8 イオン性液体からの金属電析と機能性めっきへの応用

小浦 延幸, 鈴木 靖庸, 松本 太

1 はじめに

水溶液からの各種金属及び合金の電析については、数多くの検討がなされており、実際に工業化が行われている。しかしながら、水溶液中から金属を電析させる場合、必ずと言っていいほど水素発生反応との競争が起こり、特に酸化還元電位が卑な金属は、電析させることすら困難となる。電析できない金属の中には Li, Al を始めとして Ti, Be, Mg など工業的に非常に重要な金属が数多く含まれている。そこで、これらの重要な金属の電析を可能にするため、これまで非水電解液（有機溶媒系、熔融塩系）での検討が行われてきている¹⁾。しかし、有機溶媒系では発火や引火による爆発などの危険性があり、工業的には安全性に問題を残している。イオン性液体（常温熔融塩）は、広い電位窓、高いイオン導電性、不揮発性、熱的安定性が高いなどの特性を持つことから、次世代の溶媒として、例えば本稿の関連としては、二次電

池^{2,3)}、キャパシタ⁴⁾、色素増感太陽電池⁵⁾及び電気めっき⁶⁾などの分野において、近年数多くの研究報告がなされている。本稿では、イオン性液体からの金属・合金の電析に関する近年の研究動向について概説し、さらに、我々の研究グループでこれまで検討を行ってきた1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (EMIC) を用いたイオン性液体からの機能性めっきに関する研究成果について紹介する。

2 イオン性液体からの金属・合金の電析

2.1 電析浴の種類とその性質

電析浴に用いられるイオン性液体としては、主に1, 3-ジアルキルイミダゾリウムなどのハロゲン化物とハロゲン化アルミニウムとの混合物（例えば EMIC-三塩化アルミニウム (AlCl₃) 系）、及びアルキルピリジニウムなどのハロゲン化物とハロゲン化アルミニウムとの混合物（例えば1-ブチルピ

Table 1 Studies on the electrodeposition of metals from ionic liquid.

Metal	Electrolyte	Bath temp.	Substrate	Ref.
La	AlCl ₃ (66.7 mol%)-EMIC(33.3 mol%) melt saturated with LaCl ₃	25°C	W	12
Cu	ZnCl ₂ (50 mol%)-EMIC(50 mol%) melt containing 200~300 mM CuCl	80°C	W, Ni	21
	EMIC·BF ₄ melt containing electrogenerated Cu(I) (19 mM)	30°C	W	22
Co	ZnCl ₂ (40 mol%)-EMIC(60 mol%) melt containing 0.54 wt% CoCl ₂	80°C	W, Ni, Cu	23
Al	AlCl ₃ (66.7 mol%)-TMPAC(33.3 wt%)	25°C	W	19
Ag	EMIBF ₄ melt containing 21 mM AgBF ₄	25°C	Pt	17
	AlCl ₃ (66.7 mol%)-EMIC(33.3 mol%) melt containing electrogenerated Ag(I) (10.9 mM)	40°C	C	24
Cd	EMIC·BF ₄ melt containing 37.3 mM CdCl ₂	30°C	Pt, W, C	13
Tl	AlCl ₃ (40 mol%)-EMIC(60 mol%) melt containing 17 mM TlCl ₃	30°C	W	25
Te	AlCl ₃ (44.4 mol%)-EMIC(55.6 mol%) melt containing 25 mM TeCl ₄	30°C	C	26
Zn	AlCl ₃ (60 mol%)-EMIC(40 mol%) melt containing electrogenerated Zn (II) (25 mM)	40°C	Au, Pt, W, C	27
Li	EMIBF ₄ melt containing 0.2 M LiBF ₄ + 40 mM H ₂ O	25°C	Pt	14
	AlCl ₃ (50 mol%)-EMIC(45 mol%)-LiCl(5 mol%) melt containing 60 mM HCl	25°C	W	28
	AlCl ₃ (50 mol%)-EMIC(45 mol%)-LiCl(5 mol%) melt containing 68 mM SOCl ₂	25°C	W	29
Hg	AlCl ₃ (44.4 mol%)-EMIC(55.6 mol%) melt containing 63.1 mM Hg ₂ Cl ₂	40°C	W, C	30
Sn	SnCl ₂ (33.3 mol%)-BPC(66.7 mol%) melt	130°C	Pt	31
Au	AlCl ₃ (44.4 mol%)-EMIC(55.6 mol%) melt containing 20.9 mM AuCl	40°C	C	32
Pb	AlCl ₃ (66.7 mol%)-EMIC(33.3 mol%) melt containing 20.9 mM PbCl ₂	40°C	C	33
In	AlCl ₃ (44.4~55.6 mol%)-DPIC melt containing 42.59 mM InCl ₃	27°C	C	18
Sb	AlCl ₃ (66.7 mol%)-BPC(33.3 mol%) melt containing electrogenerated 7 mM Sb(II)	40°C	C	34
Ni	AlCl ₃ (66.7 mol%)-BPC(33.3 mol%) melt containing 2.04 mM NiCl ₂	40°C	C	35
Ga	AlCl ₃ (60 mol%)-EMIC(40 mol%) melt containing 21.6 mM GaCl ₃	30°C	C	36
Bi	AlCl ₃ (67 mol%)-BPC(33 mol%) melt containing 1 mM BiCl ₃	80°C	C	37

