

中性溶液中における銅のアノード酸化皮膜の レジストメトリー

水流 徹* 春山 志郎*

Tooru Tsuru and Shiro Haruyama : Resistometric Study of Anodic Oxide Films on Copper in a Neutral Solution. Conductance measurements have been carried out of a thin copper film electrode under galvanostatic polarization conditions in a neutral borate buffer solution of pH 8.39, and the conductance- and potential-coulomb diagrams during the formation and reduction of surface oxides have been obtained. Results revealed that the anodic oxide films on Cu were Cu_2O , CuO and Cu_2O_3 . The amount of Cu_2O formed was almost independent of potential, except for a peak value at -0.1 V . CuO was found to form at potentials more noble than 0.0 V and Cu_2O_3 more noble than 0.6 V . The thickness of these two oxides increased with increasing potential. The total thickness of the oxide films formed by potentiostatic oxidation for 5 min was $10\sim 30\text{ \AA}$. In the galvanostatic reduction, the oxides were reduced successively, $\text{Cu}_2\text{O}_3\rightarrow\text{CuO}\rightarrow\text{Cu}_2\text{O}\rightarrow\text{Cu}$; reactions $\text{CuO}\rightarrow\text{Cu}_2\text{O}$ and $\text{Cu}_2\text{O}\rightarrow\text{Cu}$ were confirmed by resistometry. During an open-circuit decay, Cu_2O_3 dissolved chemically and CuO was diminished by reaction of $\text{Cu}+\text{CuO}\rightarrow\text{Cu}_2\text{O}$. In galvanostatic oxidation, it was found from resistometry that the anodic formation of Cu_2O and CuO occurred simultaneously with a higher ratio of CuO at more anodic potentials.

(Received April 30, 1976)

* 東京工業大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

I. 緒 言

弱酸性およびアルカリ性溶液中で銅をアノード酸化すると表面に酸化物が生成することが知られているが、酸化物の生成量と酸化電位との関係についての定量的研究はあまり行われていない⁽¹⁾。従来の研究によりアノード酸化による酸化物として Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ などが報告されており⁽²⁾⁽³⁾、またアルカリ性水溶液の酸素発生電位近傍で Cu_2O_3 が生成するといわれている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

本報では、中性溶液中で銅の表面に生成するアノード酸化物について、クロメトリーならびに前報⁽⁶⁾⁽⁷⁾で述べたレジストメトリーを適用して解析し、酸化物の組成、皮膜の構成を明らかにする。

II. 実験方法

1. 試料

蒸着膜電極は無酸素銅(>99.9998%)を $3\sim 5 \times 10^{-5}$ Torr で前報⁽⁶⁾と同様のパターンに真空蒸着し、ガラス基板との密着性を増すために、 300°C で 30 min 水素気流中で焼鈍した後、パターン両端に導電接着剤でリード線を接着し、その部分をエポキシ樹脂で覆ったものを用いた。蒸着膜の厚さは約 $500\sim 2000 \text{ \AA}$ 、抵抗は $10\sim 50 \text{ ohm}$ である。また比較のため無酸素銅板より切り出した板状試料も使用した。これはエメリー紙で研磨後、蒸着膜と同様の条件にするために、 600°C で 2 hr 水素気流中で焼鈍し、60% リン酸溶液中で電解研磨し表面を鏡面にした。なお焼鈍した板状試料については、焼鈍しないものとの差異は認められなかった。

2. 溶液

0.15 N-HBO_3 と $0.15 \text{ N-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を混合し pH 8.39 に調整したものを標準溶液とし、溶存酸素を除去するために活性銅塔により精製した高純度窒素ガスを 48 hr 以上通じて脱酸素した。pH の異なる溶液はホウ酸とホウ酸ナトリウム溶液の混合比を変え、高 pH 溶液では水酸化ナトリウムを加えて調整した。

