



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アノード酸化によるアルミナナノファイバーの作製と表面機能化
Author(s)	菊地, 竜也; 中島, 大希; 夏井, 俊悟 他
Citation	表面技術, 67(10), 527-532 https://doi.org/10.4139/sfj.67.527
Issue Date	2016-10-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76066
Type	journal article
File Information	J. Surface Finish. Soc. Jpn 67_527.pdf



アノード酸化によるアルミナナノファイバーの作製と表面機能化

菊地 竜也^a, 中島 大希^a, 夏井 俊悟^a, 鈴木 亮輔^a^a北海道大学 大学院工学研究院(〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

Fabrication of Alumina Nanofibers via Anodizing and Its Surface Functionalization

Tatsuya KIKUCHI^a, Daiki NAKAJIMA^a, Shungo NATSUI^a and Ryosuke O. SUZUKI^a^a Faculty of Engineering, Hokkaido University(N13W8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)**Keywords** : Aluminum, Anodizing, Alumina Nanofiber, Superhydrophilicity, Superhydrophobicity

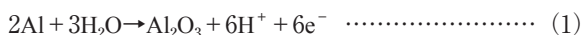
1. はじめに

アルミニウムのアノード酸化(陽極酸化)は, アルミニウムおよびその合金に耐食性や装飾性, 機能性を付与する表面処理法として極めて重要なプロセスであり, 電気化学反応によってアルミニウム上に生成する酸化アルミニウム(アルミナ)をナノメートルスケールの精度で緻密に制御できる。アルミニウム素地がいかに素晴らしい物理的・機械的特性を持っていたとしても, 表面に何らかの問題があれば, 例えば容易に腐食するならば, そのアルミニウムを実用材料として用いることは困難である。その観点から, アルミニウムのアノード酸化に関する研究開発は非常に長い歴史を持ち, 21世紀の今現在も発展し続けている先端技術である。特に近年, 高規則ポーラスアルミナの作製と各種ナノテクノロジーへの応用に関する研究が異分野からも注目を集めている^{1)~4)}。

著者らはここ数年来の研究において, 新規な電解質化学種を用いてアルミニウムをアノード酸化することにより, 新しいアノード酸化挙動やナノ構造, そしてその結果として発現する新しい機能性を持つアノード酸化皮膜の作製に挑戦している^{5)~13)}。これまでの研究により, 高電圧アノード酸化, 硬質皮膜の形成, 構造色の発現など興味深い知見が得られつつある^{14)~16)}。本論文においてはその一つとして, アルミニウムのピロリン酸(脱水重合二リン酸, $H_4P_2O_7$)アノード酸化によって生成するアルミナナノファイバーの成長機構と, ナノファイバー形成アルミニウム表面が発現する超親水性・超撥水性についてご紹介したい。

2. アルミニウムのアノード酸化皮膜

アルミニウムを電解質水溶液に浸漬してアノード酸化すると, 以下の電気化学反応(アノード反応)式によってアルミニウム上に酸化アルミニウムからなるアノード酸化皮膜が生成する。



アノード酸化により生成するアノード酸化皮膜のナノ形状は, アノード酸化に用いる電解質化学種の種類により大きく

異なる。図1はアノード酸化皮膜の縦断面を模式的に示したものである。アルミニウムをホウ酸塩, アジピン酸塩, リン酸塩などの中性水溶液中に浸漬してアノード酸化すると, 薄くて緻密な「バリアー型酸化皮膜」が生成する(図1a)。中性水溶液を用いたアノード酸化では, 酸化物/水溶液界面で生成した酸化物イオン(O^{2-})が電場によってイオン伝導してアルミニウム/酸化物界面において酸化アルミニウムを生成する反応と, アルミニウム/酸化物界面で生成したアルミニウムイオン(Al^{3+})が酸化物内を逆向きにイオン伝導し, 酸化物/水溶液界面において酸化アルミニウムを生成する反応が同時に進行し, 酸化物層が厚く成長する。多くの場合, 酸化

