

## 반도체 전극을 이용한 태양에너지의 전기화학적 변환

李柱性\* · 藤嶋昭\*\* · 朴正一\*

\*한양대학교 공과대학 공업화학과

\*\*동경대학 공학부 합성화학과

(1986년 2월 26일 접수, 1986년 8월 25일 채택)

## Electrochemical Conversion of Solar Energy with Semiconductor Electrode

Ju-Seong Lee\*, Akira Fujishima\*\* and Jung-Il Park\*

\*Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering,  
Hanyang University, Seoul 133, Korea

\*\*Dept. of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,  
University of Tokyo, Tokyo 113, Japan

(Received 26 February 1986; accepted 25 August 1986)

### 요 약

산성용액중에서 p형 반도체인 인화붕소의 광전기화학적 거동을 연구하였다. p-BP 광음극은 band gap이 2.0eV로 넓은 파장 범위에서 좋은 광응답을 하였으며 광조사시 황산산성용액중에서도 안정하였다. 광조사시 BP 광음극으로부터 발생하는 가스는 수소였으며 전류효율은 거의 100%였다. BP의 표면에 적당히 루테튬을 처리하면 광전류는 현저하게 증가하였다. 이 p-BP를 사용하여 다음과 같은 광전기화학전지 Pt(H<sub>2</sub>)/0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/p-BP를 구성시켰더니 이의 특성으로서 open-circuit 광전압은 0.45V였고 short-circuit 광전류 밀도는 2.4mA·cm<sup>-2</sup>였으며 fill factor는 약 25%였다.

**Abstract**—The photoelectrochemical behavior of p-type boron phosphide(BP) in acidic solution was investigated. The p-BP photocathode had a good wavelength response( $E_g = 2.0$  eV) and was suitable in an sulfuric acid solution under irradiation. The gas evolved from this BP photocathode under irradiation was hydrogen which was produced with a current efficiency of about 100%. The photocurrent was markedly increased by a suitable surface ruthenium treatment of the BP. A photoelectrochemical cell of the form Pt(H<sub>2</sub>)/0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/p-BP was shown to have an the open-circuit photovoltage of 0.45V, the short-circuit photocurrent density of 2.4 mA·cm<sup>-2</sup>, and the fill factor of 25%.

### 1. 서 언

태양광을 유효적절하게 에너지로 변환시키는 연

구가 오일쇼크 이래 선진국에서는 활발하게 진행되었으며 이들 연구의 일부는 반도체를 사용하여 광 전기화학전지를 구성시켜 태양광에너지의 변환을

을 높이거나 또는 광전기화학적으로 물을 분해시켜 clean 에너지인 수소를 발생시키거나, 또는 유용한 화합물의 광전기화학합성등의 연구가 진행되고 있다[1-6].

특히 반도체전극을 사용하여 수소의 발생이나 광합성 반응등의 연구 경향을 보면, 거의가 n형 반도체를 사용하고 있으며 그중 태양광 이용에 적합한 band gap이 적은 n형 반도체들은 거의 대부분이 광조사시 전해액중에서 용해하거나 분해하는 결점이 있으며[7-9], 한편 비교적 안정한 반도체인 n-TiO<sub>2</sub> 나 n-SrTiO<sub>3</sub> 등은 band gap이 커서 태양광의 극히 좁은 자외선 범위에서 광응답하는 결점이 있어 아직 보완해야할 문제점이 많이 남아 있다.

특히 band gap이 적은 n형 반도체의 표면 특성을 보완하기 위하여 반도체 전극면에 얇은 금속막을 입히거나 또는 전도성이 있는 고분자 화합물, 즉 polypyrrole 등을 입혀[10-15] 안정화시키는 연구도 진행되고 있으나 아직 완전하다고는 할 수 없다. 이런 상황하에 최근에 화학적으로 안정한 III-V족 화합물인 인화붕소(BP) 반도체가 개발되었다[16, 17] 이 BP 반도체의 안정성때문에 band gap이 적은 n-Si 등에 이 BP 박막을 입혀 반도체의 수명을 연장시킨 연구등이 수편 있으나[18-20] P형인 BP를 광전극으로 사용한 예는 필자들이 발표한 것[21] 이외에는 거의 전무한 상태이므로 본 연구는 이 p-BP 반도체를 사용하여 이의 전기화학적 특성과 안정성, 반도체 표면을 루테튬 화합물로 처리한 표면상태와 이때의 물의 광분해에 대한 수소발생등에 대해 종합적으로 검토하였다.

