

미세다공성 $\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2$ 복합 금속 산화물 전극의 제조

이강만 · 황규연 · 고희찬* · 여태환†

중앙대학교 화학공학과

*한화그룹중합연구소 신소재연구센터

(2000년 2월 1일 접수, 2000년 3월 22일 채택)

The Preparation of Microporous $\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2$ Mixed Metal Oxide Electrodes

Kangman Lee, Kyuueun Hwang, Heechan Ko* and Taewhan Yeu†

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, 221 Huksuk-Dong, Dongjak-Ku, Seoul 156-756, Korea

*Hanwha Group R&E Center, 6 Shinsung-Dong, Yusong-Ku, Taejeon 305-345, Korea

(Received 1 February 2000; accepted 22 March 2000)

요 약

Zirconium propoxide를 전구체로 하고 질산을 안정화제로 하여 건조조절제 없이 졸-겔 공정으로 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 = 1 : 50 : 4 : 0.16$ 의 조성에서 안정하고 균질한 ZrO_2 졸을 얻었으며, dipping법으로 티타늄 기판 위에 코팅하고 450°C 에서 열처리하여 $\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Ti}$ 복합 금속 산화물 전극을 제조하였다. XRD 분석으로 ZrO_2 는 tetragonal 구조이고 RuO_2 는 rutile 구조임을 확인할 수 있었으며, 복합 금속 산화물에서 RuO_2 와 ZrO_2 의 intensity는 각각의 조성에 비례하였다. ZrO_2 의 첨가로 비표면적이 증가하였으며, 40% 이상의 RuO_2 를 함유하는 복합 금속 산화물 전극에서는 균열을 발견할 수 없었다. 40%의 RuO_2 를 함유하는 $\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Ti}$ 복합 금속 산화물 전극에서 열분해법으로 얻은 RuO_2/Ti 전극에 비하여 높은 비표면적과 함께 산소 발생 반응에 대하여 상대적으로 높은 교환 전류 밀도와 낮은 과전압을 얻을 수 있었다.

Abstract – Without drying control chelating agent, stable and uniform zirconia sol was obtained at $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 = 1 : 50 : 4 : 0.16$. $\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Ti}$ mixed metal oxide electrodes were obtained by dip-coating on titanium substrate. The X-ray diffraction patterns of metal oxides fired at 450°C conformed a tetragonal-type ZrO_2 and a rutile-type RuO_2 regardless of oxide composition. Intensity of XRD varied linearly with oxide compositions. By addition of ZrO_2 , the specific surface area increased. Mixed metal oxide electrodes containing RuO_2 more than 40% exhibited no crack and uniform coating surface. The mixed metal oxide electrode containing 40% RuO_2 showed higher exchange current density and lower overpotential for the oxygen evolution with higher specific surface area compared to RuO_2/Ti electrode prepared by a thermal decomposition.

Key words: Metal Oxide Electrode, Zirconium Oxide, Ruthenium Oxide, Sol-gel, Chloro-alkali, Chelating Agent

1. 서 론

Beer[1-3]에 의하여 Dimensionally Stable Anode(DSA)가 소개된 것을 계기로 하여, 열분해법을 이용한 금속 산화물 전극에 대한 연구가 활발하게 수행되어 왔으며, 그 결과로 chloro-alkali 전해 분야에서 기존의 탄소 전극을 대체하게 되었다. DSA는 일반적으로 티타늄을 소지금속으로 하고 다양한 금속염화물을 피복시킨 다음 열분해법으로 제조하고 있으며, 전기화학적 활성을 가지는 RuO_2 와 불활성이면서 표면 특성이 뛰어난 TiO_2 를 주성분으로 사용하고 있다[4].

DSA의 성능을 개선하기 위한 연구는 전기 전도성의 향상, 소지 금속과 산화물 층간의 화학적 및 전기화학적 안정성, 내구성 개선 등에 초점을 맞추고 있으며[5], 다양한 금속 염화물의 성분 및 조성과 산화

물 박막을 만드는 제조 방법에 관한 연구가 많이 진행되고 있다[6-11]. 전극 물질로 RuO_2 , IrO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 등을 사용한 이성분계[6-9] 또는 삼성분계[10-11]에 관한 연구 결과들이 보고되고 있다. 전극 제조 방법으로 열분해법[6, 9, 10]이 주로 사용되고 있으며, 최근 들어 졸-겔법[7, 8, 11]의 사용이 증가되고 있다. 이것은 순도와 균질성, 낮은 공정 온도 등의 일반적인 장점 외에도, 비평형 조성을 갖는 코팅을 할 수 있고, 진공 등을 유지하기 위한 복잡한 장치가 필요 없다는 장점을 가지고 있기 때문이다.

