

P-25 광촉매의 열처리 온도에 따른 염료감응태양전지의 효율특성

박기민***† · 김태영* · 김정국** · 조성용*

*전남대학교 환경공학과

500-757 광주시 북구 용봉동 300

**한국원자력연구원 핵주기공정기술개발부

305-353 대전시 유성구 덕진동 150

(2010년 3월 2일 접수, 2010년 9월 1일 채택)

Efficiency Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells with Heat Treatment Temperature of P-25 Photocatalyst

Ki-Min Park***†, Tae-Young Kim*, Jeong-Guk Kim** and Sung-Yong Cho*

*Department of Environmental Engineering, Chonnam National University, 300 Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

**Fuel Cycle Process Technology Development Division, Korea Atomic Energy, 150, Duckjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea

(Received 2 March 2010; accepted 1 September 2010)

요 약

본 연구에서는 열처리 온도(Pure: non-thermally treated, 450, 650, 850 °C)에 따른 P-25 광촉매의 특성 변화를 조사하였으며, 이 광촉매를 이용하여 염료 감응형 태양전지를 제조하고 그 효율 특성을 연구하였다. P-25 광촉매의 열처리 온도에 따른 Methylene blue의 광분해 정도는, Pure와 450~650 °C에서 소성된 광촉매들의 광분해도는 3시간 이후 약 97~99%로 비슷한 결과를 보였고, 850 °C에서 소성된 광촉매는 약 46%로 다른 광촉매에 비해 낮은 값을 보였다. 비 열처리(Pure) 광촉매와 450, 650, 850 °C에서 열처리한 광촉매를 이용하여 제조한 염료감응형 태양전지의 에너지 변환 효율은 각각 6.9, 6.5, 5.8 그리고 5.6%로 각각 나타났다.

Abstract – In this study, the variation of characteristics of P-25 photocatalyst with calcination temperature(Pure: non-thermally treated, 450, 650, 850 °C) was studied. The photocatalysts were used as working materials for dye-sensitized solar cells: DSSCs) later on and their photovoltaic characterization was carried out. The photocatalytic degradation of methylene blue using the P-25 photocatalyst with different calcination temperature was almost same except for 850 °C. The solar energy conversion efficiency (η) of DSSCs prepared by the nanoparticles (photocatalyst) reached 6.9% (for pure), 6.5%(for 450), 5.8%(for 650) and 5.6%(850).

Key words: Photocatalyst, P-25, Dye-Sensitized Solar Cells, Heat Treatment

1. 서 론

에너지 사용의 급증으로 인한, 부족해진 에너지를 얻기 위하여 최근 많은 연구가 에너지 변환장치의 상용화에 초점을 두고 저비용으로 큰 활성 영역과 높은 효율성 확보에 주력하고 있다. 이러한 노력 중 한 분야는 나노입자와 반도체 입자 등과 같은 나노 크기 물질들의 특성을 개선하는 것을 들 수 있다. 나노 크기 물질들 중 TiO_2 나노 입자는 우수한 광화학적 안정성, 효과적인 전하분리, 높은 산화·환원력, 상업적 적용의 용이성 등의 특성으로 여러 분야에서 응용·사용되고 있다. 이러한 광촉매를 이용한 염료감응태양전지(dye-sensitized solar cells, DSSCs)는 우수한 에너지 변환효율 특성 때문에 각광받기 시작하였다[1,2]. 염료감응태양전지에서 광촉매의 역할

은 광촉매 입자내의 hole과 electron 쌍의 생성 유발 및 Valence Band (VB)와 Conduction Band(CB) 내에 존재하는 정공과 전자들의 분리로 반도체적 기능을 수행하고, 분리된 정공과 전자는 각각의 반응으로 hydroxyl Radicals($\text{OH}\cdot$)을 형성하게 되며, 산화·환원반응을 반복적으로 수행하여 염료로부터 생성된 전자를 anode극으로의 전달체 역할을 한다[3-5]. 염료감응태양전지는 태양광 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 기술을 적용함으로써 다른 신·재생에너지에 비해 에너지원이 무한정하며, 전기발전 과정에서 공해가 배출되지 않아 친환경적이며, 에너지 수급에 있어서 안정적인 확보가 가능하다는 점과 수명이 반영구적이고 소음이 없으며, 유지보수가 간단하고 소규모 전원부터 대규모 발전소용까지 응용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 또한 염료감응태양전지는 실리콘 태양전지에 비해 제조원가가 낮으며(약 1/4~1/5) 원재료인 산화티탄, 색소, 전해질 용액이 자원적으로 풍부하며, 대기압 하에서 코팅방식이나 생산방식이