3. 測定回路と操作

抵抗測定回路は前報⁽⁶⁾と同じであり 1 kHz の Wheatstone ブリッジを非平衡にし、その出力電圧から抵抗変化を連続的に測定した。定電位分極には日亜計器製 (HP-E 500) ポテンショスタット、定電流分極は自作の定電流装置を使用した。実験は $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で十分カソード還元して気相で生成した酸化物を除去し、溶液を交換してから始めた。電位は全て飽和甘汞電極基準、温度は室温である。

III. 実験結果

1. 定電流酸化・還元

Fig. 1 に $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流でアノード酸化・カソ

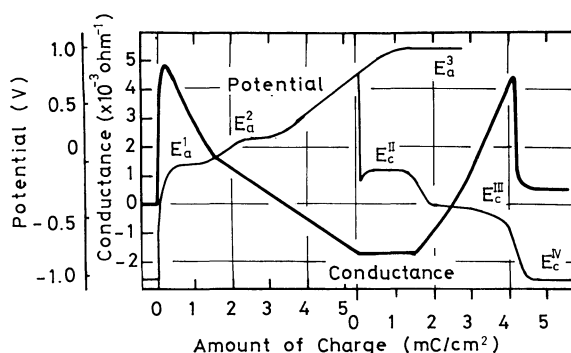


Fig. 1 Change in potential and conductance during galvanostatic polarization of Cu. (c.d. $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pH 8.39)

ド還元したときの電位および薄膜電極のコンダクタンス変化を通過電流量に対して示す。酸化側で 3 つの停滞電位 E_a^1 , E_a^2 , E_a^3 があり、 E_a^2 については電流密度などの条件により明瞭でない場合がある。酸素の発生する以前の電位から電流の方向を逆転してカソード還元すると、3 つの停滞電位 E_c^I , E_c^II , E_c^III があらわれる。 E_a^3 および E_c^III の電位では長時間分極しても電位の変化がなく、試料表面に気泡が観察されることから、これらの電位停滞はそれぞれ酸素発生と水素発生によるものであることがわかる。

コンダクタンスは、酸化の初期に急激に増加した後直線的に減少するが、その勾配は前半と後半で異なる。この勾配の変化する電位、電流量は明瞭でない。一方、カソード還元では、 E_c^II の電位停滞においてコンダクタンスは一定で、電位が E_c^III に移ると直線的に増加する。この増加の開始と E_c^II から E_c^III への電位の移行とはよく一致している。 E_c^III から E_c^IV への電位変化に伴ってコンダクタンスは急激に減少した後、ほぼ一定値となる。酸化初期のコンダクタンスの急増は、溶液を交換して付着あるいは吸着した表面の水素を除いた後、浸漬電位からアノード酸化をはじめると、このコンダクタンスの増加量はかなり減少する。また気相で生成した酸化物で覆われた試料をアノード酸化した場合には、初期のこの急増はみられない。一方、このコンダクタンスの増加量は還元終期のコンダクタンスの急激な減少量ともほぼ対応している。以上の点から、これらのコンダクタンスの急激な変化は裸の銅表面に付着あるいは吸着する水素による変化と考えられる[†]。

Fig. 2 は酸素発生までのいくつかの電位まで定電流酸化後、カソード還元したときの電位変化を示したもので、酸素発生電位 (約 0.95 V 以上) に達した場合、カソード還元曲線に新たな電位停滞 E_c^I と $E_c^{II'}$ があらわれる。 $E_c^{II'}$ は酸化終了電位が低い場合にもみられるが不明瞭で再現性に乏しい。還元の停滞電位 E_c^I , E_c^II , E_c^III を酸化の停滞電

† 清浄な金属薄膜表面へのガス吸着による金属の抵抗変化については、たとえば超高真空中での Ni への H_2 吸着実験⁽⁸⁾や Pt への吸着実験⁽⁹⁾などで知られている。

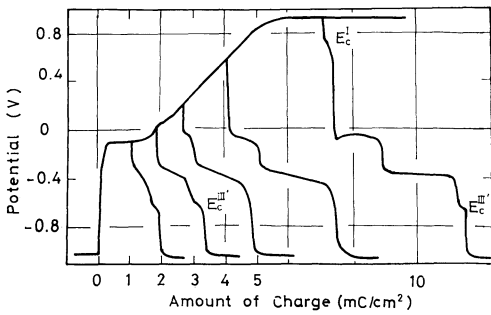


Fig. 2 Change in potential with galvanostatic oxidation and reduction.