## 2. 실험방법

10 atm과 18 atm의 고압에서 flux법[16, 17]에 의해 제조된 p-BP 단결정을 광전극으로 사용하였다. 이 BP는 화학적으로 매우 안정한 반도체 화합물이므로 표면 etching 조작으로는 420℃로 가열시킨 니켈 도가니에 용융시킨 NaOH액에 10분간 침적시킨 후 이를 충분히 수세하고 건조시켰다. 광전극 제조로는 충분히 건조된 이 BP의 한쪽면에 In-Ga 합금으로 ohmic contact를 하고 그위에 silver paste로 도선인 구리선을 연결시킨 후 빛을 조사시킬 광전극

면만을 남겨두고 모두 에폭시 수지로 유리면에 정착시켰다. 본 실험에 사용된 광전극인 p-BP의 크기는 평균 3 × 4 mm인 것을 사용하였다. 광원으로서는 500W Xe 램프(일본 Ushio 전기제품)를 사용하였으며 광원과 전해조 사이에 300mL의 직사각형인 유리로된 수조를 넣어 열선인 적외선 부분을 제거하였다. 전류-전위곡선의 측정 및 광전기 분해 장치는 H형 전해조를 사용하였으며 음극실과 양극실 사이에 양이온 교환막을 설치하였다. 음극액량과 양극액량은 각각 100mL 및 80mL였다.

기준전극으로는 포화 칼로멜 전극(SCE)을, 상대전극으로는 백금선(φ1.0 × L10mm)을 사용하였다. 장치의 개략도를 Fig. 1에 표시하였다.

전류-전위곡선의 측정과 광전기분해 및 PEC cell(photoelectrochemical cell) 측정용 장치는 potentiostat/galvanostat system(미국 Princeton Applied Research 제품)을 사용하였다. Action spectrum의 측정은 납으로 내부를 lining한 상자내에 측정용 용

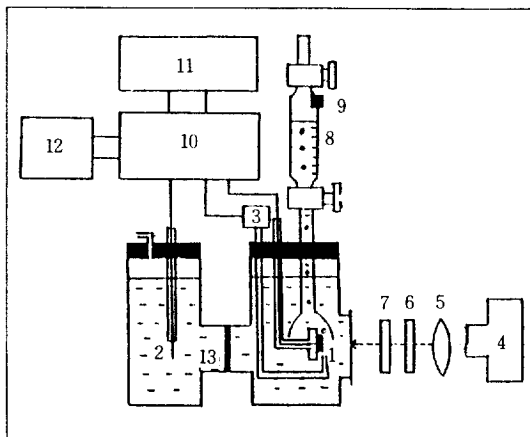


Fig. 1. Schematic of photoelectrolysis apparatus.

1. BP semiconductor electrode
2. Pt counter electrode
3. SCE
4. Xe light source
5. Lens
6. Shutter
7. Filter
8. 2mL calibrated buret
9. Rubber stopper
10. Potentiostat
11. Potential sweeper
12. X-Y recorder
13. Cation exchange membrane

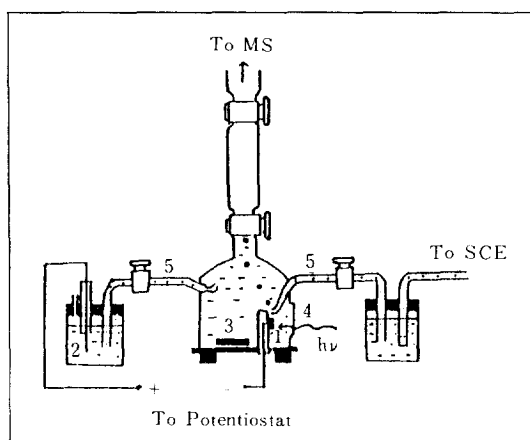


Fig. 2. Schematic of photoelectrolysis cell for mass spectrometric analyses.

1. BP photoelectrode
2. Pt counter electrode
3. Magnetic stirring bar
4. Window for incident light
5. Salt bridge

기를 넣은 후 반도체 전극에 조사시킬 빛은 간섭 필터를 사용하여 360-700nm의 파장범위 사이를 각각 200nm 간격으로 변화시키면서 측정하였다. BP 광음극으로부터 발생된 가스는 gas buret에 포집하여 그 부피를 측정한 후 이 가스의 일부를 gas chromatograph(일본 Shimadzu사제품)로 분석하였다. 이때 GC용 column은 molecular sieve 5A를, carrier gas는 Ar gas를 사용하였다. 발생가스를 더 확인하기 위하여 mass spectrometer(독일 Ulvac YTP-150)를 사용하였으며 이때의 전해 장치를 개략도 Fig. 2에 표시하였다.

