

Zn上への2-ビニルピリジン電解重合膜の形成に及ぼす電解因子の影響

李 相弼*・中野 博昭*²・大上 悟*²・秋山 徹也*³
 福島 久哲*²・尹 正模*⁴

Effect of Electrolysis Factors on the Formation of Poly(2-vinylpyridine) Coatings Electropolymerized on Zn

Sang-Pil LEE, Hiroaki NAKANO, Satoshi OUE, Tetsuya AKIYAMA,
 Hisaaki FUKUSHIMA and Jeong-Mo YOON

Synopsis : The effects of electrolysis factors on the formation of poly(2-vinylpyridine) coatings electropolymerized on Zn substrate have been investigated by cyclic voltammetry technique. The amount of poly(2-vinylpyridine) coatings electropolymerized by cyclic voltammetry was significantly dependent on the pH of the bath and the maximum amount of coating was obtained at pH 5. This result suggested that the specific amount of proton in the bath should play an important role in the electropolymerization of 2-vinylpyridine. The morphology of the coatings was evidently affected by the hydrogen evolution. Under the electrolysis conditions where the hydrogen evolution rate was increased, the coatings contained many pits and streaks caused by vigorous hydrogen evolution. The poly(2-vinylpyridine) coatings produced by cyclic voltammetry were fine in the bath of pH 5 at 20 to 30°C. On the other hand, the current density for polymerization by chronoamperometry was abruptly decreased in the initial stage of two-dimensional coating formation, then it was subsequently decreased with an increase in the thickness of sound coating. The anode and cathode current density of Zn plate in 3% NaCl solution was decreased by poly(2-vinylpyridine) coating formation on it.

Key words: electropolymerization; 2-vinylpyridine; Zn; cyclic voltammetry; chronoamperometry.

1. 緒言

電気 Zn めっき鋼板は、クロメート処理、薄膜有機被覆処理が施され、耐食性、耐指紋性等に優れた高機能化成処理鋼板として、家電分野において幅広く使用されている¹⁾。しかし、クロメート皮膜中の6価クロムは環境負荷物質であるため、クロメート皮膜の代替皮膜についての研究が最近活発に行われ^{2,3)}、例えば、有機系皮膜、モリブデン酸塩-リン酸塩皮膜⁴⁾、インヒビター系皮膜、シランカップリング皮膜等の研究が報告されている。

一方、近年、電気化学重合法によりアニリン^{5,6)}、ピロール^{7,8)}、ビニル系化合物⁹⁻¹¹⁾、トリアジンチオール¹²⁾などのポリマーを高耐食性皮膜として金属電極表面に形成させる研究が行われている。この電解重合法では、電気化学的高分子の合成および皮膜の形成を一段階で進行させることができ、かつ皮膜の物性を電解条件により制御できるという利点がある。この電解重合膜をZnめっき上に均一に形成させることができれば、クロメート皮膜の有力な代替品の一つになると考えられる。一般に、電解重合膜の構

造と特性は、浴中の単量体および支持電解質の種類、電極材料、電解因子などに依存することが知られている¹³⁾。

本研究では、下地金属を溶解させないという観点から還元重合法を選択し、単量体としては、還元重合することが知られている2-ビニルピリジン単量体¹¹⁾を用いた。2-ビニルピリジンの電解重合膜については、Fe上にてその膜形成に及ぼす通電方法、浴 pH、浴温の影響が既に報告されている⁹⁻¹¹⁾。しかしながら、水素過電圧がFe電極上とは大きく異なるZn電極上での2-ビニルピリジン電解重合膜の研究は少なく、A. De Bruyne¹⁴⁾らが定電位電解法により膜形態に及ぼす陰極電位、浴温、通電時間の影響を報告しているが、通電方法、浴 pH の影響については明らかにされていない。またZn上での重合初期の皮膜の成長状態および重合膜を形成させたZnの耐食性は不明である。そこで本研究では、可逆電位掃引方式および定電位方式で電解を行い、重合膜の形成量および形態に及ぼす浴 pH、陰極電位、掃引速度、浴温、通電方法等の電解因子の影響について調査するとともに、重合膜を形成させたZnの耐食性を一部評価した。

平成14年1月17日受付 平成14年6月17日受理 (Received on Jan. 17, 2002; Accepted on June 17, 2002)

* 九州大学大学院工学研究府 (現: 浦項綜合製鐵 (株)) (Graduate School of Engineering, Kyushu University, now Pohang Iron & Steel Co., Ltd.)