ZrO_2 는 화학적 안정성, 알칼리에 대한 저항성, 내산화성 등이 뛰어난 불활성 산화물로서, 촉매 반응[12-13], 표면 화학[14-15] 등의 분야에서 이미 그 가능성을 인정받아 활발한 연구가 진행되고 있다. 금속 산화물 전극 분야에서는 높은 가능성에도 불구하고 연구 결과가 극히 미미하며, 표면 특성을 제공하면서 지지체 역할을 하는 TiO_2 를 대체하기 위한 연구가 이제 시작되고 있는 실정이다[6, 9, 16, 17].

†E-mail: twyeu@cau.ac.kr

졸-겔 공정을 이용한 ZrO_2 졸의 제조에 있어서 alkoxide의 가수분해 속도가 중합속도에 비하여 월등히 빠르기 때문에 중류수의 첨가와 동시에 가수 분해가 일어나고 침전이 생긴다. 즉, 사슬 구조를 형성하지 못하여 안정한 polymeric졸을 형성하기 어렵다. 이러한 어려움을 극복하고 안정한 ZrO_2 졸을 얻기 위하여 ethylacetoacetate, diethylene glycol, ethylacetoacetate 등의 chelating agent를 사용하여 metal complex를 형성시키는 방법이 많이 사용되고 있다[18]. 그러나, chelating agent를 사용하는 경우에는 최종 열처리 후에도 유기물이 잔존하며 결정화가 떨어지는 등의 문제점을 가지고 있다.

본 연구에서는 chelating agent를 사용하지 않고 대기 중에서 안정하고 균질한 ZrO_2 졸을 제조하고, 이를 기초로 다양한 조성의 ZrO_2 - RuO_2 복합 금속 산화물 전극을 제조하였다. 얻어진 금속 산화물의 물리적 특성은 X-ray Fluorescence Spectrometer(XRF), Baunauer-Emmett-Teller(BET), Scanning Electron Microscope(SEM), X-ray Diffraction(XRD) 등으로 분석하고, 전기화학적 특성은 Tafel's plot과 anodic polarization으로 분석하였다. 기존의 열분해법으로 제조한 순수 RuO_2 전극과 그 특성을 비교 분석함으로써, 전해용 산화물 전극 분야에서 지지체로서 ZrO_2 의 가능성을 확인하고 복합 금속 산화물의 조성이 전극의 물리적 및 전기화학적 특성에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 실험

상온에서 안정한 ZrO_2 졸을 얻기 위하여 zirconium propoxide($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$)를 전구체로 사용하고, ethanol(C_2H_5OH)을 용매로 사용하였으며, nitric acid(HNO_3)를 안정화제로 사용하였다. 먼저, C_2H_5OH 전체 사용량의 1/2에 $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ 와 4N의 HNO_3 수용액을 혼합하고 30분 동안 교반하여 희석 용액을 제조하였다. 나머지 ethanol에 H_2O 를 혼합하고 30분 동안 교반한 다음 syringe pump를 사용하여 0.1 ml/min의 속도로 희석용액에 투입하고 24시간 동안 교반하여 무색 투명한 ZrO_2 졸을 얻었다. $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 를 C_2H_5OH 에 0.1 M의 농도로 녹이고 24시간 동안 교반한 다음, Zr과 Ru의 atom 비율이 각각 0.8:0.2, 0.6:0.4, 0.4:0.6, 그리고 0.2:0.8이 되도록 ZrO_2 졸과 혼합하고 24시간 교반하여 ZrO_2 - RuO_2 복합 졸을 제조하였다.

코팅을 위한 소지 금속으로 $10 \times 10 \times 1$ mm의 titanium(99%)을 사용하였으며, 기계적 연마로 거울상을 만든 후 3% 불산 용액과 10% 옥살산 용액에서 각각 3분 및 60분 동안 침적하였다가 중류수로 세척하고 건조하여 사용하였다. 티타늄 기판을 졸에 1분 동안 침적하였다가 1.0 cm/min의 속도로 인출하여 상온에서 30분간 건조하고 450 °C에서 1시간 동안 열처리하는 과정을 10회 반복한 다음, 최종적으로 450 °C에서 4시간 동안 열처리하여 순수 ZrO_2 및 RuO_2 - ZrO_2 복합 금속산화물 전극을 제조하였다. 비교 분석을 위한 순수 RuO_2 전극은 0.1 M의 $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 용액으로 혼합 금속산화물 전극과 같은 조건에서 피복하고 열처리하여 제조하였다. 열처리 과정에서 가열 및 냉각 속도는 5 °C/min을 유지하였다.