EMIC: 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride, BPC: N-(n-butyl)pyridinium, TMPAC: trimethylphenylammonium chloride, DPIC: 1, 2-dimethyl-3-propylimidazolium chloride, C: Glassy Carbon.

Table 2 Studies on the electrodeposition of alloys from ionic liquid.

Alloy	Electrolyte	Bath temp.	Substrate	Ref.
Cu-Zn (from 50 to 85 at. % Cu)	ZnCl ₂ (50 mol%)-EMIC(50 mol%) melt containing 200~300 mM CuCl + propylene carbonate (50 vol%)	80°C	W	21
Zn-Co (from 15 to 95 at. % Co)	ZnCl ₂ (40 mol%)-EMIC(60 mol%) melt containing 0.54 wt% CoCl ₂	80°C	W, Ni, Cu	23
Al-Cr (from 0 to 94 at. % Cr)	AlCl ₃ (66.7 mol%)-BPC(33.3 mol%) melt containing 310 mM CrCl ₂	25°C	Pt, mild steel	38
Al-Co (up to 60 at. % Al)	AlCl ₃ (66.7 mol%)-BPC(33.3 wt%) melt saturated with CoCl ₂	25°C	Cu	39
Zn-Co (from 0 to 60 wt% Co, amorphous at 43.3 wt% Co)	CoCl ₂ (3.4 mol%)-ZnCl ₂ (53.6 mol%)-BPC(43 mol%)-ethanol melt	25°C	Cu, Ni	40
Al-Ni (up to 40 at. % Al)	AlCl ₃ (66.7 mol%)-EMIC(33.3 mol%) melt containing electro-generated Ni(II) (25 mM)	40°C	C	41
Ga-As (from 15 to 80 mol% As)	GaCl ₃ (40 mol%)-EMIC(60 mol%)-AsCl ₃ (10~20 ml/g) melt	25°C	C	42
Al-Co (up to 62 at. % Al)	AlCl ₃ (60 mol%)-EMIC(40 mol%) melt containing electrogenerated Co(II) (5 mM)	40°C	Pt	43
Al-Fe (up to 66 at. % Al)	AlCl ₃ (60 mol%)-EMIC(40 mol%) melt containing 50 mM FeCl ₂	25°C	W	44
Al-Cu (up to 60 at. % Al)	AlCl ₃ (60 mol%)-EMIC(40 mol%) melt containing 59 mM CuCl	25°C	W	45
Nb-Sn (from 10 to 68.8 wt% Nb, superconductor at 68.8 wt% Nb)	SnCl ₂ (2.8 mol%)-NbCl ₅ (68.6 mol%)-EMIC(28.6 mol%) melt	130~200°C	Cu	45
Ni-Zn (from 20 to 80 wt% Ni)	ZnCl ₂ (52~48 wt%)-NiCl ₂ (6~10 wt%)-EMIC(42 wt%) melt containing EtOH(66.7 vol%)	40°C	Cu	46
InSb (from 41 to 90 at.% In)	InCl ₃ (45 mol%)-EMIC(55 mol%) melt containing 0.1 M SbCl ₃	25°C	Pt	47
Bi-Sr-Ca-Cu superconductor precursor	BiCl ₃ (0.068 mol)-SrCl ₂ (0.5 mol)-CaCl ₂ (0.18 mol)-CuCl ₂ (0.05 mol)-EMIC(6.83 mol)	120°C	Pt, Al, Ti, Cu, Ag	48

