

解 説

マイクロ波加熱による SnO₂ ナノセラミックスの 合成とリチウム電池特性

吉永 昌史

東海大学工学部動力機械工学科

(受取日 : 2013 年 2 月 8 日, 受理日 : 2013 年 2 月 27 日)

Microwave Synthesis and Lithium Battery Property of SnO₂ Nanocrystalline Ceramics

Masashi Yoshinaga

Department of Prime Mover Engineering School of Engineering Tokai University

(Received Feb. 8, 2013; Accepted Feb. 27, 2013)

Lithium-ion battery (LIB) has been used in various mobile devices. From now on, it is expected that LIBs become widely used as APU (Auxiliary Power Unit) for cars and airplanes. Thus, LIBs would require more high lithium storage capacity in future. In this paper, SnO₂ with large theoretical capacity was explained. This active material has a problem of poor cyclability. In general, the volume change is moderated by utilizing smaller and more uniform particles for active materials. SnO₂ nanoparticles by microwave heating is ultrafine. The sizes of primary particles were estimated to be around 5 nm by transmission electron microscopy and X-ray diffraction. The SnO₂ nanoparticles worked as a rechargeable electrode material, and the initial capacity (cut-off voltage: 0.01 V) was 1670 mAh/g. Cyclic voltammetry, X-ray diffraction, and micro-Raman studies elucidated that lithium insertion-deinsertion reaction on the 1st cycle was caused by both redox and alloying-dealloying reactions of Sn, whereas the redox ability of the SnO₂ nanoparticles was gradually lost during charge-discharge repetition.

Keywords: Lithium battery, Microwave synthesis, SnO₂ nanoparticle, Conversion reaction, Alloying-dealloying reaction.



吉永 昌史

Masashi Yoshinaga

E-mail: yoshinaga@tokai-u.jp

1. はじめに

リチウムイオン電池は各種モバイル端末の電源として広く普及しており、現在、自動車や航空機等への補助動力装置や補助電源装置 (APU) として実用化されはじめています。これまでの小型用の電源から大規模化する際に3つの課題があります。はじめにリチウムは空気、水やアルコールと激しく反応するので、安全性を向上させることが重要である。2つめは電池の高性能化である。これまでの小型の電池以上に高エネルギー密度で高寿命な電池を開発することが望まれる。3つめは低コスト化である。性能が高い電池をできるだけ安い材料で作製することが望ましい。そのためにはレアメタル依存からの脱却が重要である。本解説ではコモンメタル酸化物である SnO₂ を取上げ、マイクロ波加熱法による SnO₂ ナノ粒子の合成条件とそのリチウム電池特性について紹介する。

1.1 活物質のナノ粒子化

リチウム電池の電極活物質にナノ粒子を使用すると、**Fig.1** のように粒子内でのリチウム拡散が容易となり、電子輸送も改善される。電解液と電極界面の面積が増大する。さらにナノ粒子化することで可逆的にリチウムを挿入できるようになる活物質もある。すなわち、活物質をナノ粒子化することで電極性能を向上させることができる。一方で、ナノ粒子はサイズ制御、電極での微細構造の保持が難しく、密度が低いので体積エネルギー密度が低くなることが課題である。¹⁾

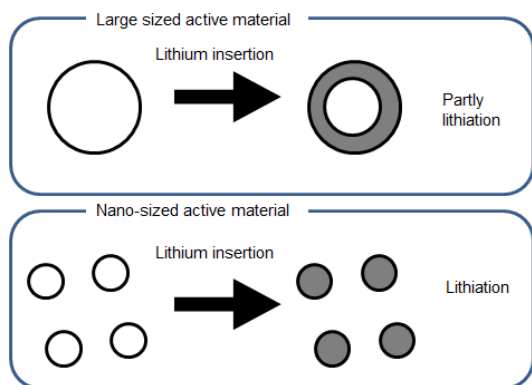
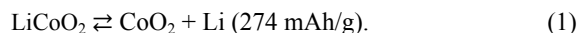


Fig.1 Schematic of lithiation of the active materials

1.2 コンバージョン反応系活物質の充放電反応

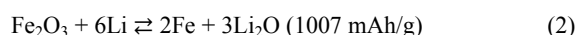
従来使用されている LiCoO₂ 等のインターカレーション反応によりリチウムを挿入-脱離する活物質は、活物質の結晶構造によりリチウムの挿入-脱離量が限定されてしまう。LiCoO₂ の容量は式(1)から 274 mAh/g と算出される。



実際には結晶構造が崩壊してしまうため理論容量の 50% 程度しか利用できない。

一方、コンバージョン反応を利用する活物質は遷移金属酸化物が使用できるので、コバルトなどレアメタルを使用する必要がなくなる (**Fig.2**)。容量は酸化物のリチウムによる還元反応により決まり、結晶構造に依存しない。