표면 관찰은 X-선 검출기(Kevex Co. type 7000)와 Computer System(DEC Co. PDP 11/34)이 연결된 주사전자현미경(일본 Hitachi type S 550)을 사용하였다. BP 표면상의 Ru 처리 방법으로는 메탄올과 물 1:1인 용액에 0.5-10% 되게 염화루테튬을 용해시킨 용액내에 BP 반도체 전극을 침적시킨 후 500W Xe램프의 빛을 1분간 조사시킨 후 물로 세척하였다.

본 실험에 사용한 모든 시약은 특급시약을 사용하였고 온도는 20°C로 고정하였으며 전해액은 사용하기 전에 질소 가스를 30분 이상 통과시켜 용존 산소를 제거하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 광전류-전위곡선

황산산성 용액중에서 10 atm과 18 atm으로 제조한 BP의 전류-전위곡선을 측정하였으며 이의 결과를 Fig. 3에 표시하였다. 이 BP의 dark 전류는 약 -0.5 V vs. SCE 부근에서 흘렀으나 광조사시에는 10 atm으로 제조한 BP는 약 +0.1 V vs. SCE에서 18 atm으로 제조한 것은 약 +0.4 V vs. SCE부터 광전류가 흐르기 시작하였으며 각각 광전류는 0.65V~0.95V 플러스 쪽으로 이동하였다. 음극 광전류가 흐르기 시작하는 전위는 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액중에서 p형 반도체인 p-Gap가 +0.4 V vs. SCE이고 p-InP는 -0.1 V vs. SCE임이 알려져 있는데 본 연구에 사용한 p-BP도 p-GaP와 거의 같은 전위부터 광전류가 흐르는 것을 보면 광전극으로서 사용 가능한 p형 반도체임을 알 수 있다.

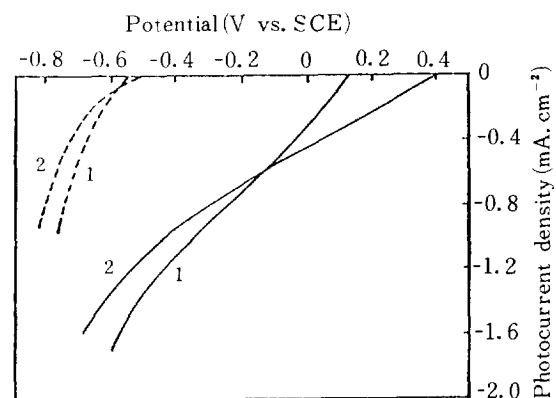


Fig. 3. Effect of irradiation on preparation pressure of BP on the current-potential curves for p-BP electrode in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

Dotted lines; In dark, Solid lines; Under irradiation. 1. 10 atm. 2. 18 atm.

#### 3-2. 염화루테튬에 의한 표면수식 및 관찰

n형 반도체에 루테튬으로 표면 수식하면 광전류의 상승이 있다는 보고가 있다[22, 23]. 본 연구에 사용한 반도체는 p형 반도체인데 이 표면에도 표면 수식하면 어떠한 영향이 있는지를 검토하기 위하여 p-BP 표면에 루테튬 처리를 하였다. 처리한 염화루

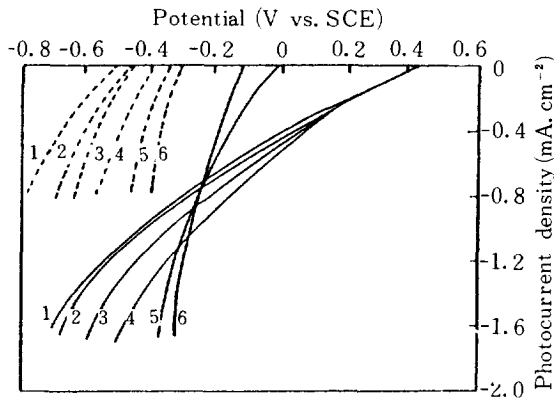
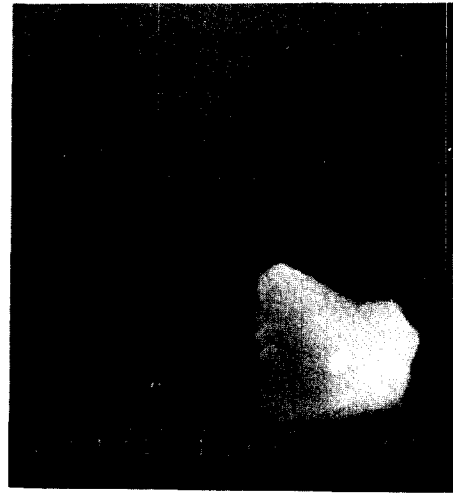