リジニウムクロリド (BPC)-AlCl₃系) が挙げられる。これらは、常温で低粘度、不揮発性、広い電位窓 (AlCl₃-EMIC系の場合 3~4.2 V)⁷⁻¹⁰⁾ などの特徴を持つことから、これらの浴にアルカリ金属、遷移金属イオンをハロゲン化物の形で添加する、あるいは電解溶出で目的のイオンを浴中に溶かすことにより電析浴を調製し、様々な純金属及び合金の電析が従来から行われている。この金属塩の溶解は、これらの浴自体の酸塩基的性質に依る。例えば Li⁺ イオンを電析浴に導入する場合、下式 (eqs. (1)-(2)) のようになる¹¹⁾。

しかし、浴を構成する Al₂Cl₇⁻ イオンからの Al の析出が起こることにより、目的とする純金属及び合金が得られない場合がある。また、EMIC、BPC、AlCl₃ などは吸湿性が高く、加水分解することから、水分を含む大気中では、その取り扱いが困難である問題も存在する。これらに代わるものとして EMI⁺ の対イオンとしてテトラフルオロホウ酸 (BF₄⁻)、トリフルオロメタンスルホン酸 (CF₃SO₃⁻) 及びビス-(トリフルオロメタンスルホン) イミド ((CF₃SO₂)₂N⁻) などを用いることによって、イオン性液体が得られることが見出されている¹²⁻¹⁶⁾。これらのイオン性液体は、EMIC-AlCl₃ 系などと違い、一組のカチオンとアニオンからなるイオン性液体として非常に興味深い。また、酸素や水分に対して安定である

だけでなく、EMIC-AlCl₃ 系などと同様に 4 V 以上の電位窓を有する。これらの系に金属イオンを導入する場合には、EMIC-AlCl₃ 系などのような酸塩基反応を期待できないことから、例えば EMI(CF₃SO₂)₂N 系の場合、溶解させたい金属イオン (Mⁿ⁺) とイオン性液体を構成するアニオンとの塩 M[(CF₃SO₂)₂N]_n を合成し、この塩を EMI(CF₃SO₂)₂N に溶解させることにより金属イオンの導入が試みられている^{15,17)}。さらに、カチオンとして EMI⁺ の代わりに 1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムカチオン (DMPI⁺)¹⁸⁾、トリメチルプロピルアンモニウムカチオン (TMPA⁺)¹⁹⁾ などを用いる例が報告されている。TMPA⁺ カチオンは、EMI⁺ に比べ還元に対する高い電気化学安定性から、Li⁺ イオンのような非常に酸化還元電位が卑な金属の電析において用いることが有望視されている²⁰⁾。Table 1 及び Table 2 にこれまで報告されているイオン性液体からの金属及び合金の電析に関する代表的な例を示す²¹⁻⁴⁸⁾。電析される金属の中には、酸化還元電位が水素ガス発生より卑な電位にあるものが多いことがわかる。また、これらのイオン性液体からの電析においては、非常に高純度な金属及び合金が得られることが報告されている。今後、金属及び合金の電析には、浴を構成するカチオン・アニオンの選択、及び電析される金属イオンの添加濃度、添加方法などを工夫することにより、ますます多くの金属及び合金の電析が可能となるであろう。

