

RuO₂·xH₂O 박막의 가스채색 현상을 이용한 수소검지 광센서

정현식[†], 조현철, 김경문

서강대학교 물리학과

Optical Hydrogen Sensor Based on Gasochromic RuO₂·xH₂O Thin Film

Hyeonsik Cheong[†], Hyunchol Jo, and Kyungmoon Kim

Department of Physics, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

ABSTRACT

We studied the electrochromic properties of hydrated amorphous ruthenium oxide (RuO₂·xH₂O) thin films using in-situ Raman spectroscopy during electrochemical charging/discharging cycles. We have found that the principal effect of hydrogen insertion into RuO₂·xH₂O is reduction of Ru⁴⁺ to Ru³⁺, and not formation of new bonds involving hydrogen. We compared the changes in the Raman spectrum of a gasochromic Pd/RuO₂·xH₂O film as it is exposed to hydrogen gas with that of electrochemical hydrogen insertion. We tested the changes in the optical transmission of the Pd/RuO₂·xH₂O film when exposed to hydrogen gas.

주요기술용어 : Hydrogen Sensor(수소 센서), Gasochromic(가스채색), Electrochromic(전기채색), RuO₂ (산화루테늄), WO₃(산화텅스텐)

1. 서 론

수소는 대기 중의 산소와 결합할 때 자연발화하거나 폭발하는 성질이 있기 때문에¹⁾, 수소의 생산, 보관, 사용 과정에서 제반의 안전조치를 강구

하여 수소의 유출을 방지하여야 한다. 만약에 수소가 유출되었을 때에는 이를 감지할 수 있는 시스템이 갖추어지지 않고서는 수소연료의 광범위한 사용이 불가능할 것이다. 수소 저장용기 자체는 높은 내구성과 내충격성을 가지도록 안전설계를 한다. 그러나 저장용기와 연료전지 또는 엔진 사이와 같이 수소가 지나가는 연결부위는 취약할 수밖에 없기 때문에 수소 누출의 우려가 있는 부

[†]Corresponding author: cheong@sogang.ac.kr

분에 센서를 장착하여 수소 농도를 모니터링하는 시스템을 갖출 필요가 있다.

전기채색 물질은 양쪽 전극에 전압을 가하여 전하(양이온 또는 전자)를 주입 또는 추출하면 색깔이 변하는 물질들을 총칭한다. 양이온의 주입으로 채색되어 불투명해지는 것을 음극채색(cathodic coloration)이라고 하고 양이온의 추출로 불투명해지는 것을 양극채색(anodic coloration)이라고 한다. 대표적인 채색물질들은 V_2O_5 , WO_3 , RuO_2 등의 전이금속 산화물(transition metal oxide)이다. 이 중 WO_3 는 음극채색 물질이고 V_2O_5 나 RuO_2 는 양극채색 물질이다. 이들 물질의 전기채색 현상의 원리가 이들 물질로 이루어진 박막에 이온 주입에 의한 것이라는 점에 착상하여 최근에는 수소가스 주입에 의한 가스채색현상(gasochromism)도 연구되고 있으며, 이들의 광 수소 센서로의 응용가능성에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다.

수소 흡착에 따라 광투과도가 변화하는 가스채색 물질을 사용한 광센서는 센서에 직접 전기가 흐를 필요가 없기 때문에 전기방전에 의한 수소 폭발의 위험이 없다. 센서물질과 센서회로 사이에 광섬유를 이용해 빛이 통하기만 하면 되기 때문에 원격적인 수소검출이 가능하다. 센서물질과 센서회로를 광섬유로 연결할 경우 센서부의 크기를 광섬유의 직경 정도인 수 mm 이하로 소형화할 수 있다는 장점이 있다²⁾.