* 2 九州大学大学院工学研究院 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

* 3 九州産業大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University)

* 4 全北大学校工科大学 (College of Engineering, Chonbuk National University)

2. 実験方法

電解重合溶液の組成および電解条件を Table 1 に示す。電解浴の調整には、市販の特級試薬を用い、これらの所定量を溶媒に溶解させた。単量体として2-ビニルピリジン、支持電解質として過塩素酸アンモニウム、溶媒として純水およびメタノールの混合溶液 (H₂O:MeOH=9:1) を用いた。pHは過塩素酸アンモニウムによって所定の値に調整した。

電解還元重合は、-0.9V~-1.8V vs. NHE における可逆電位掃引電解または -1.2V~-2.8V での定電位電解により行った。電位は、Zn電極が溶解せず、かつ予備実験により還元重合膜が形成された範囲内に設定した。なお、参照電極として飽和 Ag/AgCl 電極 (0.197V vs. NHE, 25°C) を使用したが、電位は標準水素電極基準に換算して表示した。浴温は20~50°C、電解時間は1.8~60minであり、スターラーによって300rpmの攪拌を行った。

陽極にはPt板、陰極には10mmφの析出面を残しテフロン粘着テープで被覆したZn板を用いた。なお陰極には、Zn板との比較を行うため一部Cu板も採用した。電解重合の前処理としては、Zn, Cu板を湿式回転研磨後、アセトン溶液の中で5分間×2回の超音波脱脂を行った。電解重合の後には、純水で洗浄して24時間減圧乾燥した。

電解重合膜の膜厚は、超深度形状測定顕微鏡により測定し、重合膜の表面形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した。また、重合膜を施したZn板の耐食性を分極曲線により評価した。分極曲線は供試材を30°Cの3% NaCl水溶液に3時間浸漬した後、自然電位より卑な方向へ分極させ、次に貴な方向へ分極させて測定した。その際の電位の掃引速度は20mV/minとした。

3. 実験結果および考察

3.1 電解重合に及ぼす電極材質の影響

陰極にZnおよびCu板を用いた場合の可逆電位掃引電解における初期および1h後のサイクリックボルタモグラム

(CV) 曲線を Fig. 1 に示す。Zn および Cu 電極の場合、ともに電解 1h 後の電流密度は初期に比べ低下したが、低下の程度は電極の材質により大きく異なった。Cu 電極では、電解 1h 後においても 100 A/m² 程度の電流が流れたのに対して、Zn 電極では 10 A/m² 前後と小さくなった。また、初期の CV 曲線においても、電極材質による相違が認められた。卑方向への電位掃引において、Zn 電極の場合、-1.5V より卑な電位で電流密度の上昇が止まるのに対して、Cu 電極では、-1.8V まで電位の低下に伴い電流密度が増加した。

Zn および Cu 電極を用いて可逆電位掃引電解を 1h 行った後の表面 SEM 像を Fig. 2 に示す。Zn 電極上では、電解による析出物が明らかに形成されていた。この析出物をメタノール溶液に溶解後、紫外線吸収スペクトルを測定したところ、波長 262 μm に吸収ピークが認められ、2-ビニルピリジンポリマーと一致していることが確認された。図よりわかるようにこの電解重合膜には、部分的にクラックが生じているが、正常部は緻密な皮膜となっている。一方、Cu 電極上では、重合前処理の際に生じた研磨痕が認められ、電解重合膜は Zn 電極上での皮膜に比べ非常に薄いことがわかる。Cu 電極上で重合膜が形成され難い原因の一つとしては、Cu 上での水素過電圧が Zn 上に比べ低い¹⁵⁾ことが考えられる。すなわち、Cu 電極上では電解重合反

Table 1. Conditions of electropolymerization.

Item		Range
Bath composition	2-vinylpyridine (mol/L)	0.25
	Ammonium perchlorate (mol/L)	0.05
	Water:Methanol (volume ratio)	9:1
	pH	2.2, 5.0, 7.5[5.0]
Operating conditions	Cyclic voltammetry	Potential range (V vs. NHE) Sweep rate (mV/s)
	Potentiostatic electrolysis	Potential (V)
Operating conditions	Temperature (°C)	20~50[20]
	Agitation by stirrer (r.p.m)	300
	Duration(min)	1.8~60
	Cathode Anode	Zn, Cu(10mm φ) Pt

[]: Standard conditions

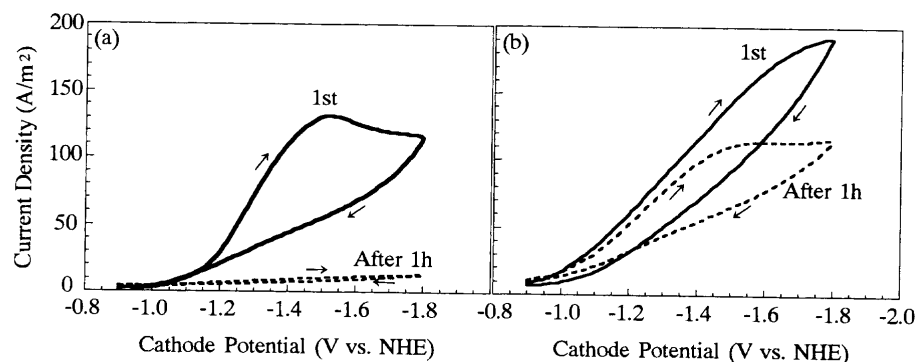


Fig. 1. Cyclic voltammograms for electropolymerization of 2-vinylpyridine on Zn substrate (a) and Cu substrate (b) at pH 7.5. (Scan rate: 10 mV/s)

