2-エチルヘキサン酸塩の熱分解による ZrO_2 -CaO 系薄膜の作製

松下 徹・山上政文*・友重竜一・小玉正雄

熊本工業大学工業化学科, 860 熊本市池田 4-22-1

*日本シー・ビー・ケミカル(株), 101 東京都千代田区岩本町 2-4-10

Preparation of Thin Films in the System ZrO_2 -CaO by Thermal Decomposition of 2-Ethylhexanoate

Toru MATSUSHITA, Masafumi YAMAGAMI*, Ryuichi TOMOSHIGE and Masao KODAMA

Department of Industrial Chemistry, Kumamoto Institute of Technology, 4-22-1, Ikeda, Kumamoto-shi 860

*The Japan CEE-BEE Chemical Co., Ltd., 2-4-10, Iwamoto-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 101

ZrO_2 -CaO thin films have been prepared by thermal decomposition of 2-ethylhexanoate. Butanol solutions of Zr and Ca 2-ethylhexanoate containing 0 to 80 mol% CaO were coated on Al_2O_3 ceramic substrates, dried at room temperature and 110°C, and then thermally decomposed at 550°C. The above operation was repeated eleven times, and then the specimens were finally heated at various temperatures from 550 to 1400°C. Results of X-ray diffraction and electric conductivity measurements showed that the thin films prepared from the coating solutions with compositions of 13 and 17 mol% CaO by final heating at 1200°C had the highest X-ray diffraction intensity and electric conductivity, respectively. Activation energies for conduction were 0.78 to 1.36 eV, and a maximum value of 1.36 eV was obtained when CaO content in the coating solution was 20 mol%.

[Received February 7, 1997; Accepted July 7, 1997]

Key-words : Stabilized zirconia, Thin film, Ionic conduction, Coating and thermal decomposition method

1. 緒 言

単斜晶系の ZrO_2 に CaO や Y_2O_3 を固溶させて立方晶系に安定化させた ZrO_2 は高温材料や O^{2-} イオン伝導体として用いられている¹⁾。安定化 ZrO_2 の相変化に対しては多数の報告がある²⁾。 ZrO_2 -CaO 系については, Stubican らによる報告があり^{3),4)}, 高温で立方晶であった ZrO_2 固溶体は約1140°Cの共析温度で正方晶固溶体と CaZr_4O_9 に分解し, 更に低温で単斜晶固溶体と CaZr_4O_9 に変化するが, 共析温度以下での変化速度はきわめて遅い。また, X 線的に見掛け上立方晶であっても, ラマンスペクトルで正方晶と確認されることも多い⁵⁾。

ZrO_2 の薄膜作製にはスパッタリング法が最も広く用いられ, Y_2O_3 , MgO 系 ZrO_2 固溶体薄膜中の生成相⁶⁾, CaO 系 ZrO_2 固溶体センサー薄膜⁷⁾等の報告がある。そのほかに, 主として金属アルコキシドのアルコール溶液や水溶性の金属塩を加水分解して, 水酸化物(酸化物のこともある)のゾルを作製し, これをゲル化した後焼成して結晶化させ, 酸化物セラミックスや薄膜を作製するゾル-ゲル法がある⁸⁾。薄膜の場合には, ゾル液を基板上に塗布してゲル化した後焼成する。この方法で, ゾル化していない液を塗布し, これをゲル化しないままに焼成すると, 生成物は粉末化して基板から脱落しやすく, 薄膜にならないか, 極めて薄い薄膜しか得られないので, 加水分解条件の選定が重要である^{9),10)}。また, 得られた薄膜は乾燥段階から亀裂が入りやすい¹⁰⁾。Miller と Lange¹¹⁾はアルコキシドでなく酢酸ジルコニウムと硝酸イットリウムの混合水溶液とサファイア基板を用い, 極めて薄い配向した Y_2O_3 系 ZrO_2 固溶体薄膜を作製し, Cain と Lange¹²⁾はこれとほとんど同じ方法で得られた配向薄膜について更に詳細に検討している。両者の場合共, ゾル化及びゲル化処理を行うことなしに, 薄くはあるが, 一応薄膜が得られたことから, 溶液を塗布した時点までにある程度ゾル化とゲル化が進んでいるものと推察される。