수소에 대한 가스채색 특성을 가진 물질 중 가장 많이 연구된 물질은 Pd/WO_3 복층박막이다³⁾. WO_3 는 이온 주입에 따른 광투과도의 변화가 크고 반응속도가 빠르기 때문에 센서박막으로 유망한 물질이다. 그러나 WO_3 는 대기 중의 수분에 취약하여 내구성에 문제가 있는 것으로 알려져 있다. 이에 반해, 최근에 전기채색 특성이 있는 것으로 알려진³⁾ RuO_2 는 진공증착으로 제작하는 WO_3 와 달리 수용액에서 전기도금법으로 제작하기 때문에 수분에 의한 열화가 상대적으로 적을 것으로 기대된다. 특히 RuO_2 는 전기채색이나 가스채색 뿐만 아니라 전기화학적 supercapacitor로 용

용될 수 있는 것으로 알려져 있다⁵⁾⁻⁹⁾. 그러나 넓은 응용 가능성에도 불구하고 WO_3 나 V_2O_5 와 같은 음극채색물질과는 달리 아직도 채색과 탈색(또는 산화, 환원)이 되는 메커니즘은 잘 알려져 있지 않거나, 있더라도 만족스럽지 않은 실정이다.

본 연구에서는 $RuO_2 \cdot xH_2O$ 박막을 직접 제작하고 전기화학적으로 또는 가스 상태로부터 직접 H^+ 이온을 주입함으로써 채색현상이 나타나는 것을 관찰하였다. 동시에 in-situ Raman 분광을 측정하여 채색, 탈색상태에서의 Raman 스펙트럼이 변화하는 모습을 관찰하고 이들 사이의 상관관계를 고찰함으로써 전기화학적 원리를 규명하고자 하였고, 나아가 수소 광센서로서의 응용 가능성을 시험해 보았다. 또한 RuO_2 를 이용한 센서박막의 내구성을 WO_3 를 이용한 센서박막과 비교하였다.

2. 실험

$RuO_2 \cdot xH_2O$ 박막은 50 mM $RuCl_3$ 수용액으로부터 cyclic voltametry를 이용하여 전기화학적 방법으로 티타늄 기판 또는 ITO가 코팅된 유리기판 위에 성장시켰다. 티타늄 기판 위에 성장시킨 박막은 Raman 측정을 위하여 제작되었다. Isotope 효과를 분석하기 위해서 중수소화 된 시편($RuO_2 \cdot xD_2O$)도 제작하였는데, $RuCl_3$ 을 H_2O 대신 D_2O 용매에 녹여서 동일한 전기화학적 방법으로 티타늄 기판 위에 전기화학적 방법으로 증착하였다. ITO 유리 위에 성장시킨 박막은 광투과도 변화를 실험을 위하여 준비되었다. 전압의 범위는 $Ag/AgCl$ 기준전극에 대해서 0.0~1.0 volt, 전압의 변화율은 50 mV/sec 이었고 상대전극으로 Pt gauze를 사용하였다.

In-situ Raman 측정을 위한 전해질 용액으로는 0.1M H_2SO_4 를 사용하였다. 중수소화된 시편에 대해서는 0.1M D_2SO_4 전해질 용액을 사용하였다. 가스채색 실험을 위한 Pd의 증착은 열 증착기를 이용하였으며 Pd 소스로서는 99.95% Pd 선을 사용하였다. 증착 시의 기준 압력은 1.0×10^{-6} torr이었다.