応と並行して水素析出反応が起こり易いため、重合膜自体の形成量が少なく、またいったん形成された重合膜が水素ガスにより破壊されることが考えられる。

Fig. 1 に示す CV 曲線において、Zn 電極を用いた場合の電解 1h 後の電流密度が、Cu 電極を用いた場合より小さいのは、Zn 電極上では緻密な重合膜が形成されるため皮膜抵抗が大きくなり、その後の重合反応および水素析出反応が抑制されるためと考えられる。この電解 1h 間後の電流密度は、重合膜が緻密になればなるほど低下することが予想される。次に、Zn 電極での初期の CV 曲線において、卑方向への電位掃引の際、 -1.5V より卑な電位で電流密度の上昇が止まるのは、 -1.5V より貴な電位域で重合反応が始まり、この電位に達するまでにある程度の重合膜が表面を被覆していることを示唆している。

3.2 可逆電位掃引電解における電解因子の影響

Fig. 3 に陰極に Zn 板を用い、浴の pH を変化した場合の可逆電位掃引電解における経時的な CV 曲線を示す。なお本論文では、以下陰極にはすべて Zn 板を用いた。CV 曲線の経時変化は、浴の pH に大きく依存した。電流密度は、pH 7.5 の浴では電位掃引回数の増加とともに徐々に低下するのに対して、pH 5.0, 2.2 の浴では掃引一回で大きく低下した。卑方向への1回目の電位掃引に着目すると、pH 7.5 では、 -1.4V 付近の電位で電流密度がほぼ一定となるのに対して、pH 5.0, 2.2 では、それぞれ電位 -1.0 , -1.3V

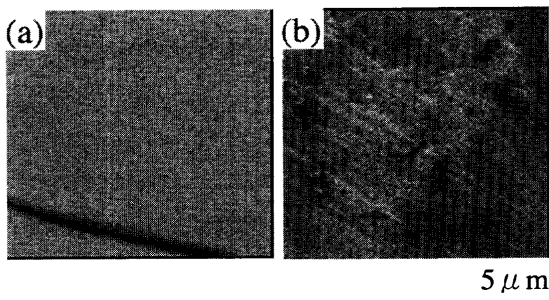


Fig. 2. SEM images of poly(2-vinylpyridine) coatings formed on Zn (a) and Cu (b) by cyclic voltammetry at pH 7.5 for 1 h. (Scan rate: 10 mV/s)

以降において、電位が卑になるほど電流密度は低下した。この電流密度の低下は、重合膜の被覆率が増加し皮膜抵抗が増加したためと考えられるので、pH 5.0 の浴では、 -1.0V より貴な電位域で既に重合反応が始まっていると考えられる。これは、重合膜を形成させるために必要とされる陰極電位が、浴の pH により異なることを示唆している。一方、0.5h 後の CV 曲線では、いずれの pH 浴においても、電流密度は初期に比べ著しく減少した。電位 -1.8V での電流密度を比較すると、pH 5.0 の場合が最も小さくなっており、この pH 浴から得られた皮膜が、0.5h 後の皮膜抵抗も最も大きくなっていると予想される。

Fig. 4 に各 pH 浴にて可逆電位掃引電解を 0.5h 行った後の表面形態および重合膜の膜厚を示す。pH 7.5 (a), 5.0 (b) の浴から得られた重合膜は、クラックが一部認められるものの正常部は緻密で平滑な皮膜となった。それに対して pH 2.2 の浴 (c) から得られた重合膜の表面には、水素ガスの発生跡と思われる小さな凹部が多数認められた。重合膜の膜厚は、pH 5 の浴 (b) では、 $9.0\mu\text{m}$ と他の pH 浴からの場合に比べ著しく厚くなった。このように電解重合膜の形成量は、浴の pH に大きく依存し、pH 5.0 で多くなった。この結果は、Fig. 3 に示す CV 曲線の 0.5h 後の電流密度の結果とも対応した。なお、pH 2.2 と 7.5 の浴においては、電解重合 0.5h 後の電位 -1.8V での電流密度を比較すると、pH 2.2 のほうが低く (Fig. 3)、重合膜の膜厚は pH 2.2 の浴からの方が厚いと予想されたが、最終的な膜厚は、両者とも $3\mu\text{m}$ 近傍の同程度となった。これは、皮膜抵抗が膜厚以外の他の要因にも依存していることを示すものであり、その要因については今後更なる検討が必要である。

