

乾燥空気中でのジメチルスルホン浴を用いたアルミニウム電析

三宅 正男^{a,*}, 平田 瑞樹^a, 岡本 弘晃^a, 平藤 哲司^a

^a 京都大学 大学院エネルギー科学研究科 (〒 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

Electrodeposition of Aluminum Using Dimethylsulfone-based Baths in Dry Air

Masao MIYAKE^{a,*}, Mizuki HIRATA^a, Hiroaki OKAMOTO^a and Tetsuji HIRATO^a

^a Graduate School of Energy Science, Kyoto University (Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501)

Electrodeposition of Al, which requires the use of a nonaqueous bath, is usually performed under an inert atmosphere of argon or nitrogen in a closed system, typically using a glove box, to protect the bath from hydrolysis. These operating conditions reduce productivity and increase Al electrodeposition process costs, thereby hindering industrialization. As described in this report, we demonstrate the electrodeposition of Al in dry air using dimethyl sulfone-AlCl₃-based baths. By obviating a closed system, this method can facilitate the industrialization of Al electrodeposition processes. Cyclic voltammetry, X-ray diffraction, and elemental analysis have confirmed Al metal electrodeposition in dry air. Hydrogen evolution was observed during electrodeposition in dry air, revealing that the current efficiency for the Al electrodeposition process was lower in dry air than in argon, although it remained higher than 90%. The poor appearance of the Al coating electrodeposited in dry air was resolved using an additive. Stability of the bath in dry air for over a month was confirmed.

Keywords : Electroplating, Aluminum, Dry Air, Nonaqueous Bath

1. 緒 言

アルミニウム (Al) は比強度が高く、熱・電気伝導性に優れ、また、表面に緻密な酸化被膜を形成するため耐食性・耐酸化性に優れる特長を持つことから、構造材料から電子部品に至るまで、広く活用されている。Al の成膜法として、非水溶媒を用いる電析法が、比較的高い速度で、複雑な形状の基板上にも成膜が可能であることから、様々な分野で注目されている^{1)~3)}。Al 材のリサイクル技術^{4),5)}や圧延に代わる Al 箔の製造法^{6),7)}としても Al 電析の応用が進められている。

Al は水溶液から電析することはできないため、Al の電析には、無機溶融塩、イオン液体、有機溶媒といった非水溶媒を用いる必要がある^{1),2)}。いずれにおいても、Al イオン源として、無水 AlCl₃ が一般的に用いられる。AlCl₃ は非常に強い吸湿性をもち、大気中の水分と速やかに反応して加水分解を起こす。加水分解すると、Al の電析は不能となるため、Al 電析浴を、湿気を含む大気下で扱うことはできない。このため、通常、Al 電析は、窒素やアルゴンといった不活性ガス雰囲気下で行なわれる。不活性ガス雰囲気を維持するため、グローブボックス等を用いて、大気から厳密に隔離された密閉系内で電析を行なう必要がある。しかし、密閉系での作業は、生産性が低く、高コストに直結するため、Al 電析プロセスの大規模な工業化への障害となっている^{8),9)}。

大気下での Al 電析を可能とするため、浴上に油層を浮かせ、浴が空気に接触することを防ぐ方法^{10),11)}が提案されている。

しかし、この方法を用いても、約一週間で著しい浴の劣化が見られることが報告されている¹⁰⁾。また、疎水性イオン液体を溶媒として用いることで、大気下での取り扱いが可能な Al 電析浴の開発も試みられている^{8),12)~15)}が、依然として、加水分解の問題の解決には至っていない¹³⁾。また、一般に疎水性イオン液体は粘度が高く、電析速度を大きくできない欠点もある³⁾。

高コストに直結する密閉系内での作業を回避するため、本研究では、乾燥空気中での Al 電析の可能性を検討した。上述のように、従来、Al 電析は、浴への水分の混入を避けるため、不活性ガス雰囲気下で行なわれてきた。しかし、水分だけが問題であるなら、不活性ガスは必要ではなく、乾燥空気中でも Al 電析は可能と考えられる。乾燥空気雰囲気は、大気を除湿することで得られ、大気に対して半開放の状態で維持することができる。したがって、乾燥空気中での電析の作業は、作業性および生産性が向上し、コストを格段に低下することが期待できる。しかし、乾燥空気中では、加水分解は避けられるものの、酸素が Al 電析に影響を及ぼす可能性が考えられる。酸素の Al 電析への影響については、これまで研究報告がなく不明である。

