マイクロ電極を用いる有機電解液と金属の安定性の評価

王 献明^a, 仁科 辰夫^{*b}, 内田 勇^c

Evaluation of the Stability of Organic Solutions and Metals by Using Microelectrode Technique

Xianming WANG^a, Tatsuo NISHINA,^{*b} and Isamu UCHIDA^c

東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07)

Graduate School of Engineering, Tohoku University(Aramaki-Aoba 07, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan)

^a現在：三菱化学(株)筑波研究所 (〒300-0397 茨城県稲敷郡阿見町中央 8-3-1)

Present address: Tukuba Research Center, Mitsubishi Chemical Corporation (Chuo 8-3-1, Ami, Inashiki, Ibaraki 300-0397, Japan)

^b現在：山形大学工学部物質工学科 (〒992-8510 山形県米沢市城南 4 丁目 3-16)

Present address: Department of Materials Science and Engineering, Yamagata University (Jonan 4-3-16, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan)

^c現在：東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07)

Present address: New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University (Aramaki-Aoba 07, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan)

Received July 2, 1998; Accepted October 26, 1998

Microelectrode technique was used to examine the stability of organic solutions and metals because of minimum iR effect on polarization behavior. By diluting the solution, we studied the electrochemical behavior of the solvent and solute separately; PC, PC+EC solvents and LiClO_4 solute were found to be oxidized at +5.73 V, +5.77 V and +4.40 V, respectively. The cathodic decomposition of PC and PC+EC solvents occurred at negative potentials of 0 V because of the freshly deposited lithium. The stability of various metals (Cu, Mo, Ni, Pd, SUS304, Al, Au, Pt and W) were examined in 1 M ($M=\text{mol}/\text{dm}^3$) LiClO_4 / PC solution and categorized according to their anodic and cathodic behaviors.

Key Words: Microelectrode, Organic Solution, Metal, Stability

1 緒 言

電解質に有機電解液、負極に金属リチウムを用いるリチウム二次電池は、負極の充放電効率が低く、充放電寿命が短いという問題点がある¹⁾。その原因として、析出したリチウム金属は、溶媒や水等の不純物との反応性が極めて高いため、負極表面に電気伝導率の低い皮膜が生成することが考えられる²⁻³⁾。また、このような有機電解液はイオン伝導率が低く、電位窓が水溶液系電解液に比較すれば高いもののまだ不充分であるという物性上の課題も持っている。長寿命・高エネルギー密度の電池の実用化に当たっては、イオン伝導率が高く、電位窓が広く、かつリチウムデンドライト析出の抑止効果が高い有機電解液が求められている。これらの問題を根本から解決していくためには、まず有機電解液の性質の把握が不可欠である。

従来のマクロな電極系を用いた有機電解液の電気化学的安定性に関する研究は、有機電解液が高抵抗であるため、 iR 降下などの影響が無視できない⁴⁻⁷⁾。また、このような研究は、有機電解液のイオン伝導率を高めるために、1 M ($M=\text{mol}/\text{dm}^3$) 程度の高電解質濃度の溶液を用いており、溶媒のみの

安定性を正確に把握することは困難である。この問題を解決する対策として、マイクロ電極は極めて有効である⁸⁾。すなわち、 iR 効果を抑止することや溶質濃度を希薄化することにより、溶媒と電解質のレドックス挙動を分離することができる。

化学電池の実用化の一つの条件としては、密閉度が高いことが挙げられる。そのためには、電解液中における電池の構造部品（電極集電板、セパレータなど）の電気化学的、化学的安定性が重要である。カソードに $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ や $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ などの活物質を用いる 4 V 級リチウム二次電池は高い作動電圧が得られるメリットがある。しかし、その性質のために、電池の構造部品の酸化分解が問題となってくる。特に、有機電解液と接触する電極集電板材料としての金属の安定性が要求されている。従来、金属の電気化学的安定性に関する研究は主として水溶液中で行われてきた。非水媒体中での金属のレドックス挙動に関する研究は幾つか報告されているが⁹⁻¹⁰⁾、リチウム二次電池の構造部品としての金属材料のアノード溶解、リチウムとの合金化、及びそれぞれのメカニズムなど、いまだに不明な点が多く、電気化学的に安定な金属

材料開発の明確な指針は現在のところ、正確には理解されていないのが現状である。

以上の観点から、本研究では、リチウム二次電池の長寿命化を目指した基礎を築くことを目的とし、マイクロ電極を用い、1 M LiClO₄ / PC と PC+EC 溶液及びその中の各種金属の安定性を系統的に検討した。