一方, 本論文で用いた熱分解法は金属の有機酸塩, アルコキシド, キレート等の金属有機化合物をゾル-ゲル法とは異なり水分含有量の少ない有機溶剤に溶解した後, この液を基板上に

塗布して乾燥後焼成する方法である¹³⁾。その乾燥段階では, 溶剤の揮発と同時に空気中の水分によって加水分解して固化し, 有機成分が残存したまま透明な非晶質の酸化物膜(一種のゲル膜と考えられる)となる。これを焼成すると, 有機物の熱分解と酸化物の結晶化が進み, 透明な酸化物薄膜が得られる。通常のゾル-ゲル法とは異なり, 加水分解処理の必要がない。そのため, ゾル化が困難なアルカリ土類金属酸化物のように塩基性の高い酸化物単成分の膜(乾燥段階で非晶質の炭酸塩膜が生成する)も容易に得られる。また, 基板が適当で, 加熱温度が高すぎないかぎり, 塗布液中と生成膜中の金属成分比はほぼ一致し, 薄膜作製装置及び作製法はきわめて簡便である¹³⁾。著者らはこの熱分解法によって, ZrO_2 ^{14),15)}, CaZrO_3 ¹⁵⁾, $\text{Ca}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ¹⁶⁾等の薄膜を作製した結果, ZrO_2 薄膜の場合には, 熱分解温度が500°Cまでは準安定相の立方晶 ZrO_2 が, 600°Cからは準安定相の正方晶 ZrO_2 が生成し, 700°Cからは単斜晶 ZrO_2 も生成し始め, 1000°C以上ではすべて単斜晶に変化した。 CaZrO_3 の場合には, 単一相の CaZrO_3 薄膜は得られず, $\text{Ca}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ では単一相の強誘電性薄膜が得られた。本研究では, ZrO_2 -CaO 系の組成について, 膜厚 5 μm 以上の安定化 ZrO_2 薄膜の得られる塗布液組成, 薄膜作製条件等を検討した。

2. 実験方法

2.1 塗布液と基板

出発原料には, 2-エチルヘキサン酸ジルコニウム(日本化学産業製, Zr 含有量: 12.18 mass%)と2-エチルヘキサン酸カルシウム(和光純薬工業製, Ca 含有量: 5.49 mass%)を用い, 熱分解後の酸化物として, CaO が 0~80 mol%の各割合になるように両原料を混合した液を等量のブタノールで希釈した液を塗布液とし, 塗布直前にその都度十分かくはんして使用した。

生成薄膜の膜厚を測定する際の基板としては, 市販のスライドガラスを, そのほかの場合には, すべて寸法20×20×2 mmの市販の Al_2O_3 磁器基板を用いた。以上の基板は市販の洗浄液(「クリーンエース」, 井内盛栄堂)の50倍希釈液中に浸し

て、超音波洗浄機で十分洗浄し、蒸留水で水洗後使用した。

2.2 薄膜の作製

前記基板を塗布液中に浸した後70 cm/minの速度で引き上げることによって、基板上に塗布液を均一に塗布した後、大気中で室温30 min、続いて110°Cの乾燥器中で30 min 乾燥後、550°Cに保った電気炉中に移して30 min 熱分解して薄膜を作製した。この塗布-熱分解の操作を11回繰り返し、最後の熱分解が終わった試料は炉から取り出すと同時に550~1400°Cの各温度に保った別の電気炉に移して最終焼成を行って、膜厚約5.6 μm の薄膜を作製した。これらの薄膜について、次の測定を行った。

2.3 生成薄膜の測定

CaO が13 mol%の組成の塗布液中にスライドガラス基板を浸した後引き上げて、大気中室温で30 min 及び110°Cで30 min 乾燥して固化した膜に対して、基板上の片側の端の部分の縦に約3 mmの幅で削り取った後、熱分解して得られた試料について、薄膜表面とガラス基板表面の段差から膜厚を二光束干渉法(ニコン製、干渉装置)を用いて測定した。更に、塗布-乾燥-削り取り-熱分解-膜厚測定を繰り返して行い、繰り返し回数と膜厚の関係を調べた。