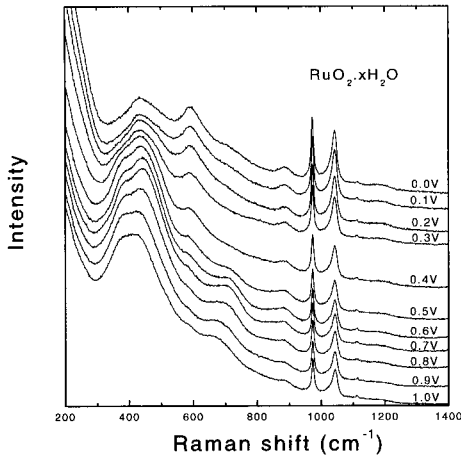


Fig. 1. In-situ Raman spectrum of RuO₂·xH₂O

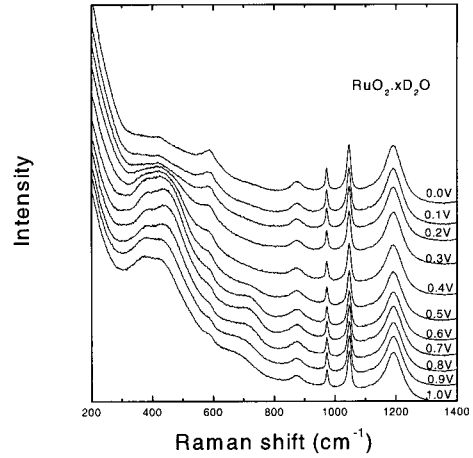


Fig. 2. In-situ Raman spectrum of RuO₂·xD₂O

Raman 측정은 아르곤 이온 레이저를 이용하여 quasi-backscattering geometry에서 5 mm×100 μm의 선 모양으로 집광하여 수행되었으며 레이저의 세기는 100 mW이었다. 산란된 빛은 holographic 필터를 거쳐서 Spex 0.55 m 분광기에 의해 분산되어 액체 질소로 냉각된 back-illuminated charge-coupled-device (CCD) detector array 로 검출한다. Raman 이동의 분광 해상도와 정확도는 약 2 cm⁻¹ 이다.

광 투과도 변화율을 모니터링하기 위해서 공기와 수소를 넣어줄 수 있는 밀폐된 챔버 안에 박막을 설치한 후에 수소와 공기를 번갈아 주입하였다. 광원으로는 632.8 nm 파장의 He-Ne 레이저를 사용하였으며 투과된 빛의 세기를 측정하기 위하여 실리콘 포토다이오드를 이용하였다.

3. 결과

3.1. RuO₂·xH₂O의 in-situ Raman 스펙트럼

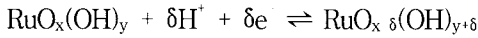
Fig. 1은 RuO₂·xH₂O 박막의 in-situ Raman spectra를 보여주고 있다. 전압이 올라가면서 RuO₂·xH₂O는 회로에 전자를 빼앗기고 산화되며, H⁺는 RuO₂로부터 이탈하여 전해질 용액(H₂SO₄)

으로 들어가게 된다. 반대로 전압이 내려가면서 RuO₂는 회로에서 전자를 얻어 환원되며, 전해질 용액으로부터 H⁺를 받는 수소의 주입현상이 일어나게 된다. RuO₂·xH₂O와 관련된 피크는 440 cm⁻¹, 590 cm⁻¹, 700 cm⁻¹에서 관찰되는데 440 cm⁻¹에서 보이는 피크는 산화, 환원 형태의 박막에서 공통으로 관찰된다. 700 cm⁻¹ 피크는 산화된 형태에서 관찰되다가 박막이 환원이 되면서 서서히 그 크기가 줄어들어 소멸하며 0.4 volt에서는 그 자취를 감춘다. 반면에 590 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 0.5 volt에서 나타나기 시작하여 거의 완전히 환원된 상태인 0.0 volt에서는 두드러지게 그 모습이 나타나는 것을 알 수가 있다. 따라서 수소의 주입·이탈(박막의 환원·산화)과 관련된 피크는 590cm⁻¹과 700cm⁻¹이라고 볼 수가 있으며, 중심 금속이 산화된 형태인 Ru(IV)가 환원된 형태인 Ru(III)보다 화학적 결합력이 더 강하므로 590cm⁻¹ 피크는 Ru(III)에 의한 피크이며 700cm⁻¹ 피크는 Ru(IV)에 의한 피크라고 해석할 수 있다. 한편 1000 cm⁻¹ 근처에서 나타나는 2개의 피크들은 H₂SO₄ 전해질에 기인한 피크들이다.