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parkkimin-1@hanmail.net

간단하여 대량 제조가 가능하다는 장점도 가지고 있다[6,7]. 그러나 염료감응 태양전지는 실리콘 태양전지에 비해 단위셀 당 에너지 변환효율이 낮은 단점을 가지고 있어 상용화의 어려움을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 태양전지 중 염료감응태양전지의 에너지 변환 효율 극대화를 위한 우수한 광촉매 소재의 개발을 목적으로 상용화되어 시판되고 있는 P-25 광촉매를 이용하여 실험실 규모로 열처리한 광촉매를 제조한 후, 기기분석을 통한 물리화학적 특성을 고찰하고 염료감응 태양전지에 이용하여 태양전지 셀의 광기전 효과(photovoltaic effect)를 비교해 봄으로써 태양전지의 에너지 변환 효율을 높이는 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. TiO_2 광촉매

열처리된 광촉매의 활성도 평가를 위해 간접적으로 산화환원정도를 파악할 수 있는 Methylene blue(MB, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 2\sim 3\text{H}_2\text{O}$, 95%, Junsei Chemical, Japan)를 시료로 사용하여 광분해 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 MB의 Beilstein reference는 27,393이고 melting point는 190°C , 최대흡수파장(wavelength of maximum absorption)은 668.609 nm 이고, 각각의 원자의 조성은 탄소(C)가 60.08%, 수소(H) 5.67%, 염소(Cl) 11.08%, 질소(N) 13.14%, 황(S) 10.02%로 구성되어 있으며 2~3수화물을 이루고 있다[8,9]. 광원으로 사용된 UV 램프는 UV-A(Type: F6T5.BL, 320~400 nm, 한성자외선(주)) 램프를 사용하였다. 실험에 사용된 광촉매는 상용화되어 시판되고 있는 P-25 광촉매(Degussa, Germany)를 구입하여 Pure(non-thermally treated), 450, 650, 850 $^\circ\text{C}$ 에서 30분간 각각 열처리(소성)하여 사용하였다. 광촉매의 물리·화학적 특성을 알아보기 위하여 TGA(Thermogravimetric analysis, Model TGA-50A/DSC-60A, Shimadzu, Japan), FE-SEM(Cold Field Emission Scanning Electron Microscope, Model S-4700, Hitachi, Japan), EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy, Model EX-200, Horiba, Japan), HR-XRD(High resolution X-ray Diffractometer, Model D/MAX Ultima III, Rigaku, Japan) 등의 기기 분석을 수행하였다. 실험에 사용된 반응조는 파이렉스(pyrex) 재질로 내경 105 mm, 외경 115 mm, 높이 160 mm로 총 용량은 1,000 mL로 이중관 형태로 제작하였다. 실험방법은 MB 시약 0.1 g을 정확히 취하여 증류수 1,000 mL에 넣어 그 농도를 약 100 ppm($3.1 \times 10^{-4}\text{ M}$)으로 제조한 후, 다시 10배 희석하여 그 농도를 10 ppm($3.1 \times 10^{-5}\text{ M}$)으로 조정하여 실험에 사용하였다. 10 ppm의 MB 용액 600 mL와 광촉매 0.6 g을 반응조 내에 넣고 5분간 급속교반을 행하여 용액 내의 광촉매 분산을 유도하였고, 교반속도를 일정하게 줄인 후 실험이 종료될 때까지 유지하였다. 실험종료 후 광분해 정도는 UV spectrophotometer(Model UV-1601, SHIMADZU, Japan)를 이용하여 용액 내에 남아있는 메틸렌 블루의 농도를 측정하였다. Fig. 1에 실험장치 모식도를 나타내었다.