CaO が15 mol%の塗布液を用い、塗布-熱分解を11回繰り返した後、1000°C以上の各温度で最終焼成して得られた薄膜に対しては、走査型電子顕微鏡(SEM; 日本電子製、JMS-6100)を用いて、表面及び断面の観察を行い、同時にエネルギー分散型X線解析装置(EDS; 日本電子製、JED-2001)を用いてCaとZrの分析を行った。

各組成の塗布液を用い、塗布-熱分解を11回繰り返した後、各温度で最終焼成して得られた試料について、X線回折装置(理学電機製、RAD-1B型)を用い、電圧35 kV、電流20 mAの条件で、Cu K α 線により走査速度2°/minで2 θ =70~20°の範囲でX線回折測定を行い、ピークカウント数から薄膜中の生成相を調べた。

CaO が13 mol%の塗布液を用い、1000~1300°Cの各焼成温度で得られた薄膜、及び各組成の塗布液を用い、1200°Cの最終焼成温度で得られた薄膜に対しては、銀ペーストを1 mm間隔で平行に塗布して電極とし、LCRメーター(安藤電気製、AG-4311B型)により周波数1 kHzで550°Cから800°Cの範囲で電気抵抗を測定した。

3. 結果と考察

3.1 薄膜の外観と膜厚

スライドガラス基板上に生成した薄膜は微かに曇った透明膜であった。しかし、塗布-熱分解の繰り返し回数とともに白濁度が増し、4回以上になると、薄膜表面の平滑度も低下した。Al₂O₃基板の場合には、最終焼成温度が600°Cではわずかに褐色味を帯びていたが、それ以上の温度になると、白色になって基板との区別がなくなった。

CaO が13 mol%の組成の塗布液とガラス基板を用いて得られた薄膜について膜厚を測定した結果、塗布-熱分解の繰り返し回数が4回以上になると、上記のように膜表面の平滑度が低下して干渉縞が不明瞭になり、膜厚は測定できなかった。基板を引き上げて塗布した際の縦方向の中央の高さの位置で測定した膜厚を塗布-熱分解繰り返し回数に対してプロットした結果を図1に示す。図には、同じ条件で作製した3個の試料に対する値を一緒に示したが、多少のばらつきが認められた。しかし、3個の試料共膜厚は塗布-熱分解回数に対してほぼ直線的に増加したので、塗布-熱分解回数1回当たりの平均膜厚を

Fig. 1. Relation between repetition time of the operation from coating to thermal decomposition at 550°C and thickness of the thin films prepared from the coating solution containing 13 mol% CaO.

求めると、約510 nmとなった。前述のMillerとLange¹¹⁾やCainとLange¹²⁾はゾル-ゲル化処理していない水溶液を用いて極めて薄い25 nmの薄膜を得ている。この場合には、塗布膜のゾル-ゲル化が不十分のため、通常の数百nm以上の厚さの薄膜が得られなかった可能性が強い。

3.2 SEM観察

CaO が15 mol%の組成の塗布液を用いて得られた薄膜の表面写真を図2に、断面写真を図3に示す。図2において、最終焼成温度が1000°C(a)と1100°C(b)の場合には、径約3~5 μm の粒子が表面から浮き上がったり、沈み込んだりして生成しているのが認められたが、1200°C(c)になると、粒径には変化なく、ほぼ平坦な配列になった。また、膜表面には所々に小さな裂け目が認められた。これは主として、非晶質に近い酸化物膜が結晶化する際に収縮して生じたのではないかと考えられる。1300°C(d)になると、結晶粒子は微細化するとともに裂け目は更に広がった。ゾル-ゲル法により、Maleto⁹⁾によって得られたZrO₂-Y₂O₃系薄膜では900°C以上の焼成で膜表面に膨れが発生し、高橋ら¹⁰⁾による薄膜では著しい割れが発生した。その原因は塗布したゾルやゲルの膜中に多量の揮発成分が含まれていたことによると思われる。

Fig. 2. SEM photographs of the surface of thin films prepared from the coating solution containing 15 mol% CaO by eleven times repetition of the operation from coating to thermal decomposition at 550°C and subsequent final heating at 1000°C (a), 1100°C (b), 1200°C (c) and 1300°C (d).