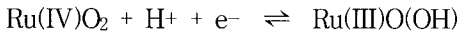
Ru(III)와 Ru(IV)가 산화/환원 시에 수소원자(H)와 반응하여 새로운 결합을 형성하는지를 알아보기 위하여 물(H₂O) 대신에 중수(D₂O)를 이용

하여 박막을 제작하여 동위원소 효과를 조사하였는데, 590 cm⁻¹과 700 cm⁻¹ 피크에서 동위원소 효과를 전혀 볼 수가 없었다(Fig. 2). 즉 수소보다 무거운 중수소로 치환했음에도 불구하고, 수소 주입과 이탈에 따라 나타나고 사라지는 590 cm⁻¹과 700 cm⁻¹ 피크들이 전혀 이동하지 않았음을 볼 수 있다. 이는 RuO₂.xH₂O의 산화·환원 반응(혹은 수소의 주입·이탈) 시에 수소와의 새로운 결합을 형성하지는 않는다는 것을 의미한다.

기존에 알려져 있던 수화된 RuO₂의 산화·환원 메커니즘은 다음과 같다¹⁰⁾.



이를 전체적인 반응의 관점에서 다시 쓰면 다음과 같다.



즉, 전자가 좌측에 있는 Ru(IV)를 우측에 있는 Ru(III) 형태로 환원시키게 된다. 그러나 수소 주입과 직접적으로 관련되어 나타나는 590 cm⁻¹ 피크에서 전혀 동위원소 치환효과를 볼 수 없었던 사실로부터 이러한 모형이 틀렸다는 것을 알 수 있다. 위의 반응은 양성자(H⁺)가 산소와 결합을 하여 Ru를 환원시키는 메커니즘인데, 이를 대신해서 다음과 같은 모형을 제시한다. 즉, 양성자와 함께 주입된 전자가 직접 Ru 중심 금속을 환원시켜서



와 같은 반응이 일어난다고 생각할 수 있다.

그런데, RuO₂.xH₂O과 RuO₂.xD₂O에 다르게 존재하는 수소와 중수소 이온에 의한 차이가 전혀 없을 수는 없으므로, 일반적으로 RuO₂의 수화된 상태와 연관되는 것으로 알려진 440 cm⁻¹ 피크에 대해서 자세히 관찰해 본 결과 동위원소 효과로 보이는 현상을 관찰할 수 있었다¹¹⁾(Fig. 3). 이 피

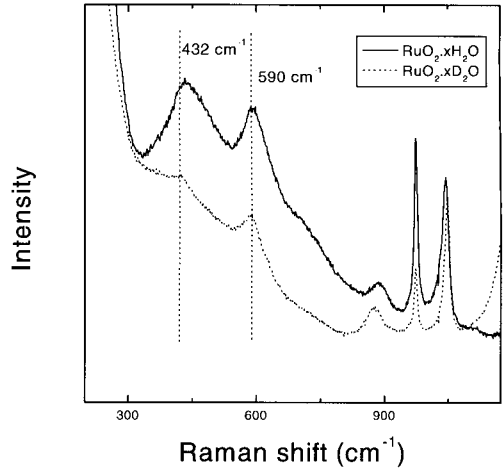


Fig. 3. Comparison of Raman spectra at 0.1V: the peak due to vibrations of OH⁻ or OD⁻ ions shifts due to the isotope effect.

크는 수소가 주입되면서 서서히 낮은 에너지로 이동하여 0.1 volt에서는 RuO₂.xH₂O 박막의 경우 432 cm⁻¹로 이동하고 RuO₂.xD₂O 박막의 경우 422 cm⁻¹로 이동하는 것을 관찰할 수가 있다. 이 피크를 수소원자(H)나 중수소원자(D)가 개입된 진동 모드에 의한 것으로 생각한다면 이를 동위원소 효과에 의한 것으로 설명을 할 수가 있다. 432 cm⁻¹ 피크를 Ru-OH의 진동모드에 의한 것으로 가정하고, 이에 대해 Ru-OD 진동모드의 Raman 피크의 위치를 다음과 같이 계산해보면 실험결과와 일치하는 422 cm⁻¹이 나오는 것을 알 수가 있다. Raman 이동의 진동수는 분자결합이 진동하는 진동수와 같고, 분자결합의 진동을 조화진동자로 근사하면 그 진동수는

