



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	低温溶融塩・室温イオン液体を用いるAlおよびAl合金電析
Author(s)	上田, 幹人; 宇井, 幸一
Citation	表面技術, 60(8), 491-496 https://doi.org/10.4139/sfj.60.491
Issue Date	2009-08-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74940
Type	journal article
File Information	60_491.pdf



低温溶融塩・室温イオン液体を用いる Al および Al 合金電析

上 田 幹 人^a, 宇 井 幸 一^b^a 北海道大学 大学院工学研究科 (〒 060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目)^b 岩手大学 大学院工学研究科 (〒 020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5)Aluminum and Aluminum Alloy Electrodeposition
in Low-Temperature Molten Salts and Room-Temperature Ionic LiquidsMikito UEDA^a and Koichi UI^b^a Graduate School of Engineering, Hokkaido University (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)^b Graduate School of Engineering, Iwate University (4-3-5, Ueda, Morioka-shi, Iwate 020-8551)**Keywords** : Aluminum, Electrodeposition, Low-Temperature Molten Salts, Room-Temperature Ionic Liquids

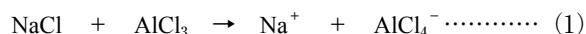
1. はじめに

軽金属に分類される Al は、耐食性、熱伝導性、および電気伝導性に優れるので、構造材から電子部品に至るまで、幅広い分野に用いられている。しかし、Al は卑な金属(標準電極電位 -1.676V vs. SHE)であるため、水溶液系からの電析は不可能なので、有機溶媒系または溶融塩系からの電析が研究されている。また、溶融塩の研究において、Al の電析反応が関与するものの報告は非常に多い。30 年前であれば高温溶融塩を用いての Al 電解製造に関するものであったが、最近では、固体で析出させる Al 電析に関わるものや、他の成分との共析反応による Al 合金電析に関する報告も数多くある。電解液についても、従来からの浴温 150°C 前後で取り扱うことのできる無機溶融塩の他に、有機物を含む室温イオン液体と呼ばれる室温域で液体を形成する室温型溶融塩(常温型溶融塩)も多く用いられている。ここでは、Al 電析および Al 合金電析について、電解液の種類に大別して、それらの報告を解説する。

2. AlCl_3 系溶融塩のイオンの種類

AlCl_3 は昇華性の物質であり、単塩だけでは溶融塩を形成することができない。そこで NaCl のような 1 価の塩化物との組み合わせにより、2 成分系の溶融塩とする。この場合には Cl^- が供与されるため、 AlCl_3 は AlCl_4^- としてイオンを形成する。即ち、ルイス酸である AlCl_3 (塩化物アクセプター)とルイス塩基として作用する金属塩化物(塩化物ドナー)を混合し、温度制御を行うことにより、溶融塩が構成される。図 1 に AlCl_3 - NaCl の二元系状態図を示す¹⁾。 NaCl 単独ではその融点は 803°C であるが、これに AlCl_3 を添加することで融点は著しく低下する。混合比 1:1 (NaCl および AlCl_3 の分率が 50mol%)での融点はおよそ 160°C であるが、さらに AlCl_3 を混合することでわずかに融点は下降し、 AlCl_3 分率が

約 63mol% のとき最低の融点を示す。このときのイオンの形態を示すと式(1)の反応より、ナトリウムとアルミニウムはイオン化し、それぞれ、 Na^+ および AlCl_4^- のような形態となっている。