2-2. 염료감응 태양전지

염료감응 태양전지의 단위셀 제조를 위해서는 광촉매 Paste, 액체 전해질, 염료용액 등의 부분적 구성물 제조가 필요하다. 우선 광촉매 Paste 제조는 P-25 광촉매 12.5 wt%, 증류수 54.5 wt%, Ethanol(Merck, 99.9%) 12.5 wt%, Acetyl Acetone(Junsei Chemical, 98.5%) 1.9 wt%, Polyethylene glycol 20000(Junsei Chemical) 3.11 wt%, Triton-X100(DC Chemical) 0.8 wt%, Nitric Acid(DC Chemical, 60%) 11.7 wt%

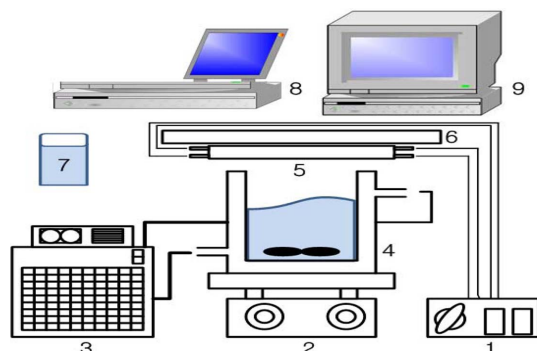


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | |
|----------------------------|-------------------------|
| 1. UV lamp power regulator | 6. Reflect cap |
| 2. Stirrer | 7. Vial |
| 3. Water circulator | 8. UV spectrophotometer |
| 4. Reactor | 9. Computer |
| 5. UV-lamp | |

를 순서대로 볼밀 반응조에 넣은 후 24시간 교반하여 제조하였다. 액체 전해질의 제조는 3-Methoxypropionitrile(Fluka, 98.0%) 75.3 wt%, Lithium(IV) Iodide (Aldrich, powder, 99.9%) 5.4 wt%, Iodine(Sigma-Aldrich, 99.8%) 1.0 wt%, 4-tertbutyl-pyridine(Aldrich, 99.0%) 5.4 wt%, DMP II(Solaronix) 12.8 wt%를 순서대로 밀봉이 가능한 용기에 넣은 후 24시간 동안 교반하여 제조하였으며, 염료는 N719(Ruthenium 535-bis TBA, Solaronix) 0.059 g을 정확히 취하여 Ethanol(Merck, 99.9%) 100 mL에 넣은 후 압실, 밀봉 상태로 24시간 교반하여 제조하였다. 염료감응태양전지의 Semiconductor와 Counter electrode 제조는 광촉매로 제조된 Paste와 Pt-catalyst T/SP(Solaronix, Switzerland)를 Doctor blade 방법을 이용하여 FTO(Fluorine-doped tin oxide, Pilkington)에 얇은 필름으로 코팅한 후 450°C 에서 30분간 소성하여 제조한 후 Semiconductor를 염료 액에 24시간 담궈 염료를 흡착시켰다. 이후 Semiconductor와 Counter electrode를 결합시킨 후 전해질을 주입하여 최종의 단위 셀을 제작하였다. 제작된 단위 셀은 Solar Simulation System(Chi660, CHI 660A electrochemical workstation, CH Instrument Inc)을 이용하여 에너지 변환효율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 광촉매의 물리·화학적 특성

Fig. 2에 P-25 광촉매의 TGA 분석 데이터(50 mL/min, 질소분위기)를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 P-25 광촉매는 20°C 에서 900°C 까지의 승온 조건 하에서 weight loss가 약 0.849%로 거의 소실되지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 광촉매 입자가 열적으로 상당히 안정되어 있음을 보여주고 있으며, 유기물과 같은 불순물의 함량이 낮음을 의미한다. Fig. 3은 소성온도에 따른 광촉매의 XRD 결과를 보여주고 있으며, 본 연구에서 사용된 광촉매의 Anatase와 Rutile의 조성 비율은 P-25(Pure) 광촉매 경우 약 80.1:19.9, 450°C (81.4:18.6), 650°C (79.9:20.1), 850°C (13.2:86.8)로 나타났으며, 650°C 까지는 Anatase 구조가 주로 생성되었고, 850°C 의 고온에서는 Rutile 구조가 주로 생성되는 전형적인 구조변화를 보였다. Fig. 4는 광촉매의 FE-SEM 사진을 보여주고 있으며, 소성 온도에 따른 광촉매 입자의 형태학적 변화는 열처리하지 않는 P-25(Pure) 광촉매와 450°C 에서 소성한 광촉매의 경우 대부분 구형을 띄고 있음