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

로 주어지는데, 여기서 *k*는 결합의 강도에 비례하는 용수철상수이고 *μ*는 환원질량이다. 따라서 Raman 이동은 1/√*μ*에 비례하게 된다. 따라서 Ru-OH와 Ru-OD 결합의 환원질량을 계산하면

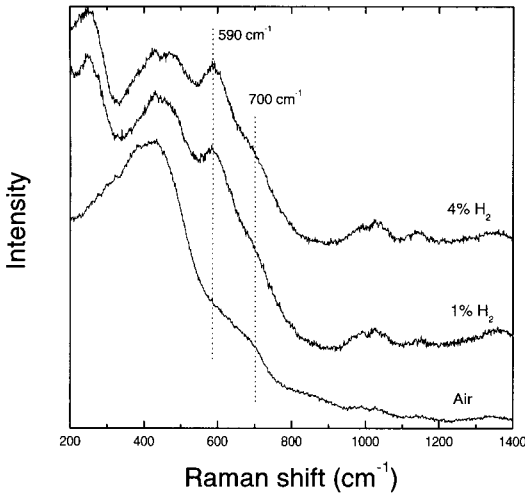


Fig. 4. Changes in the Raman spectrum due to the gasochromic effect.

$$\mu_1 = \frac{101.07 \times 17}{101.07 + 17} = 14.55 \text{ (g/mol)}$$

(Ru-OH)

$$\mu_2 = \frac{101.07 \times 18}{101.07 + 18} = 15.28 \text{ (g/mol)}$$

(Ru-OD)

과 같이 되므로, Ru-OH와 Ru-OD 결합의 Raman 이동의 비율을 계산해보면

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}} = 0.976$$

이 되는데, 이는 422 cm⁻¹ 대 433 cm⁻¹의 비와 정확하게 일치한다. 따라서 RuO₂.xH₂O에서 나타나는 432 cm⁻¹ 피크는 Ru-OH 진동모드에 의한 것이라고 결론지을 수 있다. 그러나 이 피크가 채색된 상태(산화된 상태)의 RuO₂에서 보이는 440 cm⁻¹ 피크가 수소의 주입과 더불어 약해지면서 원래 존재했지만 세기가 약해서 보이지 않던 피크가 새로 보이는 것인지, 아니면 수소의 주입에

의해 새로운 결합이 생겨서 나타나는 피크인지는 현재까지의 데이터로는 결론지을 수 없다.

음극채색물질인 WO₃의 경우에는 박막이 환원되면서 새로이 형성되는 W⁵⁺와 원래 박막에 존재하는 W⁶⁺ 사이에서 small polaron 전이가 일어나면서 빛이 흡수되어 채색되는 것으로 알려져 있다¹²⁾. 그러나 RuO₂.xH₂O 박막은 환원과 함께 탈색되므로 Ru⁴⁺와 Ru³⁺사이의 같은 모델로는 채색 현상을 설명할 수가 없다. 대신에 전자에 의한 환원이 박막의 전자구조의 변화를 초래하여 광흡수에 기여하는 mid-gap 상태를 제거하거나, 밴드구조 자체를 변화시켜서 광투과도 증가를 가져온다고 해석할 수 있다.