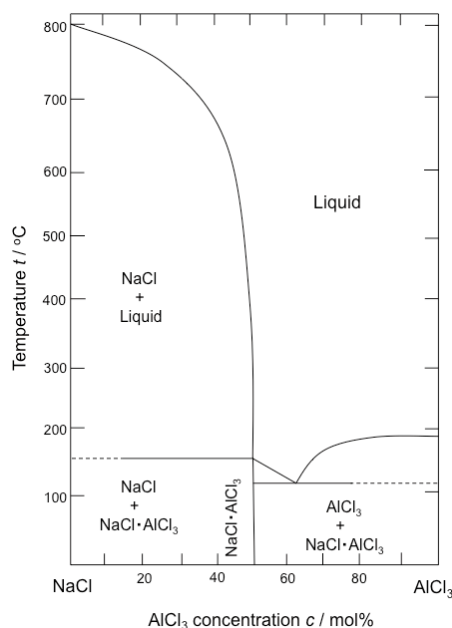


これよりも AlCl_3 が過剰になると (50mol% 以上)、さらに式(2)の反応も進行し、

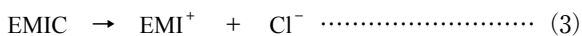


アルミニウムイオンは Al_2Cl_7^- という二量体を形成する。この Al_2Cl_7^- が Al 電析に必要なイオン種となる。

一方、有機系室温型溶融塩も、 AlCl_3 と有機塩化物の混合塩を中心に広く研究されてきた。有機塩化物としては、1-ブ

図 1 NaCl - AlCl_3 二元系状態図¹⁾

チルピリジニウムクロリド(BPC) や 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(EMIC)など(図2)が、主な研究対象となってきた。このような混合物を室温型溶融塩と呼ぶ理由は、図3に示す状態図からも明らかのように、構成する単塩の融点は常温よりはるかに高いが、混合塩の融点が常温以下の領域になるからである²⁾。本稿では、このうち最も低い融点をもつ AlCl_3 -EMIC 溶融塩を紹介する。浴中イオン種変化を考察する手法の一つとして、浴中における Al イオン種に関する平衡反応を考慮し、 AlCl_3 分率変化に対する Al 電極の自然電位変化を測定する方法がある³⁾。Al 電極の自然電位は、 AlCl_3 の分率が 50mol% を境に急激に変化するので、 AlCl_3 分率 50mol% を境に存在イオン種の活量が急激に変化していることが予測される。このような活量変化は、ルイス酸塩基平衡を考慮することで理解できる^{4),5)}。すなわち、EMIC は式(3)のように容易に完全解離し、ルイス塩基である Cl^- を放出する。



この Cl^- は、ルイス酸として作用する AlCl_3 分子と反応して、式(4)のように AlCl_4^- を形成する。

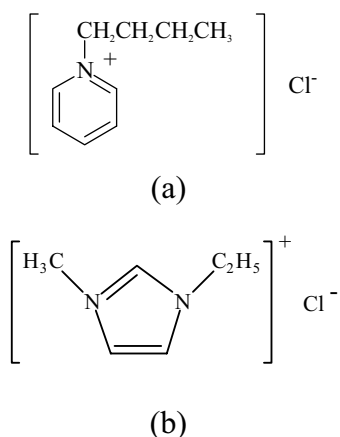


図2 BPC および EMIC の構造式

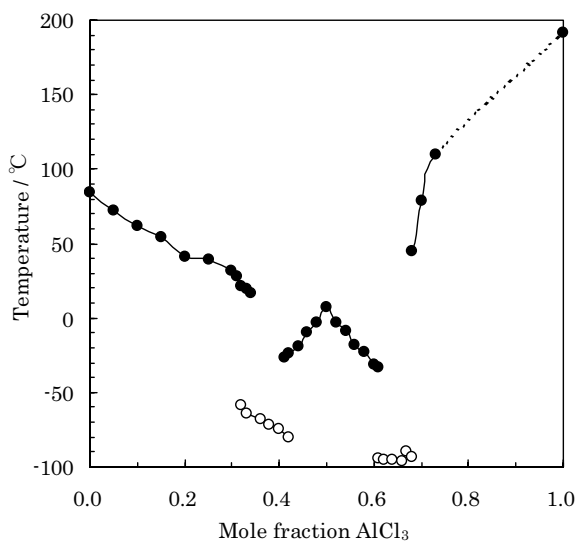
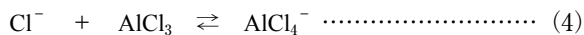
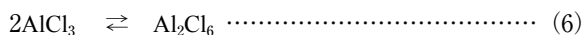
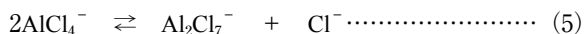


図3 AlCl_3 -EMIC 二元系状態図²⁾

●：融点と凝固点，○：ガラス転移点



組成全域において、 AlCl_3 -NaCl 溶融塩^{6)~8)}と同様、式(3)~(5)のような酸塩基平衡反応が成立していると考えられる。また、 AlCl_3 の分率が 50mol% より高い領域で、式(6)と(7)が成立していると考えられる。



また、Al 極での支配的な電気化学的平衡反応は、 AlCl_3 分率 50mol% 以下では式(8)、 AlCl_3 分率 50mol% 以上では式(9)が考えられる(なお、式(8)の可逆性は、現在でも、議論されている)。



これらを用いて、 AlCl_3 -EMIC 溶融塩中の各イオン種の活量を計算すると、図4に示すようになる⁹⁾。 AlCl_3 分率 50mol% を境に、 Al_2Cl_7^- の活量は急激に増加し、それとは対照的に Cl^- の活量は急激に減少する。また、 AlCl_4^- の活量は、 AlCl_3 分率が高くなるにつれて、はじめは高くなり、50mol% を超えると低くなる。