Fig. 4. Effect of ruthenium concentration on the current-potential curves for Ru-treated p-BP(18atm) electrode in 0.5M  $H_2SO_4$  solution.

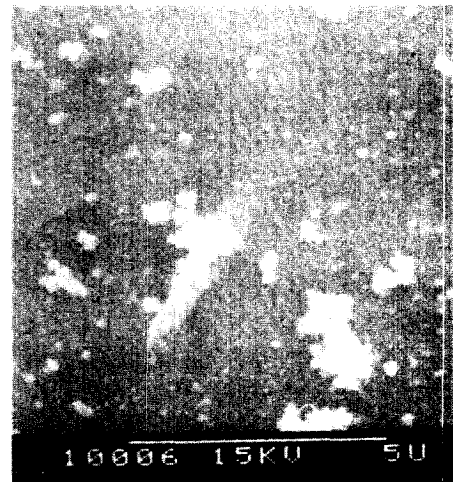
1. Bare BP, Nos. 2, 3, 4, 5 and 6 were treated with 1%, 3%, 5%, 8% and 10 %  $RuCl_3$  solution on BP, respectively. Dotted and solid lines have same meaning as in Fig. 3.

테늄의 농도 변화에 따른 전류-전위 곡선을 Fig. 4에 표시하였다. 표면수식할 염화루테늄용액의 농도 증가에 따라 광전류도 증가하였으나 이 용액의 농도가 너무 진해지면 광전류가 흐르기 시작하는 전위가 마이너스쪽으로 이동해 오는 경향이 있다. 이 경향은 BP전극면의 대부분이 금속 루테늄으로 피복되어 반도체 전극보다 오히려 금속 전극과 비슷한 거동을 하기 때문이라 생각된다. 이 경향은 Fig. 4에 나타난 3%  $RuCl_3$  용액일지라도 Xe 광의 조사 시간을 1분 이상하면 이런 경향이 나타남을 알았다. 이와같이 p형 반도체의 flat band potential이 마이너스 전위 쪽으로 이동하게 되면 광전극으로서의 불리해지므로 적절한 루테늄의 표면 처리가 필요하다. 특히 루테늄으로 p-BP 반도체 광전극에 표면 수식하면 광전류가 미처리분보다 현저히 증가하는 것으로 보아 광전기화학적 방법으로 물을 분해시켜 수소를 발생시키는 양도 증가할 것이 예상된다.

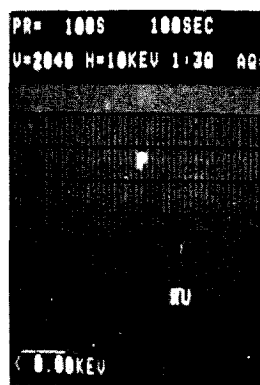
이상과 같이 루테늄으로 p-BP 반도체 표면을 수식시키면 광전류의 증가가 보이므로 이의 표면을 주사 전자현미경으로 관찰하였다. 결과를 Photo 1에 표시하였다. Photo 1 (a)는 염화루테늄 용액에



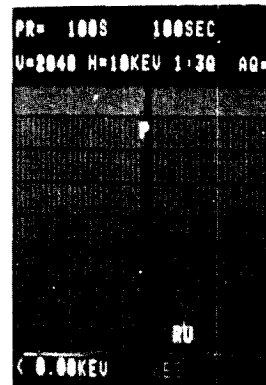
(a)



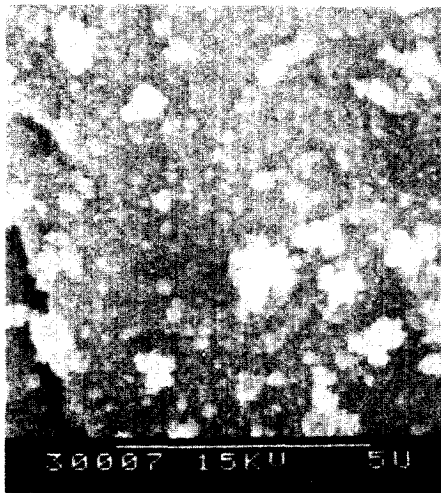
(b)