位と対応させると、 E_a^I と E_c^III 、 E_a^II と E_c^II 、 E_a^III と E_c^I がそれぞれ対応すると考えられる。

電気量については、アノード酸化の通過電気量 Q_a は、それを還元するのに要した全電気量 Q_c^{total} (E_c^IV に至るまでの通過電気量)よりも常に大きく、酸化終了電位が E_a^I をあまり大きく越えないときのみ $Q_a=Q_c^{total}$ が成立する。これは、酸化または還元の際に溶解反応または酸化物の脱落があることを示している⁽¹⁰⁾。

2. 定電位酸化と定電流還元

Fig. 3は7 mV/secの走査速度で電位走査したときの電流密度-電位曲線である。-0.08 V付近にピークがあり、その後酸素発生まではほぼ一定の電流である。この電流ピークを示す電位と酸素発生電位とはそれぞれ定電流酸化の際の停滞電位 E_a^I と E_a^III に対応している。

各電位で5 min 定電位酸化したときの酸化電気量 Q_a をFig. 4に示す。Fig. 3のピーク電位に対応して Q_a の増加

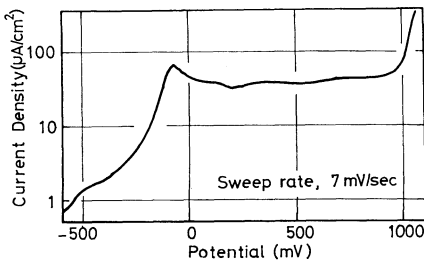


Fig. 3 Potential-current density curve of Cu.

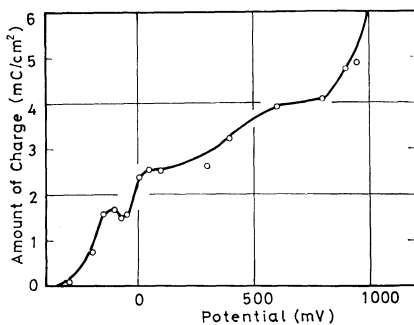


Fig. 4 Amount of charge passed during potentiostatic oxidation for 5 min.

がみられるが、それ以上では電位の上昇とともに電気量も増加する。約1.0 V付近からは酸素発生がおこるために酸化電気量は急激に増加する。5 minの定電位酸化後、溶液を交換して $20 \mu A/cm^2$ で定電流カソード還元するとFig. 1, 2と同様の電位-電気量曲線が得られる。各電位停滞での通過電気量をそれぞれ Q_c^I 、 Q_c^{II} 、 Q_c^{III} 、 $Q_c^{III'}$ とし、酸化電位に対して示したのがFig. 5である。 E_c^I は0.6 V以上、 E_c^{II} は0.0 V以上の酸化電位であらわれ、 Q_c^I 、 Q_c^{II} ともに酸化電位の上昇とともに増加する。一方 Q_c^{III} も電位とともに増加するが-0.1 V付近に極大がある。 $Q_c^{III'}$ は-0.1 Vと0.8 V以上でのみあらわれる。還元を要する全電気量 Q_c^{total} は酸化電位が-0.2 V以下の場合を除いて常に Q_a より小さい。その差 $Q_a-Q_c^{total}$ は酸化・還元の際に溶解または脱落した電気量である。これらの関係は定電流酸化の場合(Fig. 2)とほぼ一致している。

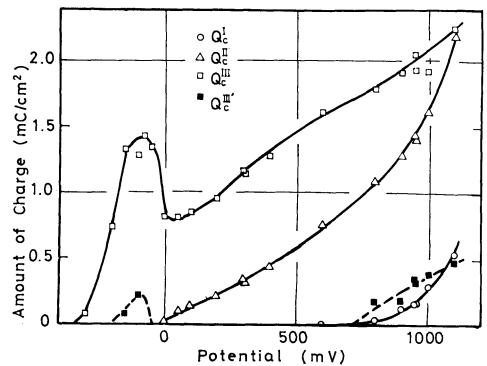


Fig. 5 Amount of charge passed during three potential arrests.

