溶融塩 / イオン液体からのアルミニウム電析

上田 幹人^a, 津田 哲哉^b

^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 大阪大学 大学院工学研究科 (〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Aluminum Electrodeposition in Molten Salts/Ionic Liquids

Mikito UEDA^a and Tetsuya TSUDA^b

^a Faculty of Engineering, Hokkaido University (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

^b Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565-0871)

Keywords : Aluminum, Electrodeposition, Molten Salts, Ionic Liquids

1. はじめに

アルミニウム (Al) めっきは、下地基材を溶融 Al の中に浸漬する溶融めっき法や減圧環境で行われる蒸着法などがあるが、溶融めっき法では、600℃以上の環境に下地材料を浸漬させるため、大きな面積の下地にも対応できる一方で、薄くめっき膜の厚さを制御することが難しい。蒸着法では、真空系が必要であるため、大きな下地に対しては困難であり、めっきの速度も遅い。工業的な Al 電析法 (電解めっき法) として Sigal プロセスの導入が検討された時期もあったが、電解液に揮発性・引火性の有機系液体が使われていることもあり、その検討をしていた殆どの企業は撤退し、現在ではアメリカにある企業が小規模スケールで運用しているだけである。最近では、難揮発性かつ引火性の低い電解液として溶融塩やイオン液体、そして、それらに類する深共晶溶媒を用いた Al 電析法に関する研究が飛躍的な進歩を見せ始めている。ここでは、溶融塩、イオン液体にターゲットを絞り、それらを用いた Al 電析に関する基礎的な情報と最近の進歩について紹介する。

2. 溶融塩を用いた Al 電析

本会誌の 2009 年 8 月号に宇井幸一先生との共著で溶融塩とイオン液体に関する解説を執筆させて頂いた¹⁾。基本的な溶融塩中の Al イオンの溶存形態については重複することをご容赦頂きたい。Al と溶融塩を結びつけると酸化アルミニウム (Al₂O₃) を原料とした溶融塩電解プロセスであるホール・エルー法が思い浮かぶが、そのプロセスでの溶融塩は 1000℃以上で非常に高温である。溶融塩は高温の系ばかりでなく、各種塩の組み合わせや組成によっては 100℃以下に融点を持つ溶融塩も存在する。例えば、AlBr₃-BBr₃ 系の共晶点は約 -50℃になる²⁾。以下に紹介する AlCl₃-NaCl-KCl の共晶点も 100℃以下である。後半で述べるイオン液体とこの溶融塩との区別について、融点が 100℃以下かそれ以上かで

分類するケースが散見されるが、上述のような 100℃以下の溶融塩もあるため、融点だけでそれらを分類することは難しい。

Al の電析実験に用いられる溶融塩の代表的なものは二元系では AlCl₃-NaCl 系がある。この AlCl₃-NaCl 二元系状態図を図 1 に示す¹⁾。AlCl₃ は昇華性の物質であり、そのものだけでは溶融塩を構成することができない。ルイス酸である AlCl₃ (塩化物アクセプター) はルイス塩基として作用する NaCl (塩化物ドナー) と混合することで、ある温度で液体を構成する。図 1 からわかるように AlCl₃ 濃度が 0 mol%, すなわち純 NaCl の融点が 803℃であるのに対して、AlCl₃ 濃度が増加するのに伴い徐々に融点が低くなり、50 mol% の時に急激に融点が低下し、160℃となる。この時の溶融塩中の

図 1 AlCl₃-NaCl 二元系状態図

イオンの形態を考えると以下ようになる。

この NaCl と AlCl₃ が 1 : 1 の時の熔融塩を中性熔融塩と呼ぶ。

この熔融塩に対してさらに AlCl₃ が増えた約 63 mol% の時にこの二元系における最低の融点約 105℃を示す。この濃度では、Al イオンは以下のような二量体の錯イオンとなる。