전극 코팅에 사용하고 남은 졸은 알루미늄 포일 위에 얇게 코팅한 다음 상온에서 건조하여 분말화하고, 전극 제조와 같은 조건으로 열처리한 다음, 조성, 결정성, 비표면적 등을 알아보기 위한 XRF(Quanx, Spectrace Co.), XRD(XDS-2000, Scintag Co.), 그리고 BET(PMI Automated BET Meter, Porous Material Co.) 분석에 사용하였다. 전극 표면의 균열 및 코팅 상태는 3,000배율과 20,000배율의 SEM(JSM 840-A, JEOL Co.)으로 관찰하였다. 전기화학적 분석을 위하여 제조된 금속 산화물을 지지전극으로 하고, mesh로 된 platinum-rhodium 상대전극과 포화 칼로멜 기준 전극을 사용하여 three-electrodes electrochemical system을 구성하였다[19]. Potentiostat/galvanostat(EG&G PAR, Model 273A)를 사용하여 0 V에서 1.4 V의 전위 범위에서 1 mV/s의 속도로 Tafel's plot

과 anodic polarization을 실시하여, 산화물 전극의 산소 발생 반응에 대한 과전압, 교환전류밀도, 그리고 분극성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

상온에서 안정하고 균질한 ZrO_2 졸을 얻기 위하여 다양한 화합물과 조성을 시도하였다. $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ 의 경우에는 diethylene glycol, ethyl acetoacetate 등의 건조조절제 없이 안정한 졸 용액을 얻기가 어려웠으나, $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ 의 경우에는 건조조절제 없이 $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$: C_2H_5OH : H_2O : HNO_3 =1:50:4:0.16의 몰 비율에서 수개월 이상 안정한 졸을 얻을 수 있었다. H_2O 가 과량인 경우에는 졸 제조 과정에서 하얀 ZrO_2 결정 입자가 생성되는 것을 관찰할 수 있었으며, HNO_3 가 과량인 경우에는 결정화가 늦고 열처리 과정에서 박막이 손상되는 것을 확인할 수 있었다.

전구체인 ruthenium chloride hydrate와 zirconium propoxide의 몰 비율에 상관없이 피복 횟수에 따라 균일한 두께를 가지는 미세다공성 RuO_2 - ZrO_2 박막 전극을 제조할 수 있었다. 얻어진 전극의 산화물 조성을 XRF 분석으로 확인하고 그 결과를 Table 1에 요약하였다. 전극의 산화물 조성이 $\pm 5.0\%$ 의 오차 범위 내에서 sol 제조에 사용한 화합물의 조성과 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

제조된 금속 산화물 전극의 결정성을 알아보기 위하여 회절각 20°에서 70°까지의 범위에서 0.2°/min의 속도로 주사하여 XRD 분석을 실시하고 그 결과를 Fig. 1에 도시하였다. 그림 상단에는 JCPDS의 표준 tetragonal-type ZrO_2 의 pattern을 도시하고 하단에는 JCPDS의 표준 rutile-type RuO_2 의 pattern을 도시하여 혼합 금속 산화물 전극의 pattern과 비교 분석하였다. 450 °C의 최종 열처리 온도에서 산화물의 조성에 관계

Table 1. Chemical compositions of RuO_2 - ZrO_2 /Ti metal oxide electrodes

Starting material		Metal oxide electrode	
Ru(mol%)	Zr(mol%)	Ru(mol%)	Zr(mol%)
20.0	80.0	17.8	82.2
40.0	60.0	36.8	63.2
60.0	40.0	57.0	43.0
80.0	20.0	80.4	19.6