E_c^{III} でおこる反応をみるために、それ以外の反応(電位停滞)のおこらない酸化電位0.0 Vで5 min 定電位酸化し、溶液を交換して $20 \mu A/cm^2$ で定電流還元をおこなったときの電位とコンダクタンス変化をFig. 6に示す(ここで、 E_c^{III} から E_c^{IV} への電位変化と同時に起こるコンダクタンスの変化は、前述した水素の影響と考えられるので、以下では触れないこととする)。図におけるコンダクタンスの

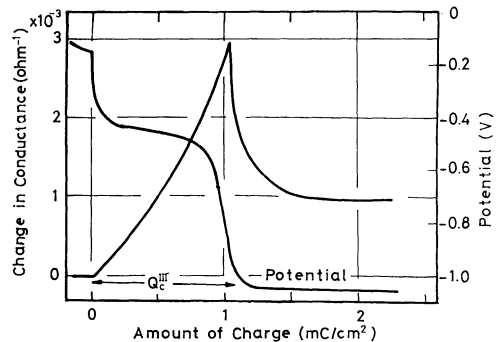


Fig. 6 Change in potential and conductance during galvanostatic reduction after potentiostatic oxidation at 0.0 V.

増加はほぼ直線的で平均の勾配は 2.80×10^{-3} mho/(mC/cm²) である。

3. 酸化物の溶液中での decay

0.3 V および 0.95 V で 5 min 定電位酸化し溶液を交換した後、溶液中での開回路の電位変化 (open-circuit potential decay) を測定した。Decay 開始後の適当な時間から $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で定電流還元し、各電気量の変化を調べた (Fig. 7)。0.95 V で酸化後の decay では、3つの電位停滞があらわれるが、低い電位にあらわれる2つは 0.3 V で酸化後の decay にあらわれる電位停滞と同じである。

Decay による各還元電気量の変化をみると、 Q_c^I は第1の電位停滞とともに、 Q_c^{II} は第2の電位停滞とともに消失する。 Q_c^{III} は第2の電位停滞で増加するが、第3の停滞電位に至るとほぼ一定値となる。

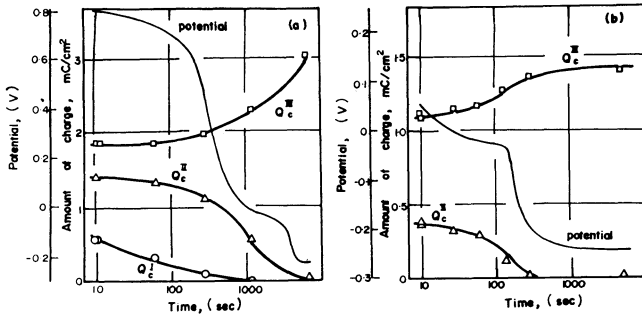


Fig. 7 Open-circuit potential decay and cathodic charge required to reduce the oxides at three cathodic potential arrests as a function of time during which the oxides formed at 0.90 V (a) and at 0.30 V (b) has been subjected to open-circuit decay.