このような活量変化は、 AlCl_3 -NaCl 溶融塩も同様であり^{6)~8)}、浴中のアニオンに注目すると、 AlCl_3 分率 50mol% 未満(塩基性浴と呼ばれる)では AlCl_4^- と Cl^- が、 AlCl_3 分率 50mol% (中性浴と呼ばれる)では AlCl_4^- が、 AlCl_3 分率が 50mol% より高い範囲(酸性浴と呼ばれる)では、60mol% 付近までは AlCl_4^- がそれより少ない Al_2Cl_7^- と、それ以上では Al_2Cl_7^- とそれより少ない AlCl_4^- が支配的イオン種となる。また、 AlCl_3 -BPC 溶融塩の浴中イオン種の活量変化も、 EMI^+ カチオンが BP^+ カチオンに置き換わるだけで、図4と同様の傾向を示す^{10)~13)}。いずれの系においても、後述するように、Al 電析の研究には酸性浴を用い、Al 電析以外に注目する場合には塩基性浴を用いる。

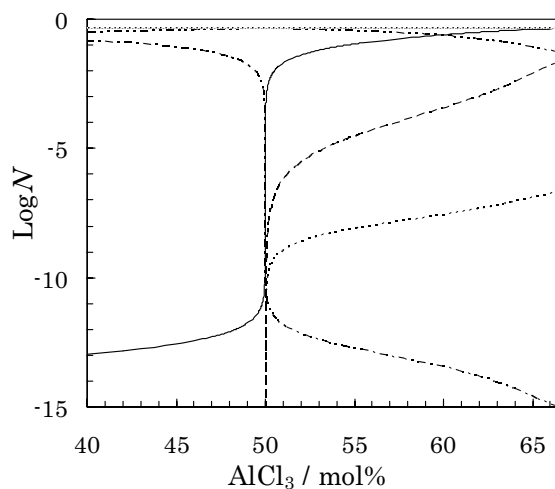


図4 AlCl_3 -EMIC 溶融塩のイオン種の活量シミュレーション結果(30°C)⁹⁾

— : Cl^- , — : Al_2Cl_7^- , ··· : AlCl_4^- ,
 ····· : AlCl_3 , - - - : Al_2Cl_6 , - - - : EMI^+

3. AlCl_3 系溶融塩の物性と電気化学的挙動

無機系の NaCl-KCl-AlCl_3 溶融塩 (共晶組成) の融点は 93°C で、通常この溶融塩は、 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ で用いられる。 200°C 以上の温度にすると AlCl_3 の蒸発が激しくなり、溶融塩組成が変化するので、そのような温度での実験はあまり行われない。

一方、 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ または $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ 溶融塩の場合、組成にもよるが融点は両者とも -50°C 以下なので、実際に電解を行うにはそれよりも高い温度に保持することになる。温度を上げすぎると (たとえば 150°C 以上) EMI^+ または BP^+ カチオンが変化してしまうため、通常は室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ 程度である。

$\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 溶融塩の主な物性として、密度、粘度、および導電率を図 5 に示す⁴⁾。密度は AlCl_3 分率が増加するとともに高くなるが、粘度と導電率は低下する。この傾向は $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ 溶融塩でも同様である。室温型溶融塩には一般的にワルデン則が適用され、粘度が低下すると導電率は高くなるが、 AlCl_3 系溶融塩の場合、 AlCl_3 分率が増加するにつれて、粘度と導電率はともに低下する。これは、組成に依存して浴中のイオン種 (Cl^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^-) の相対量が大きく変化しているためと考えられる。

また、EMIC 系および BPC 系を比較すると、密度こそ EMIC 系とほぼ同じであるが、EMIC 系の導電率は BPC 系の約 2 倍、EMIC 系の粘度は BPC 系の約半分になる。導電率が比較的高いことから、EMIC 系溶融塩を扱った報告が多数ある。無機系の低温溶融塩では、これらよりも粘性は低く、導電性も大きな値を示し、比較的大きな電流を印加することができる。

これまで述べてきたように、 AlCl_3 系溶融塩の特徴の 1 つは、浴組成により浴中の支配的イオン種が異なることである。このことは諸物性だけでなく、電気化学的特性にも影響を及ぼす。例として、 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 溶融塩の電位窓を図 6 に示す¹⁴⁾。酸化限界に相当する電極反応は、浴組成により異なる。いずれにしても塩素発生反応だが、その電位は溶融塩中での Cl^-

濃度 (あるいは AlCl_4^- 濃度) の違いにより、塩基性浴では $1.0\text{V vs. Al (III) / Al}$ 付近で、中性および酸性浴では $2.5\text{V vs. Al (III) / Al}$ 付近と貴な電位にシフトする¹⁵⁾。一方、還元限界も浴組成により異なる。酸性浴中では $0\text{V vs. Al (III) / Al}$ 付近で、式 (9) で示される Al の析出反応が起こる。一方で、中性および塩基性浴では、酸性浴で起こる Al 析出反応は消失し、還元限界は $-2.2\text{V vs. Al (III) / Al}$ 付近となる。これは EMI^+ カチオンの還元分解反応^{16),17)} といわれており、中性および塩基性浴では、式 (8) による Al の電析反応は起こらない。また、 $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ 溶融塩の電位窓は、酸性浴では同じだが、中性および塩基性浴では 1V 程度小さい。これは、酸化限界はともに EMIC 系と同様だが、中性および塩基性浴の還元限界は BP^+ カチオンの還元分解電位なので、 EMI^+ カチオンよりも 1V 程度貴な電位になるからである^{18),19)}。よって、 Cl^- 濃度が低く、Al の電析が起こらない結果として、 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 溶融塩の中性浴の電位窓は約 4V を示す。また、酸性浴では、Al の析出・溶解反応が起こる。このような性質を活用すれば、各種金属・合金の電析用電解液のみならず、高起電力の電池用電解液に利用することが期待できる。