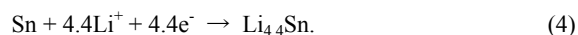
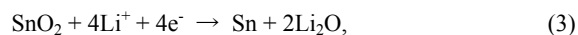
例えば遷移金属酸化物の Fe₂O₃ はナノ粒子化することにより充放電可能となり、^{1,2)} 充放電反応は式(2)に従う。



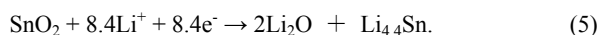
この際の理論容量は 1007 mAh/g であり、大きな容量を発現できる。

1.3 SnO₂ の充放電メカニズム

SnO₂ は理論リチウム挿入容量が高いので、従来使用されているグラファイト負極に代わる活物質材料として期待されている。初回のリチウム挿入時の電極反応機構は下記の2つの反応プロセスで説明されている。³⁾



初めに SnO₂ は Sn まで還元される。いわゆるコンバージョン反応である。SnO₂ 基準で SnO₂ が Sn まで還元される際の理論容量は 711 mAh/g である。次いで Sn はリチウムとの合金化反応が進行し、リチウムとの反応限界の Li_{4.4}Sn まで反応することができる。この際の理論容量は SnO₂ 基準で 782 mAh/g (Sn 基準で 994 mAh/g) である。したがって全反応式は式(5)で表され、理論容量は SnO₂ 基準で 1493 mAh/g と算出できる。



Sn 系材料は理論容量が大きく安価であるためリチウム電池の活物質として広く研究されてきた。^{3,8)}

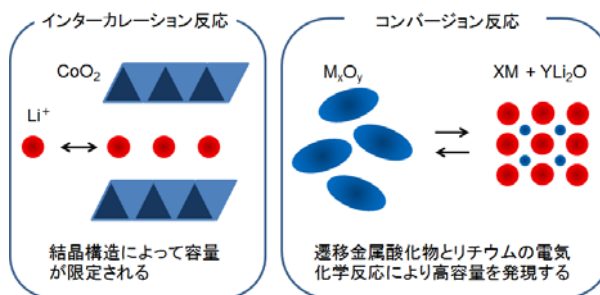


Fig.2 Schematic of the mechanism of the intercalation reaction and the conversion reaction

しかしながら SnO₂ 電極には2つの大きな問題がある。1つ目は初回の不可逆容量が大きいことである。式(3)は不可逆反応であることが報告されており、これまではコンバージョン反応は利用できない³⁾ と考えられてきた。2つ目はサイクル特性が悪いことである。これは Sn が Li_{4.4}Sn へ式(4)のように反応する際に体積が急増するので、電極の微構造が破壊されることが原因であると考えられている。³⁾

2. マイクロ波加熱法による SnO₂ ナノ粒子の合成

2.1 理想的な電極のための活物質

一般に体積変化は微小で均質な粒子の活物質によって緩和できる。**Fig.3** に均質および不均質な活物質粒子で作製された電極のリチウム挿入の概念図を示す。基板上に活物質と結着剤および炭素のマトリクスが形成されている。リチウム挿入すると活物質のサイズが増大する。式(4)の合金化反応で、活物質は Sn (16.18 cm³/mol) から Li_{4.4}Sn (3.59 cm³/mol) へと合金化する。その際に活物質は体積が 300% 以上増大する。³⁾ 不均質な活物質を用いた電極では表面に亀裂が入り、集電体と電極間に剥離する場所が出てくる。これが電極性能の低下の原因の一つである。一般に小さい粒子サイズで均質な活物質は充放電に伴う体積変化の影響

を受けにくく、安定な電極構造を保つことができる。均質でナノサイズの活物質が理想的な電極の活物質であるといえる。

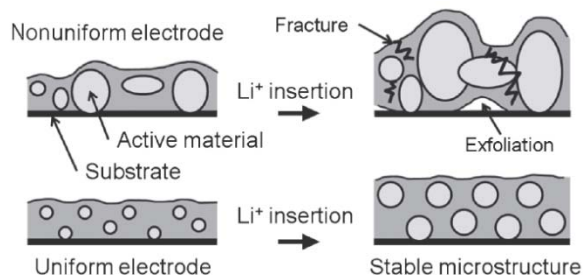


Fig.3 Conceptual diagram of lithium insertion of uniform or nonuniform electrodes.

2.2 マイクロ波加熱法による試料の合成

近年、マイクロ波化学はとも注目されている。^{9,10} マイクロ照射の特徴を **Fig.4** に示す。マイクロ波加熱法は従来の加熱方法に比べて (1) 材料を均一に加熱することができる, (2) 結晶の核生成が均一に促せる, (3) 短時間で結晶化できる, ことにある。マイクロ波によるコロイド粒子生成は、非常に均質で微細な粒子が得られる。

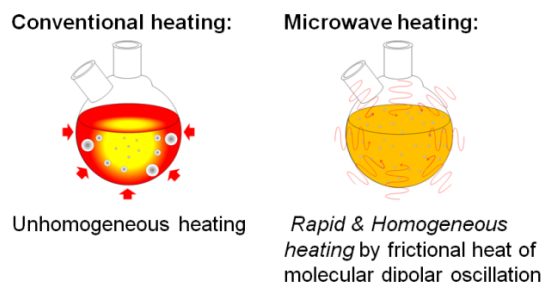


Fig.4 The advantage of microwave heating.