3.2. 가스채색 실험

Fig. 4는 수소 주입에 따른 Pd/RuO₂.xH₂O 박막의 Raman 스펙트럼을 보여주고 있다. 앞서 전기화학적 방법에 의해서 수소를 주입한 경우와 마찬가지로 수소의 주입에 따라서 590 cm⁻¹에서 피크가 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 또한 1% 수소보다는 4% 수소의 경우에 590 cm⁻¹ 피크의 세기가 증가함을 알 수가 있다. 이는 590 cm⁻¹에서 관찰되는 피크가 수소의 주입과 관련된 피크임을 뒷받침해준다. 또 전기화학적 방법에 의한 수소주입 실험 때처럼 뚜렷하게 보이지는 않지만 RuO₂.xH₂O 박막이 산화된 상태(공기 중)에서 700 cm⁻¹의 Raman 피크가 관찰된다. 이와 같은 결과들은 전기화학적인 방법에 의해 수소를 주입하는 경우와 기체상태로 수소를 주입하는 경우 모두 본질적으로 같은 반응에 의한 것임을 보여주는 증거라고 할 수 있다. 또한 다시 공기를 주입하였을 때에 다시 원래의 공기 중에서의 Raman 스펙트럼으로 돌아가는 것도 관찰할 수 있었다.

3.3. Pd/RuO₂.xH₂O/ITO 박막의 광투과도 변화

Fig. 5는 4% 수소에 대해 Pd의 두께에 따른 광투과도의 변화율을 보여준다. Pd의 두께가 증가함에 따라서 수소 주입 시에 광투과도의 증가율

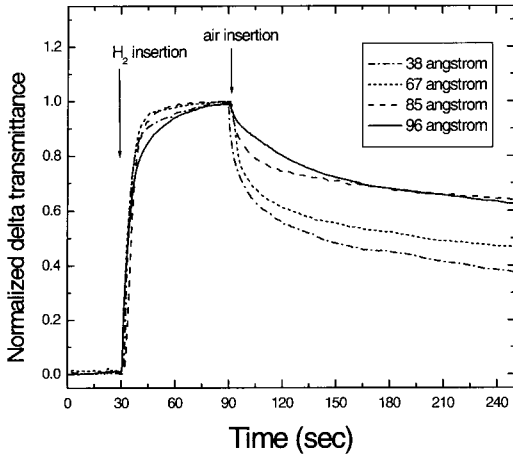


Fig. 5. Comparison of the normalized transmittance change.

이 커지는데 이는 Pd 층 자체가 가스채색성을 가지고 있기 때문이다. 따라서 Fig. 5에서는 광투과도 변화율을 규격화하여 나타내어 Pd의 두께에 따른 채색과 탈색반응의 속도를 비교할 수 있다. 그림에서 볼 수 있듯이, 수소에 노출되었을 때의 초기 탈색 속도는 Pd의 두께에 크게 의존하지 않는 반면에 공기에 다시 노출되었을 때에는 Pd가 얇을수록 빨리 채색되는 것을 알 수가 있다. 수소를 주입하여 탈색시켜서 광투과도가 최대값이 된 상태에서 최대값의 80%까지 떨어지는 데 걸리는 시간을 보면 96Å 시편의 경우 38Å의 경우보다 10배나 더 길다(Fig. 6). 이는 RuO₂.xH₂O에 있던 양성자(H⁺)와 전자가 공기가 주입됨에 따라서 RuO₂.xH₂O로부터 확산을 통해서 Pd 층 바깥으로 추출되게 되는데 Pd 층의 두께가 두꺼울수록 추출되는 시간이 그만큼 오래 걸린다는 사실을 말해준다.

위와 같은 결과들로부터 Pd 층의 두께가 얇을수록 가스채색 층으로의 빠른 확산으로 인하여 수소에 대한 반응성이 더 좋다는 사실을 알 수가 있었다. Pd 층이 두꺼우면 그만큼 광투과도 변화율이 커지는 이점이 있으나 수소에 대한 반응시간이 길어지므로 광투과도 변화율을 크게 하기 위해서 Pd 층을 두껍게 하기 보다는 RuO₂.xH₂O