2 実験

測定中における水分の混入を防ぐため、電極挿入口を持つ真空セルコンテナ内にガラス製セルをセットし、これを真空ラインに直結した¹¹⁾。セルコンテナ上部のセルキャップには、各電極類や溶液アンプル等をセットするための SPC-14A ポートが数個設けられており、O リングにより真空タイトなものになっている。このようなセル構成とすることにより、電極の交換を容易に行うことができる。セルコンテナ内は常に乾燥アルゴンガス雰囲気を保った。アルゴンと二酸化炭素はガス精製装置 (Japan Pionics) により脱水・脱酸素してセルコンテナ内に導入される。排気側は水銀マノメータを利用したチェックバルブにより外界との遮断を図っている。

電解液には 1 M LiClO₄ / PC と PC+EC (1 : 1) 有機電解液 (三菱化学) とそれらの希釈溶液を用いた。測定中での溶液の含水量は Karl-Fischer 法 (三菱化成, CA-06 型) によりチェックしており、20 ppm 以下であることを確認している。

電解液とリチウム参照電極は、予めグローブボックス内でブレイカブルシール付のガラスアンプル内に封入・作製してあり、使用時にセル内に導入し、シール部を割って使用した。これは外気、特に湿気からほぼ完全に遮断して保存し、以後の実験を簡略化するためである。参照極室は予め真空となっており、シール部を割ることにより測定室内の電解液が参照極室内に導入される。従って、希釈電解液の場合では Li⁺ の濃度も異なるため、参照極電位が変化してしまうが、これを Li⁺ + e → Li なる反応の Nernst 式により Li⁺ の活量として Li⁺ 濃度を用いて Li⁺ (1 M) / Li の電位に換算し、標記している。

対極には Pt コイルを用い、三極式セルを用いて測定を行った。すなわち、作用電極と対極は同一測定室に設置されており、個々の電極室への分離は行っていない。作用電極としての Pt, W, Mo のマイクロディスク電極は、パイレックスガラス管中に各々半径 5 ~ 25 μm の細線を封入し、ガラス断面を研磨して作成した。また、マイクロ電極の半径は、0.2 M Na₂SO₄ 水溶液中における 5 mM Fe(CN)₆³⁻ 還元反応の CV 測定を行い、その定常限界電流密度から [1] 式を用いて求めた。

$$i_L = 4nFCD / (a\pi) \quad (1)$$

ここで、 i_L は定常限界電流密度、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 C は Fe(CN)₆³⁻ の濃度、 D は Fe(CN)₆³⁻ の拡散係数、 a は電極の半径である。Al, Cu, SUS304, Pd, Au, Ni 等の金属は熱膨張係数がパイレックスガラスと大きく異なるため、それらのマイクロディスク電極はガラス管の先

に接着剤 (アラルダイト) で半径 10 ~ 25 μm の金属細線を封入して作製した。

電気化学測定は Potentiostat / Galvanostat HA-150 (Hokuto Denko), X-Y Recorder WX1000 (Graphtec), Function Generator HB-104 (Hokuto Denko) を用い、アルミ・シールドボックス中で行った。

3 結果と考察

3.1 有機電解液の安定性

これまで、有機溶媒の酸化電位 E_{ox} を求めた報文⁴⁻⁵⁾ は、高濃度の支持電解質を含む電解液中において、ある一定電流密度が流れる電位を酸化電位と定義している場合が多く、酸化電位の決定にかなりの任意性が含まれている。電流密度の基準が違うため (0.1 ~ 1 mA/cm²)、酸化電位にばらつきがある (例えば PC 系では 4.7 ~ 5.3 V)。また、この酸化電位が電解質の分解によるものなのか、溶媒の分解によるものなのかもはっきりしていない。本研究ではこの点について、電解質濃度を希薄化 (~mM) することにより溶質と溶媒の挙動を分離し、その挙動の解析から妥当な酸化電位を決定することを試みた。

Fig. 1 に室温での 1 M LiClO₄ / PC 溶液中における Pt マイクロ電極の CV を示す。掃引開始電位を開路電位の +3.0 V に設定し、50 mV/s の掃引速度でカソード方向へ掃引した。+1.7 V 付近に一つのカソードピークが観察された。これは溶液の含水量の増加とともに増大するため、不純物水の還元反応であると考えられる。0 ~ +1 V でのいくつかのカソードピークは Li-Pt 合金の生成によるものであろう¹²⁾。0 V より卑な電位でカソード電流が急激に増大するのは、リチウムの析出反応によるものである。