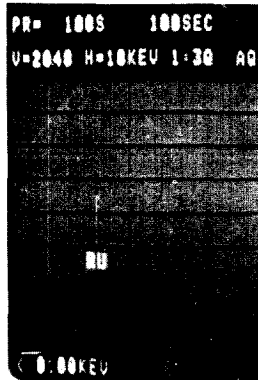
(b-1)



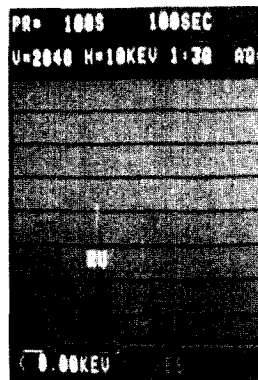
(b-2)



(c)



(c-1)



(c-2)

**Photo 1. Scanning electron micrograph of BP surface ( $\times 10,000$ ) and analysis by X-ray fluorescent method.**

(a) Bare BP. White spot was copper from impurity, (b) Treated with 3%  $\text{RuCl}_3$  sol'n for 1 min, (b-1) White part of (b), (b-2) Dark part of (b), (c) Treated with 10%  $\text{RuCl}_3$  sol'n for 1 min, (c-1) White part of (c), (c-2) Dark part of (c).

넣기 전의 것으로서 표면이 매우 고우며 흰 반점은 BP 제조시 flux로 첨가된 구리가 표면에 부착된 것이다. 그러나 Photo 1 (b)는 3%  $\text{RuCl}_3$  용액에 1분간 침적시킨 후 수세하고 1분간 Xe 광을 조사시킨 것으로서 BP 표면에 흰 반점이 섬 모양으로 불균일하게 분포되어 있었으며 이 흰점과 검은 부분을 따로 따로 형광 X선으로 분석한 결과 흰 반점은

Photo 1 (b-1) 과 같이 BP 표면에 루테튬이 얇게 석출된 상태임을 알 수 있었다. 그러나 검은 부분은 Photo 1 (b-2) 와 같이 거의 루테튬이 석출되지 않고 있었으며 이런 상태의 BP 전극이 광전류의 증가를 나타내었다. 형광 X-선 선도에는 원자번호가 적은 B는 나타나지 않으므로 BP의 확인은 P만으로 하였다.

표면수식용 염화루테튬의 농도가 증가하면 Fig. 4에 나타낸바와 같이 광전류가 흐르기 시작하는 전위가 마이너스쪽으로 이동한다고 하였다. 이 현상이 일어나는 BP 표면의 상태를 관찰한 결과 Photo 1 (c)와 같이 흰부분과 회색 부분으로 구분되었다. 이의 형광 X-선 분석 결과 흰부분이나 회색부분이나 두가지 모두 완전히 루테튬으로 덮혀 있어 BP면을 찾을 수 없었다. 즉 BP반도체 광전극으로의 작용보다 오히려 금속루테튬이나 이에 해당하는 전극의 특성이 나타나 Fig. 4의 전류-전위 곡선이 마이너스쪽으로 이동하는 원인과 일치함을 알았다.

### 3-3. 수소 발생반응과 광전극의 안정도

0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액중 BP 광음극을 사용한 전해결과를 Table 1에 표시하였다. 이때 발생한 가스의 전류 효율을 알기 위하여 Fig. 1의 장치에 digital coulometer를 연결시키고 여기에 별도의 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액내에 백금의 음극과 양극을 넣은 전해조를 직렬로 연결시켜 음극쪽에서 발생하는 수소가량을 별도의 가스 뷰렛에 포집하여 BP 광전극에서 발생하는 양과 비교하였다. 이때 BP 광전극에서 발생한 가스를 gas chromatograph와 mass spectrometer에 의해 분석한 결과 수소임이 확인되었다. 또한 이 p-BP 광전극에서 발생한 수소의 전류효율은 거의 이론적이었으며 염화루테튬으로 표면 수식한 전극은 수식하지 않은 전극보다 큰 광전류가 흐르므로 짧은 시간에 같은 양의 수소를 얻는데는 훨씬 유리함을 알았다.