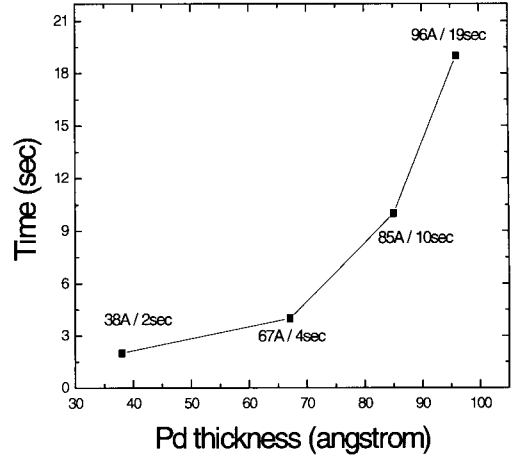


Fig. 6. Dependence of the recovery time on the thickness of Pd.

층을 두껍게 하는 것이 더욱 실용적일 것이다.

3.4. RuO₂.xH₂O 박막의 내구성

RuO₂.xH₂O 박막이 WO₃에 비해 공기 중의 수분에 대한 내성을 가지고 있는지를 테스트하기 위하여 동일한 조건(Pd 두께 : 50 Å)의 RuO₂.xH₂O 박막을 3개 만들어서 as-dep, 1주, 2주의 시간 간격을 두고 광투과도 변화율 실험을 한 결과를 Fig. 7에 보여주고 있다. 투과율의 변화는 오히려 시일이 지난 후에 측정된 시편의 경우에 더 큰데, 이는 RuO₂ 박막이 따로 제작되기 때문에 그 두께가 시편에 따라 조금씩 다르기 때문이다. 이 결과를 보면, 투과율의 변화는 시일이 지나도 별로 변하지 않는 것을 알 수 있다. 반면에 초기 이후에는 시편이 반응하는 속도가 현저히 떨어지는 것을 알 수가 있었다. 한편 7일 후에 측정된 박막과, 14일 후에 측정된 박막 사이의 반응 속도에 차이가 없는 것으로 보아 일정 시간이 지난 후에는 더 이상 반응 속도가 떨어지지 않음을 알 수가 있었다. 이와 같이 반응 속도가 떨어지는 이유는 공기 중에 있는 탄화수소 화합물들이 Pd 층에 흡착(adsorption)되면서 수소를 분해하는 능력을 저해하기 때문이라고 해석된다. 기존 가스채

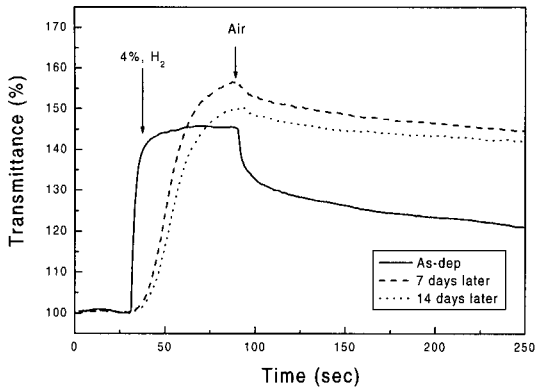


Fig. 7. Dependence of the transmittance variation on storage time in air (Pd/RuO₂.xH₂O)

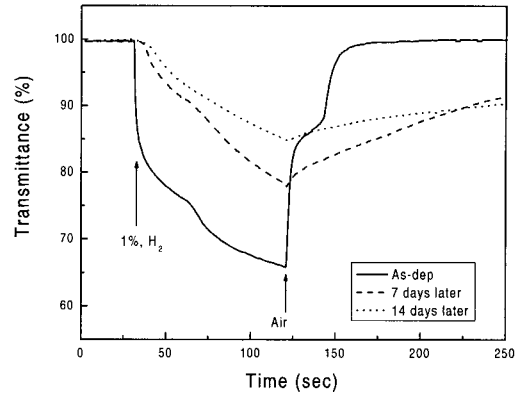


Fig. 8. Dependence of the transmittance variation on storage time in air (Pd/WO₃)

