研究論文

マグネシウム合金の耐食性コーティング製膜過程における腐食制御

安住 和久^{a,*}, Elsentriecy Hassan Hamed^b, Jinwei Tang^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)^b エジプト科学技術省 中央冶金研究所 (P.O.Box 87 Helwan, 1, Elfelezat Street, El-Tebbin, Helwan, 11421, Egypt)

Corrosion Control in the Coating Process of Mg Alloys

Kazuhisa AZUMI^{a,*}, Elsentriecy Hassan HAMED^b and Jinwei TANG^a^a Graduate School of Engineering, Hokkaido University (N13W8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)^b Central Metallurgical Research and Development Institute, Egypt (P.O.Box 87 Helwan, 1, Elfelezat Street, El-Tebbin, Helwan, 11421, Egypt)

Pickling, zincate, chemical conversion, and electroplating processes were examined and optimized to obtain highly corrosion-protective coatings on AZ91D and AZ31 Mg alloys based on aspects of corrosion control in respective processes. The Pickling process bath composition was adjusted to suppress pitting corrosion and galvanic coupling corrosion between the α -phase and the β -phase to produce a flat dissolution surface. Potentiostatic anodic polarization was applied in the stannate chemical conversion process to an alloy specimen immersed in the conversion bath, thereby supplying sufficient Mg^{2+} ions to induce formation of a dense and uniform conversion coating. With the zincate process, Cu pretreatment in the precursory activation process enabled dense and uniform Zn deposition suitable for the plating process. Using these methods and conditions, better corrosion-protective coatings with dense, uniform, low-defective and high-adhesive properties were obtained on Mg alloys.

Keywords : Pickling, Zincating, Chemical Conversion

1. 緒 言

マグネシウム合金は軽量, 高い質量比強度, 豊富な資源量などの利点があり, 携帯機器への利用の他, 交通運輸機関に使用するとエネルギー効率向上への寄与が大きいため, 近未来での利用拡大が望まれる材料であり, 特に資源のない我国においても戦略的に重要な材料である。また軽量性に加えて生体親和性もあるため, 生体材料としても期待されている¹⁾。その一方で, 標準酸化還元電位が約 -2.36 V と著しく低いMgは極めて酸化されやすく, 腐食時に表面に生成する厚い不働態皮膜(Passivation film)による保護機能は期待できず, 通常環境でそのまま実用材料として使用することはできない^{2)~4)}。同様に酸化還元電位の低いTiやAlなどが保護性の高い不働態皮膜(Passive film)によって高耐食性を示すのとは対照的である。このため実用に際しては各種の耐食性表面処理が必要不可欠であり, Mg合金への耐食性表面処理技術の研究開発が世界的にも活発化している。表面処理法としては, 化成処理, 耐食めっき, 厚いアノード酸化皮膜や熱酸化皮膜の形成, シリサイド形成などが研究・開発されている^{2), 5)~8)}。Pourbaixダイアグラムによれば, Mgは水系の広い電位-pH領域で腐食を受け, 不働態化するのはpH 11.5以上の強アルカリ領域のみである⁹⁾。一般にめっきなどの表面処理においては, 金属材料は酸洗や活性化処理など各種の溶液環境に曝

され, 溶解などの腐食反応が進行する。したがって, 耐食性が著しく低いMg合金の場合, これら各段階での腐食反応をいかに制御するかが重要となる。我々は, AZ91DなどのMg合金に対する化成処理および電析めっき法の改良を行ってきた^{10)~16)}。本論文では, Mg合金への化成処理あるいは耐食性めっき処理の各過程において, 腐食科学の視点から, 腐食をどのように抑制あるいは制御し, 最適な結果を得るために利用したかの例を報告する。