일반적으로 태양광의 가시광선에 적합한 band gap ( $E_g$ )를 가진 n형 반도체는 거의 대부분 광전해시 분해하는 경향이 있어 이를 억제하기 위하여 여러가지 방법으로 표면을 수식하여 분해를 방지하려고 시도하고 있으나 본 연구에 사용된 BP반도체는 p형이므로 광조사시 광전극은 환원성 분위기가 되어 이의 용해가 억제될 것이 예상되나 이것을 확인하

Table 1. Electrolysis results of p-BP photocathode untreated and treated with a  $\text{RuCl}_3$  solution.Electrolyte; 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Temp. : 20°C

Electrode	Set Potential (V vs. SCE)	3 % $\text{RuCl}_3$	Quantity of Electricity (C)	Electrolysis Time (min)	Av. Current Density ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Hydrogen Gas Obtained (ml)		Current Efficiency (%) BP/Pt
						BP	Pt	
BP (18atm)	-0.6	Untreated	5.2	440	2.4	0.55	0.62	88.7
	-0.6	Treated	5.2	365	2.9	0.62	0.62	100.0
	-1.0	Untreated	10.0	140	14.4	1.20	1.25	96.0
	-1.0	Treated	10.0	67	30.1	1.25	1.25	100.0
BP (10atm)	-1.0	Untreated	10.0	133	19.9	1.21	1.25	96.8
	-1.0	Treated	10.0	54	49.1	1.25	1.25	100.0

기 위해 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액중에서 음극전위를 -0.5 V vs. SCE로 고정시킨 전극에 대한 전류-시간곡선을 측정하였다. 장시간에 걸쳐 안정하게 광전류가 흘렀으며 이의 결과를 Fig. 5에 표시하였다. 이 p-BP 반도체 광전극은 산성 용액중에서도 매우 안정한 반도체임을 알 수 있으며 광전극이외에도 광촉매 재료로서도 안정하게 사용할 수 있는 반도체라 생각된다.

### 3-4. 광전류의 파장 의존성

루테늄 미처리 BP와 루테늄 처리 BP에 대한 cathode 광전류의 파장의존성인 action spectrum을

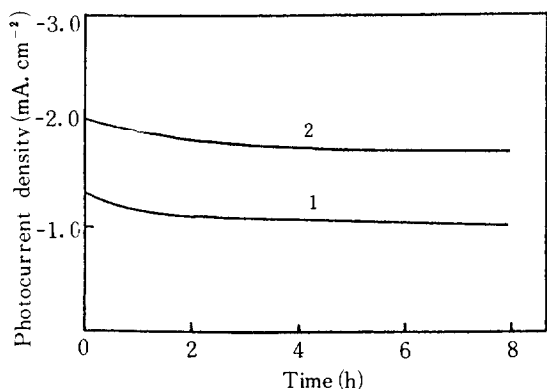


Fig. 5. Time dependence of photocurrent density at ruthenium treated BP photocathode in 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution.

Applied potential; -0.4V vs. SCE.  
1. 18 atm BP, 2. 10 atm BP.

측정하였다. 약 600nm 부근 부터 광전류가 흐르기 시작하였으며 각 조건에 따라 광전류의 크기는 다르나 action spectrum의 경향은 모두 동일한 거동을 나타내었다. 대표적인 action spectrum을 Fig. 6에 표시하였다. Cathode 광전류는 파장이 약 600nm인 빛까지 광응답을 하였으므로 이 BP 반도체의 band gap ( $E_g$ )은 약 2.0eV임이 확인되었다. 또한 이 BP 반도체는 가시광의 긴파장 범위에서도 광흡수가 일어나므로 태양광을 이용하여 물의 광분해등에 적합한 반도체라 생각된다. 다른 p형 반도체의  $E_g$ 와 비교해 보면 p-Gap는  $E_g \approx 2.4\text{eV}$ 이고 p-Inp는  $E_g \approx 1.3\text{eV}$ 이므로 태양광을 이용할 목적에는 이 p-BP도 사용가능한 것이 예상된다.