2.2 電析セル

電析用のセルには、ガラスビーカーが用いられている例が

Fig. 1 The relationships between Ni contents in the electrolyte bath and the deposit obtained at various constant current electrolysis. Bath temperature: 40°C, Electricity: 60 C cm⁻², EtOH: 66.7 vol%. ○: 1 mA cm⁻², □: 5 mA cm⁻², △: 10 mA cm⁻².

多く、特に EMIC-AlCl₃ 系、BPC-AlCl₃ 系などのクロロアルミニート系のイオン性液体は、腐食性が強い金属容器を用いる時は十分に注意が必要である。電析を行う基板には、水溶液及び有機溶媒系において用いられるような、白金 (Pt)、金 (Au)、グラッシーカーボン (C)、銅 (Cu) などが用いられるが、その他に浴の腐食性を考え、タングステン (W)、モリブデン (Mo)、ニッケル (Ni) などが用いられる例が多い。対極 (アノード) には、電析される金属イオンの浴中濃度が変化しないように電析される金属を用いる場合が良く見られる。また、クロロアルミニート系などの吸湿性が強いイオン性液体の場合には、浴の調製及び電析などのすべての操作は十分にアルゴンあるいは窒素などで置換された乾燥グローブボックス中で行う必要がある。

3 機能性めっきへの応用

3.1 Zn-Ni アモルファス合金の電析⁴⁶⁾

Zn-Ni 合金電析皮膜は、優れた耐食性を有することから自動車用鋼板などの表面処理として、様々な分野において既に実用化されている^{49,50)}。近年、合金をアモルファス化することで、高耐食性⁵¹⁾、強靱性⁵²⁾、磁気的性質⁵³⁾の向上などの複数の機能を持つ高機能化材料の開発が期待されている。電析によるアモルファス合金の作製は、スパッタリング法、蒸着法、液体急冷法などに比べて、極めて容易に行うことができることから、様々な条件における電析が試みられている⁵⁴⁾。しかし、Zn-Ni 合金電析は、その多くが水溶液系において行われており⁵⁵⁾、熔融塩からの電析については、ほとんど報告がない。Zn-Ni 合金の水溶液系からの電析は、Brenner⁵⁶⁾により言及されているように、電気化学的に卑な金属である Zn が、より貴な Ni に比べて優先的に析出する異常共析型に分類され、合金組成がある限られた値のものしか得られない問題が存在する。この原因は、一般的に水酸化亜鉛⁵⁷⁾が受け入れられているが、不明な点もまだ多い。一方、非水系である熔融塩を用いることにより、この異常共析は抑制され、正常共析型に基づく電析が可能になり、電析物の合金組成を任意に制御できることが期待される。そこで、イオン性液体である ZnCl₂-NiCl₂-EMIC にエタノール (EtOH) を添加し

Fig. 2 Change of X-ray diffraction patterns of Zn-Ni alloys deposited at 40°C.

Table 3 Bath compositions and conditions for the electroplating of Zn-Ni alloy in the experiments of Fig. 2.