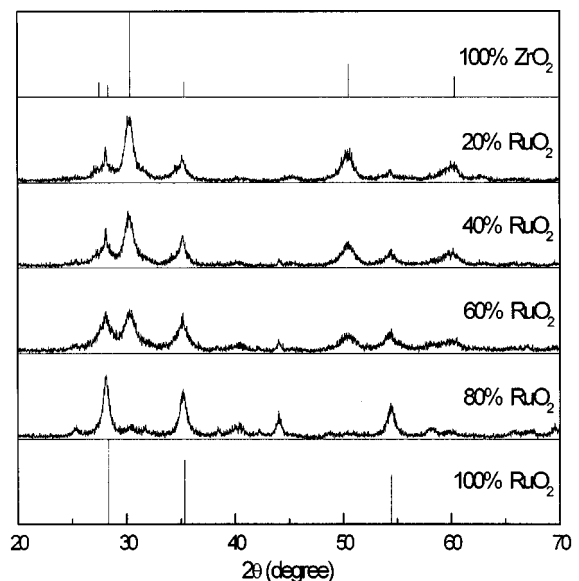


Fig. 1. X-ray Diffraction of RuO_2 - ZrO_2 binary metal oxide powders prepared by sol-gel process.

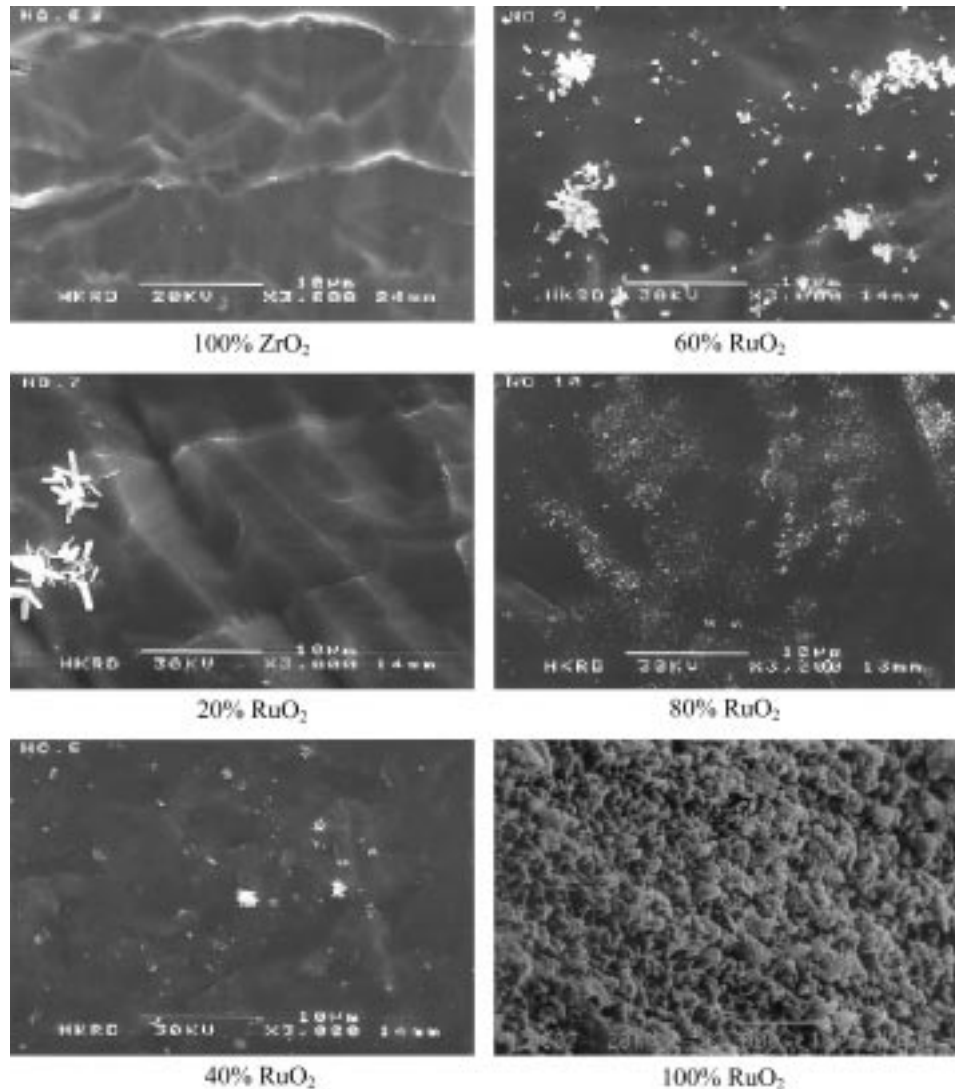


Fig. 2. SEM photographs of metal oxide electrodes calcinated at 450 °C.

