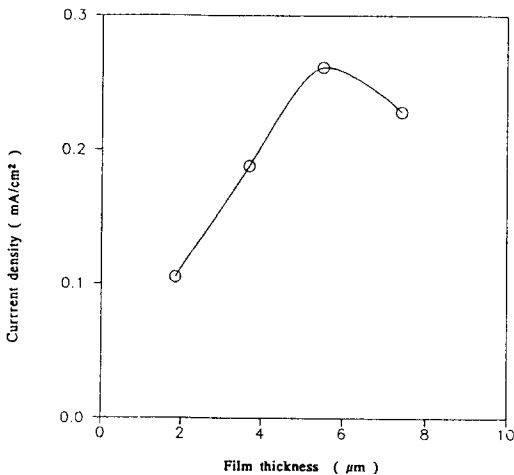


Fig. 7. Relation between the photocurrent and the TiO₂ film thickness.
(Applied potential: 0.5 V vs. SCE)

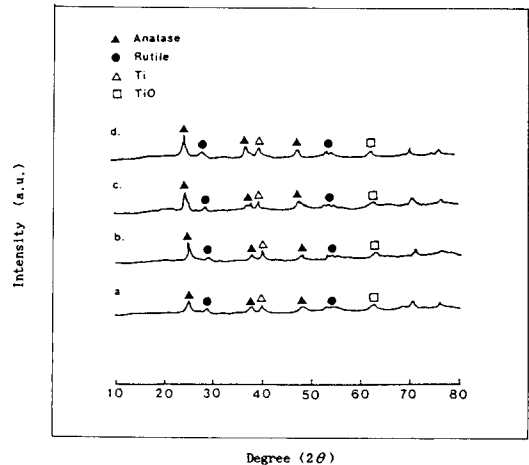


Fig. 9. Changes of XRD patterns according to the additional heating time at 500°C (a : 20 min, b : 2 hr, c : 15 hr, d : 24 hr).

에 비례하므로, 광전류는 광강도에 비례함을 알 수 있다. 또한 광전류가 전자-정공쌍의 생성속도에 지배를 받음을 알 수 있는데, 이것은 Schottky barrier 모델식¹¹⁾과도 일치되는 결과이다.

4-3. TiO₂ 필름의 두께에 따른 광전류 변화

Ti(OC₂H₅)₄ : H₂O : C₂H₅OH : HCl : HPC = 1 : 1 : 10 : 0.5 : 10⁻⁴인 용액으로 코팅을 5, 10, 15 및 20회를 실시하고 500°C 에서 20분간 최종열처리를 행한 전극의 단면에 대한 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었는데, 촬영된

단면으로 코팅된 두께를 측정하였다. 이 사진에 나타난 코팅면의 두께와 코팅 횟수에 대한 관계는 Fig. 6에 보였다. 1회 코팅당 약 0.36 μm 두께로 코팅되고, 코팅 횟수에 따라 필름의 두께가 선형적으로 증가됨을 알 수 있다. 본 두께의 측정은 별도로 glass 기판위에 코팅후 elipsometry로 측정하여 코팅 횟수와 두께의 선형성을 확인하였다.

Fig. 7은 SCE에 대하여 0.5 V인 외부전압에서 코팅 두께에 따른 광전류의 변화를 나타낸 것인데, 광전류가 코팅 횟수에 따라 증가되다가 15회 코팅 (약 5.5 μm)에서

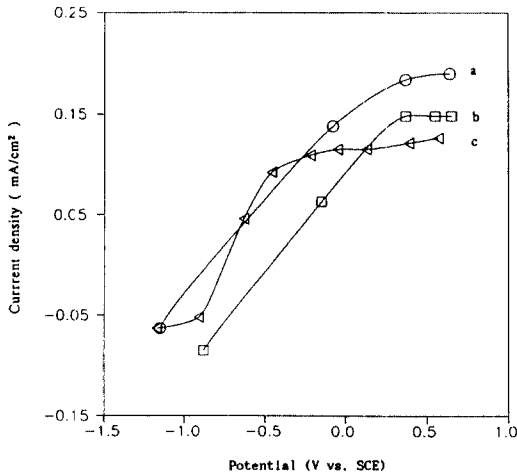


Fig. 10. I-V curves according to the various additional heating temperatures for 2 hours(○) 500°C; (□) 600°C; (△) 800°C).

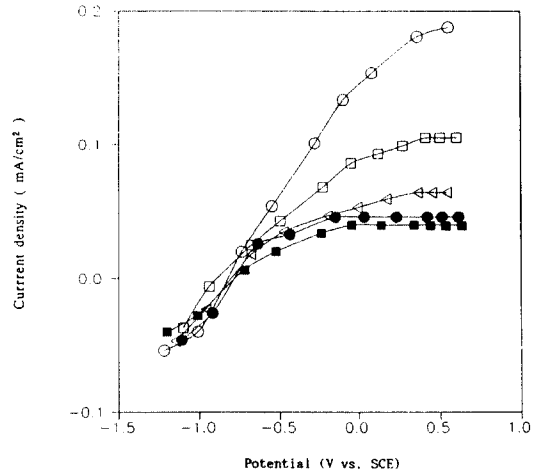


Fig. 12. I-V curves according to the various organic additives ((○) HPC; (□) HPC+HG; (△) HG; (●) None; (■) DMF).