X. Ling らは、軟鋼上での 2-ビニルピリジンモノマー (Vpy) の電解重合について、Vpy が H^+ と結合 (下記 (1) 式) 後、電解還元 (下記 (2) 式) によりフリーラジカル $[\text{H-Vpy}] \cdot$ となり、そのフリーラジカルと Vpy との連鎖反応 (下記 (3) 式) により重合反応が進行すると報告している^{9,10)}。

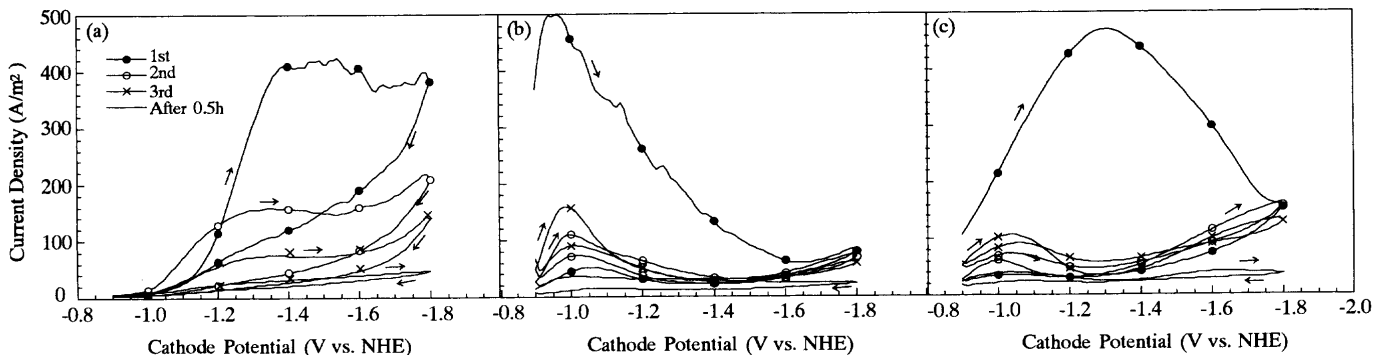
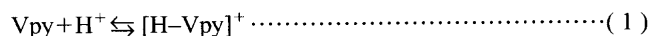


Fig. 3. Cyclic voltammograms for electropolymerization of 2-vinylpyridine in the baths of pH 7.5 (a), 5.0 (b) and 2.2 (c). (Scan rate: 100 mV/s)

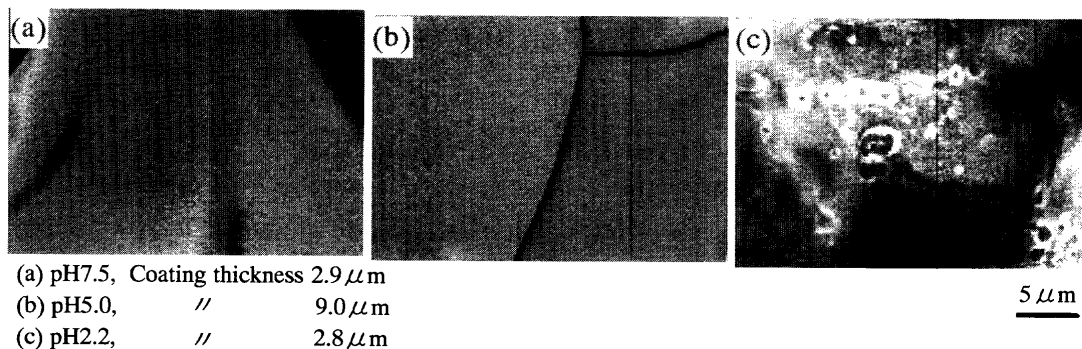


Fig. 4. SEM images of poly(2-vinylpyridine) coatings obtained at pH 7.5, 5.0 and 2.2 by cyclic voltammetry for 0.5 h. (Scan rate: 100 mV/s)