そこで本研究では、ジメチルスルホン (DMSO₂)-AlCl₃ 浴を用いて、乾燥空気中での Al 電析を試みた。ジメチルスルホン浴は、芳香族系溶媒やエーテル系溶媒を用いる他の有機溶媒浴と比べて揮発性および引火性が低いため、取り扱いが容易である。また、イオン液体と比べると同重量あたりの価格が 1/10 以下であるため、建浴コストが抑えられる²⁾。これまでに、アルゴン雰囲気下で、DMSO₂-AlCl₃ 浴から緻密かつ

* E-mail : miyake.masao.4e@kyoto-u.ac.jp

平滑で、高耐食性を示す Al 膜が電析可能であることが報告されてきた^{4),5),16)~23)}。本研究では、乾燥空气中で DMSO₂-AlCl₃ 浴を用いて Al 電析を行い、アルゴン雰囲気下での Al 電析との違いを調べた。添加剤の使用によって、乾燥空气中でも均一な Al 膜が電析可能であることを明らかにするとともに、約 1 ヶ月に渡る長期間の浴の安定性について調べた。

2. 実験方法

乾燥空气中での電析は、オープンドライチャンバー(ソダ工業)内で行なった。ドライチャンバー内の空気は、空調ユニットにより除湿され、露点 -60℃以下に維持された。比較のための不活性ガス雰囲気下の電析は、乾燥アルゴン雰囲気(露点 -60℃以下)のグローブボックス内で行なった。

DMSO₂-AlCl₃ 電析浴は、DMSO₂(東京化成工業、純度>99.0%)と無水 AlCl₃(Sigma-Aldrich、純度>99%)をモル比 10:2 または 10:3 で混合して建浴した。DMSO₂は、水とエタノールの混合溶液(体積比 2:3)中で溶解・再結晶させることにより精製したもの²⁰⁾を 60℃で 40 h 以上減圧乾燥してから用いた。乾燥後の DMSO₂の水分濃度は、カールフィッシャー水分計によって、10 ppm 以下であることを確認した。AlCl₃については、ドライチャンバーまたはグローブボックス内で開封・保管し、そのまま用いた。添加剤のジメチルアミン塩酸塩(DMACl, Sigma-Aldrich、純度>99%)は、60℃で 24 h 以上減圧乾燥してから用いた。

サイクリックボルタンメトリーでは、作用極に直径 1.5 mm の Pt ディスク電極、対極に Al 板を用いた。参照極には、ガラス隔膜付きガラス管内に DMSO₂-AlCl₃ 溶液を入れ、そこに Al 線を浸漬させたものを用いた。定電流電析時の基板には、Cu 板(30 mm×15 mm×1 mm)を用いた。Cu 板表面を SiC 研磨紙で研磨し、エタノール中で超音波洗浄後、冷風乾燥させた。その後、PTFE テープを用いて一部被覆を施し、10 mm×10 mm の電析面が露出するようにした。電析時の対極にも Al 板を用いた。通常の電析時には、ガラス製広口試薬瓶を電解セルに用いた。ホットスターラー(Corning, PC-420D)により浴を回転速度 60 rpm で攪拌し、浴温を 110℃に保った状態で、電気化学アナライザー(ALS, Model 660C)を用いて電流密度 40~80 mA cm⁻²で定電流電析を行なった。

得られた電析試料の表面観察を、走査型電子顕微鏡(SEM: JEOL, JSM-6510LV)を用いて行い、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDX: OXFORD INSTRUMENTS, INCAx-act)を用いて組成分析を行った。また、X 線回折装置(XRD: PANalytical, X'Pert Pro-MPD)を用いて、電析物の相の同定を行なった。また、Al 電析の電流効率を ICP 発光分光分析により算出した。電析された Al 膜を希塩酸に溶解させた後、一定の倍率で希釈し ICP 発光分光分析により溶液中の Al 濃度を測定することで、Al 電析量を求めた。通電量から換算した Al 電析量の理論値と実測値との比から電流効率を求めた。