Fig. 3. SEM photographs of the cross section of thin films prepared from the coating solution containing 15 mol% CaO by eleven times repetition of the operation from coating to thermal decomposition at 550°C and subsequent final heating at 1000°C (a), 1100°C (b), 1200°C (c) and 1300°C (d).

図3の断面写真では、最終焼成温度が1000°C (a) 及び1100°C (b) の場合には、基板と薄膜の境界があまり明瞭でなく、1200°C (c) 及び1300°C (d) ではかなり明瞭となった。基板及び薄膜の表面ともかなり凹凸があって、図からは正確な膜厚は得られなかったが、3.1節で光学的に測定したCaO 13 mol%の組成の塗布液の場合の塗布-熱分解1回当たりの膜厚を約510 nmとして計算すると、11回で約5.6 μm となり、写真の膜厚もこれと同程度であった。

3.3 X線回折

CaO が13 mol%の塗布液を用い、各焼成温度で得られた薄膜のX線回折の結果、焼成温度が550~1200°Cの範囲では立方晶 ZrO_2 (正方晶 ZrO_2 も含まれている可能性があるが、立方晶と正方晶の区別が困難であったため、仮に立方晶として取り扱った) が認められ、1300°Cではほとんど単斜晶に変化した。最終焼成温度に対する両 ZrO_2 の回折強度の関係を図4に示したが、立方晶 ZrO_2 の強度は900°C以上で急激に増加し、1200°Cで最高値を示した後急激に減少し、同時に単斜晶 ZrO_2 が現れた。ゾル-ゲル法によるMaletoら⁹⁾の ZrO_2 - Y_2O_3 系薄膜の場合には、焼成温度が500°Cから1000°Cへと立方晶 ZrO_2 の回折強度が増加しているの、本論文の傾向と一致した。

Fig. 4. Relation between temperature of final heating and X-ray diffraction intensity of the thin films prepared from the coating solution containing 13 mol% CaO.

Fig. 5. Relation between CaO content in the coating solution and X-ray diffraction intensity of the thin films prepared by the final heating at 1200°C.

550°Cで熱分解した後の立方晶 ZrO_2 膜を1300°Cで最終焼成すると、上記のように、単斜晶 ZrO_2 膜に変化したので、立方晶から単斜晶へと格子の再配列が急激に起こって、図2 (d) のように結晶粒が微細化したものと考えられる。以上のことから、立方晶 ZrO_2 薄膜の生成に対する最適焼成温度は1200°Cと考えられる。

各組成の塗布液を用い、1200°Cの最終焼成温度で作製した薄膜では、CaO 量が少ない場合には単斜晶 ZrO_2 が、CaO 量が増すと立方晶 ZrO_2 が生成し、CaO を更に増すと CaZrO_3 も生成した。塗布液中のCaO 量に対する生成結晶のX線回折強度の関係を図5に示した。図から、CaO が0 mol%の時にはすべて単斜晶で、CaO 量の増加とともに単斜晶 ZrO_2 の強度は減少して、立方晶 ZrO_2 の強度が急激に増加し、立方晶の強度が最大となったCaO が13 mol%では、単斜晶 ZrO_2 は検出されなくなった。CaO が13 mol%以上になると、立方晶 ZrO_2 の強度は減少し、30 mol%以上になると CaZrO_3 も現れた。CaO が70 mol%以上になると、立方晶 ZrO_2 は検出されなくなり、かわって CaAl_2O_4 が生成した。したがって、立方晶 ZrO_2 が単一相となる組成域はCaO が13~20 mol%の範囲で、焼結体に対するTien¹⁷⁾の結果と一致した。ピーク強度が最大となった点だけから考えると、CaO が13 mol%の点が最適組成と考えられる。この13 mol%の組成はTienによる最大の導電率を示す組成とも一致した。

3.4 電気抵抗

薄膜を生成させる前の Al_2O_3 基板には高温でわずかに導電性が現れたので、以下の薄膜に対する抵抗値としては、この値で修正した値を用いた。

CaO が13 mol%の塗布液を用い、各温度で最終焼成して得られた薄膜の比抵抗を求め、Arrheniusプロットした結果を図6に示す。図中の値から各測定温度での導電率を求めると、導電率は最終焼成温度が1200°Cの場合に最高値を示し、図4のX線回折強度が最大となった温度と一致した。また図において、焼成温度が1000°Cの薄膜の曲線は約660°Cのところで大きく折れ曲がった直線となり、1100°Cの曲線は同じ温度のところで少し折れ曲がった直線となった。焼成温度が1200°Cになると、わずかに曲がっているが、ほぼ直線となり、1300°Cでは直線となった。これらの直線の傾きから比抵抗 (導電率) に対する見掛けの活性化エネルギーを求めると、最終焼成温度が1000°Cと1100°Cの場合の600°C以下の直線部分から求めた活性化エネルギーは約1.1 eV となり、最終焼成温度が1200°Cと