2001 年から近年までに SnO₂ のマイクロ波加熱法による合成が報告されている。⁴⁻⁸ リチウム電池の活物質として使用できるが、未だに低容量維持率が問題⁸) となっている。

近年、マイクロ波加熱法により超微細な α -Fe₂O₃ を合成することに成功した。^{2,11} 粒子サイズの分布が狭い α -Fe₂O₃ ナノ粒子は高い電気化学特性を示した。^{2,11} 本解説ではマイクロ波加熱法による SnO₂ ナノ粒子の合成とリチウム電池特性について解説する。¹²⁻¹⁴

2.3 マイクロ波加熱法による SnO₂ ナノ粒子の合成方法

SnO₂ ナノ粒子の合成には、家庭用マイクロ波加熱装置を改良して使用した。100 cm³ の 0.1 mol dm⁻³ の SnCl₄·5H₂O 水溶液をマイクロ波空洞共振器の中の丸底フラスコへと注いだ。**Fig.5** に示すように、溶液を攪拌しながら 1200 W, 2.45 GHz のマイクロ波を 5 分間照射した。溶液はマイクロ波照射開始後 100 秒で 100 °C に達した。溶液の色は無色透明から白色へと変化した。得られた前駆体をイオン交換水で洗浄した後、凍結乾燥法により乾燥させて粉体を得た。

Fig.6 にマイクロ波加熱により合成された SnO₂ ナノ粒子の TEM 画像を示す。一次粒子は俵状であり、その粒子サイズはおおよそ 5 nm であった。一部の粒子は凝集していたがほとんど粒子は凍結乾燥法により乾燥したのでよい分散状態を保っていた。一次粒子は格子像がはっきりと確認できることから結晶性を有する粒子であることが分かった。

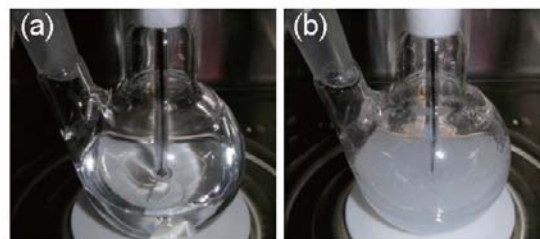


Fig.5 The color of the solution (a) before and (b) after microwave irradiation for 5 min.

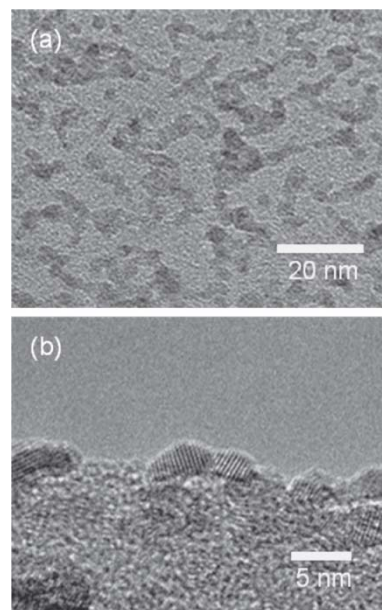


Fig.6 TEM images of the microwave-synthesized SnO₂ nanoparticles (a) on a microgrid and (b) on the edge of a porous microgrid.

Fig.7a にマイクロ波加熱により合成されたナノ粒子の X 線回折パターンを示す。回折線は非常にブロードであった。これは結晶子のサイズが非常に小さいためであると考えられる。回折線は全てルチル型の SnO₂ からの反射であることが分かった (JCPDS-ICDD, #41-1445)。

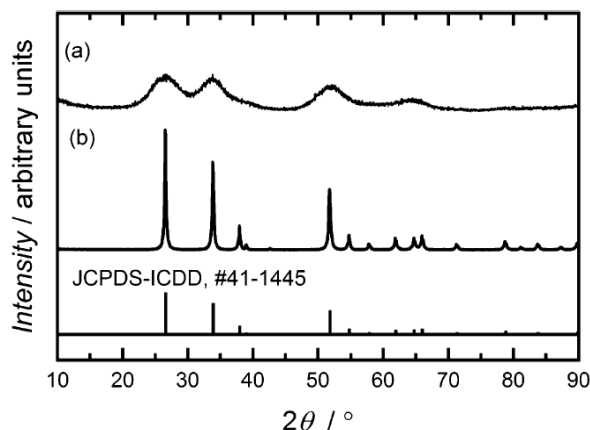


Fig.7 XRD patterns of (a) the SnO₂ nanoparticles and (b) the commercial SnO₂ product.