	Ni content in bath /mol%	Current density /mA cm ⁻²
a	17.5	1.0
b	10.5	1.0
c	17.5	5.0
d	17.5	10.0
e	7.0	5.0
f	7.0	10.0
g	3.5	10.0

た電析浴を用い、様々な条件で電析を行うことによって Ni 組成を幅広く変化させた合金を得ることにより、アモルファス Zn-Ni 合金の電析を検討した。

電析浴は、金属塩化物 (ZnCl₂, NiCl₂) と EMIC のモル比を 58:42 とし、金属塩化物中における ZnCl₂ と NiCl₂ の混合比を変化させることにより調製した。EtOH 無添加浴では浴の粘性が非常に高く、得られた電析皮膜は黒色泥状を示した。この理由は、析出電位が卑にシフトしたため、EMI⁺ カチオンが共析されたためと考えられる。さらなる無添加浴による Zn-Ni 合金のアモルファス電析については、現在検討中である。浴の粘性を低下させるため、比較的取り扱いの容易な EtOH を添加した浴を用いて電析を行った。Fig.1 に電析浴中の Ni 組成と電析合金中の Ni 含有率の関係を示す。これらの結果から、浴中の Ni 濃度と電流密度をコントロールすることにより、電析合金組成を広い範囲で、連続的に制御できることがわかり、熔融塩浴中における電析および EtOH の添加が Zn-Ni 合金電析のための有効な手段であることが明らかとなった。また、いずれの電析物においても電気化学的に貴な金属である Ni の含有率が浴中の Ni 組成よりも大きな値を示したことより、正常型共析が起きていることが確認された。

次に、様々な Ni 含有率の電析皮膜の X 線回折測定結果を Fig.2 に示す。電析皮膜中の Ni 含有率の違いにより、様々

Fig. 3 Surface morphology of Zn-Ni alloy deposit (Ni content: 71.7 mol%, Fig. 2-c) obtained in the electrolysis at 40°C.

な結晶構造を示すX線回折測定結果が得られた。Ni含有率が93.1 mol%以上ではNi金属の回折ピークが、31.9 mol%以下では金属間化合物である $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ の回折ピークが見られ、40.7~71.7 mol%では基板のピークが見られるもののアモルファス特有のブロードな回折ピークが観察された。このような結果はFig. 1におけるその他の条件において電析された皮膜においても観察された。このことから電析皮膜の結晶構造は、得られた電析皮膜の組成に強く依存することが示唆された。また、アモルファスと考えられる電析皮膜 (Fig. 2-c) 表面をSEMを用いて観察 (Fig. 3) した場合、クラックが見られるものの、アモルファス金属電析表面においてよく見られる⁵⁸⁾、均一で平滑な表面形態を示した。また、DSC測定により、ブロードなX線回折ピークを示す電析皮膜は、アモルファス状態であることが強く示唆された。

3. 2 Nb_3Sn 超伝導合金の電析⁴⁵⁾

超伝導現象の応用は、高エネルギー粒子加速器、エネルギー貯蔵などの超大型の機器から、最近、身近な応用として超伝導マグネットを用いたリニアモーターカー、医療診断用核磁気共鳴映像装置など様々な分野で脚光を浴びている。このように超伝導の応用が多様化するに従い、安全でより高い性能を持つ超伝導体の開発及びその使用が要求されてきている。 Nb_3Sn ⁵⁹⁾は、超伝導特性としての臨界温度、臨界磁場、臨界電流密度、特に9 T以上の高磁界側での特性が優れている有用な超伝導体である。しかし、金属間化合物であるため極めて脆い性質を有することから、その製作には複合加工法⁶⁰⁾などの複雑な工程が必要である。この Nb_3Sn を電析により得ることが出来れば、電極の形状を変えることにより、様々な形状の超伝導体を、単一行程かつ連続的に作製することが可能となる。我々は、EMICを用いたイオン性液体から、電析

Fig. 4 Relationship between current density and Nb content in the deposits obtained in the pulse electrolysis (duty ratio: 0.2, pulse period: 0.01 s, bath temperature: 433 K) from 2.8 mol% SnCl_2 -68.6 mol% NbCl_5 -28.6 mol% EMIC ionic liquid.