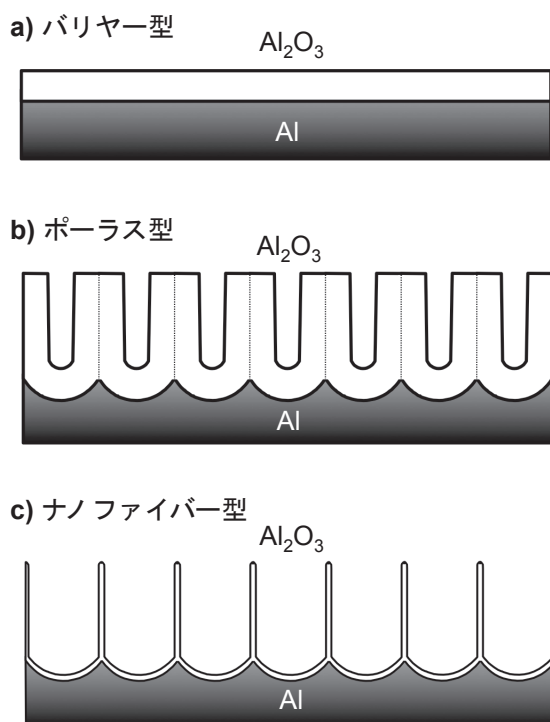


図1 アルミニウムのアノード酸化により生成する酸化物の模式図。a)バリアー型酸化皮膜, b)ポーラス型酸化皮膜, c)ナノファイバー型酸化物

物の生成と同時に電解質水溶液中の陰イオン(アニオン)が電場によって酸化物中に取り込まれる。一方、アノード酸化電圧があまりに高くなると酸化物の絶縁破壊が生じるため、アノード酸化によって均一に形成できるバリアー皮膜の厚さは高々 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

これに対して、アルミニウムを硫酸、シュウ酸、リン酸などの酸性水溶液中に浸漬してアノード酸化すると、微細なナノ細孔が垂直に配列した「ポーラス型酸化皮膜(ポーラスアルミナ)」が生成する(図 1b)。このポーラス皮膜は、六角形のセルが蜂の巣(ハニカム)状に配列した特徴的な構造を持っており、それぞれのセルの中心には細孔が1つずつ存在する。細孔底部とアルミニウムは薄いバリアー層で隔てられている。ポーラス皮膜の成長機構は非常に複雑であるが、上述のバリアー皮膜生成機構におけるイオン伝導と、酸性水溶液中における酸化物の化学溶解、酸化物内部の応力分布による粘性流動などが絡み合いながらナノポーラス構造を形成すると考えられている。アノード酸化時間とともにポーラス層の厚さは増大するのに対し、底部のバリアー層の厚さは基本的にほとんど変化しない。アノード酸化条件の最適化によって 1 mm 以上の厚さを持つポーラス皮膜も形成可能であるが、生成したポーラス層は長時間のアノード酸化(すなわち、酸性水溶液中への浸漬)によってゆっくりと化学溶解し、最終的には完全に溶解するため、限界の膜厚が存在する。バリアー皮膜およびポーラス皮膜の成長機構に関しては数多くの有益な総説論文が報告されているので、詳細はぜひそれらをご参照いただければ幸いである^{17)~19)}。

著者らはこれまでの研究において、アルミニウムをピロリン酸溶液に浸漬してアノード酸化すると、アルミナナノファイバーがアルミニウム表面に無数に生成することを見いだした(図 1c)^{20)~23)}。このナノファイバーの直径は 10 nm 以下と極めて細く、その生成密度は 10^{14} m^{-2} と非常に高密度である。図 1c の模式図を一見するとポーラス皮膜の細孔が化学溶解して大きくなっただけでも感じられるが、成長挙動の詳細を検討する中で非常に特徴的なファイバー状酸化物の生成過程があり、この表面が新しい機能性を発現することがわかりつつある。

3. ピロリン酸アノード酸化によるアルミナナノファイバーの作製

図 2a は純度 4 N のアルミニウム試料をピロリン酸溶液中(293 K)に浸漬して 75 V の定電圧アノード酸化を 24 h 行ったさいの表面 SEM (走査型電子顕微鏡) 写真を示している。バリアー皮膜やポーラス皮膜とは表面の形態が大きく異なり、ファイバー状の酸化物が複雑に絡み合って試料の表面を覆っている様子が観察される。一方でこのような表面は、比較的高温の酸性水溶液中で長時間アノード酸化を行ったさい、ポーラス層上部の酸化物が局部的に化学溶解して生成した表面と類似しているようにも感じられる。生成した酸化物をより詳細に観察するために、ファイバー形成試料を機械的に破断してその破断面を高倍率で観察した写真が図 2b である。この写真をよく観察すると、ピロリン酸アノード酸化によって生成する酸化物には、以下の特徴的な点が見受けられる。