乾燥空气中での電析時にカソードから発生する気体を捕集する際には、ガラス製 H 字管(縦管内径 26.4 mm、水平管の内径および長さ 17.6 mm および 30 mm)を電解セルに用いて電析を行なった。この時、カソード室は、発生気体が逸脱しないよう、シリコンゴム栓を使って密閉する一方で、アノー

ド室は開放し、浴が常に乾燥空気と接触するようにした。オイルバスにより浴温を 110℃に保った状態で、電流密度 40 mA cm⁻²で 16 h の電析を行ない、カソード室の浴上に蓄積した気体をシリンジを用いて捕集した。捕集した気体の成分を、熱伝導度検出器(TCD)および水素炎イオン化検出器(FID)を用いたガスクロマトグラフ(Agilent, GC7890A)によって分析した。また、ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS: Shimadzu, GC/MS-QP2020)による分析も行なった。

浴の長期安定性を調べるため、添加剤 DMACl を加えた DMSO₂-AlCl₃ 浴(モル比 DMSO₂: AlCl₃: DMACl=10:3:0.01, 総重量 280 g)を用い、乾燥空气中で 35 日間に渡って断続的に Al 電析を行なった。この間、浴の成分調整は行わなかった。ただし、Al イオンは、電析時に Al アノードから浴に供給される。電析を 24 時間以上停止する場合には、浴を室温の状態乾燥空气中で保存した。この長期の実験において、一定期間経過ごとの電流効率を、電流密度 80 mA cm⁻²で 30 分間の電析を行なった際のカソードの重量変化から算出した。

3. 結果および考察

3. 1 サイクリックボルタンメトリーおよび定電流電析

アルゴンおよび乾燥空気雰囲気下での DMSO₂-AlCl₃ 浴のサイクリックボルタモグラム(CV)を図 1 に示す。アルゴン雰囲気において、電位を還元方向に掃引すると、-0.4 V 付近からカソード電流が立ち上がり、電位の掃引を酸化方向に折り返すと、0 V 付近からアノード電流が観測される。これらの電流は、それぞれ Al の還元析出および酸化溶解に対応する。乾燥空气中でも、立ち上がり電位に若干の違いはあるものの、アルゴン中と同様に、Al の還元析出および酸化溶解による電流が観測された。このことから、乾燥空気中においても、Al の電析が可能であることが予想される。CV において、アルゴン中と比べて乾燥空気中のほうが、Al 電析の過電圧がやや大きくなっており、Al の電析が起こり難くなっていることが示唆される。

Al の電析を確かめるため、Cu 板上に電流密度 40 mA cm⁻²で 15 分間の定電流電析を行なった。得られた電析膜の外観写真、XRD パターン、および EDX スペクトルを図 2 に示す。これまでの報告^{5),16)~22)}のように、アルゴン中では、平滑で

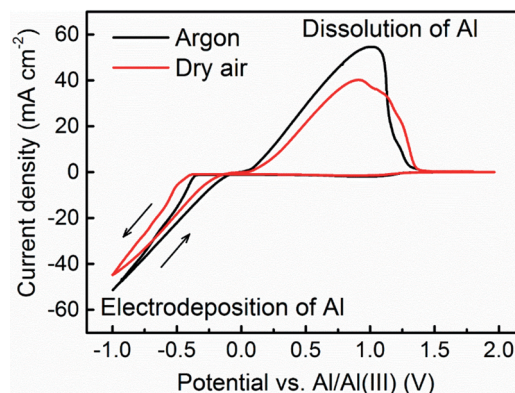


Fig. 1 Cyclic voltammograms on a Pt electrode in a DMSO₂-AlCl₃ (10:3 molar ratio) bath in argon and dry air. The scan rate was 50 mV s⁻¹.