또한 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액중에서 500W Xe lamp를

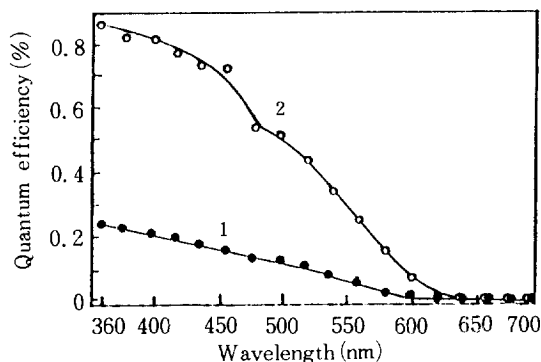


Fig. 6. Action spectrum of p-BP(18atm).

Applied potential; -0.45V vs. SCE.  
1. Bare BP, 2. BP treated with 3%  $\text{RuCl}_3$  solution.

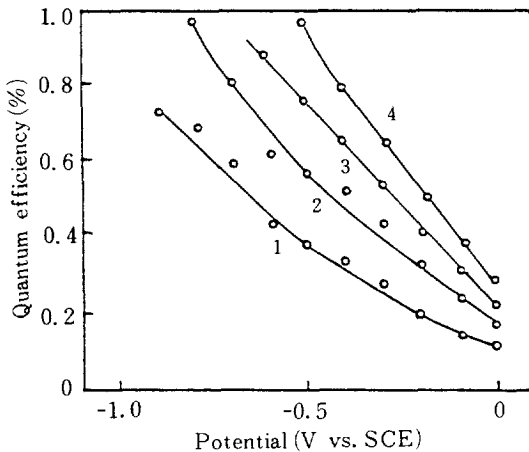


Fig. 7. Quantum efficiency as a function of applied potential in 0.5 M  $H_2SO_4$ .

Wavelength of irradiation; 1. 540 nm  
2. 500 nm 3. 460 nm 4. 400 nm

광원으로 양자효율을 다음과 같이 구하였다.

양자효율 = 흐르는 전자수 / 입사하는 광자 수  
결과를 Fig. 7에 표시하였다. Cathode 광전류이므로 전위가 마이너스쪽으로 이동함에 따라 효율이 커지며 양자 효율면에서도 이 BP반도체는 비교적 좋아 태양광 이용면에서도 좋은 반도체라 생각된다.

### 3-5. 광전지의 구성 및 이의 특성

BP 광전극을 가지고 Fig. 8에 표시한 광전지를 구성하였다. 구성전지는  $Pt(H_2)/0.5M H_2SO_4/p-BP$

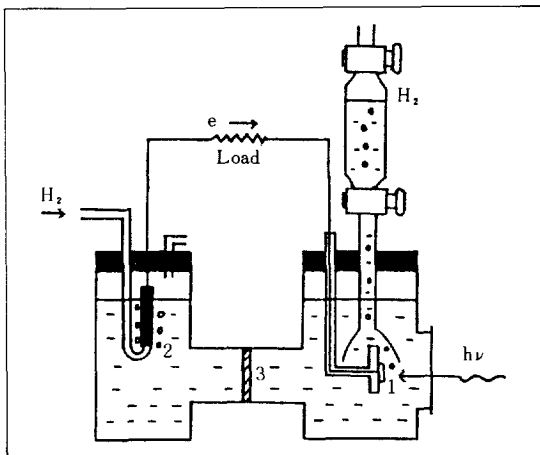


Fig. 8. Schematic diagram of PEC cell.

1. BP electrode 2. Platinized Pt electrode 3. Cation exchange membrane

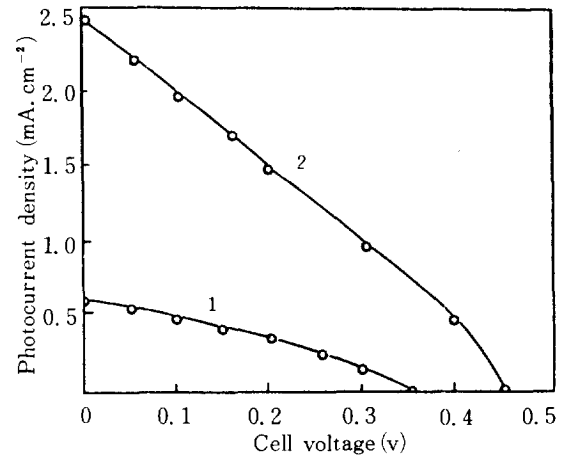


Fig. 9. Photocurrent-photovoltage characteristic of the cell  $Pt(H_2)/0.5M H_2SO_4/p-BP$  (18 atm).

Irradiation source; 500W xenon lamp.  
Conditions of Nos. 1 and 2 were the same as in Fig. 5.