Fig. 5 XRD diffraction patterns of deposits obtained in the pulse electrolysis (duty ratio: 0.2, pulse period: 0.01 s, bath temperature: 433 K) from 2.8 mol% SnCl_2 -68.6 mol% NbCl_5 -28.6 mol% EMIC ionic liquid. Current density, (a): 100, (b): 400 mA cm^{-2} , ●: Nb_3Sn , ■: Cu, ▲: Sn. (c): Surface morphology of the deposit (b).

によって Nb_3Sn 超伝導体を得ることを目的とし、パルス周期、パルス電流密度などの条件を変化させることにより、Nb含有率の向上を検討し、得られた電析物の評価を行った。Fig. 4に電流密度(100~500 mA cm^{-2})と電析物中のNb含有率の関係を示す。100~400 mA cm^{-2} において、電流密度が増加するに従いNb含有率が増加し、400 mA cm^{-2} において約70 wt%を示した。次に100及び400 mA cm^{-2} の条件において得られた電析物のX線回折測定 (Fig. 5)を行った。電流密度400 mA cm^{-2} の場合、基材のCuと Nb_3Sn ⁶¹⁾のピークのみが現れた。一方、Nb含有率が27.9 wt% Nbの場合の電析物では、Cuと Nb_3Sn のピークに加えてSn単体のピークも出現しており、電析物に Nb_3Sn の析出部分とSn単体の析出部分があると考えられる。また、400 mA cm^{-2} の条件で得られた電析物表面のSEM写真をFig. 5-(c)に示す。その表面は、2~3 μm 程度の凹凸により形成され、クラックなどは観察されなかった。また、SEMによる断面観察から、膜厚は約10 μm であった。さらに、Nb含有率69 wt%の電析物を熱処理などを行わず、そのまま抵抗率測定を行ったところ、 $T_c(\text{onset}) = 19 \text{ K}$, $T_c(\text{zero}) = 16 \text{ K}$ を示した。従って、 Nb_3Sn 超伝導体が、2.8 mol% SnCl_2 -68.6 mol% NbCl_5 -28.6 mol% EMIC系のイオン性液体からの電析による単一行程で作製できたと判断した。しかし、通常、金属系の超伝導体は $T_c(\text{onset})$ と $T_c(\text{zero})$ の差がほとんど無いが、本研究で得られた電析物では、3 Kの差が観察さ

れた。この原因としては、基板に用いた良伝導体である Cu の影響、超伝導体の体積分率が 100% になっていない、あるいは結晶性も含め完全に均質な超伝導体になっていないなどの原因が考えられる。本実験結果を踏まえ、電析物の熱処理等を行う必要があると考えられ、現在検討中である。

4 おわりに

ここでは、イオン性液体からの種々の金属・合金の電析の例について述べた。このような様々な電析浴の開発による新たな金属・合金のめっき手法の開発と共に、近年、電極反応を原子レベルで解析する手法として広く用いられるようになった走査トンネル顕微鏡 (STM)⁶²⁻⁶⁴⁾、水晶振動子マイクロバランス (QCM)⁶⁵⁾ 法などを用いることにより、イオン性液体からの電析機構を解明しようとする研究も行われ始めてきている。今後、イオン性液体は、基礎・応用研究に基づく新しい機能性合金などの開発が進展し、新たな電気化学系の溶媒として認知されるであろう。また、我々もイオン性液体の融体構造、浴中イオン種の検討⁶⁶⁻⁶⁸⁾を行っているが、これから様々な研究者によるイオン性液体を用いた研究が行われることにより、この分野のますますの進展が期待される。