均一に基板全体を覆う Al 電析膜が得られる。一方、乾燥空気中では、灰白色の電析物が得られたものの、電析物には穴や筋状の凹凸が生じた。これらの穴や筋の形状から、電析中にガス発生が生じたことが伺われる。実際、乾燥空気中での電析時に、カソード表面からの気泡の発生が目視で確認された。アルゴン中での電析時には、気泡は発生しなかった。アルゴン中および乾燥空気中のどちらで得られた電析物の XRD パターンにおいても、Cu 基板の回折ピークを除けば、金属 Al の回折ピークのみが検出された(図 2 c, d)。また、EDX スペクトルにおいても、電析物の主成分は Al であることが確認された(図 2 e, f)。浴由来の S および Cl も検出されるが、その含有率は 0.5 at.% 未満であった。また、いずれの電析物からも O の微弱なピーク(5% 以下)が検出されたが、その大きさに、アルゴンと乾燥雰囲気で顕著な違いはなかった。以上の結果から、乾燥空気中でも金属 Al の電析が可能であることが確かめられた。しかし、乾燥空気中で得られる電析物の表面形状は粗く不均一になることが明らかとなった。電析状態の改善を試み、DMSO₂: AlCl₃ = 10:2 ~ 10:3 の範囲で AlCl₃ 濃度が異なる浴を用い、電流密度を 40 ~ 80 mA cm⁻² の範囲で変化させて電析を行ったが、いずれの条件においても、アルゴン中では均一な Al 膜が電析され、乾燥空気中では上記の電析不良が起こる結果は変わらなかった。

3. 2 副反応

上記の Al 電析の電流効率を、ICP-AES 分析により求めると、アルゴン中および乾燥空気中において、それぞれ 96% および 94% であった。アルゴン中での電流損失は浴中の不純物によるものと思われる。一方、乾燥空気中での電流効率は、アルゴン中と比べて 2% 低かった。この 2% の電流効率の低下は乾燥空気中での電析時に見られた気体発生によるものと考えられる。

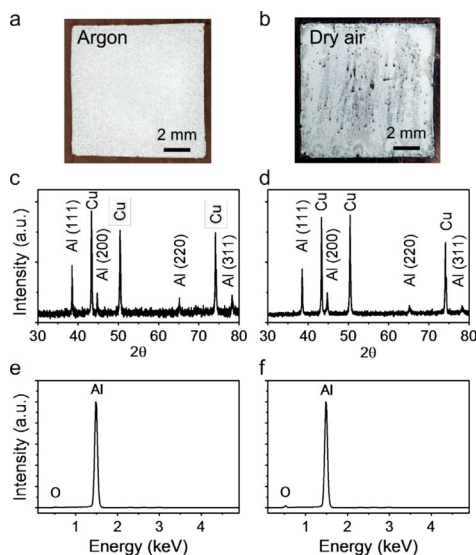


Fig. 2 (a, b) Photographs, (c, d) XRD patterns, and (e, f) EDX spectra of typical Al coatings electrodeposited in (a, c, e) argon and (b, d, f) dry air. The electrodeposition was performed on a Cu substrate at 40 mA cm⁻² for 15 min (for 36 C cm⁻²) using a DMSO₂-AlCl₃ bath (10:2 molar ratio).

乾燥空気中での電析時にカソード上で発生した気体を捕集し、ガスクロマトグラフによって分析した(図 3)。TCD による分析から、捕集気体に大量の H₂ が含まれていることが明らかとなった。O₂ および N₂ も検出されたが、その存在比が大気のものとはほぼ一致するため、これらは捕集気体への大気の混入によるものと考えられる。FID による分析では、メタンも検出されたが、その濃度は H₂ の 5% 未満と微量であった。GC-MS では、エタンなどの炭化水素も検出されたが、その濃度は 100 ppm 未満であった。以上の分析から、発生気体は主に H₂ であることが判明した。