電位折り返し後では、0 ~ +1 V に生成したリチウムとリチウム合金の酸化に起因する電流が観察された。+2 V 付近のアノードピークは +1.7 V のカソードピークに対応し、水の還元生成物の酸化によるものである。その後アノード電流

Fig. 1 Cyclic voltammogram at Pt microdisk electrode (30 μm in dia.) in 1 M LiClO₄ / PC solution at 50 mV/s.

はほとんど見られなかった。また、+4 V 付近からわずかな酸化電流が流れはじめ、さらに、+5.7 V 付近で電流値が急激に増加した。Pt の電気化学的安定性を考慮すれば、このアノード限界は電解質又は溶媒の酸化分解に起因すると考えられる。

このような現象を理解するために、以下、アノード限界、カソード限界に分けて、詳細に考察した。

3. 1. 1 アノード挙動 Fig. 2(a) に溶質である LiClO_4 の濃度をパラメータとした PC 溶液中における Pt マイクロ電極の CV を示す。掃引開始電位は開路電位の +3.0 V であり、始めにカソード方向に掃引し、-0.8 V で電位を折り返し、アノード電流が立ち上がった後、開始電位に戻した。一旦カソード限界まで電位を掃引しているため、その影響がアノード限界に及ぶ可能性が心配されたが、開路電位からアノード側に掃引した場合との違いがみられなかったため、カソード側への掃引の影響は無視できるものと考えている。

+5.73 V 付近では電流が急激に立ち上がるが、これは電解質濃度に依存しないばかりか、電解質濃度が微少な 3 mM の場合でも Li^+ の拡散限界電流 (後述の Fig. 5 参照) を遙かにしのぐ大きな電流が流れており、気泡の発生も見られることなどから、Pt の酸化溶解ではなく、PC 溶媒自体の酸化分

解に起因すると考えられる。

この PC 溶媒自体の酸化分解であるアノード限界の手前において、+4 V 付近から徐々にアノード電流が増加する領域が観測された。現在まで報告されている PC 溶媒の酸化電位はほぼこの電位領域に相当する⁴⁻⁵⁾。この電位領域の電流値は 3 mM から 12 mM と電解質濃度を増加するとともに増大するように見えるが、1 M の電解質濃度の場合とほとんど違いがないばかりか、逆に 1 M のほうが 12 mM の場合よりも流れる電流が小さいという結果が得られている (Fig. 1 参照)。また、前述したように PC 溶媒自体の酸化分解は +5.73 V よりも貴な領域で起こると考えられるので、電解質である ClO_4^- の酸化に対応していると考えられる。しかし、その電流値の絶対値は、カソード限界で見られる Li^+ の拡散限界電流 (後述の Fig. 5 参照) よりも遙かに小さく、拡散支配電流とは考え難いため、電荷移動過程律速あるいは活性化支配と考えられる。

Mann 等¹³⁾ は過塩素酸アニオンに関して、式(1)、(2)に示すラジカル酸化反応を提案している。

Eggert 等¹⁴⁾ も 1 M LiClO_4 / PC 溶液中でのこのアノード電流に注目し (+1.6 V vs. NHE, ca. +4.60 V vs. Li), mass spectroscopy により生成した ClO_2 を確認している。従って、この +4 V 付近の酸化電流は ClO_4^- イオンの酸化反応であると考えるのが妥当であろう。あるいは、 Pt^{2+} 生成の熱力学的な電位が Li^+/Li 基準において 4.23 V であることを考慮すれば、(3)式の反応によってできた酸素の吸着あるいは Pt 酸化皮膜の生成も起こっている可能性も否定できないが、その反応速度は非常に遅いものであろう。

+4 V 付近の ClO_4^- イオンの酸化領域と PC 溶媒分解領域の電流は、いずれも拡散支配ではなく、活性化支配と考えられる。そこで CV 波形のアノード掃引部分を取り出し、電流軸を対数でプロット (ターフェル型のプロット) したところ、Fig. 2(b) が得られた。ターフェル型のプロットにおいては低電流領域はそのノイズが拡大されてしまうという欠点が見られるが、 ClO_4^- イオンの酸化領域と PC 溶媒分解領域とは勾配の異なるふたつの直線領域が存在することは明白であろう。従って、この直線領域の外挿線の交点から ClO_4^- イオンの酸化分解電位や PC 溶媒の酸化分解電位を決定するのは妥当な手法であると考えられる。このようにして 3 mM, 12 mM のそれぞれに対して求めた ClO_4^- イオンの酸化分解電位は 4.72 V と 4.26 V, PC 溶媒の酸化分解電位は 5.90 V と 5.89 V であった。