文 献

- 1) R. A. Osteryoung, *Molten Salts Chemistry*, G. Mamantov and R. Marrassi (Eds.), D. Reidel Publishing, Dordrecht, p.329 (1987).
- 2) N. Koura, H. Ejiri, and K. Takeishi, *J. Electrochem. Soc.*, **602**, 140 (1993).
- 3) R. T. Carlin, H. C. De Long, J. Fuller, and P. C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L 73 (1994).
- 4) A. B. McEwen, S. F. McDevitt, and V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L 84 (1997).
- 5) N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhote, H. Pettersson, A. Azam, and M. Gratzel, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3099 (1996).
- 6) S. Takahashi, N. Koura, S. Kohara, M. -L. Saboungi, and L. A. Curtiss, *Plasma & Ions*, **2**, 91 (1999).
- 7) C. L. Hussey, *Advances in Molten Salt Chemistry*, Vol. 5, G. Mamantov, C. B. Mamantov (Eds.), Plenum, New York, p.185 (1983).
- 8) R. J. Gale and R. A. Osteryoung, *Molten Salt Techniques*, Vol. 1, D. G. Lovering, R. J. Gale (Eds.), Plenum Press, New York, p.55 (1983).
- 9) G. Mamantov and A. I. Popov, *Chemistry of Nonaqueous Solutions*, VCH, New York, 1994.
- 10) C. Scordilis-Kelley, J. Joyce, J. T. Maloy, J. A. Boon, and J. S. Wilkes, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3895 (1990).
- 11) T. J. Melton, J. Joyce, J. T. Maloy, J. A. Boon, and J. S. Wilkes, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 694 (1992).
- 12) T. Tsuda, T. Nohira, and Y. Ito, *Electrochim. Acta*, **46**, 1891 (2001).
- 13) P. -Y. Chen and I. -W. Sun, *Electrochim. Acta*, **45**, 3163 (2000).
- 14) J. Fuller, R. T. Carlin, and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3881 (1997).
- 15) 檀 聡美, 片山 靖, 美浦 隆, 岸 富也, 表面技術協会第 101 回講演大会要旨集, p.30 (2000).
- 16) P. Bonhote, A. -P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- 17) Y. Katayama, S. Dan, T. Miura, and T. Kishi, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C 102 (2001).
- 18) J. S. -Y. Liu and I. -W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 140 (1997).
- 19) Y. Zhao and T. J. VanderNoot, *Electrochim. Acta*, **42**, 1639 (1997).
- 20) H. Matsumoto and Y. Miyazaki, *Molten Salt XII*, 186 (1999).
- 21) P. -Y. Chen, M. -C. Lin, and I. -W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3350 (2000).
- 22) P. -Y. Chen and I. -W. Sun, *Electrochim. Acta*, **45**, 441 (1999).
- 23) P. -Y. Chen and I. -W. Sun, *Electrochim. Acta*, **46**, 1169 (2001).
- 24) X. -H. Xu and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1295 (1992).
- 25) E. G. -S. Jeng and I. -W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1196 (1998).
- 26) E. G. -S. Jeng and I. -W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2369 (1997).
- 27) W. R. Pitner and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3095 (1997).
- 28) C. S. Kelley and R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 873 (1994).
- 29) J. Fuller, R. A. Osteryoung, and R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3632 (1995).
- 30) X. -H. Xu and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1226 (1993).
- 31) 凌 国平, 小浦延幸, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **65**, 149 (1997).
- 32) X. -H. Xu and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3103 (1992).
- 33) C. L. Hussey and X. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1886 (1991).
- 34) D. A. Habboush and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **23**, 1726 (1984).
- 35) R. J. Gale, B. Gilbert, and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **18**, 2723 (1979).
- 36) P. -Y. Chen, Y. -F. Lin, and I. -W. Sun, *J. Electrochem. Chem.*, **146**, 3290 (1999).
- 37) L. Heerman, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1372 (1991).
- 38) M. R. Ali, A. Nishikata, and T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, **42**, 2347 (1997).
- 39) M. R. Ali, A. Nishikata, and T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, **42**, 1819 (1997).
- 40) N. Koura, T. Endo, and Y. Idemoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **205-207**, 650 (1996).
- 41) W. R. Pitner, C. L. Hussey, and G. R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 130 (1996).
- 42) M. K. Carpenter and M. Verbrugge, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 123 (1990).
- 43) J. A. Mitchell, W. R. Pitner, C. L. Hussey, and G. R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3448 (1996).
- 44) R. T. Carlin, H. C. D. Long, J. Fuller, and P. C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1598 (1998).
- 45) 小浦延幸, 芝野憲司, 松本 太, 松澤秀則, 井手本 康, 加藤智紀, 凌 国平, 表面技術, **52**, 645 (2001).
- 46) 小浦延幸, 鈴木靖庸, 松本 太, 井手本 康, 表面技術, **52**, 116 (2001).
- 47) M. K. Carpenter, *J. Mater. Res.*, **9**, 2584 (1994).
- 48) Y. S. Fung and W. B. Zhang, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 857 (1997).
- 49) 倉重輝明, 渋谷淳義, 金属表面技術, **37**, 55 (1986).