浴成分のうち、H を含むのは、DMSO₂ のメチル基だけである。アルゴン中の電析では気体は発生しないため、乾燥空気中での H₂ 発生反応には溶存酸素が関与していることが推測される。溶存酸素がカソード反応によりスーパーオキシドアニオン(O₂⁻)に還元され(O₂ + e⁻ → O₂⁻)、O₂⁻ が DMSO₂ を分解し、H₂ ガスが放出される反応経路が考えられる。ルイス塩基性のイミダゾリウムクロリド-AlCl₃ イオン液体では、-0.4 V vs. Al/Al (III) 以下の電位で溶存酸素が還元されることが報告されている²⁴⁾。DMSO₂ 浴でも、同様の電位で溶存酸素の還元が起こると思われる、Al の電析時には溶存酸素の還元も進行すると考えられる。図 1 の CV では、溶存酸素の還元による電流は認められないが、溶存酸素の還元電流は微弱であり、Al の電析電流に埋もれたと考えられる。また、Sharon らは、酸素存在下でジメチルスルホキシド(DMSO)を溶媒に用いて電解を行なうと、O₂⁻ が発生し、O₂⁻ によって、DMSO からの脱プロトン反応が起こることを報告している²⁵⁾。DMSO₂ は DMSO よりも高い酸性度を示す^{26,27)} ため、同様の脱プロトン反応が起こると思われる。さらに、この脱プロトン反応による DMSO₂ の分解生成物が、カソード表面に吸着し Al 電析を阻害することが、乾燥空気中での電析不良の原因である可能性がある。H₂ 気泡の電極への付着も、電析物に穴や傷が形成される原因として考えられる。しかし、後述するように、少量の添加剤を浴に加えると、無添加時と同様に H₂ 気泡が発生するにも関わらず、電析物に穴や傷が形成されなくなる。このため、H₂ 気泡以外の物質が Al 電析の阻害に大きく関与していると考えられ、その可能性として、DMSO₂ の分解生成物の吸着が疑われる。

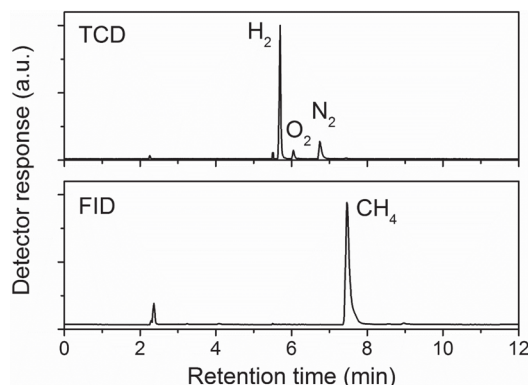


Fig. 3 GC-TCD and GC-FID chromatograms of the gas evolved during Al electrodeposition in dry air.

3. 3 添加剤

電析物の均一性及び外観の改善を目的に、様々な有機化合物を浴に添加し、その添加剤としての効果を調べた。その結果、アルキルアミン塩酸塩を浴に添加した場合に、均一な Al 電析物が得られることが見出された。図 4 にジメチルアミン塩酸塩 (DMACI) を添加した浴から得られた Al 電析膜の外観を示す。比較として、添加剤を含まない浴から、同じ電析条件で得られた Al 膜の外観を図 4 a に示す。前述のように、添加剤を含まない浴を用いて乾燥空气中で電析を行うと、筋状の傷や穴が形成された不均一な Al 電析膜が得られる。図 4 a の写真のように、傷や穴は電析面の中央部に多く形成される傾向にある。これは、電流が集中する電析面の周辺部で Al 電析が多く起こる一方で、溶存酸素は、拡散によって、電流密度と無関係に一定の速度で電極表面に供給されるため、Al 電析に対する溶存酸素の影響が電析面の中央部より大きく出た結果と考えられる。一方、図 4 b のように、10 mmol の DMACI を含む浴からは、穴や傷がなく、電析面を均一に覆う Al 電析膜が得られた。しかし、DMACI を 100 mmol まで過剰に添加すると、得られる電析膜には、再び、穴や筋状の傷が見られるようになった (図 4 c)。図 4 d に、DMACI を 10 mmol 添加した浴から得られた電析膜の断面 SEM 像を示す。厚さ 10 μm 程度の比較的平滑で緻密な膜が形成されていることがわかる。図 4 e に示す EDX スペクトルから、この膜が金属 Al からなることが確認できる。Al 電析膜の断面全体を調べても、少なくとも 100 nm 以上の大きさのボイドまたは酸化物相の存在は確認されなかった。

DMACI を 10 および 100 mmol 含む浴からの乾燥空气中での Al 電析の電流効率はそれぞれ 93% および 85% であった。DMACI の添加によって電流効率は低下した。この電流効率の低下は DMACI のカソード還元²⁸⁾によるものと考えられる。DMACI を過剰に添加した場合に電析物に筋状の凹凸が生じるのは、DMACI のカソード還元によって発生した大量の H_2 気泡²⁸⁾が電析面に付着し、その気泡によって Al の電析が阻