2. 実 験

Mg合金試料として, 市販のAZ91Dダイキャスト(9.22 wt% Al, 0.72 wt% Zn, 0.418 wt% Mn, bal. Mg), およびAZ31ダイキャスト(3.19 wt% Al, 0.81 wt% Zn, 0.334 wt% Mn, bal. Mg)を適当なサイズに切断後, 粒度#1500までのエメリー紙研磨を行い, 処理面以外をエポキシ樹脂で被覆した。なお, 金属/樹脂界面でのすきま腐食が問題となるような場合は, 樹脂による被覆の前に合金試料にカチオン電着塗装を施した。本研究で実施したMg合金の表面処理手順を図1に示す。試料をアセトンおよび蒸留水で洗浄後, Pickling処理を行った。化成処理ではこの後スズ酸塩浴に浸漬して化成皮膜を形成した。めっきを施す場合は, 活性化処理, ジンケート前処理に続いてCuまたはNiの電解めっきを行った。各処理の間は試料表面が乾燥しない状態を維持して次の浴に浸漬した。本研究で用いた浴組成および処理条件を表1にまとめた。各処理後の試料に対し, 光学顕微鏡(Omron社製VC-3000型)および

* E-mail : azumi@eng.hokudai.ac.jp

FE-SEM (JEOL 社製 JSM-6500F 型)による表面形態および断面観察, EDS (同)による元素分析, 引張試験機(Elcometer 社製 106 型)による密着強度評価, 電気化学的分極装置(Ivium Technologies 社製 Iviumstat 型)を用いた腐食特性評価を行った。

3. 結果および考察

3. 1 Pickling 処理における均一溶解のための浴組成
Mg の耐食性を改善した AZ91D 合金は, Mg を主体とする母相であるα相中に Al 濃度が高い Mg₁₇Al₁₂ のβ相が分散する 2 相系であり⁷⁾, 腐食においてはα相がアノード, β相がカソードとなって主にα相が優先的に腐食進行するガルバニック腐食が顕在化する^{10),17),18)}。図 1 に示した各処理中においても, pH によっては異なる相が浴中で優先溶解して不均一な表面形態を与えることがある。特に表面処理の初期段階における酸洗処理(Pickling 処理)において不均一腐食による表面凹凸が顕在化すると, それ以降の表面処理に不均一因子を与えるため好ましくない。そこで, このような不均一溶解を与えない Pickling 浴組成を探索した¹⁰⁾。図 2 に, AZ91D を 0.5 w% HCl,

0.5 w% HF または 0.25 w% HCl + 0.25 w% HF 水溶液中に浸漬した後の表面写真を示す。HCl 水溶液中ではα相-β相間のカップリングによるガルバニック腐食が進行したため, α相の優先溶解が起こり凹凸が顕在化している。図 2 (a)の写

Fig. 1 Procedure of surface coating on Mg alloys used in this study.

Fig. 2 Results of Pickling treatment of AZ91D Mg diecast alloy immersed in (a) 0.5 w% HCl, (b) 0.5w% HF, and (c) 0.25 w% HCl + 0.5w% HF solutions.

Table 1 Bath composition and condition of processes used for the surface coating of Mg alloys.			
Process	Bath chemicals	Concentration (mol dm ⁻³)	Condition
Pickling	HF	0 – 0.25 w%	RT, 20 s
	HCl	0 – 0.25 w%	
Activation	K ₄ P ₂ O ₇	0.26	pH 10.5 RT, 120 s
	Na ₂ CO ₃	0.14	
	KF	0.08	
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0 or 0.3 m	
Stannate chemical conversion coating	Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O	0.25	313-353 K pH12.7-13.4 3.6 ks
	CH ₃ COONa·3H ₂ O	0.073	
	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	0.13	
	NaOH	0.05	
Zincating	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.16	pH 10.0 RT 1 ks (Ultrasonic agitation)
	K ₄ P ₂ O ₇	0.42	
	Na ₂ CO ₃	0.05	
	KF	0.1	
Cu plating	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.26	pH13.5 RT, St 600 rpm I _c = -12 mA cm ⁻² , 3.6 ks
	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	1.3	
	NaOH	3.0	
	H ₃ BO ₃	0.32	
Ni plating	NiSO ₄ ·6H ₂ O	1.14	pH 4.2 RT I _c = - 50 mA cm ⁻² , 600 s
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.2	
	H ₃ BO ₃	0.5	
Corrosion test	H ₃ BO ₃	0.15	pH 8.5, RT Cyclic voltammogram
	Na ₂ B ₄ O ₇	0.05	

RT: Room temperature, St: Stirring.