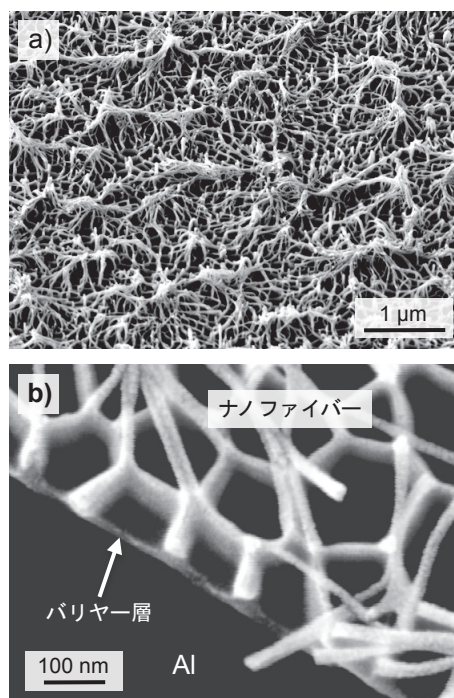


図 2 ピロリン酸アノード酸化(75 V , 293 K , 24 h)により生成した酸化物の a) 低倍率および b) 高倍率 SEM 写真

(1) 生成した酸化物の底部にはポーラス皮膜と同様にバリアー層が観察されるが、その厚さは極めて薄い。(2) バリアー層の上部にはポーラス皮膜に類似した酸化物が観察されるが、「細孔の配列したポーラス構造」というよりも「薄い酸化物の壁面からなるハニカム構造」と考えるにふさわしい。(3) ハニカム構造の頂点(三重点)からのみナノスケールのファイバーが生成しており、ナノファイバーは底部のバリアー層およびハニカム層の厚さに比べて非常に長い。図 2 の表面観察においては、生成した酸化物を SEM 観察するために導電性処理(Pt 蒸着)を施しているためナノファイバーの正確な直径を測定することはできないが、高分解能 TEM (透過型電子顕微鏡) 観察より、直径 10 nm 以下のアモルファスアルミナナノファイバーが多数生成していることがわかった。ナノファイバーのより詳細な生成挙動について、ピロリン酸アノード酸化初期を中心としてナノ形状観察および組成分析により検討した。

図 3 はピロリン酸アノード酸化(50 V , 293 K)を行ったさいに生成する酸化物のナノ形状の時間変化を検討した SEM 写真である。ピロリン酸アノード酸化を 2 min 行くと(図 3a)、アルミニウム上に唐草模様状の酸化物が生成する。これはアノード酸化によってバリアー型酸化皮膜が生成し、そのバリアー皮膜中に細孔が生成し始めた形状に対応しており、すなわちポーラス型酸化皮膜の生成初期の形態と同様である。アノード酸化時間が 4 min になると(図 3b)、明確なポーラス構造の形成が観察されるが、図 2 で説明したように細孔の直径はかなり大きく、酸化物は薄いセル壁のネットワーク構造からなる。また、傾斜像をよく観察すると、ハニカム構造の各頂点部分が若干突起状になっていることがわかる。さらにアノード酸化時間が増大すると(10 min , 図 3c)、セル壁が化

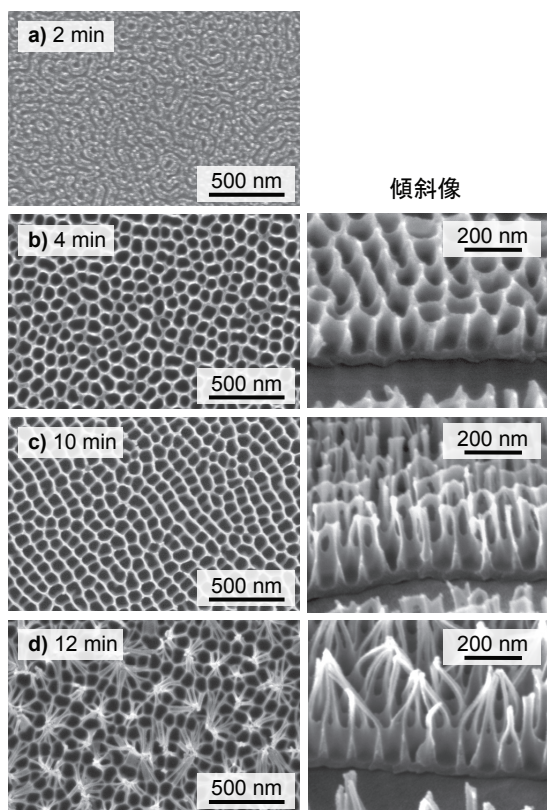


図3 ピロリン酸アノード酸化(50 V, 293 K)によるアルミナナノファイバーの成長挙動

学溶解するのに対して頂点部の酸化物のみが溶け残り、ナノファイバー状のアルミナが生成し始めている様子が観察される。すなわち、ピロリン酸アノード酸化において生成したハニカム状酸化物はただちに化学溶解し、アルミナナノファイバーが生成する。以降のアノード酸化により、アルミナナノファイバーはアノード酸化時間の増大とともに長くなる。ナノファイバーはやがて自重によって折れ曲がり、複数のファイバーが束ねられたバンドル構造を形成する(図3d)。長時間のアノード酸化によってナノファイバーは長くなる一方で、底部に存在するハニカム層およびバリアー層の形状や厚さはアノード酸化初期と比べてほとんど変化していない。これらのSEM観察結果より、ピロリン酸アノード酸化においては、アルミニウム上に存在する極めて薄いバリアー層およびハニカム層の上に、まるでアルミナナノファイバーが伸びて成長するような生成形態を示すことがわかった。