以上の結果をもとに、1 M LiClO_4 / PC 及び PC+EC 系の溶媒の酸化分解電位の決定を温度をパラメータとして試みた。その結果を Fig. 3(a) 及び (b) に示す。アノード電流が急激に立ち上がる溶媒の酸化分解電位は温度の増加とともに卑になり、アノード分解電流も大きくなった。これは温度の増加とともに溶媒の酸化分解が起こりやすくなることを示唆している。

Fig. 2 Cyclic voltammograms at Pt microdisk electrode (15 μm in dia.) in PC solutions containing different concentrations of LiClO_4 at 50 mV/s. a; current was in linear scale, (b); current was in log scale like as Tafel plot.

Fig. 3 The effect of temperature on cyclic voltammograms at Pt microdisk electrode (30 μm in dia.) in (a) 1 M LiClO_4 / PC and (b) 1 M LiClO_4 / PC+EC solutions at 50 mV/s.

Fig. 4 には Fig. 3 から得られた各溶媒の酸化分解電位の温度依存性をアレニウス型類似のプロットとして示した。本研究における測定温度範囲では良好な直線関係が得られ、酸化分解電位 E_{ox} と絶対温度 T との関係は以下の実験式に従うことが分かった。

$$E_{ox} = 4.93 + \frac{231}{T} \quad \text{for PC} \quad (4)$$

$$E_{ox} = 4.92 + \frac{250}{T} \quad \text{for PC+EC} \quad (5)$$

すなわち、その差はごくわずかであり、酸化電位という観点からは PC 溶媒より PC+EC 溶媒のほうがほんのわずかに優れたアノード安定性を有すると言える。(4)式や(5)式のように酸化電位が $1/T$ に比例するという理論的な根拠はないのであるが、少なくとも室温から 60 $^{\circ}\text{C}$ 程度の温度領域では良好な直線関係が得られており、反応機構におけるなんらかの速度論的な寄与、あるいは熱力学的な ΔG の変化があるものと予想され、興味深い。Table 1 にこれらの結果をまとめて示す。

Fig. 4 Effect of temperature on the anodic oxidation potential E_{ox} of PC and PC+EC solvent obtained from Fig. 3.

Table 1 Anodic oxidation potentials of PC and PC+EC solvents and LiClO_4 electrolyte at different temperatures.

	PC			EC			LiClO_4
$T / ^{\circ}\text{C}$	18	41	54	22	50	63	18
$E_{ox} / \text{V vs. Li}^+(1\text{M}) / \text{Li}$	5.73	5.67	5.64	5.77	5.70	5.67	4.40
	$E_{ox} = 4.93 + \frac{231}{T}$			$E_{ox} = 4.92 + \frac{250}{T}$			

3. 1. 2 カソード挙動 Fig. 5 に希薄 LiClO_4 液中での Pt マイクロ電極のカソード限界を示す。-0.3 V 付近から還元電流が徐々に流れはじめるが、これはリチウム析出の核生成過電圧と平衡電位の濃度依存性に起因する。一度生成した核表面上でのリチウム析出は容易に進行するため、電位折り返し後の電流値の方が大きいという典型的な核生成ループが見られた。リチウムの析出に続いて、還元電流がややフラットになった後、急激に電流が増大した。この還元電流がフラットになる領域は Li^+ の拡散律速によるリチウム析出過程であり、その詳細については別報にて報告している¹⁵⁾。また、この還元電流が急激に増大する電位は、電解質濃度が 3 mM から 12 mM まで増加するとともに若干貴にシフトしているが、その差は小さい。従って、この急激な電流増加は電解質である ClO_4^- の分解ではなく、溶媒である PC の分解と考えられる。PC+EC 系の場合も同様に、リチウム析出電流に続き、溶媒の分解電流が観察された。この溶媒分解挙動に関しては PC 系の場合との差はほとんど見られていない。Aurbach 等¹⁶⁾ は既に *in situ* FTIR により式(6)、(7)に示す金属リチウムと PC 及び EC 溶媒との電気化学的な反応を確認している。