ナノ粒子の結晶子のサイズを(9)に示すシェラーの式より見積もった。

$$d_{\text{Scherrer}} = 0.9 \times \lambda / (\beta \times \cos\theta), \quad (6)$$

ここで λ はX線の波長(0.15418 nm, Cu K α)であり、 β は回折線の半値幅、 θ は回折角度を表す。ナノ粒子の結晶子のサイズはおよそ3 nm、市販品(従来加熱法)はおよそ40 nmであることが分った。

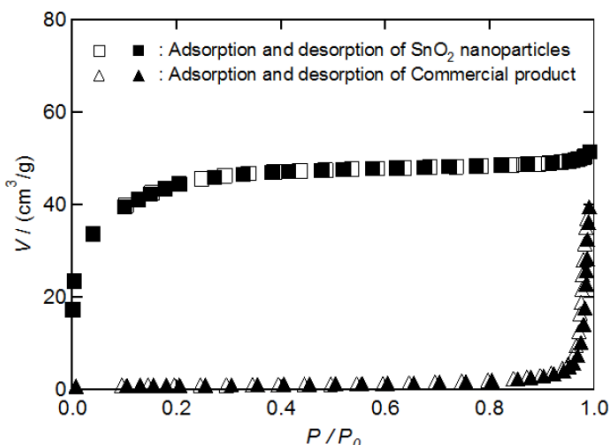


Fig.8 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the SnO₂ nanoparticles and the commercial SnO₂.

Fig.8 にマイクロ波加熱法と従来加熱法による SnO₂ の窒素吸脱着等温線を示す。マイクロ波加熱法と従来加熱法による SnO₂ ともにヒステリシスは観測されなかったため、メソ細孔は存在しないことが分った。マイクロ波加熱法と従来加熱法による SnO₂ の BET 比表面積 S_{BET} はそれぞれ 142 および 2.77 m²/g であった。一次粒子を球体であると仮定すると粒子直径 d_{Surface} は以下の式で見積もることができる。

$$d_{\text{Surface}} = 6000 / (\rho \times S_{\text{BET}}), \quad (7)$$

ここで ρ (g/cm³) は理論密度である。マイクロ波加熱法による SnO₂ の d_{Surface} はおよそ 6 nm であり、従来加熱法による SnO₂ は 310 nm であった。

マイクロ波加熱法により均質で超微細な結晶性 SnO₂ ナノ粒子を合成する方法が明らかになった。ナノ粒子は俵状で結晶性を有し、一次粒子サイズはおよそ 5 nm であり、凍結乾燥法により良い分散状態を保持していた。

3. SnO₂ ナノ粒子のリチウム電池特性

3.1 50 サイクルまでの充放電測定

Fig.9 に 50 サイクルまでの SnO₂ ナノ粒子の充放電測定の結果を示す。ナノ粒子は再充電可能な活物質であることが分った。初回容量はカットオフ電位 10 mV で理論容量より大きい 1670 mAh/g を示した。2 回目のリチウム挿入時の容量は 1000 mAh/g を示し、以降サイクル毎に徐々に容量は減少していった。

Fig.10 にマイクロ波加熱法および従来加熱法(600°C熱処理)により合成された SnO₂ 試料のサイクル特性を示す。マイクロ波加熱の試料は 2 回目から 50 回目のサイクルにおける容量維持率がおよそ 60% であった。これは従来加熱法の試料の 35% を上回った。マイクロ波加熱法により試料合成することで、サイクル特性は明らかに向上した。

従来加熱法により合成した SnO₂ はマイクロ波加熱により合成した SnO₂ ナノ粒子と同様の充放電曲線であったがどのサイクルの容量もナノ粒子より小さかった。SnO₂ ナノ粒子の表面積は従来加熱法の試料よりおよそ 10 倍大きかった。初回容量の増大は表面積と比例関係にはなかった。

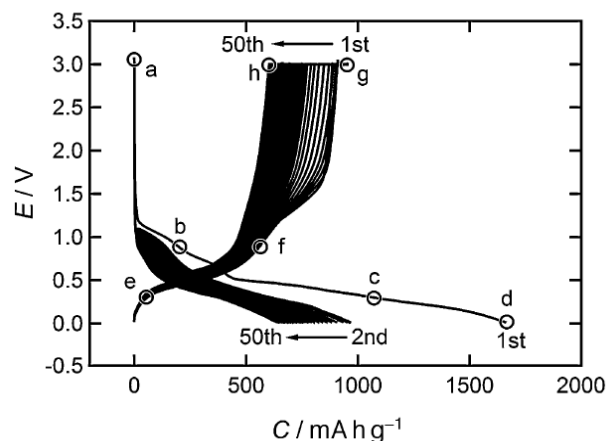


Fig.9 Lithium insertion-deinsertion curves of the microwave synthesized SnO₂ nanoparticles over the 50 cycles; voltage: 3.0-0.01V, and current rate: 0.8 mA cm⁻². The open circles (○) represent the measurement points of the XRD and Raman analyses at different voltages: (a) open circuit voltage, (b) 0.9, (c) 0.3, (d) 0.01, (e) 0.3, (f) 0.9, and (g) 3.0V during the 1st cycle, and (h) 3.0V at the 50th cycle.