したがって、組成、実験温度、電流密度や価格等を考慮して、目的にあった液体を選択して実験することができる。それでは、無機系低温溶融塩および有機系室温型溶融塩における Al および Al 合金電析の報告例を以下に紹介する。

4. 無機系低温溶融塩中を用いる Al および Al 合金電析

無機系低温溶融塩における Al の電析については本誌でも述べてきたが²⁰⁾、Al のデンドライト成長をいかに抑制するかが難しく、この溶融塩で実験するさいの鍵となる。数 μm 程度しか平滑に電析できないため、この系における工業化は行われていない。この系は、 150°C 程度の温度であるため、水溶液系で用いられている平滑剤や光沢剤などを使うことができないが、今後有効な添加剤が開発されれば、無機系低温溶融塩における純アルミニウム電析が工業レベルで展開される可能性もある。

この系では、純 Al を $10\mu\text{m}$ 程度の膜厚まで平滑に電析することは難しいが、Al 合金形成の場合には、平滑な電析膜が形成できるという報告がある。以下にこれらの例について

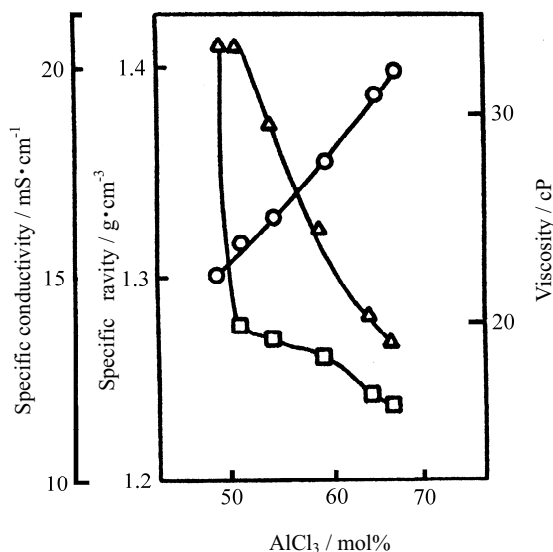


図 5 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 溶融塩の主な物性⁴⁾

○: 密度 (25°C), □: 粘度 (20°C), △: 導電率 (25°C)

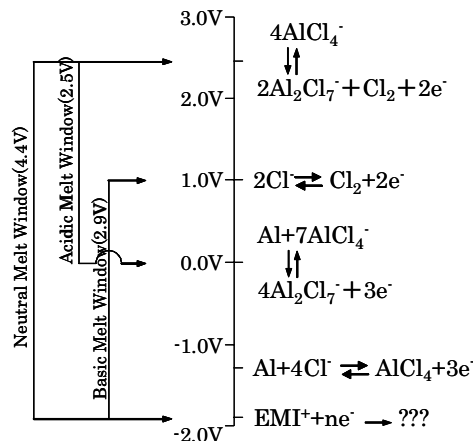


図 6 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 溶融塩の電位窓¹⁴⁾

紹介する。Moffat は 175℃ の $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 溶融塩に CrCl_2 を溶解し、Al-Cr 合金の共析が起こることを報告している²¹⁾。この中で電析物中の Cr 濃度によっては非晶質の合金電析物が形成されると報告している。松永らの研究においても非晶質の Al-Cr 合金についての報告があり、電析メカニズムについても説明されている²²⁾。筆者らも Al-Cr 合金を軽量材料の TiAl の高温耐酸化性向上のために電析し、効果があることを確認している。この実験における合金電析は比較的平滑に形成することが可能で、膜厚は 10 ~ 20 μm であった²³⁾。

Al-Mn 合金では、Stafford が $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 溶融塩中で銅表面上に非晶質の Al-Mn 合金が得られることを見出している²⁴⁾。めっきという観点では後述する内田らの研究がある。

Al-Ni 電析に関する研究については、Moffat が電析という観点で $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 溶融塩を用いて研究しており、電解電位の制御によって純 Ni から純 Al まで各種組成が電析することを報告している²⁵⁾。

Al-Ti 合金についても、めっきという観点とは異なるが Stafford が、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 溶融塩から Al_3Ti の電析物が得られることを報告している²⁶⁾。また内田らは、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 溶融塩中に TiCl_3 を導入しながら Ti 含有量が 40mass% の Al-Ti 合金の平滑電析が可能であることを記述している²⁷⁾。