ピロリン酸アノード酸化により生成するアルミナナノファイバーの長さは、ピロリン酸溶液の温度、アノード酸化電圧およびアノード酸化時間により制御できる。ここで、高温のピロリン酸溶液で長時間のアノード酸化を行うと生成したアルミナナノファイバーが化学溶解するため、上述のアノード酸化条件を適切に制御する必要がある。図4aは273 Kのピロリン酸溶液を用いて50 Vの定電圧アノード酸化を長時間(504 h)行った試料の表面SEM写真である。アルミナナノファイバーは非常に長く成長し、底部のハニカム層が見えなくなるほど試料全面を覆っていることがわかる。これはピロリン酸溶液の温度が273 Kと低いために、生成したナノファイバーの化学溶解が抑制されたためである。一方で低温ア

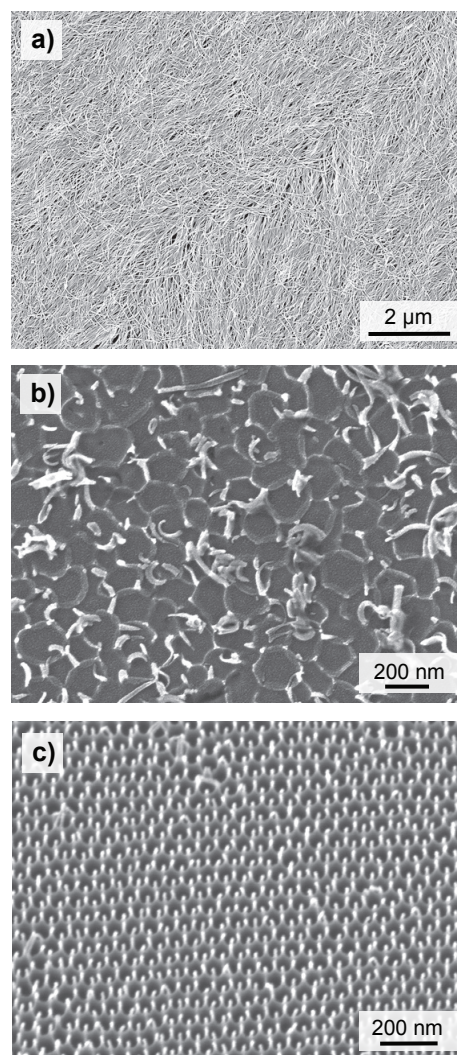


図4 a)低温ピロリン酸アノード酸化, b)高温アノード酸化, c)二段階アノード酸化による表面形態の違い

ノード酸化は電流密度が大きく減少するので、すなわち酸化皮膜の生成速度を大幅に低下させるので、長時間のアノード酸化が必要となる。図4bは比較的高温(313 K)のピロリン酸溶液を用いて50 Vの定電圧アノード酸化を60 min行った試料の表面SEM写真である。アノード酸化初期には図3に示した成長挙動と同様のファイバー生成形態が観察されたが、高温ピロリン酸溶液中への浸漬によって生成したナノファイバーは短時間で化学溶解し、その残存物が不均一に分布した試料表面が観察される。従って、ナノファイバーの作製には溶液温度とアノード酸化時間の最適な調整が重要である。

アノード酸化電圧の低下とともに生成するナノファイバーの密度は増大する。これは、底部のハニカム層のセルサイズが減少し、単位面積あたりの頂点部の個数が増大するためである。一方、溶液温度にもよるが、アノード酸化電圧がおよそ80 Vを超えるとアルミニウム素地金属の活性溶解が生じるため、アルミナナノファイバーは生成しない。ピロリン酸アノード酸化におけるアノード酸化条件とナノファイバー生成挙動の詳細は、既報を参照していただければ幸いである^{20), 22)}。

上述に類似したアルミナナノファイバー形成表面は、従来のポーラス型酸化皮膜形成法によっても作製できることが報

告されている^{24)~26)}。高温の酸性電解質水溶液を用いて長時間のアノード酸化を行うことにより、ポーラス皮膜上部の酸化物が徐々に化学溶解し、ナノファイバー状となる。一方、これらのアノード酸化では、厚いポーラス層の上部が不均一に溶解してナノファイバー状となるので、ナノファイバー形状の精緻な制御は困難であると言わざるを得ない。すなわち、無秩序なファイバー状の酸化物が不均一な厚さでポーラス皮膜の上部を覆っているに過ぎない。このような従来の研究報告と比較してピロリン酸アノード酸化が優れている点は、「アノード酸化の極初期にナノファイバーが生成・成長するため、ファイバー形状の精緻な制御が可能」であることにある²¹⁾。