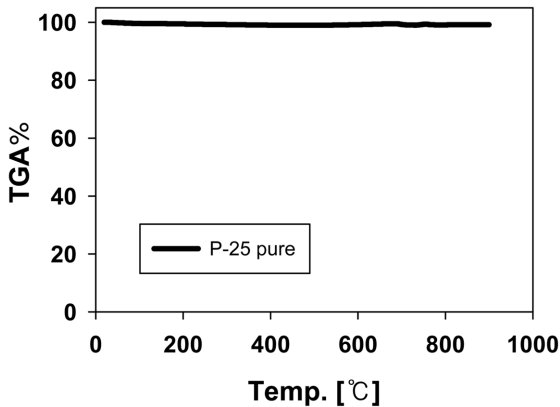


Fig. 2. TGA Curve of P-25 photocatalyst.

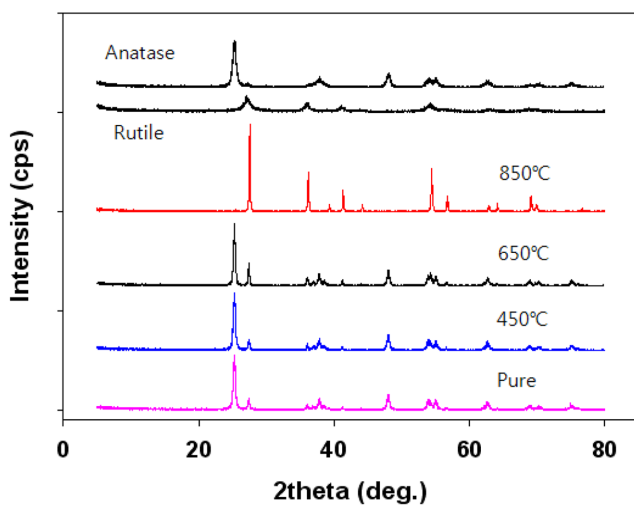


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of P-25 photocatalysts.

을 알 수 있으며, 650 °C에서 소성한 광촉매는 구형과 타원형이 혼합된 형태를 보였다. 그러나 850 °C에서 소성한 광촉매의 경우는 구형보다는 육각형에 가까운 형태를 보이며, 각을 이루는 불규칙적인 형태를 나타내었다. 또한 소성온도별 입자의 평균 크기는 P-25 (Pure), 450, 650, 850 °C에서 각각 약 23, 23, 36, 130 nm로 나타났고, 소성온도가 증가할수록 입자의 크기도 증가하는 경향을 보였다. P-25 광촉매의 열처리 온도에 따른 광촉매의 입자 조성을 알아보기 위하여 EDS 분석을 실시하였고, 분석 결과 낮은 온도에서 높은 온도로 갈수록 “O”의 wt%는 감소하는 반면 “Ti”의 wt%는 증가하는 경향을 나타냈으며, Table 1에 수치적 결과를 수록하였다. 이러한 현상은 열적처리온도가 증가함에 따라 결정구조가 변화되면서 나타나는 특성으로 보여 진다. 일반적으로 TiO_2 의 결정구조는 Ti_4^+ 이온 주위에 6개의 O_2^- 이온이 둘러싸고 있는 TiO_2 팔면체의 체인으로 표기되며 Rutile 구조는 2개(전접촉), Anatase 구조는 4개를(점접촉) 가지

고 있는 구조로 이루어져 있다. 따라서 구조적 변화가 심화될수록 4개의 TiO_2 입자가 2개의 TiO_2 입자로 펼쳐지는 구조를 가지므로 입자의 크기가 커지며, 또한 잉여된 산소 입자의 소실에 따른 조성의 변화도 이루어진 것으로 사료된다.