害されるためと推測される。DMACI の添加量が少量の場合は、 H_2 が発生するものの、その量が Al の電析を阻害するほど多量ではないと考えられる。

上記のように、適量の DMACI を浴に添加すると、乾燥空气中でも均一で平滑な Al 電析物が得られた。同様の効果は、他の第 1~3 級アルキルアミン塩酸塩 ($(\text{CH}_3)_x\text{NH}_{3-x}\cdot\text{HCl}$ および $(\text{C}_2\text{H}_5)_x\text{NH}_{3-x}\cdot\text{HCl}$, $x=1\sim3$) を浴に添加した場合にも見られた。

従来のアルゴン雰囲気下での研究により、アルキルアミン塩酸塩をジメチルスルホン浴に添加すると、電析される Al 膜に含まれる S および Cl といった浴由来の不純物の含有量が減少する¹⁸⁾ことが分かっている。不純物含有率の減少は、カソード表面にアルキルアミンが優先的に吸着し、それによって、 AlCl_4^- や DMSO_2 などの不純物の原因となるイオンや分子のカソード表面への吸着が抑制されるために起こる¹⁸⁾と考えられている。乾燥空气中での電析において、アルキルアミン塩酸塩の添加によって穴や傷のない Al 電析膜が得られるようになるメカニズムにおいても、アルキルアミンのカソード表面への優先吸着が関与していると推察される。前述のように、乾燥空气中において添加剤を用いずに電析を行うと Al 電析膜に穴や筋状の凹凸が生じる原因は、酸素存在下でのカソード反応によって DMSO_2 が分解され、その分解生成物が電極表面に吸着し、Al 電析を阻害するためと推測している。アルキルアミン塩酸塩を浴に添加すると、アルキルアミンが優先的に電極に吸着し、 DMSO_2 の分解生成物の吸着が防がれるため、穴や傷のない Al 電析膜が得られるようになるかと推察される。

3. 4 浴の長期安定性

DMACI を浴に添加することで、乾燥空气中でも、良好な Al 膜が得られることが明らかとなった。浴の長期安定性を確かめるため、単一の浴を乾燥空气中で約 1 ヶ月間に渡って用い、電流密度 80 mA cm^{-2} での定電流電析を通電時間の合計が 100 h に達するまで断続的に行った。建浴から 17, 28, および 35 日経過後の浴から得られた Al 電析膜の外観写真を図 5 に示す。図 5 a-c の写真のように、乾燥空气中で 100 h の電析に使われ、建浴から 1 ヶ月以上経過した浴からも、電析面全体を覆う Al 電析膜が得られた。図 5 の電析物の外観が、図 4 b のものと比べてやや均一性に劣るのは、図 5 の電析物のほうが厚いこと ($50\text{ }\mu\text{m}$ vs. $10\text{ }\mu\text{m}$) と、長期間の電解によってアノードからの脱落粒子が浴に浮遊し、その一部がカソード表面に付着したことが原因である。アノードバッグを用いることで、この問題は回避できると考えられる。図 5 d および図 5 e に示す SEM 像から、本浴から得られる電析膜は、粒径 2~10 μm の角ばった Al 結晶粒からなることが分かる。この形態は、建浴から 1 ヶ月以上経過した浴から得られた電析膜でも、建浴直後に得られた膜のものとはほぼ同じであることが確かめられた。また、100 h の通電を通じて、電流効率は 93% 以上の高い値を保つことが明らかとなった (図 5 f)。

前述のように、乾燥空气中での電析によって、 DMSO_2 の分解が徐々に進行すると考えられる。電析中に発生する気体からは S を含む分子は検出されなかったため、 DMSO_2 の分解生成物は浴中に蓄積していくと考えられる。したがって、