二元合金系ではないが、筆者らは Al-Cr および Al-Ni 合金電析の発展系として、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 溶融塩を用いて Al-Cr-Ni 合金電析について報告した²⁸⁾。3 成分系における定電位電解による組成制御は、電解液組成を各種調整しても限界があるため、パルス電解を利用しながら 3 成分の合金組成を制御した。電析物の表面は、平滑ではないものの比較的フラットであった。

この他に $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 溶融塩を用いての研究報告として Al-Li²⁹⁾ や Al-Pb³⁰⁾ についての特許がある。

工業化に近い例としては、内田らの Al-Mn 合金電析の報告がある^{31), 32)}。その中では Al-Mn 合金における非晶質相が形成される組成や電析物の耐食性について示されている。また鋼板コイルへの Al-Mn 合金電析の適用を考え、ベンチスケールで電解脱脂、水洗、酸洗、予熱、活性化処理、電析、水洗、および乾燥の工程を連続的にを行い、平滑めっきが行われたことを報告している。

5. 有機系室温型溶融塩を用いる Al および Al 合金電析

有機系室温型溶融塩の歴史は意外と古い。1951 年、Hurley らがモル比 2 : 1 の組成付近にて、常温で溶融する $\text{AlCl}_3\text{-N}$ -エチルピリジニウムブロミド (EPB) 溶融塩を見出し、Al の電析に関する報告を行った^{33), 34)}。1979 年には、Osteryoung らは常温で溶融する組成範囲の広い $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ 溶融塩を見出した³⁵⁾。さらに、1982 年、Wilkes らが AlCl_3 -ハロゲン化アルキルイミダゾリウム溶融塩が常温で溶融し、その中でも $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 溶融塩が優れた特性を示すことを見出した³⁶⁾。また、 AlCl_3 -トリメチルフェニルアンモニウムクロリド (TMPAC) 溶融塩からの Al の電析も報告されている^{37), 38)}。このようなルイス酸塩基平衡を形成する溶融塩中での Al の電析反応は、式 (9) に示すカソード反応のように、酸性浴 (50mol% AlCl_3) 中に存在する Al_2Cl_7^- の還元によって起こる。

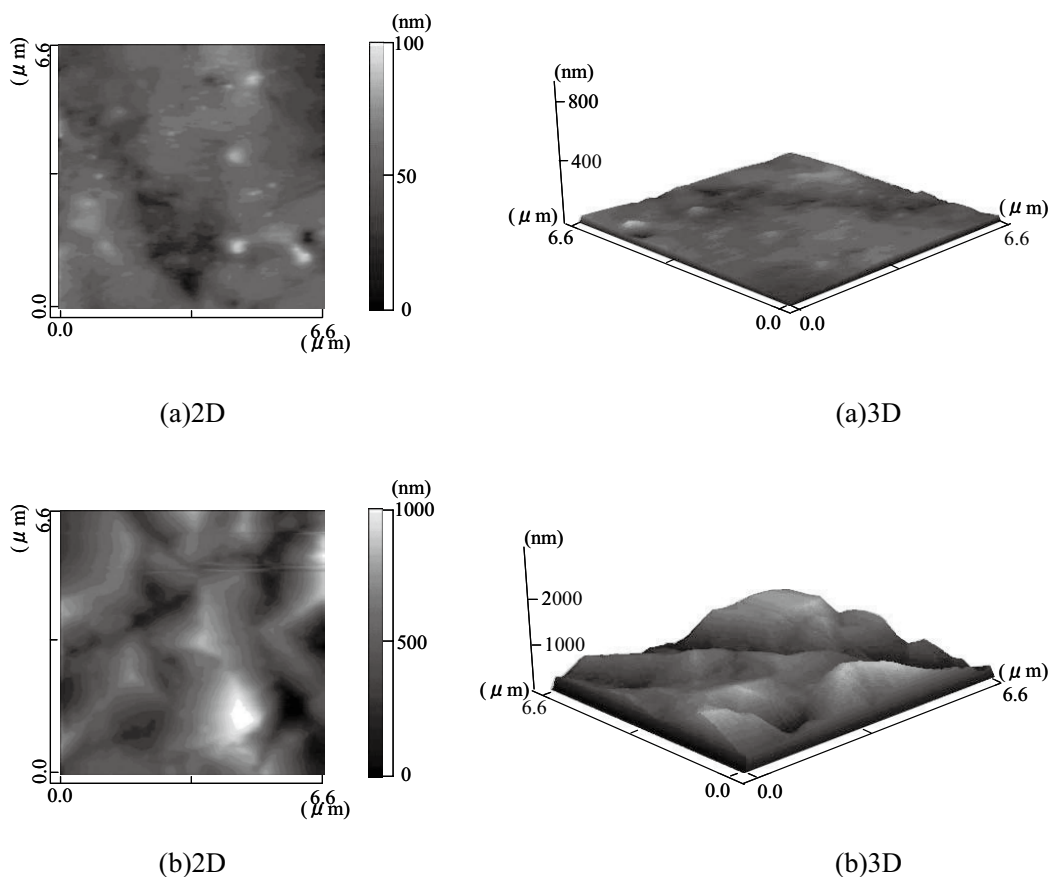
$\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ 溶融塩では、 Al_2Cl_7^- の還元反応は核生成が優先されることを報告している³⁹⁾。

