臭化アルミニウム-クメン-エチルベンゼン浴からの アルミニウムの電析におけるテトラアルキルアンモ ニウムハロゲン化物の影響

津留 壽昭*・小林 繁夫*・大場 耕治*・乾 忠孝*

The Effect of Tetraalkylammonium Halides on Electrodeposition of Aluminum in Aluminum Bromide-Cumene-Ethylbenzene Baths

Toshiaki TSURU*, Shigeo KOBAYASHI*, Kohji OHBA*, Tadayoshi INUI*

The electrodeposition of aluminum in the solutions of aluminum bromide in cumene-ethylbenzene baths and the addition effects of tetraalkylammonium halides on the cathode current efficiency have been investigated. For promising aluminum deposition, additives had the effectiveness in the following order $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ (silver-white) $> (\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ (white) $\approx (\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ (white) $\geq (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ (white) $\approx (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ (white) $> (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ (white-gray). The best effective additive as brightener was $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$. Although the additives increased the conductivity of the solutions, the cathode current efficiency decreased. The preferred orientation of the Al deposits was shown in (111) plane by mean of X-ray diffraction analysis. In case of the addition of $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$, the mean lattice constant and grain size of the deposits were found to be $4.04 \sim 4.06 \text{ \AA}$ and $280 \sim 930 \text{ \AA}$, respectively. The purity of electrodeposited Al was more than 99.9% by means of emission spectrochemical analysis.

1. 緒 言

最近Capuano^{1),2)}らは多数の AlBr_3 -Alkylbenzene 系の電解浴から、平滑な延性のある密着性良好なアルミニウムの電析に成功している。しかし、この芳香族炭化水素溶媒浴から得られるアルミニウムの電着面の外観は銀白色を有しており、ハイドライド型^{3),4)}浴より得られる電着面の外観は銀白色で鏡面状光沢を呈しており電析状態に差異が認められている。一般に金属を電析する際、針状、デンドライト状、粉状などの結晶を呈し光沢を有する均一電着となりがたいので結晶成長を抑え、結晶核の発生を促すように結晶成長点の活性点に選択的に添加剤を吸着させるような有機添加剤が必要であるといわれている⁵⁾。しかしこの Alkylbenzene 系浴の添加剤の効果について断片的な報告はあるが⁶⁾、系統的に調べた報告はみあたらないようである。著者らは既報⁷⁾で AlBr_3 -クメン-エチルベンゼン浴からのアルミニウムの電析におけるアルカリハロゲン化物の効果について報告し若干

の知見を得た。本報は金属電析における有機添加剤による光沢作用と金属腐食におけるインヒビターとして知られているカチオン界面活性剤に注目し、光沢性を向上し、均一電着性の改善および密なアルミめっきが得られるように、負電荷をもつ固体表面に特に強く吸着する性質のあるカチオン界面活性剤のテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物の添加を試み、その効果を検討することとした。

2. 実験方法

AlBr_3 は市販の無水特級品 (純度99%), クメンおよびエチルベンゼンはそれぞれ市販一級品をそのまま用いた。本実験に用いた添加剤はテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物 $[(\text{R}_4\text{N})^+\text{X}^-]$, $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , I^- の組合せで、塩化テトラメチルアンモニウム $((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$, 塩化テトラエチルアンモニウム $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl})$, 臭化テトラメチルアンモニウム $((\text{CH}_3)_4\text{NBr})$, 臭化テトラエチルアンモニウム $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr})$, ヨウ化テトラメチルアンモニウム $((\text{CH}_3)_4\text{NI})$, ヨウ化テトラエチルアンモニウム $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI})$ の6種類を用い、それぞれ市販特級品をそのまま用いた。電極の前処理および電解セルと電解方法は既報⁸⁾と同じである。また電解に先立ち約20分間 N_2 ガス置換を行い、定電流で約60分間電

* 九州産業大学工学部工業化学科 (〒813 福岡市東区松香台2-327)

Dep. of Industrial Chemistry, Fac. of Eng., Kyushu Sangyo Univ.

(327, Matsukadai-2chome, Higashi-ku, Fukuoka 813)

解して用いた。電析アルミニウムの定量およびX線回折は既報⁹⁾と同じ方法で行った。電導度は密閉できる測定セルを用い、30°C恒温槽中に放置してマグネチックスターラーでかく拌し溶解後ただちに測定した。次にカソード分極測定は電位走査法で行ない、測定方法および装置は既報⁹⁾と同じである。発光分光分析は島津製作所製US-1型を用いて電析Al中の不純物を定性的に検出した。

3. 実験結果および考察

3-1 添加剤の溶解性と溶液の比電導度

クメンおよびエチルベンゼン両溶媒の混合溶液(クメン:エチルベンゼン=10:90vol%)にテトラアルキルア

Table 1 Dissolubility and specific conductivity of tetraalkylammonium halides in AlBr₃ 3.0 mol/l cumene 10vol-%ethylbenzene 90 vol-% mixed solvent at 30°C