真中で、研磨跡が残っている凸部が β 相であり、一方 α 相は溶解により減肉している。相の同定はEDSにより確認された¹⁰⁾。一方HF水溶液中ではピットが発生している。これは、表面に不溶性の MgF_2 皮膜が生成して溶解が抑制された一方で、皮膜の弱い部分が破れて溶解が局部的に進行したためである^{2), 19), 20)}。これらを混合水溶液として最適浴組成を求めた結果、図2(c)に示すように均一な溶解面が得られた。これは、HF濃度が薄まったために不溶性皮膜が十分に形成されず、同時にHClとHFによって α 相、 β 相ともに溶解が進行したためと推定される。このように、酸の組成を適切に選択することで、ガルバニック腐食による不均一溶解を抑制し、ほぼフラットな酸洗面を得ることができた。ただし、このような凹凸面を積極的に利用して、コーティング層と下地との密着強度を向上させた試みもある¹³⁾。

3.2 アルカリ浴中でのMg合金の腐食挙動

Mg合金の表面処理では、腐食溶解を抑制するためにアルカリ浴を使用することが多いが、このような浴中での腐食挙動を調べるため、浸漬電位のpH依存性を測定した。各種pHのアルカリ浴にAZ91DおよびAZ31を浸漬した際の浸漬電位の経時変化を図3に示す。浸漬電位は両合金とも浸漬時間とともに貴側にシフトした。1000s後の浸漬電位をpHに対してプロットした図4の結果では、pH 10.5付近を境にAZ91Dの浸漬電位が反転している。前述のようにMgは高アルカリ側で不動態化するが、合金成分のAlは両性金属であり、高アルカリ側で溶解する。したがって、Al濃度が比較的高いAZ91Dでは、pH 10.5以上でAlによる耐食効果が失われると考えられる。なおアルカリ性ではMgの溶解速度が小さいため、AZ91Dにおける α 相、 β 相間のカップリングによる不均一腐食形態は顕在化しなかった。しかしながら次に見るように、 α 相、 β 相組成および表面活性の違いが表面処理の結果に大きな影響を及ぼす。

3.3 化成処理におけるアノード酸化を併用した溶解の加速と均一化

化成処理(Chemical conversion coating)は金属表面に無機系皮膜を生成して耐食性を向上させる手法である。耐食性向上に有効なクロメート皮膜は規制対象となるので^{2), 7), 8), 21)}、我々はAZ91D上にスズ酸塩皮膜の形成を試みてきた^{10)~12)}。この化成処理における皮膜形成反応は次のようなものであり、

溶解した Mg^{2+} イオンが皮膜形成を促す^{21)~24)}。

実際にAZ91Dに化成処理した結果を図5(a)に示す。表面が粒子状の析出物から成る化成皮膜に被覆されているが、粒子密度が比較的低く、表面の β 相と思われる表面部分には皮膜の欠損部が発生している。表1に示すように、化成浴はpH 13前後のアルカリ性なので、若干 β 相表面の溶解が促進され、また溶出した Al^{3+} イオンが化成皮膜の析出を阻害しているのではないかと推定している。化成皮膜の析出密度を向上させるためには、 Mg^{2+} イオンの溶出量を増加させることが有効なので、化成処理中の試料を定電位アノード分極して下地の溶解を促進させた。単純浸漬において見られる α 相- β 相間のわずかな電位差によるカップリング形成と不均一溶解を、アノード分極によるアノード過電圧の印加によって抑制する効果も期待できる。化成処理中のアノード分極電流の経時変化を図6に示す。Pickling処理直後は表面皮膜がほとんどないため、アノード分極により直ちにMgのアノード溶解による大きな電流が流れるが、溶解速度が大きいため表面が沈殿皮膜で覆われ、アノード電流が低下する。その後、一旦生成された皮膜が化学溶解するためアノード電流が再び

Fig. 4 Dependence of immersion potential of Mg alloys on pH after 1000 s immersion.

Fig. 3 Time transition of immersion potential of Mg alloys in alkaline solutions. Left: AZ91D, right: AZ31.