図4cは25Vのピロリン酸アノード酸化を行うことにより作製した高規則アルミナナノファイバーアレイの表面SEM写真を示している。ファイバーアレイの作製においては、1)硫酸アノード酸化によってアルミニウム表面に高規則デンプル構造を形成したのち、2)ピロリン酸アノード酸化によって規則的なナノファイバーの生成を誘起する「二段階アノード酸化」の手法を用いた。高さ50 nm、直径10 nmのアルミナナノファイバー(あるいはアルミナ短針と表現しても良い精緻な構造)が37 nm周期で垂直に生成しており、ナノファイバーは $5.6 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ の高密度で配列している。ピロリン酸アノード酸化におけるナノファイバーの長さや周期、密度は、アノード酸化条件によって精密に制御できることが着目すべき点である。

これまで、ピロリン酸アノード酸化におけるナノファイバーの成長挙動を紹介してきたが、ここで非常に重要な疑問が生じてくる。なぜピロリン酸アノード酸化によってナノファイバー状のアルミナが生成するのであろうか。あるいは、溶け残るのであろうか。近年、ポーラス型酸化皮膜の生成メカニズムとして新たにFlow modelが提唱されて種々議論されているように^{27), 28)}、アノード酸化皮膜の成長メカニズムは未だ不明な点が多い。アルミナナノファイバーの生成過程はこの複雑なポーラス皮膜形成のさらなる発展形であるので、その生成メカニズムを正確に説明することは現状困難である。一方、アルミナナノファイバーの微細構造解析により、生成挙動のヒントは得られている^{20), 22)}。図5aはアルミナナノファイバー生成極初期の試料表面のリン(P)元素濃度マッピングをSTEM-EDS (Scanning Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)により測定したものである。ポーラス型酸化皮膜と同様、ピロリン酸アノード酸化によって底部に生成するハニカム構造中には、電場によって電解質アニオン(この場合にはピロリン酸イオン)が取り込まれるため、Pは図3bと類似したハニカム状の濃度分布を示す。一方、ハニカム構造をなす各セルの頂点、すなわちアルミナナノファイバーの生成部をよく見ると、Pはほとんど全く存在していないことがわかる(図中の白い矢印)。この領域の大きさ(10 nm弱)は、ナノファイバーの直径とよく一致している。図5bは生成したアルミナナノファイバーと底部に存在するハニカム層のEELS (Electron Energy-loss Spectroscopy)スペクトルを示している。ハニカム層のEELSスペクトルには電解質アニオン由来の明確なP-L_{2,3}-edgeピークが測定されるが、ナノファイバーのスペクトルにはこのピークが無く、ナ

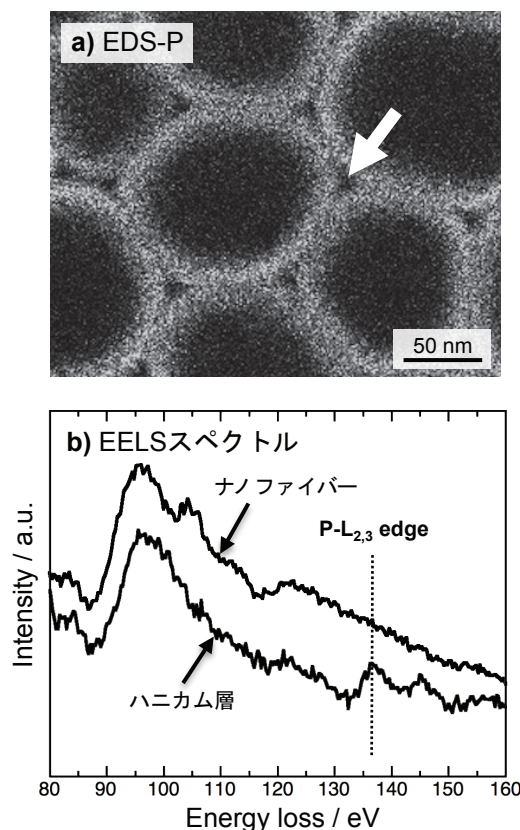


図5 a) STEM-EDSによるピロリン酸アノード酸化試料表面のP濃度マッピング、b) ナノファイバーおよび底部ハニカム層のEELSスペクトル

ノファイバーはPを含んでいないことが明らかである。上述の分析より、ハニカム構造の頂点部には電解質アニオンを含まないアモルファス純アルミナが生成しており、この組成(純度)の違いがアノード酸化によって生成する酸化物の化学溶解速度に差を生じて純アルミナ部のみが溶け残り、ナノファイバー状に成長するものと予想される。事実、アノード酸化皮膜に取り込まれる電解質アニオン量の違いによって化学溶解速度に差が生じることが報告されている²⁹⁾。一方、高温・長時間のピロリン酸溶液浸漬によっては、この純度の高いアルミナナノファイバーもやがて化学溶解するものと考えられる。