- 50) M. Sagiya, T. Adaniya, and T. Hara, *Nippon Kokan Tech. Bull.*, No.242-055 (1985).
- 51) 小岩正倫, 表面技術, **40**, 387 (1989).
- 52) 泉 久司, 砂田久吉, 近藤幸夫, 山崎 徹, 日本金属学会誌, **44**, 829 (1980).
- 53) 中村健彦, 井上明久, 増本 健, 日本金属学会講演概要集, p.628 (1988).
- 54) 渡辺 徹, 田辺良美, 金属表面技術, **32**, 600 (1981).
- 55) 林 秀考, 五藤佳子, 田里伊佐男, 表面技術, **51**, 612 (2000).
- 56) A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, **1**, 2 (1963).
- 57) 小林繁夫, 都留壽昭, 柳ヶ瀬勉, 表面技術, **40**, 138 (1989).
- 58) 渡辺 徹, 直永卓也, 三尾 淳, 勝又 哲, 表面技術, **40**, 458 (1989).
- 59) M. Suenaga and W. B. Sampson, *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 443 (1972).
- 60) 田中靖三, 超伝導とその応用, 産業図書, p.57 (1989).
- 61) T. Nasu, Y. S. Cho, R. A. Naslund, P. L. Jones, and A. L. Greer, *J. Non-Crystalline Solids*, **232-234**, 594 (1998).
- 62) F. Endres and C. Schrod, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 5517 (2000).
- 63) F. Endres and A. Schweizer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 5455 (2000).
- 64) F. Endres and W. Freyland, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10229 (1998).
- 65) H. C. De Long and R. T. Carlin, *Proc. -Electrochem. Soc.*, 96-7(Molten Salts), 284 (1996).
- 66) G. Ling and N. Koura, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **65**, 149 (1997).
- 67) S. Takahashi, L. A. Curtiss, D. Gosztola, N. Koura, and

M. -L. Saboungi, *Inorg. Chem.*, **34**, 2990 (1995).

- 68) S. Takahashi, K. Suzuya, S. Kohara, N. Koura, L.A. Curtiss, and M. -L. Saboungi, *Z. Phys. Chem.*, **209**, 209 (1999).

●著者プロフィール

氏名：小浦 延幸 Nobuyuki KOURA
 所属：東京理科大学理工学部工業化学科
 (〒278-8510 野田市山崎 2641)
 役職：教授, 理事長
 趣味：ゴルフ

氏名：鈴木 靖庸 Yasunobu SUZUKI
 所属：東京理科大学理工学部工業化学科
 (〒278-8510 野田市山崎 2641)
 役職：修士1年
 趣味：釣り, ドライブ

氏名：松本 太 Futoshi MATSUMOTO
 所属：東京理科大学理工学部工業化学科
 (〒278-8510 野田市山崎 2641)
 役職：助手
 趣味：山登り, 映画鑑賞