3-2. 광촉매를 이용한 Methylene blue(MB)의 광분해 특성

P-25 광촉매의 열처리 온도 변화에 따른 광분해 효율을 고찰하기 위하여 450 °C부터 850 °C까지 200 °C 간격으로 소성한 후 MB를 이용한 광분해 실험을 수행하였다. MB 시료의 초기 pH는 4.6~5.0으로 약산성 조건이며, 시료의 사용량은 600 mL로 하였고 투여된 광촉매는 모두 0.6 g로 동일한 양을 넣어 실험하였다. 시료의 채취는 1시간 단위로 총 3회 채취하였으며, 정해진 시간에 채취된 시료는 광촉매 입자를 제거하기 위하여 암실상태에서 24 hr 동안 자연 침전시켰다. 시료 내에 광촉매 입자의 침전 경향은 광촉매 입자의 소성온도가 높을수록 침전이 빨리 일어나는 경향을 보였으며, 그 이유로는 소성온도가 높을수록 광촉매 입자의 크기가 증가하는 Fig. 4의 결과로 설명할 수 있다. 그리고 MB 수용액의 pH 변화(pH 4.5, 7, 10)에 따른 광촉매의 자연 침전을 실험에서는 pH가 낮을수록 침전이 잘 일어나지 않았다. 이러한 결과로부터, 약산성의 조건에서 광촉매 입자의 분산도가 높음을 알 수 있었고 염료감응 태양전지의 광촉매 paste 제조 시 약산성 조건을 유지해두면 광촉매의 분산에 좋은 결과를 가져올 것으로 보인다. Fig. 5는 광촉매의 열처리 온도에 따른 MB의 광분해율을 보여주는 그림으로서, 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 광촉매를 넣지 않고 순수 UV-A만을 조사하였을 때(blank 상태)의 MB 분해율은 3시간 경과 후 약 1.5%의 분해율을 보였고, 5시간 경과 후 약

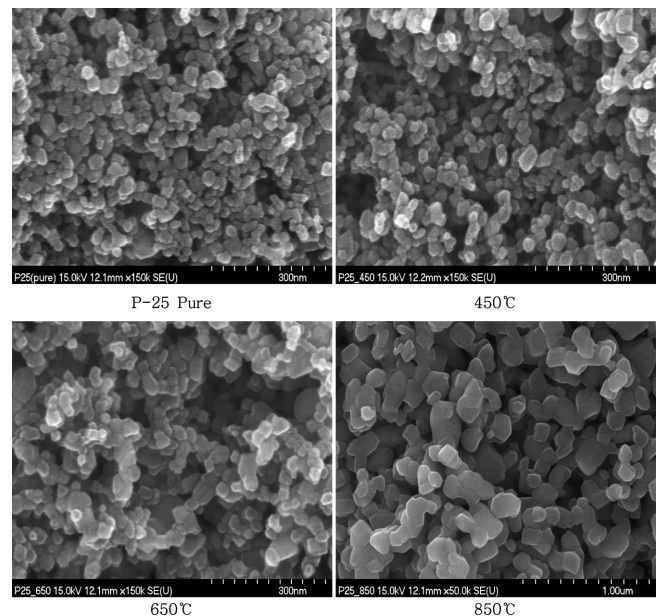


Fig. 4. FE-SEM images of P-25 photocatalysts.

Table 1. Composition ratio of Ti and O of the photocatalysts

Element	Pure		450 °C		650 °C		850 °C	
	Wt%	Am%	Wt%	Am%	Wt%	Am%	Wt%	Am%
O	40.29	66.89	40.35	66.95	36.37	63.11	15.04	34.65
Ti	59.71	33.11	59.65	33.05	63.63	36.89	84.96	65.35
O : Ti	1:1.48	2.02:1	1:1.47	2.03:1	1:1.75	1.71:1	1:5.69	1:1.89

Wt%: Weight percent, Am%: Atomic percent.

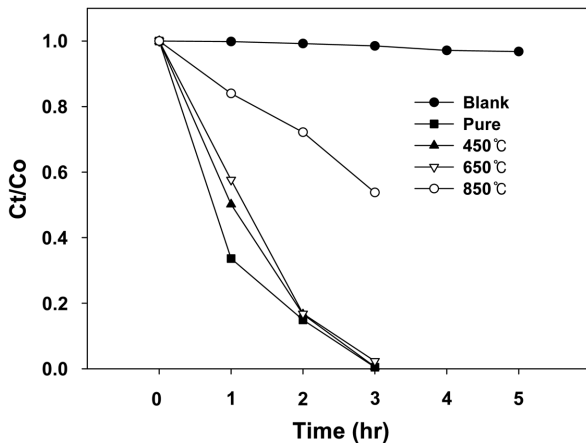


Fig. 5. Degradation ratio of MB on P-25 photocatalyst with heat treatment temperature.