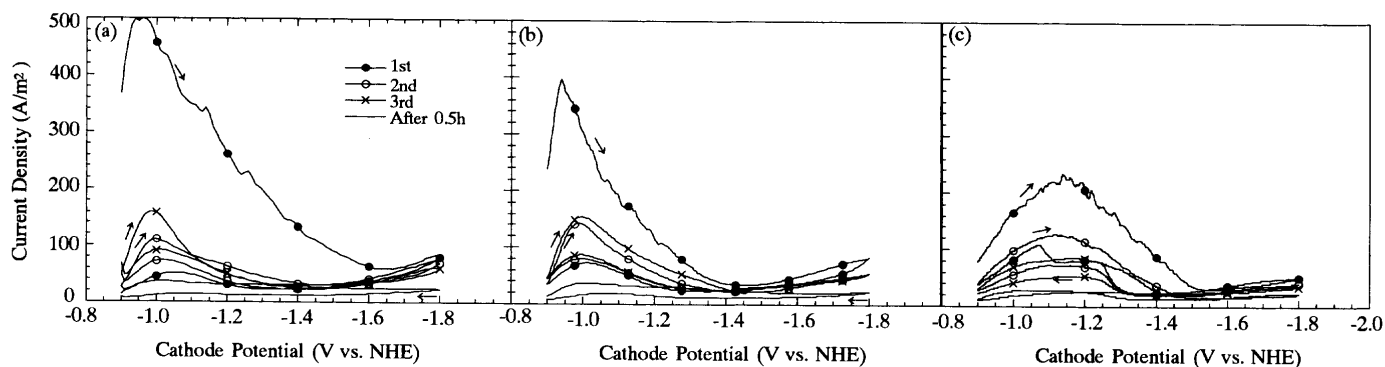
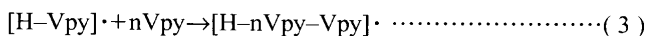
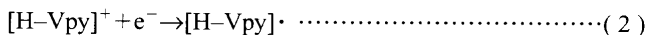


Fig. 5. Cyclic voltammograms for electropolymerization of 2-vinylpyridine at various potential sweep rates in the bath of pH 5. (a) 100 mV/s, thickness 9.0 μm, (b) 50 mV/s, thickness 10.0 μm, (c) 10 mV/s, thickness 13.0 μm.



すなわち、Vpy の電解重合には、 H^+ との結合により帯電した $[\text{H-Vpy}]^+$ および帯電していない Vpy の両方が必要である。浴の pH が低くなると Vpy と H^+ の結合（上記 (1) 式の右側への反応）が進行し、帯電していない Vpy の割合が低下する。また浴の pH が高くなると $[\text{H-Vpy}]^+$ の割合が低下する。そのため、pH 4~5.5 の領域で Vpy および $[\text{H-Vpy}]^+$ がともにバランス良く存在し、重合反応が最も進み易いとしている⁹⁾。本研究の Zn 上での重合反応においても、pH 5.0 の場合、膜形成量が最も多くなっており、X. Ling らの報告と一致している。一方、X. Ling らは、pH 3.5 以下では、上記の理由で重合膜はほとんど形成されず、また pH 6.0 以上では、膜厚が非常に薄く不均一であると報告している。しかし、本研究では、pH 2.2 および pH 7.5 においても均一な重合膜の形成が認められた。この原因としては、軟鋼上と Zn 上での水素過電圧の違いによる成膜に及ぼす pH 依存性の相違が考えられる。すなわち、水素過電圧が低い軟鋼上では pH が低下すると水素析出反応が増加し、モノマーの表面への拡散の阻害および水素ガスによる重合膜の破壊が予想されるのに対して、Zn 上では水素が析出し難いため、より低い pH の領域まで重合膜が形成されると考えられる。同様の理由で、軟鋼上では水素析

出反応により電極表面で H^+ が消費され易いため、pH が高い領域では重合反応に必要な H^+ が不足し易いと予想されるのに対して、Zn 表面では H^+ が消費され難いため、より高い pH の領域まで重合膜が形成されると考えられる。

Fig. 5 に可逆電位掃引電解において掃引速度を変化させた場合の経時的な CV 曲線を示す。卑方向への 1 回目の電位掃引において、CV 曲線には掃引速度による明らかな差が認められた。掃引一回目の電流密度のピーク値は、掃引速度が低くなるほど小さくなった。一般に電気化学反応では、電位掃引速度が低くなるほど電流密度の最大値は低下することが知られている。本研究では、掃引速度の低いほうが、掃引一回目での皮膜抵抗が大きいことも予想される。電解 0.5 h 後においても重合膜厚は、掃引速度が 100, 50, 10 mV/s と低くなるに伴い、9, 10, 13 μm と厚くなり、掃引一回目での電流密度の低下と対応する傾向が認められた。なお、重合膜の表面形態に及ぼす掃引速度の影響は特に認められなかった。

ところで、Fig. 5 では、復路である貴方向への 1~3 回目の電位掃引においても、-1.2 V（掃引速度；100 mV/s, 50 mV/s）または -1.3 V（掃引速度；10 mV/s）近傍で、小さな電流密度のピークが認められた。これは、pH 5 の浴では、これらの電位近傍で、重合反応が進行し易いことを示唆している。電解過電圧が高くなると、還元反応により