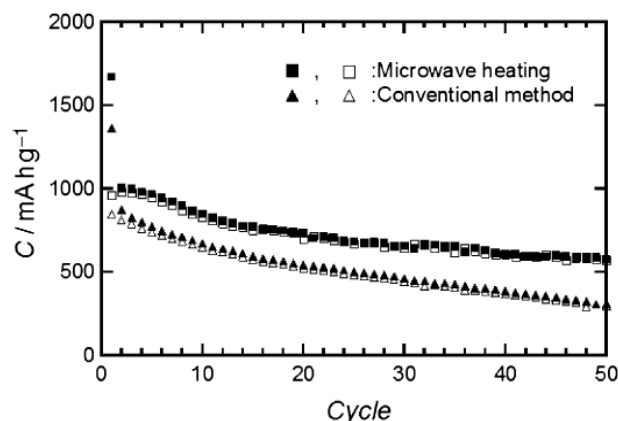


Fig.10 Cycling performance of the SnO₂ nanoparticles synthesized by microwave heating and by conventional method. The closed symbols show lithium insertion capacities, and the open symbols present lithium deinsertion capacities.

Fig.11 にマイクロ波加熱により合成された SnO₂ ナノ粒子の初回、2 および 50 サイクルでの dQ/dV プロットを示す。本グラフは Fig. 9 の容量 (mAh/g) を電位 (V) で微分することで得られる。初回サイクルではリチウム挿入・脱離時に 0.5 V 以上の電位でのブロードなピークを観測した。これは SnO₂ の酸化還元反応に起因するものと考えられる。0.5V 以下でもブロードなピークが観測された。これは Sn の合金化反応によるものであると考えられる。2 サイクル目では酸化還元反応のピークの波形が変化したものの、酸化還元反応と合金化反応が進行していることが示唆された。酸化還元ピークは 10 サイクル前後で消失した。50 サイクルでは酸化還元反応に起因するピークは完全に消失し、合金化反応に起因するピークのみ観測された。

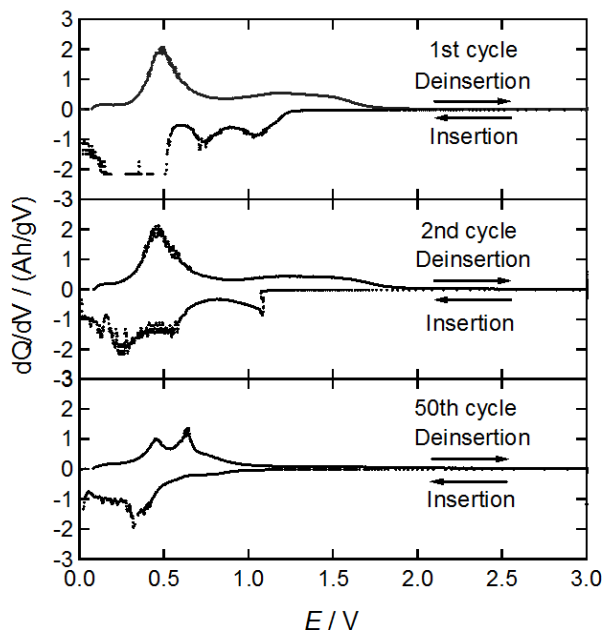


Fig.11 dQ/dV plots of the microwave-synthesized SnO₂ nanoparticles for the 1st, 2nd and the 50th cycle.

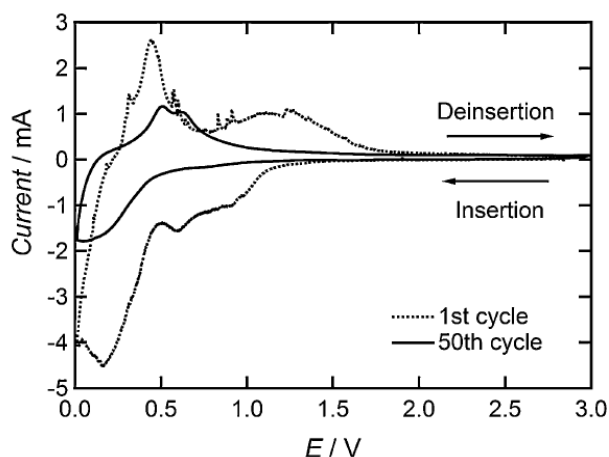


Fig.12 Cyclic voltammograms of the microwave-synthesized SnO₂ nanoparticles for the 1st cycle and the 50th cycle.