Additives	Dissolubility *	Conc. (g/l)	Spec. cond. (mho cm ⁻¹)
(CH ₃) ₄ NCl	s.	7	5.6×10 ⁻³
(CH ₃) ₄ NBr	s.	7	5.4×10 ⁻³
(CH ₃) ₄ NI	s.	5	2.6×10 ⁻³
(C ₂ H ₅) ₄ NCl	s.	5	4.2×10 ⁻³
(C ₂ H ₅) ₄ NBr	sl. s.	3	1.7×10 ⁻³
(C ₂ H ₅) ₄ NI	s.	6	5.0×10 ⁻³

* s.: soluble 5~10g/l

sl.s.: slightly soluble 2~4g/l

Fig. 1 Effect of current density on current efficiency at two different temperatures.

ンモニウムハロゲン化物[R₄N]Xをそれぞれ正確に0.1 g/l 秤量し溶解させた。この量以上添加すると溶液は白濁し白沈を生ずる。次に上記溶液にAlBr₃をほぼ3.0 mol/l 濃度になるように溶解した。約2時間放置後、更に[R₄N]X塩を正確に秤量し飽和溶液になるまで溶解させて、その飽和溶液となるまでの限界を[R₄N]X塩の溶解性の値とした^{注)}。AlBr₃のため[R₄N]X塩の溶解性は高くなることがわかった。AlBr₃濃度は溶液中のAl量をXO指示薬を用いて酢酸亜鉛溶液で逆滴定を行うEDTA法⁹⁾によった。上記の浴の調整にしたがって、共セン付三角フラスコを用いて恒温槽中で30°CにおけるAlBr₃ 3.0mol/l-クメン:エチルベンゼン=10:90(vol-%)混合溶液に対するテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物の溶解性と溶液の比電導度を調べた結果を表1に示した。添加剤を含有した溶液の比電導度は密閉式セルの乾燥および試薬の調整などに注意し、ドライボックス中で溶解後ただちに測定した値である。比電導度の経時変化は変動が著しく、正確な値が求められなかったが誤差範囲土0.5~1.5×10⁻³ mho·cm⁻¹で再現性が認められた。

3-2 電析

既報⁹⁾において報告したように最適浴組成はAlBr₃ 3.0 mol/l-クメン10vol%-エチルベンゼン90vol%を一定とし、電解時間は10分とした。上記の浴組成に添加剤として各種のカチオン界面活性剤であるテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物を添加し、浴温10°Cと30°Cについてその影響を比較検討することとした。

3-2-1 (C₂H₅)₄NCl および (CH₃)₄NCl 添加浴

(C₂H₅)₄NCl および (CH₃)₄NCl 添加量(0.05, 0.1, 0.5, 1.0g/l)を変化した浴でアルミニウム電析を行い、添加剤が電流効率に及ぼす影響を図1に示した。(C₂H₅)₄NCl添加のとき電流効率は全体的に低く50%以下であった。浴温30°Cのとき低電流密度5~10mA/cm²でいくぶん電流効率が高かった。めっきの色調は添加量に関係なく白色であった。添加量0.1g/lのとき電流効率も比較的高く、白色の密着良好な電着物が得られた。添加量0.1g/lより多くても少くとも光沢性および密着性に対する効果はなかった。(CH₃)₄NCl添加のとき電流効率は(C₂H₅)₄NCl添加の電流効率より全体的に高くなった。添加量が増すにつれて均一電着性は改善され、めっきの色調は白色からいくぶん銀白色に変化した。電流効率は浴温30°C

注) クメン:エチルベンゼン=10:90vol%混合溶液に[R₄N]X塩はそれぞれ約0.1g/lを限度に溶解するが、AlBr₃ 3.0mol/lを溶解させると更に[R₄N]X塩は溶解性を高めることがわかった。しかし溶液は濃褐色を呈し、[R₄N]X塩のハロゲン定量は指示薬の発色がおわるく滴定の終点を不明確にし、更に[R₄N]X塩のミセル形成、会合などのため正確な溶解度が求められなかった。

のとき低電流密度でいくぶん高かったが、 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上では 10°C と 30°C ではほとんど変化はなかった。光沢性、密着性が良かった添加量は $1.0\text{g}/\text{l}$ であった。また両添加浴とも平滑な電着面が得られたが、電流密度 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上で試片の端部にわずかにデンドライト状の析出がみられた。

3-2-2 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ および $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 添加浴