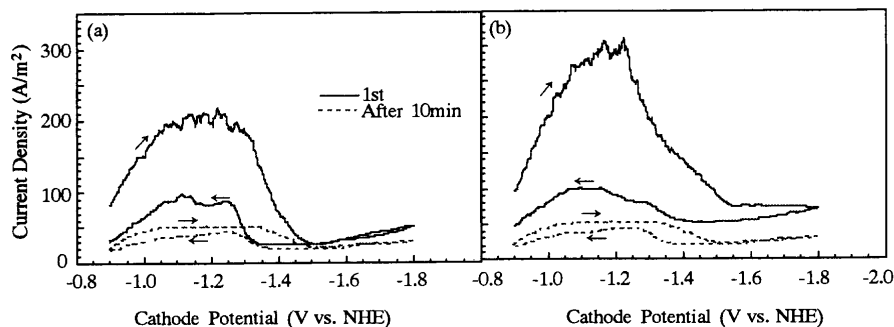


Fig. 6. Cyclic voltammograms for electropolymerization of 2-vinylpyridine in the bath of different pH at scan rate of 10 mV/s. (a) 30°C, 8.7 μm , (b) 50°C, 10.1 μm .

生じるラジカルが増加し、過剰なラジカルは重合反応を終了させることが報告されている^{9,10}。-1.2 V または -1.3 V より卑な電位では過剰なラジカルが生じている可能性も考えられ、これについては今後より詳細な検討が必要である。

可逆電位掃引電解において浴温を変化させた場合の1回目および 10 min 後の CV 曲線を 10 min 後の膜厚とともに Fig. 6 に示す。卑方向への1回目の電位掃引において、電位 -1.2 V 前後での電流密度は、浴温 50°C のほうが 30°C の場合に比べ高くなった。重合膜の膜厚は、50°C のほうが 30°C の場合より厚くなっており電解重合反応は、浴温が高いほうが促進されることがわかる。また、50°C より得られた皮膜の表面には、水素ガスの発生跡と思われる凹部およびクラックが多数認められた。これは、水素析出反応も浴温を上げることにより促進されるためと考えられる。

3.3 定電位電解における電位の影響

Fig. 7 に通電量一定 (10^4 C/m^2) の条件により定電位電解を行った際の電流密度の経時変化を各電位ごとに示す。なお、定電位電解は、電位による有意差をより明確にするため、重合膜の形成速度が遅い pH 7.5 の浴を用いて行った。電位 -1.5 V 以下における電解重合では、電解初期に電流密度が急激に低下した。この電流密度の低下は、重合膜の形成による皮膜抵抗増加のためと考えられる。-2.8 V の定電位電解では、初期に電流密度が低下した後も 100 A/m² 前後の電流が流れており、皮膜抵抗が他の重合膜に比べて小さいことを示している。これは、-2.8 V の電解では多量の水素が発生し、緻密な重合膜が形成され難いためと考えられる。それに対して、-1.5 V の電解では、電流密度は、初期に急激に低下した後、70 s 前後でいったん増加したが、その後は電解時間の増加に伴い減少した。70 s 以降での電流密度の低下は、電解に伴い緻密な重合膜が形成されたことを示している。なお、70 s 付近で電流密度が僅かに増加している原因としては、水素ガス気泡が成長し通電点が増加すること、または電解初期の過剰なラジカルが適正濃度となり重合反応が増加すること等が考えられるが詳

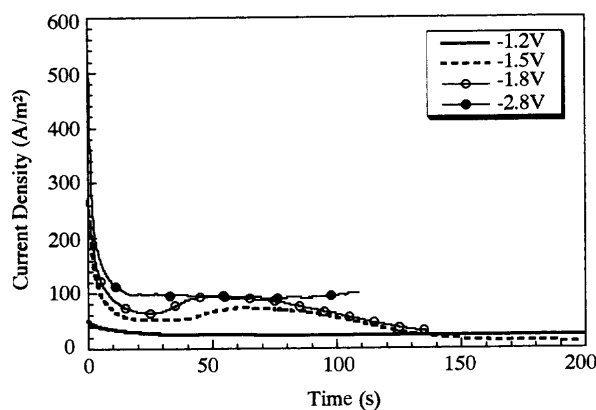


Fig. 7. Effect of cathode potential on the time-dependence of current density during potentiostatic electropolymerization of 2-vinylpyridine at pH 7.5.