4. 還元停滞電位の pH 依存性

pH 8.39 の溶液で定電流酸化後、pH の異なる溶液に交換して定電流還元したときのそれぞれの停滞電位の pH による変化を Fig. 8 に示す。それぞれの停滞電位は pH の増

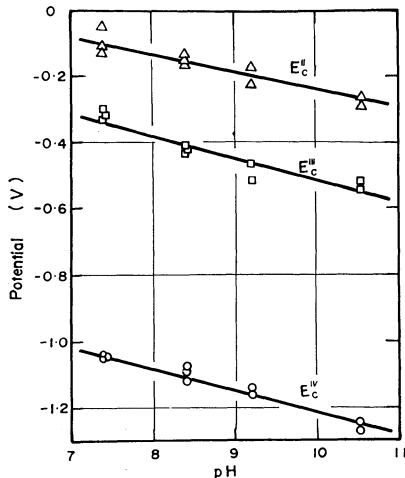


Fig. 8 pH dependence of three cathodic arrest potentials.

加に伴って直線的に低下する。還元の際の pH が異なっても、各還元電気量 (Q_c^I , Q_c^{II}) は変化しないので、pH による還元の反応機構は変化していないといえる。各停滞電位の pH 依存性は E_c^I , $-55 \text{ mV}/\text{pH}$; E_c^{II} , $-65 \text{ mV}/\text{pH}$; E_c^{III} , $-67 \text{ mV}/\text{pH}$ である。 E_c^I , E_c^{II} の pH 依存性が約 $60 \text{ mV}/\text{pH}$ であることから、これらの反応が固体間の反応 (酸化物/酸化物, 酸化物/金属) であり、酸化物の還元溶解反応ではないことがわかる。また E_c^{III} が約 $60 \text{ mV}/\text{pH}$ の pH 依存性を持つことは、この電位における反応が水素発生反応であることを裏書きしている。

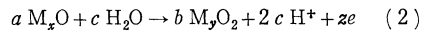
IV. 考 察

1. 停滞電位 E_c^{II} における反応

前報⁽⁶⁾で述べたように、金属 M と 酸化物 M_xO の反応におけるコンダクタンス変化と電気量の関係は

$$\frac{dK}{dQ} = \frac{w}{zFl} \left(\frac{M_{ox}}{\sigma_{ox} \rho_{ox}} - \frac{x M_M}{\sigma_M \rho_M} \right) \quad (1)$$

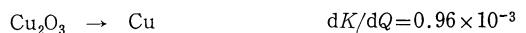
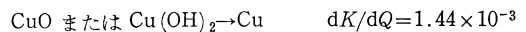
であらわれ、酸化物と酸化物の反応では



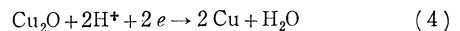
$$\frac{dK}{dQ} = \frac{w}{zFl} \left(\frac{b M_{ox2}}{\sigma_{ox2} \rho_{ox2}} - \frac{a M_{ox1}}{\sigma_{ox1} \rho_{ox1}} \right) \quad (3)$$

であらわれる。ここで銅酸化物の比抵抗 σ_{ox} は金属の σ_M より極めて大きいので式 (1) 右辺の第 1 項は第 2 項に比べて無視できる。一方、式 (2) の反応においては、酸化物の少なくとも一方の比抵抗が小さい場合を除いて、一般に式 (3) の値がほとんど 0 になる。すなわち、コンダクタンスはほとんど変化しない。

さて、Fig. 8 におけるコンダクタンス増加は、酸化物から金属への反応を示しているので、銅上に生成すると考えられる Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ および Cu_2O_3 について勾配を計算すると



となる。前節に述べたコンダクタンス増加の実測値 2.80×10^{-3} mho/(mC/cm²) と比較すると停滞電位 E_c^{II} での反応は Cu_2O の Cu への還元であることがわかる。すなわち、還元反応とこの溶液における平衡電位は、



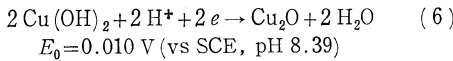
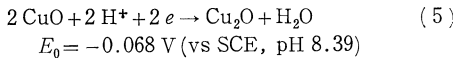
$$E_0 = -0.266 \text{ V (vs SCE, pH 8.39)}.$$