4. ナノファイバー形成アルミニウム表面の超親水性・超撥水性発現

アルミニウム表面に無数のアルミナナノファイバーが生成すると、どのような機能性を得ることができるであろうか。表面積の大幅な増大に伴う化学反応性の促進やコーティング層との密着性の向上などが考えられるが、著者らが現在最も注目しているのは「濡れ性」である²³⁾。ピロリン酸アノード酸化試料を溶液中から取り出して蒸留水により洗浄すると、洗浄水が試料表面を極めてよく濡れ広がり、高い親水性表面を形成していることがわかった。また、この試料に自己組織化単分子膜(SAM)を被覆すると、逆に高い撥水性を生じた。図6はa)電解研磨したアルミニウム試料、b)ピロリン酸アノード酸化によってアルミナナノファイバーを形成したアル

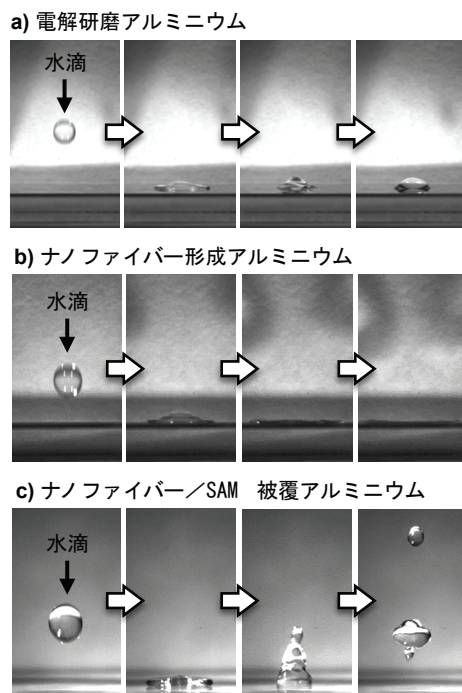


図6 ハイスピードカメラによるアルミニウム表面の濡れ性評価

ミニウム試料、およびc)その試料に後述するSAMを被覆したアルミニウム試料上に水を滴下したさいの様子を、ハイスピードカメラによって撮影したものである。電解研磨試料の場合には、落下した水はアルミニウム上で液滴を形成する様子が観察される(図6a)。これに対して、アルミニウム上にアルミナナノファイバーを形成すると、水はアルミニウム表面をただちに濡れ広がり、極めて薄い液膜となった(図6b)。一方、ファイバー形成試料にSAMを被覆すると、落下した水はアルミニウム表面ですべて飛び跳ねた(図6c)。このように、アノード酸化とSAM被覆の平易なプロセスによってアルミニウム表面の親水性・撥水性を大きく変化できることは大変興味深く、それらの濡れ性の詳細について検討した。

図7はa)電解研磨アルミニウム試料および研磨試料をb)硫酸、c)シュウ酸、d)リン酸、e)ピロリン酸中で60 min アノード酸化することにより作製した酸化皮膜形成試料上に、4 μ Lの水を滴下したさいに生成する水滴の接触角(水接触角)の時間変化を示したグラフである。電解研磨試料上に水を滴下すると、水接触角は30°程度の値を示し、着滴後の時間変化によらずほぼ一定の値を示している(図7a)。電解研磨試料を硫酸・シュウ酸・リン酸水溶液中でアノード酸化すると、親水性の酸化アルミニウム(アノード酸化皮膜)が生成するため、水接触角は大きく減少して12.2 – 13.9°程度の値となる(図7b- 図7d)。また、水接触角は時間とともに減少し、リン酸の場合は1 sで10°以下となる。これらのアノード酸化皮膜上の水接触角の差は、ポーラス型酸化皮膜のナノ形状(細孔直径、密度、セルサイズ)や酸化皮膜表面に吸着したイオン種の違いによるものと考えられる。一方、ピロリン酸アノード酸化によりアルミナナノファイバーを形成した試料表面においては、水接触角はいずれの時間においてもさらに大きく減少して着滴後0.1 sで10.5°、2 sで2.2°となり、超親水状