増加を始めるが、この時溶解した Mg^{2+} イオンが化成皮膜の生成を促す。このプロセスはアノード電流ピーク付近で最大となり、最終的に試料表面がほとんど化成皮膜で覆われるため電流が極めて小さくなる。系統的な調査の結果、アノード電流ピークが最大となるような分極電位で最もよい被覆状態が得られた。図 5 (b) は、最適条件で得られた化成皮膜の SEM 像である。所々に凸部が見られるが、 α 相 β 相表面ともにほぼ平坦で緻密な化成皮膜で被覆されていることがわかる。定電位アノード酸化を併用して製膜された化成皮膜は、単純浸漬による化成皮膜よりも、動電位分極による腐食試験にお

いて耐食性の改善が見られた。このように、表面処理中の材料表面の溶解状態を電気化学的分極法を利用して適切に調整することができた。

3. 4 Cu 前処理を用いた Mg 合金ジンケート置換面の均一化

めっきは Mg 合金に耐食性を与える有効な手法であるが、めっきに欠陥があると、めっき層と卑金属である Mg 合金下地との間でガルバニックカップルが形成され、下地の腐食を加速する恐れがある。このため、欠陥のないめっき膜を形成することは重要である。また Mg 表面はめっき浴中でも溶解し劣化するため、めっき処理中の腐食抑制も必要である。ここでは、Al へのめっきなどで利用されているジンケート前処理を Mg に適用した例を示す。Mg 合金に直接めっきを施そうとした場合、Pickling 処理などによって表面の腐食皮膜を溶解除去しても、めっき浴中で新たな沈殿皮膜が生成するため、めっきが不均一に生成・成長し、まためっき膜と下地との密着強度も低い(図 7)。ジンケート前処理では、表面皮膜を化学溶解させ、下地 Mg が露出して溶解すると同時に、ジンケート浴中の Zn イオンを置換析出させて表面を Zn 層で被覆することにより、めっき膜が析出しやすい表面状態とする^{25)~31)}。

実際に AZ31 および AZ91D にジンケート処理を施した結果の例を図 8 に示す¹⁶⁾。AZ31 の場合、結晶粒表面よりも粒

Fig. 5 SEM images of stannate chemical conversion coating deposited on AZ91D Mg diecast alloy prepared with (a) simple immersion method (40 °C, 3.6 ks) and (b) anodic potentiostatic polarization method (-1.1 V, 353 K, 3.6 ks). (c-d) Mechanism of chemical conversion film formation.

Fig. 7 Schematic illustration of plating procedure of Mg alloy with and without zincate pretreatment.

Fig. 6 Current-time transition of AZ91D Mg alloy during anodic polarization in the stannate coating bath.

界表面の方がいくぶん反応活性が高いため、Zn 粒子が粒界上でやや優先的に析出している。また AZ91D では α 相表面で Zn が析出しているが、 β 相表面ではほとんど析出していない。これはおそらく、pH 10 のジンケート浴中において α 層表面では Mg 溶解と Zn の置換析出が進行するが、 β 相表面では Mg の溶解により Al が濃縮し、Al 水酸化物のような絶縁性の皮膜が表面を覆うことでさらなる Mg の溶解を抑制するとともに Zn 析出を阻害するためと推定される。

このような不均一なジンケート前処理を改善するために、ジンケート処理の前段階の活性化処理において、微量の Cu^{2+} イオンを含む活性化浴を用いることが有効な場合がある^{16),32)}。この活性化浴に試料を浸漬することで、表面に Cu 微粒子を高い密度で析出させ、ジンケート処理における Zn 析出核とすることができる。本実験では、表 1 に示した活性化浴に対して 0.3 mM dm^{-3} の CuSO_4 を添加することで Cu 微粒子を析出させた。