Fig. 6. Arrhenius plots for electric resistivities of the thin films prepared from the coating solution containing 13 mol% CaO by final heating at various temperatures.

1300°Cの場合の値と大差がなかったが、600°C以上の直線部分から得られた活性化エネルギーは焼成温度が1000°Cの試料で約1.5 eVと最も大きく、1100°Cの試料では約1.35 eVと幾分小さくなった。図2 (a), (b)のSEM写真からも分かるように、1000°Cと1100°Cの焼成で得られた薄膜の表面写真では、結晶粒子が表面から浮き上がったり、沈み込んでいることから推察されるように、膜生成反応や結晶化が十分に進んでいない不均質部分が薄膜中に存在している可能性があり、そのために折れ曲がった直線になったのではないかと推察される。

各組成の塗布液を用い、1200°Cの最終焼成温度で得られた薄膜の比抵抗に対するArrheniusプロットを図7に示す。図中には幾分曲がった直線も認められたが、いずれもほぼ直線となった。図から各測定温度における導電率を求めると、CaOが17 mol%で導電率が最高値(800°Cで約 2×10^{-3} S·cm)を示したので、Tienによる導電率¹⁷⁾及び図5のX線回折強度が最大となったCaOが13 mol%とは一致しなかった。また、上記の最高値約 2×10^{-3} S·cmはTienの800°Cでの最高値より幾分低かった。図7の直線の傾きから抵抗の見掛けの活性化エネルギーを求めると、その値はかなりばらついてはいるが、CaO量とともに増加して、20 mol%で最大値1.36 eVを示した後減少した。このCaOが20 mol%の組成は図5において立方晶ZrO₂が単一相となった組成範囲の中でのCaO量が最大の組成と一致する。したがって、添加組成でCaOが20 mol%まではZrO₂中へのCaOの固溶が進み、それとともに格子歪が増加して、O²⁻の移動度に関する活性化エネルギーが増加したものと考えられる。

Fig. 7. Arrhenius plots for electric resistivities of the thin films prepared from the coating solutions with various contents of CaO by final heating at 1200°C.

得られた活性化エネルギーの値はCaOが70 mol%のときの0.78 eVを除くと、1.03~1.36 eVの範囲にあり、Tien¹⁷⁾のCaOが40 mol%以下の組成のときの1.1~1.4 eV、Dixonら¹⁸⁾のCaOが12~15 mol%のときの24.5~30 kcal/mol (約1.06~1.3 eV)とも同程度の値となった。また、Dixonらの活性化エネルギーの値はCaOが15 mol%までCaO量とともに増加して本論文の傾向と一致したが、Tienによる値はCaO量とともに11 mol%までは低下し、それ以上では20 mol%まで増加し、40 mol%まではほぼ一定と複雑な変化をしていて、一致しなかった。

3.5 EDS分析

薄膜表面に対してEDS分析を行うと、最終焼成温度が1000°C及び1100°Cで得られた薄膜では、CaO含有量が13.9~14.3 mol%となり、塗布液中の15 mol%よりわずかに少なく、1200°Cの焼成では10.5 mol%と更に減少したが、CaO成分は相当量残存していた。焼成温度が1300°Cになると、場所によってばらつきはあったが、CaOが0.89~2.2 mol%まで急激に減少した。破断面の線分析では、図8に示すように、1000°Cの薄膜中には相当量のCaO成分が認められたが、1300°Cになると、CaO成分は薄膜の厚さ方向全体にわたって減少していた。

図4の立方晶ZrO₂のX線回折強度が1300°Cで急激に減少し、同時に単斜晶ZrO₂が現れた原因は、薄膜中のCaO成分が減少したため、前述のZrO₂薄膜^{14),15)}の場合と同様に単斜晶になったものと思われる。また、上述のように、1200°Cの最

Fig. 8. EDS line analyses for Ca at the cross section of thin films prepared from the coating solution containing 15 mol% CaO by eleven times repetition of the operation from coating to thermal decomposition at 550°C and subsequent final heating at 1000°C (a) and 1300°C (b).