有機系室温型溶融塩を用いる Al の電析の場合、前項の無機系低温溶融塩と異なり、皮膜厚さ 10 μm 以下では、表面の凹凸もそれほど問題とならないが、皮膜の厚さがより厚くなると凹凸が激しくなる^{4), 40)}。そこで、平滑性を向上させることを目的として、電析浴に添加剤を加えることが検討されてきた。通常、溶融塩電解における添加剤は一般的に無機物が用いられるが、常温で溶融する浴には有機溶媒が使用できる。有機溶媒には多種多様のものがあるが、アルコール、ケトン類は溶融塩浴と反応するため適切ではない⁴⁰⁾。有機溶媒添加の一例として、1, 10- フェナントロリンを微量添加することで、電析物表面の平滑化が可能なが報告されている^{4), 40)}。なお、1998 年までの内容は、高橋^{4), 41)}の解説を参照頂き、本稿では、その後の主な技術動向を、配向電析、複合めっき、合金電析、および無電解めっきに大別して紹介する。

配向制御された金属の用途は広い。Al の配向電析に関する報告例としては、高橋らが $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ 溶融塩にベンゼンやトルエンを混合することにより、Al 電析物の表面状態を制御でき、しかも面配向できることを見出している⁴²⁾。その後、Hussey らもベンゼンを $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 溶融塩に混合し、(110) 面への配向度が 2.0 ~ 3.25 程度に優先配向した Al 電析物を得ている⁴³⁾。また、津田らは環境負荷を考慮して、有機溶媒ではなく LaCl_3 を $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 溶融塩に混合し、(100) 面への配向度が 2 ~ 2.5 程度に優先配向した Al 電析物を得ている⁴⁴⁾。

著者らも、混合する芳香族化合物の種類が、その配向性に及ぼす影響を検討してきた。トルエンを混合した浴からの Al 電析物は、(100) 面への配向度が 4 程度に優先配向する⁴⁵⁾。また、キシレン (*o*-, *m*-, *p*-) 異性体を混合した浴を用いて、Al の電析を試みたところ、異性体に関わらず、混合量の増加に伴い、(110) 面配向が強まる傾向がみられた⁴⁶⁾。*m*-キシレン 50mol% 混合浴においてのみ、金属光沢を有する (100) 面に配向した Al 電析物が得られた。AFM を用いて、Al 電析物表面を観察した (図 7)。金属光沢を有する電析物の表面 (図 7 (a)) の最大高低差は 100nm 程度であったのに対し、金属光沢を示さない電析物の表面 (図 7 (b)) の最大高低差が 1000nm であった。このように、有機溶媒を混合すると、電析浴の粘度が低下するので、操作性が向上するとともに、配向性が変化するのでのみならず、平滑な電析物が得られやすくなる。

近年、ナノ粒子を金属中に分散させることにより、機械的強度、電気的性質、および熱的性質に影響を及ぼすことから、金属-ナノカーボン複合材料が注目されている⁴⁷⁾。しかし、これまで提案されている作製方法は多段階工程なので複雑であり、Al と炭素の複合化では、Al 炭化物の形成を抑制する必要がある。また、ナノ粒子の複合めっきは水溶液系では困難な場合が多い。そこで、カーボンナノチューブ (CNTs) とイミダゾリウム系イオン液体に分散しやすいという性質⁴⁸⁾を利用して、電析法による単一工程により、多層 CNTs を $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 溶融塩に分散させ、Al-CNTs 複合めっきを作製した⁴⁹⁾。その結果、CNTs との複合化により、硬度が増加す

図7 Al 電析物の AFM 像⁴⁶⁾電流密度 10 mA cm^{-2} , 電析量 50 C cm^{-2} (a) 50.0mol% *m*-xylene-33.3mol% AlCl_3 -16.7mol% EMIC 浴(b) 50.0mol% *p*-xylene-33.3mol% AlCl_3 -16.7mol% EMIC 浴