Table 2. Degradation ratio of MB on the P-25 photocatalyst with different heat treatment (unit: %)

Photocatalyst	Heat treatment temperature (°C)	0 hr	1 hr	2 hr	3 hr
Blank	-	0.0	0.2	0.8	1.5
P-25	Pure	0.0	66.4	85.1	99.5
	450	0.0	50.0	83.4	99.4
	650	0.0	42.4	83.2	97.6
	850	0.0	16.0	27.8	46.2

3.2%의 분해율을 보임으로서 광원만으로는 MB의 분해율이 낮음을 알 수 있다. 그러나 MB 시료에 광촉매 투입과 UV-A 조사를 동시에 하였을 때 Pure, 450, 650, 850 °C에서 3시간 경과 후 각각 99.5, 99.4, 97.7, 46%의 분해율을 보임으로서 850 °C 광촉매를 제외한 모든 광촉매에서 높은 활성도를 보임을 알 수 있었다.

3-3. 광촉매를 이용한 염료감응 태양전지의 효율 특성

온도별로 열처리한 P-25 광촉매를 paste화 한 후, doctor blade 방법을 이용하여 FTO(Fluorine-doped tin dioxide) 전도성 유리 기판에 얇은 막으로 코팅한 후 450 °C, 30분간 대기분위기(atmosphere)하에서 소성(코팅필름 평균두께 10.7 μm)한 후 염료용액(5×10^{-4} mole/L)에 24시간 담침시켜 광촉매 코팅필름에 염료를 흡착시켜 최종적으로 염료감응 태양전지의 광 전극(N형극)을 제조하였다. 상대전극(P형극)으로는 Pt(Pt-catalyst T/P) paste를 이용하여 N형극 제조방법과 동일하게 제조하였다. 제조된 두 전극을 sandwich 형태로 결합시킨 후 액체 전해질을 주입한 후, solar simulator(Model 91190A, 1,000 W, USA)를 이용하여 I-V curve를 측정하였다. Fig. 6과 Table 3은 제작된 염료감응 태양전지의 에너지 변환 효율을 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 열처리를 하지 않은 P-25(Pure) 광촉매의 경우 단락전류(I_{sc} , short circuit current density)와 개방전압(V_{oc} , Open circuit voltage)이 각각 약 18.3 mA, 0.68 V로 열처리를 수행한 광촉매보다 높음을 알 수 있다. 450 °C에서 열처리를 수행한 광촉매의 경우는 I_{sc} 와 V_{oc} 가 각각 15.74 mA, 0.66 V로 에너지 변환율이 약 6.54% 정도로 Pure 광촉매 6.96%와 비슷한 값을 보임으로서 광촉매 paste의 소성온도는 450 °C 정도가 적당한 것으로 나타났다. 850 °C에서 열처리한 광촉매를 이용하여 제조한 염료감응 태양전지의 경우

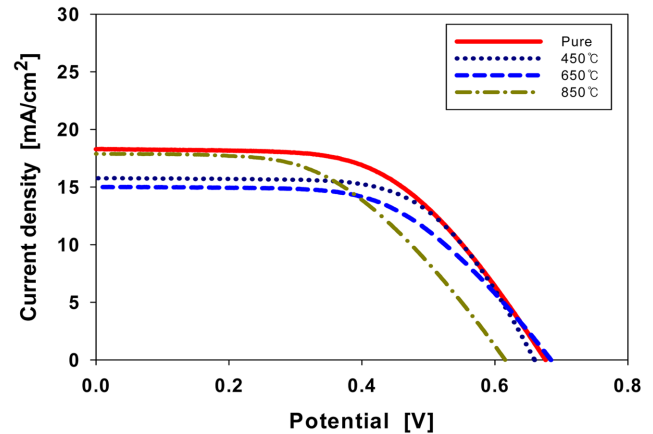


Fig. 6. Photocurrent-voltage (I-V) curves of pure P-25 and thermally treated P-25.

Table 3. Cell performances of the DSSC with TiO₂ films

Sample name	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Pure	18.28	0.68	0.56	6.96
450	15.74	0.66	0.63	6.54
650	15.00	0.68	0.57	5.81
850	17.87	0.62	0.51	5.65

The thickness of TiO₂ films was about 10.7 μm.