この NaCl と AlCl₃ の二元系熔融塩の NaCl の一部を KCl に置き換えた AlCl₃-NaCl-KCl の三成分系熔融塩においても AlCl₃ が 50 mol% の時には中性熔融塩となり、それ以上の濃度になると酸性熔融塩を形成し、熔融塩中には Na⁺、K⁺、[AlCl₄]⁻、[Al₂Cl₇]⁻ のイオン種が熔融塩中に存在する事になる。この 3 成分系の共晶点は、AlCl₃-NaCl-KCl=61 : 26 : 13 (mol%) の時でその組成における融点は 93℃である³⁾。この組成の熔融塩を用いる場合には、150℃程度の温度で実験するケースが殆どである。上述の(2)式で形成された二量体のアルミニウム錯イオンは、以下のように還元されて金属として電析する。

[AlCl₄]⁻ と Na⁺ のみが溶存する 50 mol% AlCl₃-NaCl 熔融塩において電解を行うと、[AlCl₄]⁻ が還元されるが、それは Na⁺ よりも卑な電位であると考えられ Na と共析することになる。このため、一般的には過剰な AlCl₃ が添加される酸性熔融塩を用いて、[Al₂Cl₇]⁻ の還元から Al 電析を行う。

熔融塩を用いた Al 電析のメリットは、イオン液体等と比較すると、より速くめっき膜を形成できる事や熔融塩を構成する試薬が安価な事である。この AlCl₃-NaCl 熔融塩を用いた研究は約 70 年にもわたって行われている。AlCl₃-NaCl 熔融塩で形成される NaAlCl₄ の結晶構造に関する研究が Baenziger⁴⁾ によって 1951 年に報告されており、この熔融塩系の初めの研究と思われる。日本では、1955 年に緑川⁵⁾ が AlCl₃-NaCl 系や AlCl₃-NaCl-KCl 系の物性を調べ、Al 電析に関しても報

告している⁶⁾。1990 年代に入ると Al 合金の電析に関する報告が多くみられる様になる。例えば Moffat の CrCl₂ を溶解した AlCl₃-NaCl 熔融塩からの Al-Cr 合金電析の報告⁷⁾や同じ熔融塩に NiCl₂ を溶解した Al-Ni 合金の電析の報告がある⁸⁾。

Al-Ti の電析については Stafford が AlCl₃-NaCl 系熔融塩を用いて 150℃で行った報告⁹⁾や、内田らによる AlCl₃-NaCl-KCl 共晶熔融塩を用いた研究報告がある¹⁰⁾。Stafford が Ti ワイヤーをアノード溶解して Ti(II) を熔融塩中に導入したのに対して、内田らは TiCl₃ または TiCl₄ を用いて Al-Ti 合金を電析している。注目すべきは内田らの報告では、Al-Ti 合金中の Ti 濃度が 40 mass% に到達していることである。その時に合金を構成する主な相は Al₃Ti であることも明らかにしている。

内田らは上述の熔融塩を用いて Al-Mn 合金の電析についても行っており、この中で Al-Mn 合金中の Mn 濃度によって相が変化し、20～40 mass% の濃度において非晶質の単相を形成し、光沢を持つ表面になることを報告している¹¹⁾。

次に著者のこれまでの Al 合金電析の実験から、Al-Pt、Al-Sn、Al-Zr、Al-Cr-Ni 合金の電析について紹介する。

Al-Pt 合金電析は、AlCl₃-NaCl-KCl 共晶熔融塩に PtCl₂ を溶解させて、定電位電解によって得られる¹²⁾。Al 参照電極に対して 1.3 V 付近から Pt イオンの還元反応が進行し、1.3 V で定電位電解を行うと純 Pt が得られる。1.3 V よりも低い電位で電解を行うと Al イオンが誘起され、0 V 以上でも Al-Pt 合金として電析する。