従って、この還元電流は析出したリチウム上で進行する PC 又は EC 溶媒の分解に起因すると考えられる。PC 系の場合には PC の分解であるということが出来るが、PC+EC 系の場合は PC と EC どちらが分解しやすいのかを確かめることはできなかった。ここで言えるのは PC 系も PC+EC 系もほとんど同じであるということである。いずれにしても、析出した Li 金属上での分解反応になるので、Li 金属表面上に生成する固体電解質 (SEI) 層等の影響も受けやすく、実験技術上の困難を伴うと考えられるため、今後の研究展開に期待したい。

3. 2 金属の安定性

3. 2. 1 アノード挙動 ここでは、1 M LiClO_4 / PC 溶液中での各種金属の CV 測定において、アノード電流が立ち上がる電位を系統的に整理し、耐酸化性の強い金属材料を探索した。CV 測定は開路電位に掃引開始電位を設定し、アノード方向に 50 mV/s の掃引速度で掃引し、アノード電流が立ち上がる電位を金属のアノード限界とする。

Fig. 6 は Cu, Ni, Mo, SUS304, Pd, Al, W のアノード側の CV である。Cu の場合、アノード電流の立ち上がりは電解液の酸化分解電位 (+5.7 V) より卑な電位 (+3.5 V) で起こったため、金属の酸化溶解に起因すると考えられる。また、SUS304, Mo, Ni, Pd のような金属は同様なアノード挙動を示し、金属自身が電解液より酸化されやすいことが判った。

一方、Al の場合、+7.5 V という貴な電位でも、アノード電流の立ち上がりが観察されなかった。即ち、金属の酸化溶解と溶媒の酸化分解は共に起っていない。水溶液中でも、Al 金属は酸化物生成により不動態化することがよく知られている¹⁷⁾。有機溶液中でも同様に、Al 金属の優れたアノード安定性は電極表面の不動態化に起因すると考えられる。W 金属も

Fig. 5 Cyclic voltammograms at Pt microdisk electrode (15 μm in dia.) in 3 mM and 12 mM LiClO_4 / PC solutions at 50 mV/s.

Fig. 6 Anodic limits of Cu (50 μm in dia.), Ni (25 μm in dia.), Mo (50 μm in dia.), SUS304 (20 μm in dia.), Pd (30 μm in dia.), Al (25 μm in dia.), and W (10 μm in dia.) microdisk electrodes in 1 M LiClO_4 / PC solution obtained by cyclic voltammograms at 50 mV/s.

優れたアノード安定性を示す。現在のところ、実用化されているリチウム二次電池がカソード (正極) 集電板材料に Al を用いているのは、不動態化による耐食性ならびに溶媒分解の不活性さの観点からは妥当である¹⁷⁾。Table 2 に 1 M LiClO_4 / PC 溶液中での各種金属のアノード限界をまとめて示す。

3. 2. 2 カソード挙動 リチウム二次電池のアノード (負極) 集電板に用いられる金属材料は極めて深いカソード分極 (通常 0 ~ +1 V) 下にあり、ある種の金属はリチウムと合金化し、体積膨張などにより機械的に電池構造が破壊されたりすることも有り得る。従って、リチウム二次電池の安定性向上には、0 ~ +1 V の電位範囲で電気化学的に安定な金属材料の評価が不可欠である。このような観点から、本節では、1 mV/s の掃引速度で測定した CV を用い、金属のカソード挙動を考察した。0 ~ +1 V の電位範囲にカソード電流波が観察されるかどうかをリチウムの合金化の判断基準とする。

Fig. 7 には Au, Al, Pt, Pd, Cu, Mo, Ni, SUS304, W のカソード側の CV を示す。Au, Al, Pt, Pd における共通点は、0 ~ +1 V の電位範囲において明瞭なカソード電流波が観察されたという点である。前述したように、電解質や溶媒の還元分解は -1 V 付近の非常に卑な電位で、また水のような不純物の還元反応は +1 V より貴な電位で起こる

Table 2 Anodic limiting potentials of various metals in 1M LiClO_4 / PC solution.