電流密度 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ において $E_c^{II} = -0.39 \text{ V}$ であり、これは過電圧を考慮に入ると、熱力学データ⁽¹¹⁾より計算された平衡電位とよく一致する。

2. 停滞電位 E_c^I と E_c^{III} における反応

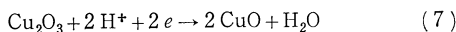
Fig. 1 のレジストメトリーの結果は、電位停滞 E_c^{II} ではほとんどコンダクタンスが変化しないことから、 E_c^{II} における反応が酸化物/金属の反応でないことを示している。ま

た, E_c^{II} の pH 依存性から酸化物の還元溶解反応はおこらないと考えられるので, この電位 E_c^{II} では酸化物/酸化物の還元反応がおこると考えられる. 酸化物を CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ としたときの還元反応とその平衡電位は



となる. 一方, E_c^{II} は $-0.08 \sim -0.10 \text{ V}$ (還元電流密度 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) であり, このデータからは CuO と $\text{Cu}(\text{OH})_2$ のいずれであるかははっきりしない. 奥山⁽¹⁰⁾ は E_c^{II} と E_a^2 の Tafel プロットより平衡電位を求め式(6)を仮定しているが, E_a^2 の再現性が乏しいことと, 後節(IV.5)で述べるように E_a^2 の意味が明確でないことからやや問題がある. しかしながら, この酸化物の上に次に述べる高次酸化物が生成すること, 酸素発生反応があまり大きな過電圧を要せずにおこることなどより, 酸化物がある程度の電導性を持つと考えられるので以下ではこの酸化物を CuO として扱う.

停滞電位 E_c^{I} はアノード酸化過程で発生した酸素の還元電位より高いことより, $\text{Cu}(\text{II})$ より高次の酸化物の還元であると考えられる. $\text{Cu}(\text{III})$ の酸化物については Müller⁽⁶⁾ によって報告されているがその確証はない. 最近 Miller⁽⁴⁾ は回転リング・ディスク電極を用い, 1 N-NaOH 中において酸素発生のはじまる前のディスク電位以上で, $\text{Cu}(\text{III}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ の反応によるリング電極のカソード電流を観測している. これらのことから, 本実験の E_c^{I} における反応も高次酸化物, すなわち Cu_2O_3 の還元であると考えられる.



3. 酸化皮膜の構成

定電流還元における反応がそれぞれ決定されたので, 各停滞電位における通過電流量より, それぞれの酸化物の生成に要する電流量を算出できる.

$$Q_{\text{Cu}_2\text{O}_3} = 3Q_c^{\text{I}} \quad (8-a)$$

$$Q_{\text{CuO}} = 2(Q_c^{\text{II}} - Q_c^{\text{I}}) \quad (8-b)$$

$$Q_{\text{Cu}_2\text{O}} = Q_c^{\text{III}} - Q_c^{\text{II}} \quad (8-c)$$

$$Q_{\text{sol}} = Q_a - Q_{\text{Cu}_2\text{O}_3} - Q_{\text{CuO}} - Q_{\text{Cu}_2\text{O}} = Q_a - Q_c^{\text{total}} \quad (8-d)$$

ここで $Q_{\text{Cu}_2\text{O}_3}$, Q_{CuO} , $Q_{\text{Cu}_2\text{O}}$ はそれぞれ Cu_2O_3 , CuO , Cu_2O が金属状態から生成するために要する電流量で, Q_{sol} はアノード酸化中に溶解したイオンあるいは酸化物の電流量である. Fig. 9 は Fig. 5 に示された各還元電流量より, 5 min の定電位アノード酸化によって生成する各酸化物の生成電流量を酸化電位に対して示したものである. これより Cu_2O は -0.1 V 付近で極大を示すが, それ以上の電位ではほぼ一定量が存在する. 一方, CuO は 0 V 付近から, Cu_2O_3 は 0.6 V 付近から生成しはじめ, その量は電位とともに増加してゆくことがわかる. それぞれの酸化物の密度がわかれば生成電流量より次式で酸化物層の厚さを求めることができる.