Al-Sn 合金は、潤滑性表面を目指して検討した合金系である¹³⁾。Sn の融点は約 230℃であるため、150℃の熔融塩における Al-Sn 合金の電析は固体で電析するが、その電析物の中で原子の拡散が活発に起こっていることが予想される。この系では電位の制御によって純 Sn が電析する。その時の電析物の形状は球形に近い形になる。定電位電解において、Al と Sn が電析する条件において、Sn イオンが存在する中で Al が電析すると、Al 表面の一部は Sn イオンと置換反応を起こし Sn の層が形成される。その瞬間、その周辺では、Sn イオンが低下して Al イオンがより濃くなっているため、その次には Al が電析しやすくなり、これが繰り返されるために Al と Sn が交互に層を形成するようになる。この Al-Sn 合金の断面 SEM 像を図 2 に示す。

Al-Zr 合金は、Al の耐孔食性を改善する目的で電析されたものである¹⁴⁾。ZrCl₄ は 150℃では、溶解度が非常に低いため、175℃で溶解して電析実験を行った。図 3 に 10 at%Zr-Al 合金表面の SEM 像を示す。この図からもわかるように Al と

図 2 Al-Sn 合金電析物の断面 SEM 像

図 3 Al-Zr 合金表面における Al と Zr の濃度プロファイル

Zr は大きな偏りがなく全体的に分布していることがわかる。Al 参照電極に対して -0.02 V で定電位電解した際に最も高い Zr 濃度 (23 at%Zr-Al) が得られた。この Al-Zr 合金めっき膜に対して 0.1 M NaCl 水溶液中で孔食電位の測定を行った結果、純 Al の孔食電位よりも約 0.3 V 貴側に電位がシフトし、耐孔食性が改善されることがわかった。この Al-Zr 合金めっきは、著者らの溶融塩からの電析の他に、津田ら¹⁵⁾の AlCl_3 系イオン液体を用いたものや塩見ら¹⁶⁾の AlCl_3 系深共晶溶媒を用いたものがある。興味深いのは温度や成分が異なる液体を用いて電析した Al-Zr 合金であるが、それぞれの孔食電位は、合金組成が近ければ、孔食電位も近い値を示すところである。

Al-Cr-Ni 合金は、高温で耐酸化性が良い材料として検討した合金系である¹⁷⁾。2 元系の場合では、電解の電位を制御することで、組成をある程度調整できるが、3 元系の場合は、電位だけではそれぞれの成分濃度を調整することは難しい。そこで著者らは、パルス電解を工夫して、カソードパルスで Al-Cr-Ni 合金を電析したあとにアノードパルスで Al や Cr を溶解することで、Al-Cr-Ni 合金中の Ni 濃度を増加させ、電析と溶解のパルスの電位および時間を種々変化させることで、Ni の溶解を促し Cr 濃度を増加させた。以上のように溶融塩を用いる事で種々の Al 合金の電析が可能になり、電流密度は無攪拌の条件においても 50 mA cm^{-2} 程度流すことができる。すなわち、迅速にめっき膜を形成することが可能であるが、実験温度の 150°C では AlCl_3 の蒸発が無視できないため、この点に配慮した実験装置が必要になる。一方、後述する室温付近でのイオン液体を用いるならば、大きな電流は印加できないが、 AlCl_3 の蒸発は無視できるレベルで実験を行うことができる。

3. イオン液体を用いた Al 電析

最近、科学技術分野での認知度が高まっていることから、イオン液体という言葉を目にしたことのある読者も多いと思うが(若い読者のなかにはイオン液体のことを高校時代の教科書で知った人もいるはず!)、手短かにイオン液体の説明をしてから、その Al 電析への応用について紹介したい。実のところ、上述の溶融塩もここで触れるイオン液体も溶融して液体状態になった塩であり、この点においてこれらを区別することはできない。一般的には、液体塩の中で液相温度域が水の沸点(100°C)よりも低い領域にあるものをイオン液体と定義し、溶融塩と区別することが多い。この定義に基づく、前述の AlCl_3 -NaCl 系は溶融塩にしかなりえないが、 AlCl_3 -NaCl-KCl 系はその組成次第で液相温度域が 100°C を下回るため、溶融塩にもイオン液体にもなりうる。そこで本稿では、【液相温度域が水の沸点(100°C)より低く、その構成イオン種に有機イオンを含むもの。】をイオン液体と定義する。詳細については後述するが、このように分類すると、塩化アルミニウム系の溶融塩とイオン液体の間に潜む大きな違いが理解しやすくなる。