このような Cu 前処理を施した AZ31 合金に対してジンケート処理を行った結果を図 9 (a) に示す。結晶粒表面への Zn 析出が増加したため粒界での優先析出が顕著ではなくなっている。また図 9 (b) に示した AZ91D においては、 α 相表面での Zn 微粒子析出は依然多いものの、 β 相表面でも Zn 微粒子が析出しており、EDS 測定でも Zn の析出が確認された。このように、Cu 微粒子析出によって Zn 析出が均一化される機構を図 9 (c-d) に示す。活性化処理において Mg 溶解との置換反応により Cu 微粒子が析出するが、Cu 濃度が十分低いと拡散長さが大きくなり、 Cu^{2+} イオン供給が制限されることで、Cu 微粒子は大きく成長しない。また溶液中にある Cu^{2+} イオンが手近な試料表面で析出するため、析出する Cu 微粒子の表面密度が高くなり、Mg 合金表面のわずかな活性の違いによる優先析出が顕在化しにくくなる。こうして表面に高密度で Cu 微粒子が生成した試料をジンケート浴に浸漬すると、Cu 微粒子が Mg の溶解によって生成した電子を Zn^{2+} イオンに効率的に移動させる触媒として作用するため、置換反応、すなわち Mg 溶解と Zn 析出を加速させる。

Fig. 8 Result of zincate pretreatment for (a) AZ31 and (b) AZ91D alloys for 1000 s, and models for non-uniform Zn deposition on Mg alloys.

Cu 微粒子は Mg 合金上に高い密度で析出するため、Zn 微粒子の被覆率が向上し、また置換反応が終息する時間も短くなる。ここで示した AZ31 と AZ91D の場合では、ジンケート時間が半分程度になった。

図 10 に Cu 前処理とジンケート処理を行った後に Cu を電析させた AZ31 試料の断面 SEM 像を示す。ジンケート処理中に Mg 表面の溶解が加速されるため、Cu 微粒子付近に Mg の溶解孔が生じるが、断面図から確認できるように、ジンケート処理に続くめっき過程でこれらの孔中にめっきが析出するため、めっき膜/下地間の密着強度が向上する効果もある。Cu 電析した AZ31 試料の場合、Cu 前処理により密着強度が約 9 MPa から約 14.5 MPa に向上した。めっき膜の表面および断面 SEM 観察より、平坦性も向上し、めっき膜中およびめっき/下地界面における欠陥密度も低くなることが確認された。また、薄い Cu 電析膜をプレコート層としてさらにニッケルめっきを施した場合も同様な改善が見られた。Cu プレコート層を用いることで、酸性めっき浴中でも Mg 合金下地

Fig. 9 SEM images of (a) AZ31 and (b) AZ91D alloys prepared with Cu pretreatment after zincate process, and models for Zn deposition on Cu pretreated Mg alloys (c-d).

Fig. 10 Cross-sectional SEM image of AZ31 Mg alloy electroplated with Cu.

にダメージを与えることなくNiめっきの電析を行うことができた。

4. 結 言

Mg合金に対して、良好な均一性、密着強度、耐食性を有する化成皮膜およびめっき膜を得るために、表面処理の各処理過程に関して検討を行った。Mg合金は表面処理過程の各浴中で腐食を受けやすく、不均一な溶解や腐食生成物の沈殿、表面活性の低下や不均一化が起こる。したがって、各過程毎にこうした腐食挙動を把握し、各処理に適した条件に腐食反応や表面状態を制御することが望ましい。例えば酸性のPickling処理では均一溶解を促進するためにフッ酸と塩酸の混合浴が有効であった。スズ酸塩系化成処理では、化成浴中でアノード分極を併用することで表面の均一な溶解を促進し、化成皮膜の迅速かつ緻密な析出をもたらすのに十分な Mg^{2+} イオンを供給することができた。またMg合金へのめっき前処理では、活性化処理において微量の銅を合金表面に分散析出させることで、これに続くジネケート処理において均一で高密度の亜鉛置換膜を得ることができた。以上のように適切な表面調整を行うことでMg合金表面の健全性を維持し、これに続くめっき処理などにおいて密着強度の高いコーティング層を実現することができた。このように、Mg合金の表面処理においては、通常用いられている浴の組成やpH調整以外にも、電気化学的分極操作や金属微粒子の析出による表面活性調整など、さまざまな手法を利用することが効果的である。

(Received June 27, 2011 ; Accepted October 26, 2011)