없이 ZrO_2 는 tetragonal 구조이고 RuO_2 는 rutile 구조임을 확인할 수 있었으며, 복합 금속 산화물의 조성에 따라 ZrO_2 와 RuO_2 의 intensity가 선형적으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 2는 졸-겔 공정으로 제조한 순수 ZrO_2 및 $\text{ZrO}_2\text{-RuO}_2$ 전극들과 열분해 공정으로 제조한 순수 RuO_2 전극의 3,000배율 표면 SEM 사진들이다. 졸-겔법으로 얻은 순수 ZrO_2 전극에서는 평판 형태의 매끈한 표면에 부분적인 균열을 관찰할 수 있었으며, 열분해법으로 제조한 순수 RuO_2 전극에서는 균열 없이 RuO_2 입자가 성장한 거친 표면을 관찰할 수 있었다. 혼합 산화물 전극에서는 RuO_2 의 mole 비율이 증가함에 따라 균열이 사라지고 일부 RuO_2 결정 입자들이 성장하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 3은 결정 입자와 균열 부위의 이러한 현상들을 자세히 알아보기 위하여 20,000배율로 확대한 사진이다. 순수 ZrO_2 에서 관찰되는 균열은 titanium 기판과 ZrO_2 의 서로 다른 열팽창 계수와 미세기공 내에 존재하는 용매 및 유기물이 제거되면서 발생하는 모세관 압력 차에 의한 것으로 이해할 수 있을 것이다. RuO_2 의 mole 비율이 20%인 전극에서 RuO_2 의 결정입자가 균열을 유발하는 것을 확인할 수 있는데, 이러한 현상은 Kameyama 등[11]이 열분해법으로 제조한 $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ 삼성분계 전극에서 관찰된 결과와 일치한다. 그러나 Kameyama 등에 의한 열분해법의 경우에는 RuO_2 의 양이 증가함에 따

라 전극 표면의 mud-flat-cracking 정도가 심화되는데 비하여, 본 연구에서는 RuO_2 의 mole 비율이 40% 이상에서는 어떠한 균열도 발견되지 않았다. 복합 금속산화물 전극이 부식성인 수용액계 전해질(NaCl , NaOH , H_2SO_4 등)에서 사용되는 점을 감안하면, 본 연구에서 졸-겔법으로 제조한 전극의 내구성이 열분해법으로 제조한 전극에 비하여 우수할 것으로 추측할 수 있다.

Fig. 4는 코팅에 사용하고 남은 졸을 전극 제조에서와 같은 조건으로 건조하고 열처리한 다음 질소 물리 흡착법으로 분석한 비표면적과 평균기공크기를 도시한 것이다. 순수 ZrO_2 의 비표면적과 평균 기공 크기는 각각 $48 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 34 Å 이고, 순수 RuO_2 의 비표면적과 평균 기공 크기는 각각 $28 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 78 Å 임을 확인할 수 있었다. RuO_2 의 비율이 증가함에 따라 평균 기공 크기는 선형적으로 증가하였으나, 비표면적은 40%에서 최고 값인 $74 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 얻을 수 있었다.

Fig. 5와 6은 열분해법으로 제조한 순수 RuO_2/Ti 전극과 졸-겔법으로 제조한 복합 $\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Ti}$ 전극의 Tafel plot과 양극 분극 곡선을 도시한 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 모든 전극들에 대하여 1.15 V 이상의 전위에서 Tafel 거동이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 비평형 상태에서 과전압과 전류의 관계를 나타내는 Tafel equation은 다음과 같으며