Fig.12 にマイクロ波加熱により合成された SnO₂ ナノ粒子の初回サイクルと 50 回目のサイクルのサイクリックボルタモグラムを示す。サイクリックボルタモグラムは dQ/dV プロットとよく一致した。初回サイクルでは 0.5 V 以上の電位でのブロードなピークを観測した。これは SnO₂ の酸化還元波であり、初回サイクルでは SnO₂ の酸化還元反応 (式 3) が進行していることが示唆された。この挙動は Fig.9 の充放電曲線とよく一致する。2 回目以降の充放電曲線においても 0.5 V 以上で酸化還元反応に特徴的なカーブを観測した (Fig.9)。

50 サイクル目では 0.5 V 以上の電位でのピークは消失していた。つまり 50 サイクル目ではスズの酸化還元反応は進行していないことが示唆された。2 サイクル目のリチウム挿入時でもおよそ 1000 mAh/g の容量を示した。これは式 4 の Sn-Li 合金化反応だけでは説明ができないほど大きい容量である。したがって SnO₂ ナノ粒子は 2 回目以降も酸化還元反応が進行していることが示唆された。

一方でリチウム挿入時の 0.5 V より低電位とリチウム脱離時の 0.5-0.7 V のピークは初回と 50 サイクル目の両方で観測された。このピークは Sn-Li 合金化反応 (式 4) であることが示唆された。初回と 50 サイクル目を比較すると 50 サイクル目のピーク面積が減少しており、Sn-Li 合金化反応も不可逆反応であることが示唆された。

3.2 SnO₂ ナノ粒子のリチウム挿入脱離反応機構

Fig.13 に SnO₂ ナノ粒子の電極表面の大気暴露 X 線回折測定を示す。測定を行った箇所は Fig.9 の図中に示したとおり、初回リチウム挿入-脱離過程の 3, 0.9, 0.3, 0.01 V および 50 サイクル後リチウム脱離時の 3 V で充放電測定を止めて行った。初回リチウム挿入-脱離過程において、Fig.7a に示した SnO₂ ナノ粒子に対応するブロードなピークが観測された。26°付近のピーク強度はリチウム挿入に伴い減少し、リチウム脱離に伴い増大した。金属 Sn 相のピークが 30.6° および 32° 付近に観測された。加えて黒丸 (●) で示した低い電位で出現する二つのピーク (Figs.13c-e) は Li₂SnO₃ と Li₈SnO₆ であった。これらの化合物は Li-Sn 合金が大気暴露により酸化されて生成したと考えている。

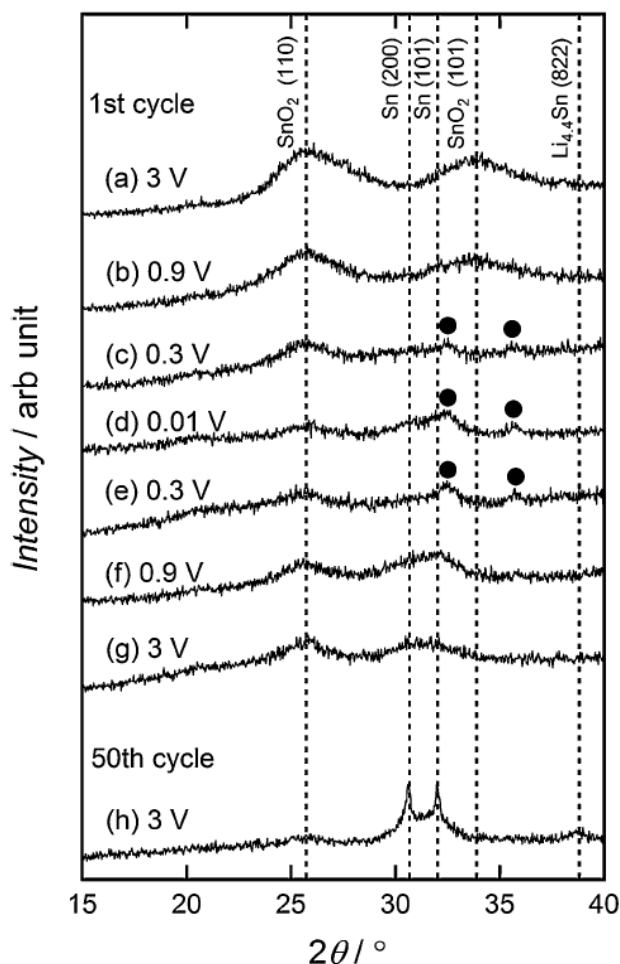


Fig.13 Ex situ XRD patterns of the SnO₂ nanoparticle electrodes at different voltages during the 1st cycle and at the end of 50th cycle. All electrodes were exposed to air before the measurements.