塩化アルミニウム系イオン液体に関する研究は古くから行われており、 AlCl_3 と有機塩である 1-ethylpyridinium bromide を組み合わせた系からその歴史は始まった^{18),19)}。ただし、

AlCl_3 と組み合わせる有機塩に関する研究が活発化したのは 1980 年前後のことであり、このときに 1-butyl pyridinium chloride^{20),21)} や 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride($[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$)²²⁾ などが報告された。現在でも、 AlCl_3 系イオン液体に関する研究には、後者の有機塩を用いた AlCl_3 - $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ を使用することが一般的である。このイオン液体系は 2 つの原料塩から構成されていることから、その組成比によって、そこに含まれるイオン種やイオン濃度は大きく変化する(図 4)²³⁾。例えば、 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ が過剰な領域では、イオン液体は $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ 、 Cl^- 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ から構成されるのに対し、 AlCl_3 が過剰な領域においては、 $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ となる。このような変化は物性だけでなく、Al 電析の根幹をなす Al 析出反応にも大きな影響を与える。 AlCl_3 系溶融塩の場合のように、 AlCl_3 系イオン液体においても、Al 電析は可能であるが、その析出は上述の(3)式に表すように $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ の還元によってのみ進行する。つまり、 AlCl_3 系溶融塩とは異なり、イオン液体中では $[\text{AlCl}_4]^-$ の還元反応による Al 金属の析出は起こらない。興味深いことに、これは Al に限った話ではなく、金属塩と有機塩の混合によって得られるイオン液体中では、 $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ や $[\text{GaCl}_4]^-$ などの正四面体構造を有する金属アニオン種も還元できない²⁴⁾。よって、この現象は有機カチオンを構成イオン種とするイオン液体に特有のものと考えられる。

イオン液体を用いた Al 電析では、ルイス酸性(AlCl_3 のモル比が 50 mol% を超える組成域)の AlCl_3 - $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ を用いることが多い。その理由として、このイオン液体系のイオン伝導率が高く(AlCl_3 が 60 mol% のとき、およそ 19 mS cm^{-1} (30°C)²³⁾)、カチオンの耐還元性が良好であることが挙げられる。このイオン液体を用いると、Al 電析は比較的容易に行えるが、 25°C 、無攪拌の条件では、最大印加電流密度は $10\sim 15 \text{ mA cm}^{-2}$ 程度に留まることが多い(セルの形状や対極の形状に大きく依存する)。これを改善するには、Al 電析に関わるイオン種の物質輸送が容易になるような工夫が必要となる。電解浴の温度を上げる、溶液を攪拌するなどがその例として挙げられ、場合によっては 80 mA cm^{-2} 程度の電流密度で電解することも可能になる。また、有機溶媒の添加も AlCl_3 系イオン液体のイオン伝導率や粘度の改善に有効であ

図 4 AlCl_3 - $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ イオン液体中における AlCl_3 モル分率とアニオン種およびその濃度の関係

るが^{25),26)}, VOCの使用に厳しい目が向けられる現状を考慮すると, このアプローチが工業スケールで使われる可能性は低いように思える。Al電析は表面処理手法としての利用が想定されており, その平滑性も重要な評価ポイントとなる。そのため, これについても古くから研究例が報告されている。例えば, 1,10-フェナントロリンは優れた平滑性を付与することのできる添加剤としてよく知られており^{27),28)}, 現在においてもそういった観点からの研究は続いている²⁹⁾。電析物が純Alである必要がなければ, Alアモルファス合金の形成による表面の平滑化も検討の価値がある。AlCl₃系イオン液体中での電解によって, Alアモルファス合金が得られる元素として, Zr, Cr, Mo, Mnなどが挙げられる。このときに得られる電析物に共通する特徴として, 電析膜は半球状の