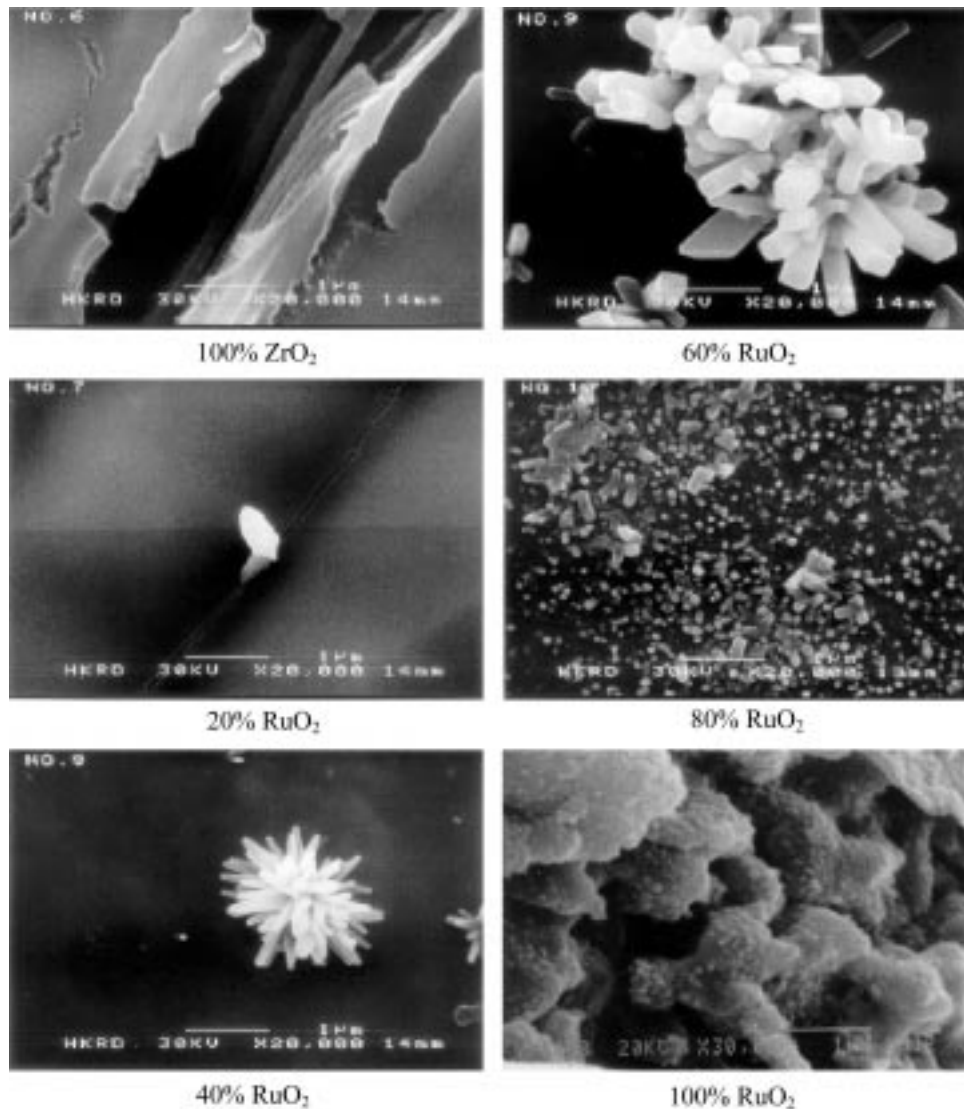


Fig. 3. SEM photographs of metal oxide electrodes calcinated at 450 °C.

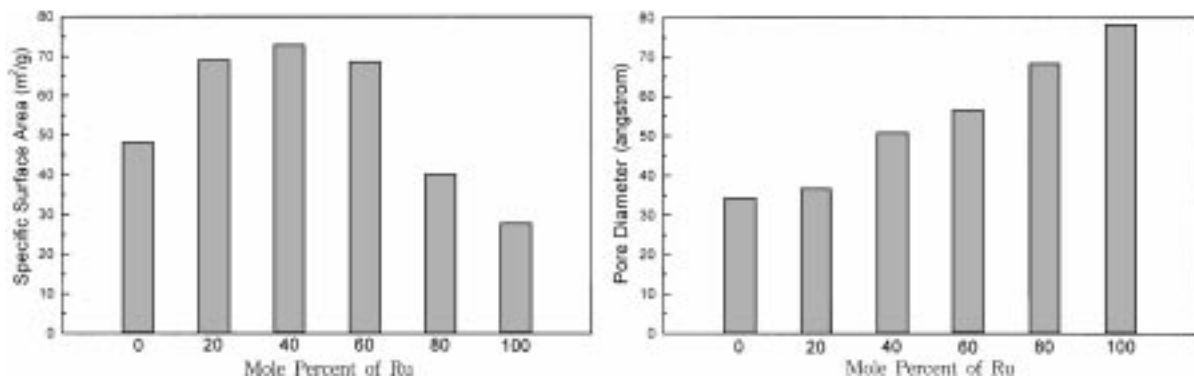


Fig. 4. Baunauer-Emmett-Teller of metal oxide powders.

$$\eta = a - b \ln j$$

산소 발생 반응에 대하여

$$a = \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0, \quad b = \frac{RT}{\alpha z F}$$