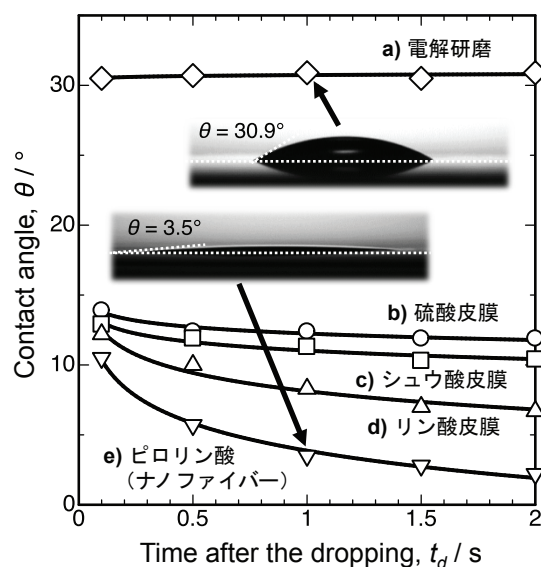


図7 電解研磨・ポーラス型酸化皮膜・アルミナナノファイバー形成アルミニウム表面の水接触角の時間変化

態を発現していることがわかる(図7e)。滴下する水の量を4 μ Lよりも小さくすると、水接触角はさらに小さくなって1°以下となり、接触角を測定することが困難になる。このようなアルミナナノファイバー形成アルミニウム表面の優れた超親水性は、アルミナの優れた親水性に加えて、無数のナノファイバーが試料表面を覆っていることによって水が接する表面積が大幅に増大し、みかけの表面張力が大きくなることによって拡張濡れが生じたためと予想される。ナノファイバー形成アルミニウム表面の超親水性は、ナノファイバーが長くなるほど向上した。超親水アルミニウム試料を15日間大気環境中に保持したところ、水接触角は保持時間とともに若干増大して最終的に2°程度大きくなったが、長時間の暴露においても超親水状態を維持した。このような超親水性発現アルミニウムは、速乾性、滑落性、防汚性などが要求される表面処理分野への応用が考えられる。

一方、アルミナナノファイバー形成アルミニウム表面にSAMを被覆すると、超撥水性が容易に発現する。図8は50 Vのピロリン酸アノード酸化(293 K)を12 min行ったアルミニウム試料の表面に、3種類の異なる長鎖アルキルホスホン酸SAM ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $n=5$: HPA, $n=9$: DPA, $n=17$: ODPA)を被覆したさいの水接触角を測定したグラフである。SAMコーティングにおいては、ナノファイバー形成試料を313 Kの5 mM SAM/エタノール溶液中に48 hまで浸漬し、SAMコーティング時間による水接触角の時間変化を検討した。HPAの被覆により、アルミニウム試料の表面は高い撥水性を示し、水接触角はコーティング時間により多少変動するもののおよそ140°の値を示していることがわかる(図8a)。よりアルキル基の長いDPA(図8b)およびODPA(図8c)を被覆すると、水接触角はさらに増大して150°以上の超撥水性を示す。水接触角はSAM溶液浸漬時間とともに若干増大する傾向が見られる。ODPAを用いることによって1 h程度の短いSAM溶液浸漬時間においても超撥水性が得られていることがわかる。図7および図8の実験結果より、

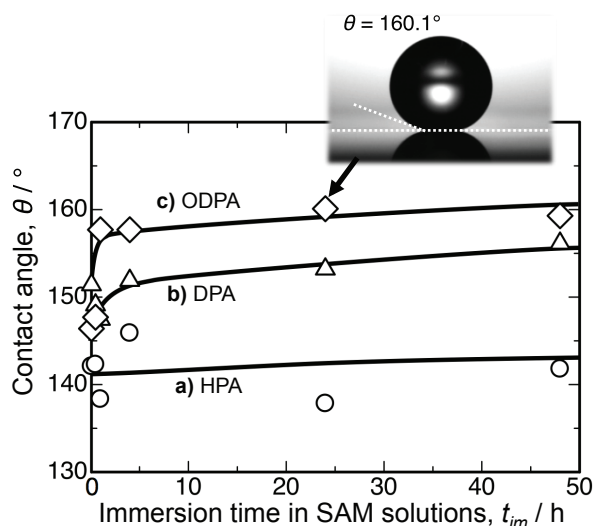


図8 長鎖アルキルホスホン酸SAMを被覆したアルミナナノファイバー形成アルミニウム表面の水接触角

アルミニウムをピロリン酸でアノード酸化することによって容易に超親水性を発現し、これに適切なSAMを被覆することによって容易に超撥水性を発現することができた。

5. おわりに

本論文では新規な電解質化学種を用いたアルミニウムのアノード酸化の一例として、ピロリン酸によるアルミナナノファイバーの生成挙動と、ナノファイバー形成表面が発現する超親水性・超撥水性について紹介した。本手法の大きな特徴は、容易に、大げさに述べれば小学生でも簡単に、アルミニウム表面にシングルナノメートルスケールのアルミナナノファイバーを大量形成し、超親水性・超撥水性アルミニウムを作製できる点にある。ピロリン酸アノード酸化の研究は始まったばかりであり、ナノファイバーの生成挙動や濡れ性のメカニズムは不明な点もまだまだ多いが、新規なアルミニウム表面処理法として十分に挑戦しがいのあるアノード酸化であると考えている。読者諸氏のご助言を賜れば幸いである。