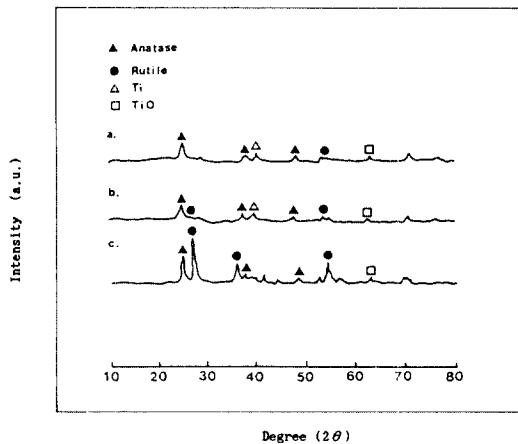


Fig. 11. Changes of XRD patterns according to the additional heating temperatures for 2 hours(a : 500°C, b : 600°C, c : 800°C).

최대값(0.261 mA/cm²)에 이른 후 감소되었다. 전해질과 접촉해 있는 반도체 표면의 공간전하층은 carrier 농도에 의존하며 약 0.1에서 1000 μm의 두께를 갖는 것으로 알려져 있는데¹²⁾, 본 실험에서 제조된 필름의 두께는 공간전하층의 두께와 같은 차원이므로 두께에 따라 증가되었을 것이다. 즉, Schottky barrier 모델식에서 보듯이, 공핍층 폭의 증가에 따라 광전류도 증가된 것이다. 그러나, 어떤 두께이상에서부터는 공핍층 폭의 증가에 따른 광전류의 증가보다 bulk 저항에 따른 전압강하가 더 크게되어 공간전하층에서 광으로 인해 생성된 전자-

Table 2. Viscosity changes of sol solution according to the organic additives.

organic additive	viscosity (cP)
HPC	14.10
HG	1.89
HPC+HG	7.69
DMF	1.83
No additives	1.91

정공간의 재결합을 조장, 광전류의 감소를 일으켰을 것이다. 또한 반대로, 두께가 아주 얇은 경우, 그 저항은 매우 작겠지만 공간전하층의 두께도 함께 감소될 것이므로, 이 공간전하층에서 효과적인 광흡수가 감소하여 마찬가지로 광전류의 감소를 가져올 것이다. 별도의 실험에서 Ti 금속을 열산화하여 제조한 TiO₂의 광전특성을 조사한 결과, 광전류는 매우 낮아 검지하기가 어려운 정도였다. 이는 추후의 SEM 관찰에서 표면의 균열 등이 발생한 것으로 보아 막의 균질성, 계면의 접촉상태가 sol-gel 법보다 나쁘기 때문인 것으로 사료되었다.

4-4. 최종열처리 시간에 따른 광전류의 변화

Ti(O₂C₂H₅)₄ : H₂O : C₂H₅OH : HCl : HPC = 1 : 1 : 10 : 0.5 : 10⁻⁴인 용액으로 15회 코팅을 행한 후, 500°C에서 각각 20분, 2시간, 15시간 및 24시간 동안 열처리한 전극의 열처리 시간에 따른 광전류의 변화에 대한 실험결과 그래프는 Fig. 8에 나타내었고, 이 경우의

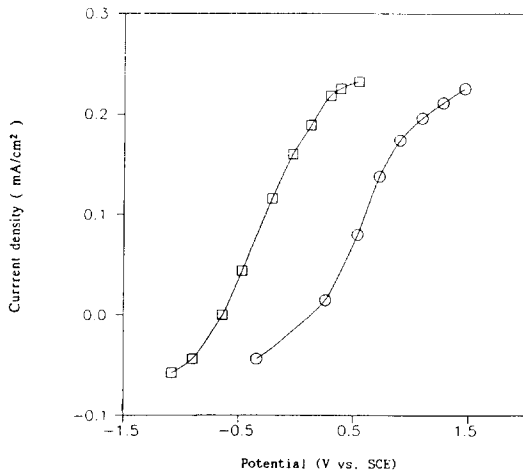


Fig. 13. Effect of pH on I-V curves((○) 0.5 M H₂SO₄ electrolyte; (□) 1 M NaOH electrolyte).

XRD 분석은 Fig. 9에 나타내었다. XRD 분석 결과에서 알 수 있듯이 열처리 시간에 따른 상의 변화는 없는 것으로 보여진다. 또한 Scherrer의 식을 이용하여 anatase 상의 입자의 크기를 계산하면 입자의 크기가 증가되고 있는 것을 알 수 있다. 그러므로, 최종열처리를 20분 이상 행하였을 때 광전류가 감소되는 것은 전극 표면의 다공성 구조가 사라지는 것과, 전자의 donor로 작용하던 Ti³⁺가 오랜 시간의 가열로 Ti⁴⁺로 산화되어 donor 밀도가 감소된 것이 원인이 된 것으로 보인다.