ることが明らかになった。

Al 合金電析では、電析機構が2つに大別される。遷移金属 ($\text{Fe}^{50)}$, $\text{Co}^{51,52)}$, $\text{Ni}^{53)}$ など)との二元系合金の場合、Al 合金電析は単体 Al の析出電位よりも貴な電位で進行する。このとき、遷移金属イオン種は先行して還元析出し、Al 原子の析出は、析出した遷移金属上へのアンダーポテンシャル析出として説明されている。一方、Al よりも卑な金属との二元系合金の場合、盛満らは、Mg は単独析出しないが、Al とともに誘起共析することを報告している⁵⁴⁾。同様の誘起共析型の合金電析として、高耐食性を示す Al-Cr 合金が報告されている²²⁾。得られた Al-Cr 合金皮膜は、耐食性が塩水噴霧により試験され、純 Al より高耐食性であることが報告されている。

Al の無電解めっき、さらには溶融塩・イオン液体からの無電解めっきに関する報告は皆無であった。もし、これが実現できれば、絶縁体や複雑な形状の基材への均一なコーティングが可能となる。そこで著者らは、基本浴として AlCl_3 -EMIC 溶融塩、還元剤として LiH を用い、Al の無電解めっきが可能であることを見出した⁵⁵⁾。今後、この析出条件や反応機構を明らかにしていけば、多様な基材へのさまざまな金属・合金析出の新たな展開を見出せると期待している。

この他、純 Al の電析物の新たな可能性の模索として、リチウム二次電池用負極^{56),57)}や Al-空気電池用負極⁵⁸⁾への応用が検討されている。

AlCl_3 系溶融塩は吸湿性が高く、容易に加水分解するなどの欠点を有するが、豊富なデータやノウハウの蓄積があるので、シーズ発掘には極めて有用な電解液系であると位置付けることができる。

6. まとめ

以上、本稿では無機系低温溶融塩と有機系室温型溶融塩(イオン液体)における Al および Al 合金電析について記述した。 AlCl_3 と NaCl からなる無機低温溶融塩を用いる研究は、電解液のコストが比較的安価であることが魅力である。一方、イオン液体は室温域での電析を行うことが可能で、表面形態もフラットになりやすいメリットがある。Al 電析(電解)が高温というイメージをお持ちの方なら、 150°C 前後の無機低温溶融塩や室温付近のイオン液体は、取り扱いや電解槽材料においても魅力を感じるかもしれない。しかし、Al を主体とする合金電析では電力コストが多く必要となるため、国内で操業するには付加価値のより高い電析物を選択することになると思われる。溶融塩・イオン液体を用いるメリットが幾つもあると同時に幾つものクリアしなければならない課題もある。溶融塩・イオン液体の研究者が多くなっている今、この各種課題のブレイクスルーに期待したい。

なお、溶融塩(Molten salts)とイオン液体(Ionic liquids)の定義については、著者らの論文⁵⁹⁾を参照していただきたい。

(Received April 20, 2009)