와 같이 쓸 수 있다[20]. Fig. 5로부터 Tafel 거동이 일어나는 직선부

분의 기울기와 절편을 전극별로 구한 다음, 위 식을 사용하여 전이 계수 (α)와 교환전류밀도(i_0)를 계산하고 그 결과를 Table 2에 요약하였다. RuO₂의 mole 비율이 40%인 복합 산화물 전극의 교환전류밀도(0.441 mA/cm²)가 순수 RuO₂전극의 교환전류밀도(0.050 mA/cm²)에 비하여 월등히 높은 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6에서 RuO₂의 mole 비율이 40%인 복합 산화물 전극이 순수 RuO₂

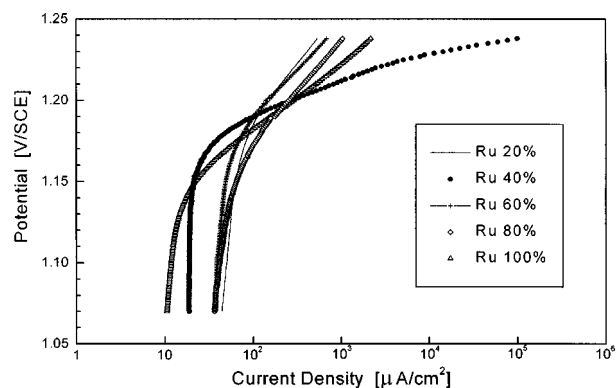


Fig. 5. Tafel's plots for the oxygen evolution on metal oxide electrodes in 1 M H₂SO₄ electrolyte at 25 °C.

Table 2. Kinetic parameters for the oxygen evolution on metal oxide electrodes in 1 M H₂SO₄ electrolyte at 25 °C

Electrode	a[V]	b[V]	α	i ₀ [mA/cm ²]
20% RuO ₂	0.068	0.02911	1.134	0.049
40% RuO ₂	0.228	0.00237	0.092	0.441
60% RuO ₂	0.093	0.02403	0.936	0.033
80% RuO ₂	0.065	0.02669	1.039	0.071
100% RuO ₂	0.092	0.02141	0.834	0.050

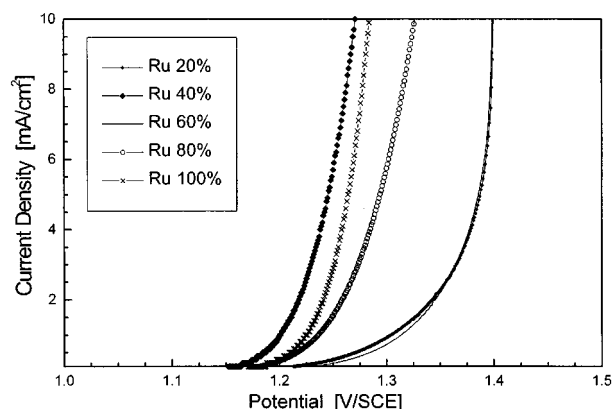


Fig. 6. Anodic polarization curves for the oxygen evolution on metal oxide electrodes in 1 M H₂SO₄ electrolyte at 25 °C.

전극에 비하여 모든 전류 밀도에서 산소 과전압이 낮은 것을 확인할 수 있었다. 금속 산화물의 조성에 따라 1, 10, 그리고 100 mA/cm²의 전류 밀도에서 읽은 산소 과전압을 Table 3에 요약하였다. 예를 들면, 같은 10 mA/cm²의 전류 밀도에서 40%의 RuO₂를 함유하는 복합 전극이 0.249 V의 과전압을 가지는 것에 비하여 순수 RuO₂ 전극의 과전압은

Table 3. Overvoltages for the oxygen evolution on metal oxide electrodes in 1 M H₂SO₄ electrolyte at 25 °C

Electrode	Overvoltage[V]		
	1 mA/cm ²	10 mA/cm ²	100 mA/cm ²
20% RuO ₂	0.269	0.336	0.403
40% RuO ₂	0.234	0.249	0.255
60% RuO ₂	0.259	0.315	0.370
80% RuO ₂	0.250	0.311	0.369
100% RuO ₂	0.240	0.289	0.339

0.289 V로 약 40 mV의 소극성 현상이 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Zirconium propoxide를 전구체로 사용하고 nitric acid를 안정화제로 사용하여 건조조절제 없이 Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄:C₂H₅OH:H₂O:HNO₃=1:50:4:0.16의 조성에서 수개월 이상 안정하고 균질한 ZrO₂ 졸을 얻었으며, dipping법으로 티타늄 기판 위에 코팅하고 450 °C에서 열처리하여 RuO₂-ZrO₂/Ti 복합 금속 산화물 전극을 제조하였다.