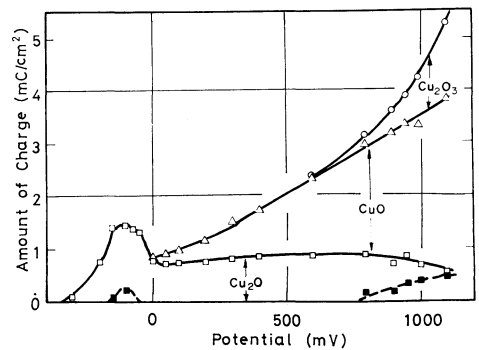


Fig. 9 Constitution of the oxide film formed on Cu by potentiostatic oxidation for 5 min.

$$l_j = M_j Q_j / z F \rho_j \quad (9)$$

$\rho_{\text{Cu}_2\text{O}} = 6.10$, $\rho_{\text{CuO}} = 6.45$, $\rho_{\text{Cu}_2\text{O}_3} = 6.30 \text{ g/cm}^3$ (Cu_2O_3 の密度は不明であるが Cu_2O と CuO の中間であると仮定する) と分子量 M_j , 反応電子数 z および Fig. 9 で求められた生成電流量 Q_j から各酸化物層の厚さを求めたのが Fig. 10 である. -0.1 V 付近で Cu_2O 層の極大がみられ, 0 V から電位とともに厚さが増加する. 5 min の定電位酸化で生成する酸化物は $10 \sim 30 \text{ \AA}$ の厚さであることがわかる. また, 酸化物の厚さはアノード酸化時間の増加とともに厚くなり, 30 min の定電位酸化では約 $50 \sim 100 \text{ \AA}$ の皮膜になる.

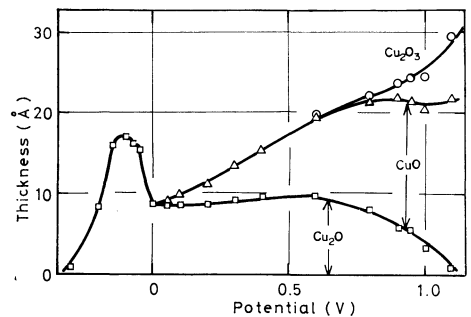
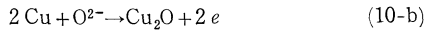
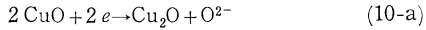


Fig. 10 Effect of oxidation potential on the thickness of oxide layers formed by potentiostatic oxidation for 5 min.

4. Decay による酸化物組成の変化

Fig. 7 (a), (b) に示すように decay によって酸化物皮膜の組成が変化していることがわかる. Q_c^{I} の decay による減少については, (i) Cu_2O_3 の還元または分解, (ii) Cu_2O_3 の化学溶解のいずれかによるものである. (i) においては $\text{Cu}_2\text{O}_3 + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CuO}$ または $\text{Cu}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{CuO} + 1/2\text{O}_2$ の反応が考えられるが, いずれの反応によっても CuO の増加を伴う. Fig. 7 (a) では Q_c^{I} の減少に対応する Q_c^{II} の増加はみられないことから Cu_2O_3 の還元・分解はおこらないといえる. 一方, (ii) の化学溶解については, Miller⁽⁴⁾ の回転リング・ディスク電極による実験で, Cu_2O_3 の生成域で Cu^{3+} によるリング電流が測定されていることから, Cu_2O_3 は生成とともに溶解をおこしているものと考えられる.