文 献

- 1) 廣本祥子 ; *Zairyo-to-Kankyo*, **59**, 278 (2010).
- 2) 梅原博行 ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 42 (2006).
- 3) G. Song, A. Atrens ; *Adv. Eng. Mater.* **1**, 11 (1999).
- 4) A. L. Rudd, C. B. Breslin, F. Mansfeld ; *Corros. Sci.*, **42**, 275 (2000).
- 5) 日野 実, 村上浩二, 西條充司, 金谷輝人 ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 767 (2007).
- 6) 西條充司, 日野 実, 平松 実, 村上浩二, 金谷輝人 ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **56**, 547 (2005).
- 7) G. Ballerini, U. Bardi, R. Bignucolo, G. Ceraolo ; *Corros. Sci.*, **47**, 2173 (2005).
- 8) J. E. Gray, B. Luan ; *J. Alloys Compd.*, **336**, 88 (2002).
- 9) M. Pourbiax ; *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, Houston (1974).
- 10) H. H. Elsentriecy, K. Azumi, H. Konno ; *Surface Coating and Technology*, **202**, 532 (2007).
- 11) H. H. Elsentriecy, K. Azumi, H. Konno ; *Electrochim. Acta*, **53**, 1006 (2007).
- 12) H. H. Elsentriecy, K. Azumi, H. Konno ; *Electrochimica Acta*, **53**, 4267 (2008).
- 13) H. H. Elsentriecy, K. Azumi ; *J. Electrochem. Soc.*, **156**, D70 (2009).
- 14) J. Tang, K. Azumi ; *Surface and Coatings Technology*, **205**, 3050 (2011).
- 15) J. Tang, K. Azumi ; *Electrochimica Acta*, **56**, 1130 (2011).
- 16) J. Tang, K. Azumi ; *J. Electrochem. Soc.*, in print.
- 17) G. Song, A. Atrens, X. Wu, B. Zhang ; *Corros. Sci.*, **40**, 1769 (1998).
- 18) G. Baril, C. Blanc, N. Pebere ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B489 (2001).
- 19) F. Hollstein, R. Wiedemann, J. Scholz ; *Surf. Coat. Technol.*, **162**, 261 (2003).
- 20) L. Yang, B. Luan, W. Cheong, D. Shoesmith ; *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C131 (2005).
- 21) A. N. Khramov, V. N. Balbyshev, L. S. Kasten, R. A. Mantz ; *Thin Solid Films*, **514**, 174 (2006).
- 22) M. A. Gonzalez-Nunez, C. A. Nunez-Lopez, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Karimzadeh, P. Lyon, T. E. Wilks ; *Corros. Sci.*, **37**, 1763 (1995).
- 23) M. A. Gonzalez-Nunez, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Karimzadeh ; *Corrosion*, **55**, 1136 (1999).
- 24) C. S. Lin, H. C. Lin, K. M. Lin, W. C. Lai ; *Corros. Sci.*, **48**, 93 (2006).
- 25) Z. P. Zhang, G. Yu, Y. J. Ouyang, X. M. He, B. N. Hu, J. Zhang, Z. J. Wu ; *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 7773 (2009).
- 26) L. Q. Zhu, W. P. Li, D. D. Shan ; *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 2768 (2006).
- 27) C. A. Huang, T. H. Wang, T. Weirich, V. Neubert ; *Corros. Sci.*, **50**, 1385 (2008).
- 28) J. K. Dennis, M. K. Y. Y. Wan, S. J. Wake ; *Trans. Inst. Met. Finish.*, **63**, 74 (1985).
- 29) J. K. Dennis, M. K. Y. Y. Wan, S. J. Wake ; *Trans. Inst. Met. Finish.*, **63**, 81 (1985).
- 30) A. K. Sharma, M. R. Suresh, H. Bhojraj, H. Narayanamurthy, R. P. Sahu ; *Met. Finish.*, **96**, 6 (1998).
- 31) M. J. Zhao, C. Cai, L. Wang, Z. Zhang, J. Q. Zhang ; *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 2160 (2010).
- 32) K. Azumi, S. Egoshi, S. Kawashima, Y. Koyama ; *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D220 (2007).