는 에너지 변환효율이 약 5.65%로 낮은 온도에서 열처리된 광촉매와 비교하였을 때 상대적으로 낮은 값을 보였다. 이러한 원인으로 입자의 크기가 커짐에 따라서 광과 접촉하는 면적이 감소하며 전도성 유리 기판과의 접촉면도 감소함으로 전자의 이동경로에 있어 저항성이 증가하였기 때문으로 사료된다. 또한 그림을 보면 알 수 있듯이 I_{sc} 의 경우 높은 값을 보이는 반면, V_{oc} 이 낮게 나오는데 V_{oc} 의 값이 낮음으로 전위의 차가 크지 않음을 알 수 있고 이러한 전위의 차가 크지 않는다는 것은 발생된 전류가 유리 기판으로(외부회로 등) 이동하는 것과 광촉매 입자들 사이에서 전자의 재결합(recombination)이 동시에 발생되어 결과적으로 낮은 에너지 변환효율을 나타낸 것으로 보인다.

4. 결 론

P-25 광촉매를 이용하여 그 입자를 열처리하여 MB의 광분해율과 염료감응 태양전지의 N형극을 제조하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 상용 시판되고 있는 P-25 광촉매의 TGA 분석결과 광촉매 입자는 열적으로 안정하였으며, 유기물과 같은 불순물의 함량이 낮은 것으로 나타났다. 또한 입자의 형태 및 크기는 열처리 온도가 높을수록 구형에서 육각형의 모양으로 변하였으며, 크기 또한 커지는 경향을 보였다. EDS 및 XRD 분석결과 가장 좋은 활성도를 보인 광촉매는 Ti와 O의 비율이 약 1:2이었으며, Anatase와 Rutile의 비는 약 8:2로 Anatase가 많을수록 좋은 결과를 보였다.

(2) 광촉매의 소성온도에 따른 Methylene blue 광분해 효율은 P-25(Pure), 450, 650, 850 °C에서 각각 99.5, 99.4, 97.6, 46.2%로 Pure부터 650 °C까지 높은 활성도를 보였다. 높은 활성도를 보이는 광촉

매의 조건은 약 21~30 nm의 입자크기가 좋은 것으로 나타났다.

(3) 염료감응 태양전지의 에너지 변환효율은 P-25(Pure), 450, 650, 850 °C에서 각각 6.96, 6.54, 5.81, 5.65%로 측정되었으며, 열처리 온도가 증가할수록 에너지 변환효율은 감소하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. Madhusudan Reddy, K., Gopal Reddy, C. V. and Manorama, S. V., "Preparation, Characterization and Spectral Studies on Nanocrystalline Anatase TiO₂," *J. Solid State Chem.*, **158**, 180-186 (2001).
2. Teruhisa, O., Koji, S., Kojiro, T. and Michio, M., "Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases," *J. Cataly.*, **203**, 82-86(2001).
3. Driessen, M. D. and Grassian, V. H., "Photooxidation of Richloroethylene on Pt/TiO₂," *J. Phys. Chem.*, **B102**, 1418-1423(1998).
4. Byrne, J. A., Eggins, B. R., Brown, N. M. D., Mckinery, B. and Rouse, M., "Immobilization of TiO₂ Powder for the Treatment of Polluted Water," *Appl. Catal., B Environ.*, **17**, 25-36(1998).
5. Nahnemann, D. W. and Hoffmann, M. R., "Photolysis of Chloroform and Other Organicmolecules in Aqueous TiO₂ Suspensions," *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 494-500(1991).
6. Korea institute of Science and Technology Information., "High Efficiency Nano Solar Cells," (2008).
7. Michael, G., "Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells," *Prog. Photovolt. Res.*, **8**, 171-185(2000).
8. Susan, B., Editor Maryadele, J., O'Neil, Associate Editor Ann Smith, Assistant Editor, Patricia E. Geckelman, Editorial Assistant, "The Merck Index", An Encyclopedia of Chemicals, drugs, and Biologicals, Merck & Co., Inc., USA, 954(1989).
9. John, A. D., "Lange's Handbook of Chemistry," Mc Graw-hill. Inc. USA, 1266-1267(1999).