Fig.13h に示した 50 サイクル後の電極では、2 つの金属 Sn 相のピークがはっきりと観測された。金属 Sn の量が増大し、結晶子のサイズも増大していることが推定される。50 サイクル後の金属 Sn の結晶子のサイズはピークの半値

幅からおおよそ 30 nm と見積もられた。これは初回状態の SnO₂ ナノ粒子のおおよそ 10 倍である。50 サイクル後にはブロードな Li_{4.4}Sn 相のピークも観測された。Courtney らは充放電の繰返しによって Li_{4.4}Sn 相が生成すると報告している。³⁾ このことは本 X 線回折測定の結果およびサイクリックボルタモグラムとよく一致する。

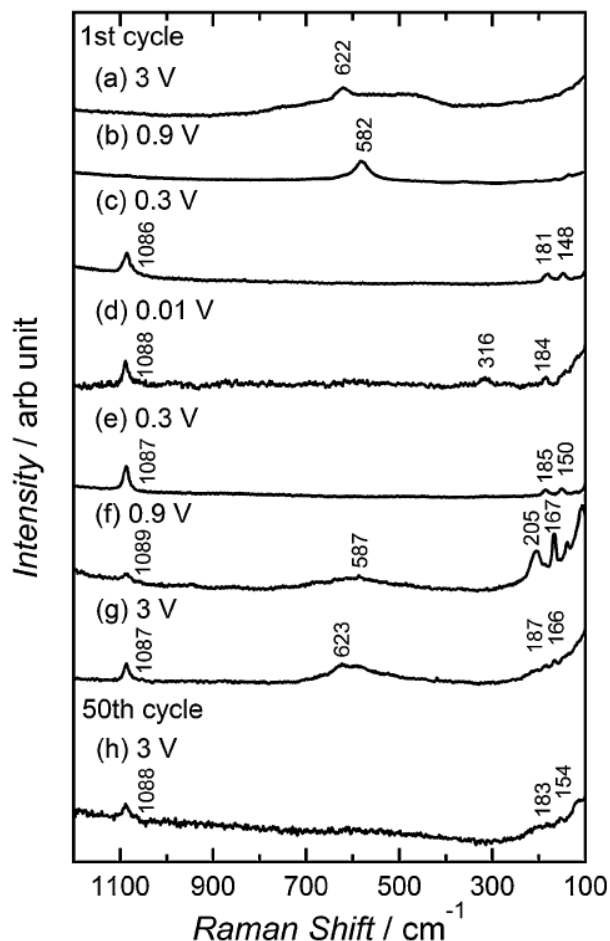


Fig.14 Ex situ micro-Raman spectra of the SnO₂ nanoparticle electrodes at different voltages during the 1st cycle and at the end of 50th cycle. All electrodes were exposed to air before the measurements.

Fig.14 に SnO₂ ナノ粒子電極の大気暴露雰囲気での顕微鏡ラマン分光法によるラマンスペクトルを示す。測定は **Fig.9** の図中に示した XRD と同じ電位の電極に対して行った。初回充放電前後で 622 と 623 cm⁻¹ にピークを観測した (**Figs.14a,g**)。Salis らは SnO₂ ナノ結晶のラマンピークは SnO₂ 結晶体のピーク 632 cm⁻¹ より低周波数側へシフトすることを報告している。¹⁵⁾ この観測されたピークは SnO₂ ナノ結晶のラマンピークと一致した。0.9 V で 582 および 587 cm⁻¹ にピークが観測された (**Figs.14b,f**)。これらのピークは実験的に SnO₂ ナノ粒子の表面フォノンモードと一致することが分った。¹⁶⁾ 0.01 V の初回リチウム挿入時には SnO₂ のピークは完全に消失しており、初回リチウム脱離時に再び観測された。一般に金属の結合状態に起因するピークはラマンでの観察が難しい。本結果は SnO₂ ナノ粒子が初回リチウム挿入時に金属 Sn まで還元されていることおよび、初回リチウム脱離時には SnO₂ まで再酸化されていることを示唆している。

初回充放電中と 50 サイクル充放電後に 150, 180, 320,

および 1088 cm⁻¹ 付近のピークも観測された。これらのピークは Li₂O および Li₂CO₃ のピーク位置と一致した。^{17,18)} Li₂O は SnO₂ の還元反応の際に生成される (式 2)。測定は大気暴露の条件で行ったので、Li₂CO₃ は Li₂O が大気に暴露されて生成されたものと考えている。

Fig.10 に示すように従来加熱法により合成した SnO₂ は 2 回目のリチウム挿入時の容量がおおよそ 800 mAh/g であった。従来加熱法による SnO₂ の充放電反応の大半は式(4)の Li-Sn 合金化反応によって進行していることが推定できる。¹²⁾ 一方、マイクロ波加熱法により合成された SnO₂ ナノ粒子の初回充放電反応は、顕微鏡ラマン分光法、X 線回折法、サイクリックボルタメトリーより、Li-Sn 合金化反応のみならず SnO₂ の酸化還元反応により進行していることが明らかとなった。初回充放電の酸化還元能力が改善されているのは合成された SnO₂ ナノ粒子の微小で均質な性質によるものと考えられる。これらはマイクロ波加熱によりもたらされた特徴である。

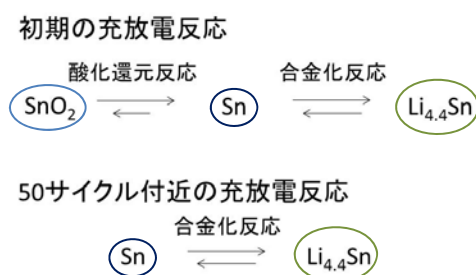


Fig.15 The reaction mechanism of SnO₂ nanoparticle electrode.