細は不明であり、今後更なる検討が必要である。一方、-1.2 V の電解では、電流密度は初期より低く、電解時間が増加しても、初期電流密度のままほぼ一定となった。Fig. 3(a) に示す卑方向への1回目の電位掃引における CV 曲線によると、pH 7.5 の浴では、-1.4 V 前後の電位において、重合膜の形成量が増加することが予想される。すなわち、-1.2 V の定電位電解では、重合膜を十分に形成させるだけの電位に達しておらず、初期より重合膜の形成量が少ないと考えられる。

Fig. 8 に pH 7.5 の浴からの定電位電解 (通電量 10^4 C/m^2) により得られた重合膜の表面形態および膜厚を各電位ごとに示す。図中の白色部は、素地を反映したもので重合膜の膜厚が薄いことを示している。電位 -1.2 V における重合膜 (a) は全面に渡り白色となっており、その膜厚が薄いことと対応している。一方、電位 -1.5 V からの皮膜 (b) は、均一で緻密な皮膜となり、他の電位からのものに比べ最も厚くなった。それに対して、-1.8 V (c)、-2.8 V (d) からの皮膜は、部分的に白い箇所が認められ、皮膜が不均一になっていることがわかる。このように定電位電解により得られた重合膜の表面形態は、Fig. 7 の電流密度-時間曲線より予想される皮膜の状態とほぼ一致している。以上より、2-ビニルピリジン電解重合膜の形態は、陰極電位に大きく

依存し、重合反応が起こる電位領域の中で水素析出が少ない貴な電位において良好になると考えられる。ところで、可逆電位掃引電解法と定電位電解法による重合膜を比較すると、一般に可逆電位掃引法によるほうが厚く均一な皮膜が得られると報告されている¹⁰⁾。しかし、本研究で得られた重合膜 (Fig. 4(a), Fig. 8(b)) の厚さ、形態には、両電解法による相違は特に認められなかった。

-1.5 V の定電位電解における重合膜初期の表面形態を Fig. 9 に示す。なお、図中の白色部は素地であり、黒色部が重合膜である。重合初期、皮膜は数 μm 単位の多数の板状からなり、個々の板状皮膜が2次元方向に優先成長し素地を被覆していることがわかる。電解 10 s 以降に重合膜は、素地を被覆し終わる。Fig. 7 の電流密度-時間曲線において、電位 -1.5 V では初期電流密度は 10 s 前後までに急激に低下しており、この低下時間は、重合膜が素地表面を被覆し終わるまでの時間とほぼ対応している。すなわち、重合初期の電流密度の急激な低下は、重合膜がいったん、素地表面を被覆することによるものと考えられる。

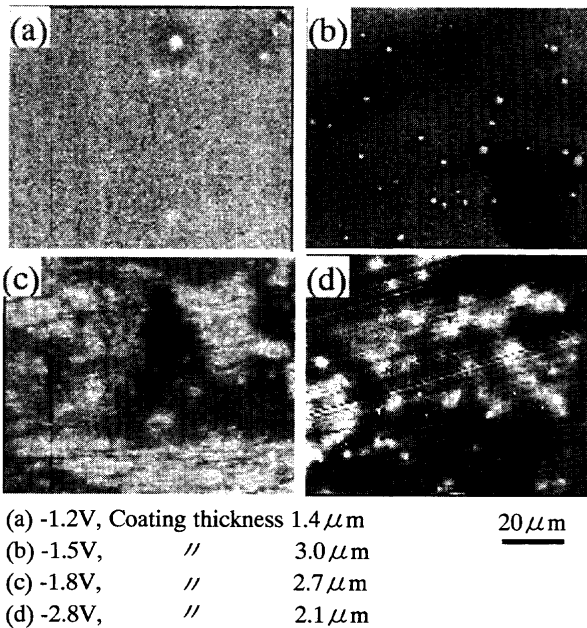


Fig. 8. SEM images of poly(2-vinylpyridine) coatings obtained by potentiostatic electrolysis at different potentials.

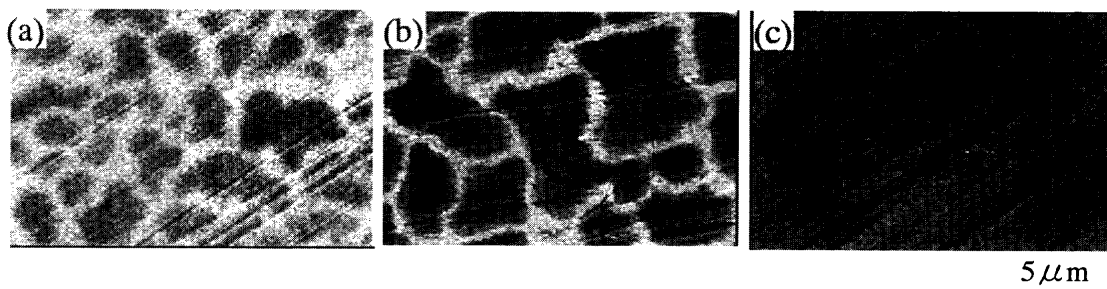


Fig. 9. SEM images of poly(2-vinylpyridine) coatings obtained by potentiostatic electrolysis at -1.5 V for 5 s (a), 10 s (b) and 30 s (c).