結晶から構成される(図5)³⁰⁾, Al合金中の添加元素含有量が10 at%前後になるとAlに起因するX線回折像が消失する(図6)¹⁵⁾, 析出物の光沢性に優れるなどの点がある。図5は66.7-33.3 mol% AlCl₃-[C₂mim]Clにモリブデン(II)塩を添加して, 様々な条件で電解したときに得られたAl-Mo合金のSEM像の例である(電解条件については文献30を参照のこと)。電析膜を構成する結晶の粒径は電解条件によって大きく変化するが, その形態が半球状であることに違いはない。半球状の結晶粒で覆われたAl合金電析膜が得られるとき, Alに由来するX線回折像は消失またはその強度が減少するとともに, 37~38°付近においてブロードなピークが新たに現れることから(図6), アモルファス相の形成がその特異な析出形態を発現させる駆動力になっていることは間違いないが, その詳細を明らかにするには更なる調査が必要である。

AlCl₃系イオン液体を用いたAl合金電析においても, 水溶液系の電析と同じように合金の種類や組成を電析条件によってある程度コントロールすることができ, 様々な種類・組成のAl合金を得ることができる。紙面の都合上, それについては述べるできないが, 最近出版された総説にその情報が提供されているので, 必要に応じて目を通されることをおすすめする³¹⁾。AlCl₃系イオン液体を用いて得られるAl合金電析物は, その合金中に電解液が巻き込まれる, 電析時のカソード反応が後続反応を伴うなどの特別な原因が無い限り, 基本的には冶金学的手法によって得られるものと同様の物性を持つ。その一例として, AlCl₃系イオン液体を用いて電析したAl-第4族元素(Ti, Zr, Hf)合金中に含まれる第4族元素含有量と0.1 mol L⁻¹ NaCl水溶液中で測定された孔食電位の関係を図7に示している^{15),32),33)}。合金中に含まれる添加元素量が10 at%程度まではその増加とともに, 孔食電位は貴にシフトするような傾向が現れている。このような挙動

図5 AlCl₃系イオン液体中での電析によって得られたAl-Mo合金のSEM像
(a) Al_{90.9}Mo_{9.1}, (b) Al_{91.6}Mo_{8.4}, (c) Al_{90.6}Mo_{9.4}, (d) Al_{91.4}Mo_{8.6},
詳細な電析条件は文献30を参照のこと

図6 AlCl₃系イオン液体中での電析によって得られたAl-Zr合金のXRD測定結果
(a) Al_{98.6}Zr_{1.4}, (b) Al_{95.1}Zr_{4.9}, (c) Al_{83.4}Zr_{16.6},
▼はCu基板からの回折像, 詳細な電析条件は文献15を参照のこと

図7 AlCl_3 系イオン液体を用いて電析した Al-第4族元素合金中に含まれる第4族元素の含有量と 0.1 mol L^{-1} NaCl 水溶液中で測定された孔食電位との関係³²⁾
(∇) Al-Ti 合金, ($\blacktriangledown$) Al-Zr 合金, ($\bullet$) Al-Hf 合金

や孔食電位の値はスパッタリング法で得られた Al 合金のものと類似しており^{34),35)}, スパッタリング法と同様の合金が得られていると判断できる。ただし, 結晶組織の比較については, あまりなされていないため, 今後の研究に期待したい。

4. おわりに

AlCl_3 系溶融塩・イオン液体を用いた Al 電析は, ここで紹介した Al や Al 合金薄膜の基材上への形成だけでなく, Al 精錬プロセスへ適用するといった試みも検討されている。最近では, 構造体の作製に適用するといった試みも始まっており, MEMS や NEMS などのナノテクへの応用例も今後増えてくると予想される。しかし, そこに到達するには, 電極 | 電解液界面の構造を分子レベルで正確に理解し, それを制御することが必須となる。その実現は, 物理化学や分析化学, 表面科学, 計算機科学などの基礎学問に立脚した新たな表面技術の創造を意味しており, 高いポテンシャルを有する学術的・産業的価値のある研究課題がここにあるように思えてならない。

(Received September 11, 2020)