謝 辞

本研究の分析評価の一部は、北海道大学における「文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業」の支援を受けて実施されたものであり、技術的な指導・助言をいただいた宮崎宣幸氏および遠堂敬史氏(北大院工ナノ・マイクロマテリアル分析研究室)、ならびに大多亮氏(北大院工超高压電子顕微鏡室)に深く感謝いたします。また、本研究の遂行にあたって数多くの有益なご助言を頂戴した幅崎浩樹先生、坂口紀史先生および中山勝利氏(北大院工)に深く感謝いたします。本研究は軽金属奨学会・課題研究、日本アルミニウム協会・アルミニウム研究助成事業、東京応化科学技術振興財団・研究費の助成、日本学術振興会・科学研究費補助金のご援助により遂行されたものであり、ここに厚くお礼申し上げます。

(Received July 29, 2016)

文 献

- 1) H. Masuda, K. Fukuda ; *Science*, **268**, 1466 (1995).
- 2) W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch ; *Nat. Mater.*, **5**, 741 (2006).
- 3) W. Lee, K. Schwirn, M. Ateinhart, E. Pippei, R. Scholz, U. Gösele ; *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 234 (2008).
- 4) W. Lee, H. Han, A. Lotnyk, M. A. Schubert, S. Senz, M. Alexe, D. Hesse, S. Baik, U. Gösele ; *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 402 (2008).
- 5) O. Nishinaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *Sci. Rep.*, **3**, 2748 (2013).
- 6) T. Kikuchi, T. Yamamoto, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *Electrochim. Acta*, **123**, 14 (2014).
- 7) T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *Electrochim. Acta*, **137**, 728 (2014).
- 8) T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *ECS Electrochem. Lett.*, **3**, C25 (2014).
- 9) T. Kikuchi, D. Nakajima, J. Kawashima, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *Appl. Surf. Sci.*, **313**, 276 (2014).
- 10) D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *Appl. Surf. Sci.*, **321**, 364 (2014).
- 11) A. Takenaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *ECS Solid State Lett.*, **4**, P55 (2015).
- 12) S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *J. Electrochem. Soc.*, **162**, E244 (2015).
- 13) S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi, R. O. Suzuki ; *Electrochim. Acta*, **190**, 471 (2016).
- 14) T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *Electrochim. Acta*, **156**, 235 (2015).
- 15) T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *Appl. Surf. Sci.*, **341**, 19 (2015).
- 16) A. Takenaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *Electrochim. Acta*, **211**, 515 (2016).
- 17) G. E. Thompson ; *Thin Solid Films*, **297**, 1997 (1997).
- 18) G. D. Sulka ; *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, p. 1 (Wiley-VCH, Weinheim, 2008).
- 19) W. Lee, S.-J. Park ; *Chem. Rev.*, **114**, 7487 (2014).
- 20) T. Kikuchi, O. Nishinaga, D. Nakajima, J. Kawashima, S. Natsui, N. Sakaguchi, R. O. Suzuki ; *Sci. Rep.*, **4**, 7411 (2014).
- 21) D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *ECS Electrochem. Lett.*, **4**, H14 (2015).
- 22) D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi, R. O. Suzuki ; *Appl. Surf. Sci.*, **356**, 54 (2015).
- 23) D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *Appl. Surf. Sci.*, **389**, 173 (2016).
- 24) B. E. Alpysbayeva, Kh. A. Abdullin, J. K. Kalkozova, R. R. Nemkayeva, N. R. Guseinov ; *Inorg. Mater.*, **51**, 171 (2015).
- 25) A. Nazemi, A. Najafian, S. A. S. Sadjadi ; *Superlattices Microstruct.*, **81**, 1 (2015).
- 26) M. Altomare, O. Pfoch, A. Tighineanu, R. Kirchgeorg, K. Lee, E. Selli, P. Schmuki ; *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 5646 (2015).
- 27) S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki ; *Electrochim. Acta*, **52**, 681 (2006).
- 28) J. E. Houser, K. R. Hebert ; *Nat. Mater.*, **8**, 415 (2009).
- 29) T. Yanagishita, H. Masuda ; *Electrochim. Acta*, **184**, 80 (2015).