3.4 Znの耐食性に及ぼす2-ビニルピリジン重合膜の影響

pH 7.5, 浴温 20°C の浴を用いて定電位電解法により電位 -1.5 V で 10 min 間電解重合を行った Zn 板と裸の Zn 板について、3% NaCl 溶液中で測定した分極曲線を Fig. 10 に示す。本研究でのアノード反応は $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ であり、カソード反応は $1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ である。図からわかるように Zn 板のアノード電流密度およびカソード電流密度はともに電解重合膜を付与することにより低下しており、重合膜によりアノード、カソードの両反応が抑制されている。これは、電解重合膜がアノード、カソードの部位に関係なく Zn 表面を被覆していることを示している。ただし、重合膜を施した場合でも、電位 0 V で 500 A/m^2 程度のアノード電流が流れている。これは、重合膜のクラックを通して、Zn が溶解したためと考えられ、クラックフリーの皮膜を形成させれば、Zn 板のアノード電流密度は更に低下することが予想される。

4. 結言

本研究では、電解還元法による Zn 上への 2-ビニルピリジンポリマーの形成に及ぼす電解因子の影響について検討

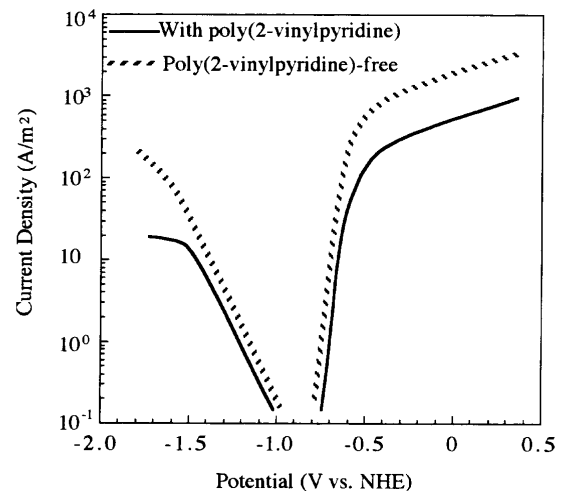


Fig. 10. Polarization curves of Zn coated with poly(2-vinylpyridine) of 3.4 μm thickness and bare Zn in 3% NaCl solution at 30°C.

した。可逆電位掃引方式による重合膜の形成量は、浴 pH に大きく依存し、pH 5 前後で最も多くなった。これは、2-ビニルピリジンモノマーの重合反応では特定量のプロトンが重要な役割を果たしていることを示唆している。皮膜の形態は、水素発生による影響を受け、その発生量が多くなるような電解条件下では、ガス発生跡と思われるピットや凹部が多数形成され、不均一となった。可逆電位掃引方式では、pH 5、浴温 20~30°C で緻密な皮膜が得られた。一方、定電位電解の際の電流密度は、皮膜が2次元方向に優先成長し下地を被覆する初期に急激に低下し、その後緻密な皮膜が厚く形成されるほどより低下した。また、3% NaCl 溶液中での Zn 板のアノード電流密度およびカソード電流密度は、電解重合膜を付与することによりともに低下した。

文 献

- 1) H.Sakai, K.Miki, T.Nakamoto, M.Nakamura and K.Miyamoto: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **40** (1990) Mar., 93.
- 2) T.Aoe: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49** (1998), 221.
- 3) M.Uetani: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn., Memorial Suppl.*, **51** (1998), 84.
- 4) P.T.Tang, G.Bech-Nielsen and P.Meller: *Trans. Inst. Met. Finish.*, **75** (1997), 144.
- 5) E.W.Paul, A.J.Ricco and M.S.Wrighton: *J. Phys. Chem.*, **89** (1985), 1441.
- 6) S.H.Glarum and J.H.Marshall: *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987), 2160.
- 7) M.Schirmeisen and F.Beck: *J. Appl. Electrochem.*, **19** (1989), 401.
- 8) C.A.Ferreira, S.Aeiyach, M.Delamar and P.C.Lacaze: *J. Electroanal. Chem.*, **284** (1990), 351.
- 9) X.Ling, J.J.Byerley, M.D.Pritzker and C.M.Burns: *J. Appl. Electrochem.*, **27** (1997), 1343.
- 10) X.Ling, M.D.Pritzker, C.M.Burns and J.J.Byerley: *J. Appl. Electrochem.*, **29** (1999), 1005.
- 11) M.Yuasa, T.Sugiyama and I.Sekine: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **44** (1993), 230.
- 12) K.Mori, Y.Sasaki, H.Hirahara, Y.Ohishi and I.Tanaka: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **50** (1999), 460.
- 13) K.Naoi and Y.Oura: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **46** (1995), 1110.
- 14) A.De Bruyne, J.-L.Delplancke and R.Winand: *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995), 284.
- 15) H.Fukushima, T.Akiyama and K.Kiyotani: *Shigen-to-Sozai*, **109** (1993), 861.