文 献

- 1) 上田幹人, 宇井幸一; 表面技術, **60**, 491 (2009).
- 2) R. F. Adamsky, C. M. Wheeler, Jr; *J. Phys. Chem.*, **58**, 225 (1954).
- 3) C. Robelin, P. Chartrad, A. D. Pelton; *J. Chem. Thermodyn.*, **36**, 683 (2004).
- 4) N. C. Baenziger; *Acta Crystallographica*, **4**, 216 (1951).
- 5) R. Midorikawa; *Electrochemistry*, **23**, 127 (1955).
- 6) R. Midorikawa; *Electrochemistry*, **25**, 13 (1957).
- 7) T. P. Moffat; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L115 (1994).
- 8) T. P. Moffat; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3059 (1994).
- 9) G. R. Stafford; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 945 (1994).
- 10) J. Uchida, H. Seto, A. Shibuya; *J. Surf. Finishing Soc. Jpn.*, **46**, 1167 (1995).
- 11) J. Uchida, A. Shibuya, T. Tsuda, Y. Yamamoto, H. Seto; *J. Surf. Finishing Soc. Jpn.*, **42**, 201 (1991).
- 12) M. Ueda, H. Hayashi, T. Ohtsuka; *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 4401 (2011).
- 13) M. Ueda, R. Inaba, T. Ohtsuka; *Electrochim. Acta*, **100**, 281 (2013).
- 14) M. Ueda, T. Teshima, H. Matsushima, T. Ohtsuka; *J. Solid State Electrochem.*, **19**, 3485 (2015).
- 15) T. Tsuda, C. L. Hussey, G. R. Stafford, O. Kongstein; *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C447 (2004).
- 16) S. Shiomi, M. Miyake, T. Hirato; *J. Electrochem. Soc.*, **159**, D225 (2012).
- 17) M. Ueda, H. Kigawa, T. Ohtsuka; *Electrochim. Acta*, **52**, 2515 (2007).
- 18) F. H. Hurley, T. P. Wier, Jr; *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 203 (1951).
- 19) F. H. Hurley; US Patent, 2,446,331 (1948).
- 20) R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung; *Inorg. Chem.*, **17**, 2728 (1978).
- 21) J. C. Nardi, C. L. Hussey, L. A. King; US Patent, 4,122,245 (1978).
- 22) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey; *Inorg. Chem.*, **21**, 1263 (1982).
- 23) A. A. Fannin, D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, J. L. Williams; *J. Phys. Chem.*, **88**, 2614 (1984).
- 24) T. Tsuda, C. L. Hussey; in *Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 45*, R. E. White, Ed., Springer Science + Business Media, NY, p. 63 (2009).
- 25) Q. Liao, W. R. Pitner, G. Stewart, C. L. Hussey, G. R. Stafford; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 936 (1997).
- 26) Q. Liao, C. L. Hussey; *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 1126 (1996).
- 27) 高橋節子, 赤間良三, 倉沢 章, 奥佳代子; 日新製鋼技報, **63**, 44 (1990).
- 28) 高橋節子; 電気化学, **59**, 14 (1991).
- 29) 兒島洋一, 津田哲哉, 宇井幸一, 上田幹人, 三宅正男; 軽金属, **69**, 15 (2019).
- 30) T. Tsuda, C. L. Hussey, G. R. Stafford; *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C379 (2004).
- 31) T. Tsuda, G. R. Stafford, C. L. Hussey; *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H5007 (2017).
- 32) T. Tsuda, S. Kuwabata, G. R. Stafford, C. L. Hussey; *J. Solid State Electrochem.*, **17**, 409 (2013).
- 33) T. Tsuda, C. L. Hussey, G. R. Stafford, J. E. Bonevich; *J. Electrochem. Soc.*, **150**, C234 (2003).
- 34) G. S. Frankel, M. A. Russak, C. V. Jahnes, M. Mizamaani, V. A. Brusik; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1243 (1989).
- 35) G. D. Davis, W. C. Moshier, T. L. Fritz, G. O. Cote; *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 422 (1990).