4-5. 최종열처리 온도에 따른 광전류의 변화

Ti(OC₂H₅)₄ : H₂O : C₂H₅OH : HCl : HPC = 1 : 1 : 10 : 0.5 : 10⁻⁴인 용액으로 15회 코팅을 행한 후, 최종 열처리를 500, 600 및 800°C에서 2시간 동안 행한 전극에 대한 I-V 곡선(Fig. 10)에서 보면, 기준전극에 대해 0.5 V인 전위에서의 광전류 값은 최종 열처리온도의 증가에 따라 감소되고 있다. XRD 결과(Fig. 11)를 보면, 500, 600°C에서는 상변화가 없어 보이지만 800°C에서는 rutile 상이 눈에 띄이게 성장되어 있고, 계산에 의한 입자의 크기는 온도증가에 따라 증가되고 있다. 이것으로 보아 rutile 상이 반드시 광전특성을 향상시키는 것은 아니라는 것을 알 수 있고, carrier 농도가 감소되고, 전극 표면의 다공성 구조가 사라지는 것도 또한 열처리온도 증가에 따른 광전류의 감소에 관련되리라 생각된다.

4-6. 유기첨가제에 따른 광전류의 변화

Fig. 12은 Ti(OC₂H₅)₄ : H₂O : C₂H₅OH : HCl = 1 : 1

: 10 : 0.5인 용액에 HPC, HPC 와 HG, DMF, HG 및 첨가제가 없는 5가지 경우에 대해 똑같이 10회 코팅한 경우의 I-V 곡선이다. 각 용액의 점도는 Table 2에 나타내었다. HPC를 첨가제로 넣은 것이 가장 점도가 높았으며, 광전 성능도 월등하였다. 이것은 sol 용액의 점도 증가가 필름 두께 증가를 가져왔고, 이 필름 두께의 증가에 따라 광전류 값이 증가된 것으로 생각된다.

4-7. 전해질 용액의 pH에 따른 I-V 곡선의 변화

Fig. 13에 전해질 용액의 pH에 따른 I-V 곡선의 변화를 나타내었는데, 두 곡선의 모양은 비슷하며, 다만 onset potential이 pH가 증가됨에 따라 감소됨을 알 수 있다. 1 M NaOH(pH 14)의 경우는 onset potential은 SCE에 대해 -0.6 V이며, 0.5 M H₂SO₄(pH 0.79)의 경우는 0.17 V이었다. 이것은 pH 당 약 60 mV의 감소를 보인다는 Watanabe *et al.*의 보고¹³⁾와 일치한다.

5. 결 론

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 코팅 횟수와 코팅 두께간에는 선형적인 비례관계가 나타났으며, 1회 코팅당 약 0.36 μm의 두께로 코팅할 수 있었고, 15회 코팅을 하여 얻은 5.5 μm에서 가장 큰 광전류값을 얻을 수 있었다.
2. 전극의 최종열처리를 500°C에서 20분간 행하였을 때, 가장 광전류 값이 컸으며, 열처리 시간을 증가시킬수록 또한 열처리온도를 500°C 이상 증가시킬수록 광전류는 감소되었다.
3. 유기첨가제로 HPC를 사용한 경우 sol 용액의 점도 및 제조된 전극의 광전류가 가장 크게 나타났다.
4. 빛의 강도가 증가되면 광전류도 증가되었으며, 전해질의 1 pH 증가당 약 60 mV의 onset potential의 감소를 볼 수 있었다.

감사의 글

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원하여 주신 호남정유 주식회사에 감사드립니다.

참고문헌

1. Fujishima, A., Kohayakawa, K., and Honda, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**(3), 1041 (1975).
2. Koffyberg, F. P.: *J. Can. Cer. Soc.*, **48**, 1 (1979).
3. Watanabe, T., Fujishima, A., and Honda, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 355 (1976).

4. Kung, H. H., Jarrett, H. S., Sleight, A. W., and Ferretti, A.: *J. Appl. Phys.*, **48**, 2463 (1977).
5. Juliao, J. F., Decker, F., and Abramovich, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **127**(10), 2264 (1980).
6. 安保正一, 野村辛生: *表面*, **30**, (1991).
7. Fujishima, A., Kohayakawa, K., and Honda, K.: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 462 (1975).
8. 電氣化學協會 編, “新電氣化學”, 培風館, 東京, 1984.
9. Klug, H. P. and Alexander, L. E.: *X-ray Diffraction Procedures*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1974.
10. Tsou, C. C. and Cleveland, J. R.: *J. Appl. Phys.*, **51**(1), 455 (1980).
11. Butler, M. A.: *J. Appl. Phys.*, **48**(5), 1914 (1977).
12. Yoko, T., Kamiya, K., and Sakka: *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(2), 54 (1987).
13. Watanabe, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**(1), 8(1976).