Metal	Pt	Cu	Ni	SUS304	Pd	Mo	W	Al
$E_{\text{ox}} / \text{V vs. Li}^+ (1\text{M}) / \text{Li}$	5.7	3.5	4.4	5.0	4.8	4.5	>6.0	>6.0
Note	PC		Metal				Passivation	
	Decomposition		Dissolution

Fig. 7 Cathodic limiting region of cyclic voltammograms at various microdisk electrodes with lithium in 1 M LiClO_4 / PC solution at 1 mV/s.

ため、このカソード電流は金属とリチウムとの合金化に起因すると判断される。これらの金属は合金化に伴う体積膨張のため、リチウム二次電池のアノード（負極）集電板としては使用できない。

一方、Cu, Mo, Ni, SUS304, W の場合、0 ~ +1 V の電位範囲には明瞭なカソード電流波が観察されなかった。従って、このような金属はリチウムと合金化しないと判断でき、リチウム二次電池用アノード集電板として期待できる。現在のところ、実用化されているリチウム二次電池はアノード集電板材料に Cu を用いていることは周知のとおりである¹⁸⁾。

4 結 論

本研究では、リチウム二次電池関連の種々の金属材料及び有機溶液の安定性について検討し、以下の知見を得た。

1. 溶質濃度の希薄化により、有機溶液の LiClO_4 / PC 中での溶質と溶媒のレドックス挙動の分離を試み、その電位窓を確認した。PC+EC についても同様な検討を行った。
 - アノード限界：溶質 LiClO_4 の酸化反応は +4.40 V 付近に起こった。室温で PC と PC+EC 溶媒の酸化分解電位はそれぞれ +5.73 V と +5.77 V であった。
 - カソード限界：0 V より卑な電位で起こる析出した

リチウムと PC 及び PC+EC 溶媒の分解を確認した。

- PC+EC 溶媒の挙動は、PC 溶媒と酷似しており、ほとんど違いが見られなかった。
2. 種々の金属のアノード限界の決定とリチウムとの合金化の検討を行った。
 - Cu, Mo, Ni, Pd, SUS304 等の金属は PC 溶液中で酸化溶解する。Al, W 等の金属は PC 溶液中で電極表面の不働態化により安定化し、4 V 級リチウム二次電池用カソード集電板材料として適している。
 - Al, Pt, Pd, Au 等の金属はリチウムと合金化する。一方、Cu, Mo, Ni, SUS304, W 等の金属はリチウムと合金化しないことが確認できた。

文 献

- 1) K. M. Abraham and S. B. Brummer, *Lithium Batteries*, (Ed. J-P. Gabano), Academic Press, New York, NY, 371 (1983).
- 2) E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047 (1979).
- 3) D. Aurbach, O. Youngman, Y. Gofer, and A. Meitiv, *Electrochim. Acta*, **35**, 625 (1990).
- 4) S. Tobishima and T. Okada, *Electrochim. Acta*, **30**, 1715 (1985).
- 5) F. Ossola, G. Pistoia, R. Eeber, and P. Ugo, *Electrochim. Acta*, **33**, 47 (1988).
- 6) Y. Malik, D. Aurbach, P. Dan, and A. Meitav, *J. Electroanal. Chem.*, **282**, 73 (1990).
- 7) Z. Stoinov, B. Savova-Stoinov, and T. Kossev, *J. Power Sources*, **30**, 275 (1990).
- 8) M. Fleischmann, S. Pons, D. R. Rolison, and P. P. Schmidt, *Ultramicroelectrodes*, Datatech Systems Inc., Morganton, NC (1987).
- 9) R. G. Kelly, P. J. Moran, J. Kruger, C. Zollman, and E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3262 (1989).
- 10) J. F. Scanlon, J. Kruger, and P. J. Moran, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1268 (1993).
- 11) 王 献明, 仁科辰夫, 内田 勇, 表面技術, **46**, 941 (1995).
- 12) R. Jasinski, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, Vol. 8, (Eds. P. Delahay and C. W. Tobias), Interscience, New York, NY (1971).
- 13) C. Mann and K. Barnes, *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*, Marcel Dekker, New York, NY (1970).
- 14) G. Eggert and J. Heitbaum, *Electrochim. Acta*, **31**, 1443 (1986).
- 15) X-M. Wang, T. Nishina, and I. Uchida, *J. Power Sources*, **68**, 483 (1997).
- 16) D. Aurbach, Y. Ein-Ely, and A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L1 (1994).
- 17) 日本金属学会, 金属表面物性工学, 丸善, 171 (1990).
- 18) S. Megahed and B. Scrosati, *Interface*, Winter, 34 (1995).