最終焼成温度で得られた薄膜中の CaO 成分は添加した 15 mol% から 10.5 mol% に減少していることから、1200°C で焼成すると、立方晶 ZrO_2 の結晶化は促進される反面、CaO 成分が減少するため、前述の Tien らの CaO 13 mol% より余分に添加した CaO 17 mol% で導電率が最大になったものと思われる。

4. 結 言

Zr と Ca の 2-エチルヘキサン酸塩の混合物のブタノール溶液を Al_2O_3 基板上に塗布して乾燥した膜を 550°C で熱分解する操作を 11 回繰り返した後、550~1400°C の各温度で最終焼成して、立方晶 ZrO_2 薄膜の作製条件を検討した。

X 線回折の結果、立方晶 ZrO_2 の強い回折線の得られた塗布液組成は CaO が 13 mol% で、最終焼成温度は 1200°C であった。しかし、薄膜中の CaO 成分は 1200°C の焼成で幾分減少し、1300°C になると急激に減少した。

最終焼成温度 1200°C で得られた薄膜について、800°C までの各温度で導電率を測定すると、各温度ともに CaO が 17 mol% の塗布液の時に最高値を示し、800°C で約 $2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ となった。その活性化エネルギーは CaO 量とともに増加し、CaO が 20 mol% で最大値 1.36 eV を示した後減少した。導電率

の値は焼結体に対する文献値より低かったが、その活性化エネルギーは同程度であった。

(1993 年 10 月第 38 回人工結晶討論会及び 1995 年 4 月日本セラミックス協会年会で一部発表)

文 献

- 1) 日本化学会編, “化学便覧, 応用編”, 丸善 (1990) p. 960.
- 2) 安藤 健, 大石行理, セラミックス, 17, 412-21 (1982).
- 3) V. S. Stubican and S. P. Ray, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 534-37 (1977).
- 4) V. S. Stubican and J. R. Hellmann, *Adv. Ceram.*, 3, 25-36 (1981).
- 5) M. Yashima, M. Kakihana, K. Ishii, Y. Ikuma and M. Yoshimura, *J. Mater. Res.*, 11, 1410-20 (1996).
- 6) Y. H. Wang and X. P. Li, *Thin Solid Films*, 250, 132-34 (1994).
- 7) 山添 昇, 玉置 純, “薄膜応用ハンドブック”, エヌ・ティー・エス (1995) pp. 1045-46.
- 8) 尾野幹也, “機能性結晶材料と人工鉱物”, 人工鉱物工学会編, 講談社サイエンティフィク (1991) pp. 171-81.
- 9) M. I. Maleto, L. I. Solovjeva, E. P. Turevskaya, K. A. Vorotilov and M. I. Yanovskaya, *Thin Solid Films*, 249, 1-5 (1994).
- 10) 高橋知広, 大久保達也, 長本英俊, 東京大学工学部総合試験所年報, 52, 183-88 (1993).
- 11) K. T. Miller and F. F. Lange, *J. Mater. Res.*, 6, 1387-92 (1991).
- 12) M. G. Cain and F. F. Lange, *J. Mater. Res.*, 9, 674-87 (1994).
- 13) 松下 徹, “無機コーティング”, 近代編集社 (1983) pp. 133-51.
- 14) 松下 徹, 福島 純, 山井 巖, 第 16 回人工鉱物討論会講演要旨集 (1971) pp. 67-68.
- 15) 松下 徹, 小平紘平, 山井 巖, 福島 純, 日本化学会第 28 春季年会講演予稿集 II (1973) p. 978.
- 16) J. Fukushima, K. Kodaira and T. Matsushita, *J. Mater. Sci.*, 19, 595-98 (1984).
- 17) T. Y. Tien, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 430-33 (1964).
- 18) J. M. Dixon, L. D. LaGrange, U. Merten, C. F. Miller and J. T. Porter, II, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 276-80 (1963).