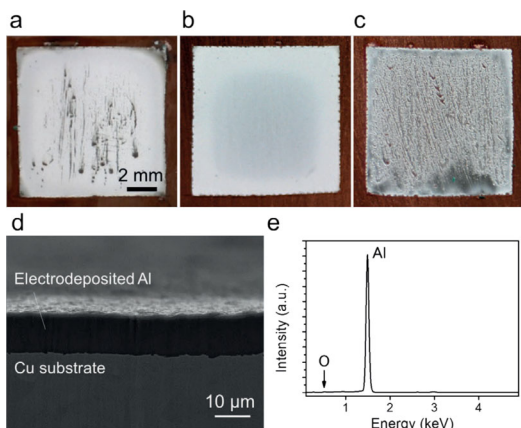


Fig. 4 (a-c) Photographs of the Al coatings electrodeposited from the $\text{DMSO}_2\text{-AlCl}_3\text{-DMACI}$ (10:3: x molar ratio) baths in dry air, where $x=0$ (a), 0.01 (b), and 0.1 (c). (d) SEM image and (e) EDX spectrum of the cross section of the Al coating electrodeposited from the bath with $x=0.01$. The electrodeposition was performed at 80 mA cm^{-2} for 7.5 min (for 36 C cm^{-2}).

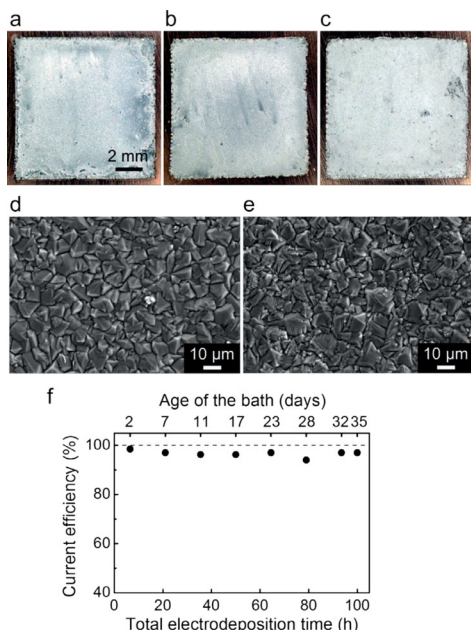


Fig. 5 Photographs of the Al coatings obtained by electrodeposition at 80 mA cm⁻² for 30 min (for 144 C cm⁻²) in dry air from the DMSO₂-AlCl₃-DMACl (10:3:0.01 molar ratio) bath at the times when the bath was (a) 17, (b) 28, and (c) 35 days old and had been used for electrodeposition for (a) 50, (b) 79, and (c) 100 h in total, respectively. SEM images of the Al coatings electrodeposited from the (d) fresh and (e) 35-day-old bath. (f) Current efficiency for the Al electrodeposition vs. age of the bath in dry air.

浴をさらに使い続けられ、最終的には浴の劣化の影響が見られることが予測される。しかし、電流効率が93%以上の高い値を示すことから分かるように、DMSO₂の分解は顕著に進行するものではない。本実験によって、乾燥空気中において浴を使い続けても、少なくとも一ヶ月間、または、浴の初期重量 280 g に対して総通電量が 28.8 kC に達するまでは、良好な Al 電析が行なえることが明らかとなった。

4. 結 言

ジメチルスルホン浴を用い、乾燥空気中で Al 電析が可能であることを実証した。乾燥空気中でも、金属 Al の電析は可能であったが、浴に添加剤が含まれない場合、得られる Al 電析膜には多数の穴や筋状の凹凸が形成された。乾燥空気中での電析時には、カソードから H₂ ガスが発生した。このことは、酸素存在下で DMSO₂ がカソード還元によって分解されたことを示唆している。DMSO₂ の分解生成物の吸着が、乾燥雰囲気中での電析不良の原因と推測された。少量のアルキルアミン塩酸塩を添加剤として浴に加えると、乾燥空気中においても、良好な外観をもつ緻密で均一な Al 電析膜が得られた。乾燥空気中において、同一の浴を一ヶ月以上の期間に渡って使い続け、合計 100 h の電析に使用しても、なお、電析面全体を覆う均一な Al 電析膜が得られ、電流効率 93% 以上が維持された。乾燥雰囲気での電析の操業は、厳密な密閉を必要とする不活性雰囲気での操業と比べて、格段に容易であり、生産性が高く、コストの観点から有利であるため、Al 電析の工業利用への発展に貢献できると考えられる。