微小で均質な活物質により SnO₂ のサイクル特性は向上したが、依然として容量維持率に問題がある。**Fig.15** に SnO₂ ナノ粒子の充放電反応機構を示す。SnO₂ の酸化還元反応の能力は充放電の繰返しによって徐々に失われていった。Sn が SnO₂ まで還元されないで、一部がリチウムと反応し Li₂O を生成していると考えられる。Li_{4.4}Sn の成長はまた Sn の合金化反応の一部不可逆反応であることを示唆している。これらの不活性な Li₂O と Li_{4.4}Sn 相の増大はサイクル数の増大とともに現れており、50 サイクルまでに電極の剥離や破損箇所は確認できなかったことより、電極劣化の主な原因であると考えられる。

50 サイクル目の容量は合金化反応の理論容量 782 mAh/g に近い値であった。50 サイクル目においては、すべて Sn の合金化反応により充放電反応が進行しているとすると、活物質の利用率は 82 % であると計算できる。すなわち初期のサイクルにおけるサイクル特性の劣化の主たる原因は SnO₂ ナノ粒子の酸化還元能力の消失であることが分った。

4. まとめ

マイクロ波加熱法により SnO₂ ナノ粒子の合成条件を明らかにした。合成されたナノ粒子は超微細で均質な俵状の結晶性を有する粒子であった。

SnO₂ ナノ粒子は充放電可能であり、初回リチウム挿入容量は 1670 mAh/g であった。サイクル特性は市販品より高いもののサイクル毎に容量の低下を観測した。

SnO₂ ナノ粒子の充放電反応は初回から数サイクルまではコンバージョン反応と合金化反応で進行しており、コンバージョン反応の一部は不可逆反応であることが分った。

50 サイクル目では合金化反応のみで進行していること

が分った。不活性な Li_{4.4}Sn が確認されたことより、合金化反応の一部も不可逆反応であることが示唆された。

謝 辞

本研究は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託事業「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」の支援を受けて、筆者が産業技術総合研究所に在職中に行ったものである。共同研究者の秋本順二研究グループ長、木嶋倫人主任研究員、関係各位に深く感謝いたします。

文 献

- 1) P. G. Bruce, B. Scrosati, and J.-M. Tarascon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 2930-2946 (2008).
- 2) N. Kijima, Y. Takahashi, H. Hayakawa, J. Awaka, and J. Akimoto, *Chem. Lett.* **36**, 568-569 (2007).
- 3) I. A. Courtney and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 2045-2052 (1997).
- 4) A. Cirera, A. Vilà, A. Cornet, and J. R. Morante, *Mater. Sci. Eng. C* **15**, 203-205 (2001).
- 5) J.-J. Zhu, J.-M. Zhu, X.-H. Liao, J.-L. Fang, M.-G. Zhou, and H.-Y. Chen, *Mater. Lett.* **53**, 12-19 (2002).
- 6) J. Jouhannaud, J. Rossignol, and D. Stuerger, *J. Solid State Chem.* **181**, 1439-1444 (2008).
- 7) M. Krishna and S. Komarneni, *Ceram. Int.* **35**, 3375-3379 (2009).
- 8) V. Subramanian, W. W. Burke, H. Zhu, and B. Wei, *J. Phys. Chem. C* **112**, 4550-4556 (2008).
- 9) K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, and P. A. Ramakrishnan, *Chem. Mater.* **11**, 882-895 (1999).
- 10) G. A. Tompsett, W. C. Conner, and K. S. Yngvesson, *Chem-Phys Chem.* **7**, 296-319 (2006).
- 11) N. Kijima, M. Yoshinaga, J. Awaka, and J. Akimoto, *Solid State Ionics* **192**, 293-297 (2011).
- 12) M. Yoshinaga, N. Kijima, S. Wakahara, and J. Akimoto, *Chem. Lett.* **40**, 414-416 (2011).
- 13) M. Yoshinaga, N. Kijima, S. Wakahara, and J. Akimoto, *Key Eng. Mater.* 485, 127-130 (2011).
- 14) M. Yoshinaga, N. Kijima, S. Wakahara, and J. Akimoto, *Chem. Lett.* **41**, 850-852 (2012).
- 15) M. Salis, P. C. Ricci, G. Cappelletti, and A. Anedda, *Chem. Phys. Lett.* **496**, 109-112 (2010).
- 16) J. Zuo, C. Xu, X. Liu, C. Wang, C. Wang, Y. Hu, and Y. Qian, *J. Appl. Phys.* **75**, 1835-1836 (1994).
- 17) W. H. Ho, H. C. Liu, H. C. Chen, and S. K. Yen, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 7100-7106 (2007).
- 18) M. H. Brooker and J. B. Bates, *J. Chem. Phys.* **54**, 4788 (1971).