색 물질의 경우 시간이 지나면서 가스채색성을 완전히 상실하는 것으로 알려져 있다. 위의 결과를 보았을 때에 Pd/RuO₂.xH₂O 의 경우에는 시간이 지남에 따라서 반응시간이 느려지나 일정 시간이 흐른 후에는 더 이상 반응성이 나빠지지 않고 가스채색 특성을 유지하는 것으로 보인다. Fig. 8은 Pd/WO₃ 박막에 같은 실험을 한 결과를 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이 이 경우에는 시간이 지남에 따라 광투과도의 변화율이 급격히 감소함을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 in-situ Raman 분광법을 이용하여 RuO₂.xH₂O 박막에서의 전기채색의 원리를 규명하였다. 수소가 박막에 주입되면서 중심금속인 Ru⁴⁺를 Ru³⁺로 환원시키는 것이 주요 효과임을 밝혔다. 수소센서로의 응용 가능성을 알아보기 위하여 Pd/RuO₂.xH₂O 박막을 제작하여, 수소가스에 노출되었을 때의 광투과도 변화를 관찰하였다. Pd의 두께가 두꺼울수록 광투과도의 변화율은 크지만 반응속도가 느려지기 때문에 두께의 최적화가 필요함을 보였다. 또한 기존에 센서박막으로 많이 연구되고 있는 Pd/WO₃ 박막보다 내구성이 뛰어난을 관찰하였다.

후 기

이 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소 에너지 사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 오규형, 이광원 : “수소의 폭발특성에 관한 연구”, 한국 수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 15, No. 3, 2004, PP. 229-234.
- 2) S. W. Kim and K. Park : “Fiber Optic Temperature Sensor Using a Grating on a Fiber”, J. Korean Phys. Soc., Vol. 44, No. 4, 2004, P. 785
- 3) S.-H. Lee, H. M. Cheong, P. Liu, D. Smith, C.E. Tracy, A. Mascarenhas, J.R. Pitts, and S. K. Deb : “Gasochromic mechanism in a-WO₃ thin films based on Raman spectroscopic studies”, J. Appl. Phys., Vol. 88, 2000, P. 3076
- 4) S.-H. Lee, P. Liu, M. J. Seong, H. M. Cheong, C. E. Tracy, and S. K. Deb : “Electrochemical Supercapacitors for Optical Modulation”, Electrochemical and Solid-State

- Letters, Vol. 6, 2003, A40
- 5) M. Ishikawa, M. Morita, M. Ihara, and Y. Matsuda : “Electric Double-Layer Capacitor Composed of Activated Carbon Fiber Cloth Electrodes and Solid Polymer Electrolytes Containing Alkylammonium Salts”, J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No 7, 1994, P. 1730
 - 6) S. T. Mayer, R.W. Pekala, and J. L. Kaschmitter : “The Aerocapacitor: An Electrochemical Double-Layer Energy Storage Device”, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 2, 1993, P. 446
 - 7) B. Pillay and J. Newman : “The Influence of Side Reactions on the Performance of Electrochemical Double-Layer Capacitors”, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 6, 1996, P. 1806
 - 8) J. P. Zheng, T. R. Jow : “A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors”, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 1, 1995, L6
 - 9) J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow : “Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors”, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 8, 1995, P. 2699
 - 10) S. Trasatti, and P. Kurzweil : “Electrochemical Supercapacitors as Versatile Energy Stores”, Platinum Metals Rev., Vol 38, 1994, P. 46
 - 11) M. Kasahara and T. Yagi : “Raman Scattering Study of $Rb_3D_xH_{1-x}(SO_4)_2$ ”, J. Korean Phys. Soc., Vol. 42, 2003, P. 1287
 - 12) S.-H. Lee, H. M. Cheong, J.-G. Zhang, A. Mascarenhas, D. K. Benson, and S. K. Deb, “Electrochromic mechanism in $a-WO_3-y$ thin films,” Appl. Phys. Lett., Vol. 74, 1999, P. 242.