XRD로부터 tetragonal-type의 ZrO₂와 rutile-type의 RuO₂를 확인할 수 있었으며, 복합 금속 산화물 전극에서 RuO₂와 ZrO₂의 intensity는 각각의 조성에 비례하였다. ZrO₂의 첨가로 질소 흡착법에 의한 복합 산화물의 비표면적은 증가하였으며 평균 기공 크기는 감소하였다. 또한, RuO₂의 비율이 증가함에 따라 전극 표면의 균열이 사라지고 RuO₂ 결정 입자들이 성장하는 것을 SEM으로 확인할 수 있었다. 40 mol%의 RuO₂를 함유하는 RuO₂-ZrO₂/Ti 복합 금속 산화물 전극에서 열분해법으로 제조한 순수 RuO₂/Ti 전극에 비하여 전기화학적 활성 물질의 절대량이 적음에도 불구하고 높은 비표면적과 함께 산소 발생 반응에 대하여 뛰어난 전기화학적 활성도(높은 교환 전류 밀도 및 낮은 과전압)를 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 졸-겔법과 dipping법으로 RuO₂-ZrO₂/Ti 복합 금속 산화물 전극을 제조하고 그 물리적 및 전기화학적 특성 분석을 통하여 전해용 산화물 전극 분야에서 지지체로서 ZrO₂의 가능성을 확인할 수 있었다. 그러나, ZrO₂를 지지체로 사용한 복합 산화물 전극의 본격적인 개발을 위하여 cyclic voltammetry를 이용한 내구성에 관한 문제, 전구체의 종류(zirconium ethoxide, zirconium butoxide, zirconium isopropoxide 등), 건조 및 소성 조건, ZrO₂를 포함하는 삼성분계 전극 등에 관한 연구가 보완되어야 할 것이다.

사용기호

E	: electrical potential [V]
F	: Faraday constant [96487 C/equiv.]
i ₀	: exchange current density [mA/cm ²]
j	: current density [mA/cm ²]
R	: gas constant [8.314 J/gmolK]
T	: absolute temperature [K]
z	: charge number

그리스 문자

α	: transfer coefficient
η	: overpotential

참고문헌

1. Beer, H. B.: US Patent Appl., 549,194(1966).
2. Beer, H. B.: US Patent 3,632,498(1972).
3. Beer, H. B.: US Patent 3,711,385(1973).
4. Trasatti, S.: "Electrode of Conductive Metallic Oxide," Elsevier Scientific Publishing Company, New York(1980).
5. Yoldas, B. E.: *J. Mater. Sci.*, **10**, 1856(1975).
6. Burke, L. D. and McCarthy, M.: *Electrochim. Acta*, **29**, 211(1984).
7. Guglielmi, M., Colombo, P. and Rigato, V.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1655(1992).
8. Kameyama, K., Shohji, S., Onoue, S., Nishimura, K., Yahikozawa, K. and

- Takasu, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1034(1993).
9. Camara, O. R. and Trasatti, S.: *Electrochim. Acta*, **41**, 419(1996).
10. Boodts, J. F. C. and Trasatti, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3784(1990).
11. Kameyama, K., Tsukada, K., Yahikazawa, K. and Takasu, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 643(1994).
12. Tanabe, K.: *Mart. Chem. Phys.*, **13**, 347(1985).
13. Hammett, A., Stevens, P. and Troughton, G. L.: *Catal. Today*, **7**, 219 (1990).
14. Ardizzzone, S. and Bassi, G.: *Mat. Chem. Phys.*, **25**, 417(1990).
15. Randon, J., Larbot, A., Guizard, C., Cot, L., Lindheimer, M. and Partyka, S.: *Colloids Surf.*, **52**, 241(1991).
16. Comninellis, C. and Vercesi, G. P.: *J. appl. Electrochem.*, **21**, 335(1991).
17. Subramanian, K. and Guruviah, S.: *Bull. Electrochem.*, **2**, 561(1986).
18. Kim, B. H., Hong, K. and Shin, D. W.: *Journal of the Korean Ceramic Society*, **31**, 1060(1994).
19. Hwang, K., Ko, H. and Yeu, T.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 725(1999).
20. Bard, A. J. and Faulkner, L. R.: "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications," John Wiley&Sons, New York(1980).