次に Q_c^{II} の減少と Q_c^{III} の増加については、



の反応のカップルと考えられ、全反応は



であらわされる。前節と同様にクーロメトリーを適用すると、外部電流が流れないので decay による Q_c^{II} の減少量 ΔQ_c^{II} は Q_c^{II} の増加量 ΔQ_a^{II} に等しく、 $(Q_c^{\text{II}} + Q_c^{\text{III}})$ は decay によらず一定でなければならない。Fig.7 において ΔQ_c^{II} と ΔQ_c^{III} はほぼ等しく、 $Q_c^{\text{II}} + Q_c^{\text{III}}$ はやや減少するがほぼ一定とみなせることから、decay における反応は式(10-c)の Cu と CuO の酸化・還元反応により Cu_2O が増加する反応であることがわかる。 Cu_2O はこの溶液中で安定であることから、CuO が全て消費されると電位は一定となり、 Cu_2O のその後の増加はおこらない。

5. 定電流酸化過程

Fig.1 の定電流酸化過程におけるコンダクタンスの減少は、2つの部分に分けることができる。それぞれの部分の勾配は酸化電流密度、試料の履歴などにより、ばらつきがみられる。前半における勾配は後半に比べやや大きく、IV.1. で計算された1価酸化物の生成の際の勾配よりやや小さい。すなわち1価以上の価数を示している。一方、後半での勾配は2価に近いが、2価以下の酸化物の生成を示している。これらのことから、定電流酸化過程は、 E_a^2 までは Cu_2O が、 E_a^2 以上で CuO が生成するのではなく、1価と2価の酸化物が同時に生成し、前半では1価、後半では2価の酸化物の生成する比率が高く、電位とともに生成比率が変化してゆくものと考えられる。

V. 結 言

レジストメトリーとクーロメトリーにより、中性溶液中で生成する銅の酸化物を調べ、次のことがわかった。

(1) アノード酸化により銅表面に生成する酸化物は、 Cu_2O 、CuO および高い酸化電位では Cu_2O_3 である。 Cu_2O は -0.1V 付近に生成量の極大があり、それ以上の電位ではほぼ一定量生成する。CuO は 0V 付近から、 Cu_2O_3 は

0.6V 付近から生成し、その量は酸化電位とともに増加する。5 min の定電位酸化により生成する酸化物層の厚さは $10\sim 30\text{\AA}$ である。

(2) 銅酸化物の定電流還元反応は $\text{Cu}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ と順次酸化数が低下してゆく。レジストメトリーの結果は $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ ではコンダクタンスが一定で、 $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ では計算値とよく一致する。

(3) 溶液中で銅酸化物を decay させると、 Cu_2O_3 はほとんど化学溶解し、CuO は $\text{Cu} + \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ の反応により消失する。中性溶液中で安定な銅酸化物は Cu_2O である。

(4) レジストメトリーの結果から、定電流酸化過程では Cu_2O と CuO の生成はある電位を境にして分離しておこるのではなく、ほぼ同時に生成がおこり電位変化とともにそれぞれの酸化物の生成する比率が変化するものと考えられる。

終りに試料作製にご協力いただいた東京工業大学金属工学科小林睦弘技官ならびに実験の一部に御協力いただいた井上佳男氏に深く感謝いたします。

文 献

- (1) L. Young : *Anodic Oxide Films*, Academic Press, N. Y., (1961), 307.
- (2) S. E. S. Wakkad and S. H. Emara : *J. Chem. Soc.*, (1953), 3508.
- (3) A. Hickling and D. Taylor : *Trans. Faraday Soc.*, **44** (1948), 262.
- (4) B. Miller : *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969), 1675.
- (5) E. Müller : *Z. Elektrochem.*, **13** (1907), 113, cited in ref. (4).
- (6) 水流 徹, 春山志郎 : *金属学会誌*, **39** (1975), 1098.
- (7) S. Haruyama and T. Tsuru : *Corros. Sci.*, **13** (1973), 275.
- (8) Y. Mizushima : *J. Phys. Soc. Japan*, **15** (1960), 1641.
- (9) H. Shimizu : *Electrochim. Acta*, **13** (1968), 27, 45.
- (10) 奥山 優 : *小山工業高等専門学校紀要*, **6** (1973), 93.
- (11) M. Pourbaix : *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, London, (1966), 384.