BP로서 전지 작동시 BP 광전극에서 발생하는 수소가스를 재순환시킬 수도 있으므로 anode쪽을 백금혹으로 처리한 수소 전극을 사용하였다. 이의 전지 특성을 Fig. 9에 표시하였다. BP 표면에 루테늄을 수식처리한 것이 양호한 전지특성을 나타냈으며 이 광전지의 open circuit photovoltage는 0.45V였으며 short circuit photocurrent density는 약  $2.4 mA \cdot cm^{-2}$ 이며 fill factor는 약 25%였었다.

## 4. 결 론

본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이 BP 반도체는 p형임이 확인되었으며 action spectrum으로부터 band gap이 약 2.0eV였고 매우 넓은 태양광 범위에서도 광응답을 하였으며 또한 0.5M  $H_2SO_4$ 인 강산 수용액중에서도 분해함이 없어 광전류가 흘렀으며 매우 안정한 반도체임이 확인되었다.

2. 광전기분해시 BP면에서 발생하는 가스는 수소였으며 전류효율이 매우 높아 clean에너지의 자원의 수소의 제법으로 매우 유망시 된다고 생각된다.

3. 이 BP표면에 루테늄을 표면수식하면 광전류의 현저한 증가가 있었으며 이 표면을 주사 전자현

미경과 현광 X-선 분석 결과 반도체 표면에 섬 모양으로 루테튬이 분포되었을 때가 가장 좋았으며 반도체면에 전면 피복되면 금속전극과 비슷한 특성을 나타내었다.

4. p-BP 반도체로 구성시킨 광전지인  $\text{Pt}(\text{H}_2) / 0.5\text{M H}_2\text{SO}_4/\text{p-BP}$ 의 open circuit photovoltage는 0.45V였으며 short circuit photocurrent density는  $2.4\text{ mA cm}^{-2}$ 였고 fill factor는 약 25%였었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단 연구사업지원에 의해 수행하였으며 이에 감사를 드립니다.

## REFERENCES

1. Fujishima, A. and Honda, K.: *Nature*, **238**, 37 (1972).
2. Gerischer, H.: *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 263 (1975).
3. Hardee, K.L. and Bard, A.J.: *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1024 (1976); **124**, 215 (1977).
4. Wrighton, M.S.: *Acc. Chem. Res.*, **12**, 303 (1979).
5. Kennedy, J.H. and Anderman, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 848 (1983).
6. Morisaki, H., Watanabe, T., Iwase, M. and Yazawa, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 338 (1976).
7. Inoue, T., Watanabe, T., Fujishima, A. and Honda, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 1243 (1979).
8. Bocarsly, A.B., Bookbinder, D.C., Doiney, R.N., Lewis, N.S. and Wrighton, M.S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3638 (1980).
9. Heller, A., Lowerenz, H.J. and Miller, B.: *ibid* **103**, 200 (1981).
10. Nakato, Y., Tonomura, S. and Tsubomura, H.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**, 1002, 1289 (1976).
11. Prejza, J., Lundström, I. and Skotheim, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1685 (1982).
12. Bull, R.A., Fan, F.-R.F. and Bard, A.J.: *ibid* **129**, 1009 (1982).
13. Cooper, G., Noufi, R., Frank, A.J. and Nozik, A.J.: *Nature*, **295**, 578 (1982).
14. Simon, R.A., Ricco, A.J. and Wrighton, M.S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2031 (1982).
15. Osa, T.: *Denki Kagaku*, **49**, 380 (1981).
16. Kumashiro, Y., Misawa, S. and Gonda, S.: *ibid* **57**, 217 (1983).
17. Kumashiro, Y., Yao, T. and Gonda, S.: *J. Crystal Growth* **70**, 25 (1985).
18. Ginley, D.S., Baughman, R.J. and Butler, M.A.: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1999 (1983).
19. Baughman, R.J. et al.: *J. Solid State Chem.*, **50**, 189 (1983).
20. Baughman, R.J.: *Sandia Sci. News* **20**, 4 (1985).
21. Lee, J.S., Fujishima, A., Honda, K. and Kumashiro, Y.: *Bull. Chem. Soc., Jpn* **58**, 2634 (1985).
22. Parkinson, B.A., Heller, A. and Miller, B.: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 954 (1979).
23. Johnston, W.D. Jr, Leamy, H.J., Parkinson, B.A., Heller, A. and Miller, B.: *ibid* **127**, 90 (1980).