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 JP15H04156, JP18H01751 の助成を受けたものである。ガスクロマトグラフィーを実施していただきました株式会社東レリサーチセンターの大橋晃子氏、富永達哉氏に感謝いたします。

(Received June 19, 2019 ; Accepted July 17, 2019)

文 献

- 1) Y. G. Zhao, T. J. VanderNoot ; *Electrochim. Acta*, **42**, 3 (1997).
- 2) S. Shiomi, M. Miyake, T. Hirato ; *J. Japan Inst. Light Met.*, **63**, 234 (2013).
- 3) T. Tsuda, G. R. Stafford, C. L. Hussey ; *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H5007 (2017).
- 4) V. Kamavaram, D. Mantha, R. G. Reddy ; *Electrochim. Acta*, **50**, 3286 (2005).
- 5) T. Jiang, M. J. C. Brym, G. Dube, A. Asia, G. M. Brisard ; *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 6309 (2007).
- 6) 岡本篤志, 森田昌行, 吉本信子 ; 表面技術, **63**, 641 (2012).
- 7) 岡本篤志, 丹羽直敏, 江頭 港, 森田昌行, 吉本信子 ; *Electrochemistry*, **81**, 906 (2013).
- 8) S. Zein El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, F. Endres ; *Chem Phys Chem*, **7**, 1535 (2006).
- 9) W. Simka, D. Puszczczyk, G. Nawrat ; *Electrochim. Acta*, **54**, 5307 (2009).
- 10) A. P. Abbott, R. C. Harris, Y. T. Hsieh, K. S. Rydera, I. W. Sun ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 14675 (2014).
- 11) A. Bakkar, V. Neubert ; *Electrochem. commun.*, **51**, 113 (2015).
- 12) S. Z. El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, F. Endres ; *Electrochem. commun.*, **7**, 1111 (2005).
- 13) A. V. Oriani, P. Cojocar, C. Monzani, E. Vallés, E. Gómez ; *J. Electroanal. Chem.*, **793**, 85 (2017).
- 14) J.-P. M. Veder, M. D. Horne, T. Rüther, A. M. Bond, T. Rodopoulos ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 7470 (2013).
- 15) E. M. Moustafa, S. Z. El Abedin, A. Shkurankov, E. Zschippang, A. Y. Saad, A. Bund, F. Endres ; *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4693 (2007).
- 16) M. Miyake, H. Fujii, T. Hirato ; *Surf. Coatings Technol.*, **277**, 160 (2015).
- 17) M. Miyake, Y. Kubo, T. Hirato ; *Electrochim. Acta*, **120**, 423 (2014).
- 18) M. Miyake, H. Motonami, S. Shiomi, T. Hirato ; *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 4225 (2012).
- 19) M. Miyake, S. Tajikara, T. Hirato ; *Surf. Coatings Technol.*, **205**, 5141 (2011).
- 20) L. Legrand, A. Tranchant, R. Messina, F. Romain, A. Lautie ; *Inorg. Chem.*, **35**, 1310 (1996).
- 21) M. Miyake, H. Motonami, T. Hirato ; *Isij Int.*, **52**, 2273 (2012).
- 22) S. Shiomi, M. Miyake, T. Hirato ; *J. Electrochem. Soc.*, **159**, D225 (2012).
- 23) I. Matsui, S. Ono, Y. Takigawa, T. Uesugi, K. Higashi ; *Mater. Sci. Eng. A*, **550**, 363 (2012).
- 24) M. T. Carter, R. A. Osteryoung, C. L. Hussey, S. K. D. Strubinger ; *Inorg. Chem.*, **30**, 1149 (1991).
- 25) D. Sharon, M. Afri, M. Noked, A. Garsuch, A. A. Frimer, D. Aurbach ; *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 3115 (2013).
- 26) P. Speers, K. E. Laidig, A. Streitwieser ; *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9257 (1994).
- 27) E. D. Glendening, A. L. Shrout ; *J. Phys. Chem. A*, **109**, 4966 (2005).
- 28) J. E. Dubois, A. Monvernay, P. C. Lacaze ; *Electrochim. Acta*, **15**, 315 (1970).