文 献

- 1) E. M. Levin, H. F. McMurdie and F. P. Hall ; Phase Diagram for Ceramists Vol.1, p.386 (American Ceramics Society, 1986).
- 2) A. A. Fannin Jr., D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes and J. L. Williams ; *J. Phys. Chem.*, **88**, 2614 (1984).
- 3) C. L. Hussey, T. B. Scheffler, J. S. Wilkes and A. A. Fannin Jr. ; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1389 (1986).
- 4) 高橋節子 ; 電気化学, **59**, 14 (1991).
- 5) 松永守央, 盛満正嗣 ; 溶融塩, **42**, 109 (1999).
- 6) A. A. Fannin Jr., L. A. King and D. W. Seegmiller ; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 801 (1972).
- 7) L. G. Boxall, H. L. Jones and R. A. Osteryoung ; *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 223 (1973).
- 8) 佐藤忠夫, 石川達雄, 緑川林造 ; 電気化学, **41**, 123 (1973).
- 9) 宇井幸一 ; 東京理科大学博士論文 (1997).
- 10) R. J. Gale and R. A. Osteryoung ; *Inorg. Chem.*, **18**, 1603 (1979).
- 11) J. P. Schoebrechts and B. P. Gilbert ; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2679 (1981).
- 12) L. Heerman and W. D' Olieslager ; *Inorg. Chem.*, **24**, 4704 (1985).
- 13) 小浦延幸, 村瀬正典 ; 軽金属, **39**, 333 (1989).
- 14) C. Scordilis-Kelley, J. Fuller, R. T. Carlin and J. S. Wilkes ; *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 694 (1992).
- 15) Z. J. Karpinski and R. A. Osteryoung ; *Inorg. Chem.*, **23**, 1491 (1984).
- 16) R. T. Carlin and R. A. Osteryoung ; *J. Electroanal. Chem.*, **252**, 81 (1988).
- 17) T. L. Riechel and J. S. Wilkes ; *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 977 (1992).
- 18) R. J. Gale and R. A. Osteryoung ; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2167 (1980).
- 19) M. Lipsztajn and R. A. Osteryoung ; *Electrochim. Acta.*, **29**, 1349 (1984).
- 20) 上田幹人 ; 表面技術, **57**, 426 (2006).
- 21) T. P. Moffat ; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L115 (1994).
- 22) M. Matsunaga, M. Morimitsu, M. Nagano and T. Tsuda ; *Molten Salt Chemistry and Technology*, **5**, 601 (1998).
- 23) 上田幹人, 薄田大吾, 近田昭一, 大塚俊明 ; 表面技術, **54**, 363 (2003).
- 24) G. R. Stafford ; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 635 (1989).
- 25) T. P. Moffat ; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3059 (1994).
- 26) G. R. Stafford ; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 945 (1994).
- 27) 内田淳一, 瀬戸宏久, 渋谷敦義 ; 表面技術, **46**, 1167 (1995).
- 28) M. Ueda, H. Kigawa and T. Ohtsuka ; *Electrochim. Acta.*, **52**, 2515 (2007).
- 29) US Patent CA 30966w.
- 30) 塚本金悦 ; 特公昭56-62986 (1981).
- 31) 内田淳一, 渋谷敦義, 津田哲明, 山本康博, 瀬戸宏久 ; 表面技術, **42**, 200 (1990).
- 32) 内田淳一, 津田哲明, 山本康博, 瀬戸宏久, 阿部 賢, 渋谷敦義 ; 鉄と鋼, **77**, 931 (1991).
- 33) F. H. Hurley and T. P. Wier Jr. ; *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 203 (1951).
- 34) F. H. Hurley and T. P. Wier Jr. ; *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 207 (1951).
- 35) J. Robinson and R. A. Osteryoung ; *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 323 (1979).
- 36) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson and C. L. Hessey ; *Inorg. Chem.*, **21**, 1263 (1982).
- 37) S. D. Jones and G. E. Blomgren ; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 424 (1989).
- 38) Y. Zhao and T. J. VanderNoot ; *Electrochim. Acta*, **42**, 1639 (1997).
- 39) Y. Chrysosoulakis, J. C. Poignet and G. Manoli ; *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 857 (1987).
- 40) 高橋節子, 赤間良三, 倉沢 章, 奥佳代子 ; 日新製鋼技報, **63**, 44 (1990).
- 41) 高橋節子 ; 表面技術, **49**, 361 (1998).
- 42) 高橋節子, 秋元菊子, 佐伯 功 ; 表面技術, **40**, 134 (1989).
- 43) Q. Liao, W. R. Pitner, G. Stewart and C. L. Hussey ; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 936 (1997).
- 44) T. Tsuda, T. Nohira and Y. Ito ; *Electrochim. Acta*, **46**, 1891 (2001).
- 45) 小浦延幸, 松本 太, 田代洋介, 二村昌樹, 井手本康 ; 表面技術, **52**, 791 (2001).
- 46) 宇井幸一, 八代高士, 二村昌樹, 井手本康, 小浦延幸 ; 表面技術, **55**, 409 (2004).
- 47) T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose and K. Ito ; *J. Mater. Res.*, **13**, 2445 (1998).
- 48) T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii and T. Aida ; *Science*, **300**, 2072 (2003).
- 49) T. Yatsushiro, N. Koura, S. Nakano, K. Ui and K. Takeuchi ; *Electrochemistry*, **74**, 233 (2006).
- 50) R. T. Carlin, H. C. De Long, J. Fuller and P. C. Trulove ; *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1598 (1998).
- 51) J. A. Mitchell, C. L. Hussey and G. R. Stafford ; *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3448 (1996).
- 52) M. R. Ali, A. Nishikata and T. Tsuru ; *Electrochim. Acta*, **42**, 1819 (1997).
- 53) W. R. Pitner, C. L. Hussey and G. R. Stafford ; *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 130 (1996).
- 54) M. Morimitsu, N. Tanaka and M. Matsunaga ; *Chem. Lett.*, **29**, 1028 (2000).
- 55) N. Koura, H. Nagase, A. Sato, S. Kumakura, K. Takeuchi, K. Ui, T. Tsuda and C. K. Loong ; *J. Electrochem. Soc.*, **155**, D155 (2008).
- 56) 宇井幸一, 南 拓人, 石川恒平, 井手本康, 小浦延幸 ; *Electrochemistry*, **73**, 279 (2005).
- 57) K. Ui, K. Yamamoto, K. Ishikawa, T. Minami, K. Takeuchi, M. Itagaki, K. Watanabe and N. Koura ; *J. Power Sources*, **183**, 347 (2008).
- 58) 岸本尚也, 奥村豊旗, 福塚友和, 内本喜晴 ; 第76回大会講演要旨集, p.384 (電気化学会, 2009).
- 59) 宇井幸一, 上田幹人, 萩原理加, 水畑 穰 ; 溶融塩および高温化学, **47**, 114 (2004).