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ および $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 添加量(0.05 および $1.0\text{g}/\text{l}$)を変化した浴でアルミニウム電析を行い、添加剤が電流効率に及ぼす影響を図2に示した。 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 添加のとき電流効率は添加量により著しく変化した。光沢性、密着性は添加量が増すにつれて悪くなり、電流効率は浴温 10°C と 30°C では余り変化はなかった。めっきの色調は白色から灰白色に変化した。 $0.05\text{g}/\text{l}$ の添加のとき白色の密着良好な電着物が得られたが、電流効率は高電流密度で著しく低下した。 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 添加のときも同じように電流効率は添加量により変化した。添加量が増すにつれて均一電着性は改善されて、めっきの色調は灰色から白色に変化した。電流効率は浴温 10°C と 30°C では余り変化はなかった。光沢性、密着性が良かった添加量は $1.0\text{g}/\text{l}$ であった。両添加浴とも平滑な電着面が得られたが、電流密度 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上で試片の端部にわずかにデンドライト状の析出がみられた。

3-2-3 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ および $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 添加浴

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ および $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 添加量(0.05 および $1.0\text{g}/\text{l}$)を変化した浴でアルミニウム電析を行い、添加剤が電流

効率に及ぼす影響を図3に示した。 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 添加のとき電流効率は低電流密度で全体的に高くなった。添加量が増すにつれて均一電着性は悪くなり、めっきの色調は白色であった。電流効率は浴温 30°C のとき $5\sim 40\text{mA}/\text{cm}^2$ でいくぶん高くなった。光沢性、密着性の良かった

Fig. 3 Effect of current density on current efficiency at two different temperatures.

Fig. 2 Effect of current density on current efficiency at two different temperatures.

Fig. 4 Effect of additive on current efficiency of Al deposit.

添加量は 0.05g/l であった。 $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 添加のとき電流効率率は $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 添加の電流効率よりも全体的に低くなった。添加量が増すにつれて均一電着性は改善され、めっきの色調は銀色から銀白色に変化し、特に 0.5g/l のとき光沢性、密着良好な電着物が得られた。電流効率は 30°C のとき $10\sim 80\text{mA/cm}^2$ でほとんど一定となった。次に優秀なめっき面を与え比較的電流効率の高かった電流密度 10mA/cm^2 , 20mA/cm^2 , 浴温 10°C と 30°C を一定とし, $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ の添加量を変化させたとき電流効率に及ぼす影響を図 4 に示した。特に優秀なアルミめっきが得られる添加量 0.5g/l のとき, 電流密度および浴温に余り影響されなく電流効率は約 $20\sim 30\%$ の範囲でいくぶん低かった。

3-2-4 添加剤浴についての考察

以上の結果から, 密着性良好な電着面を与える添加剤の効果は次のようになった。 $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ (銀白色, 0.5g/l) $> (\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ (白色, 1.0g/l) $\approx (\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ (白色, 1.0g/l) $> (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ (白色, 0.1g/l) $\approx (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ (白色, 0.05g/l) $> (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ (灰白色, 0.05g/l)。従来のハイドライド型浴からの電析アルミニウムが銀白色で鏡面光沢を呈するのといくぶん色調に違いがあるが, 特に $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 添加により銀白色で金属光沢のあるアルミニ

ウムが得られた。浴温 10°C のとき低電流密度範囲 ($5\sim 20\text{mA/cm}^2$) で電流効率は低下し, 電流密度 20mA/cm^2 以上では電流効率は浴温 30°C のときと同程度になった。電流密度は電流効率およびデンドライトの発生を考慮すると上記の添加剤とも $10\sim 40\text{mA/cm}^2$ の範囲で浴温 30°C が適当である。どの浴でも溶媒中の水分の電解による陰極から水素が発生しており, 電流密度が高くなるとクメンおよびエチルベンゼン溶媒の電解酸化反応が起って, クメンは安息香酸, エチルベンゼンはメチルフェニルカルビノールやベンズアルデヒドなど生成することが知られている¹⁰⁾。これらのことから電流効率低下の原因になると考えられる。テトラアルキルアンモニウムハロゲン化物の添加はアルカリハロゲン化物添加浴に比べて比較的低い電導度を示した。これは非極性溶媒で低誘電率のエチルベンゼンおよびクメン (それぞれ誘電率 $\epsilon=2.3$, 25°C)¹¹⁾ 溶液中で R_4N^+ のハロゲン塩のような支持電解質は一般的に会合やイオン対を生成し, イオン解離は小さいといわれている¹²⁾ ことと考え合せば理解できる。また低誘電率の溶媒中で R_4N^+ の溶媒和は著しく弱く, 溶媒和イオンの大きさは小さいと考えられ, 一方ハロゲンイオンもほとんど溶媒和しないと考えられている¹³⁾。更に H_2O , CH_3OH や $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 溶媒中でハロゲンイオンの吸着力は $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ の順で電極に吸着することが知られている^{14)~16)}。また本実験で用いた溶媒中で $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ や $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ 基の吸着力はその極性の強さや立体構造上からみてもほとんど大差はないと考えられる。そこで Peled ら⁹⁾ も述べているようにエチルベンゼンのような非極性溶媒中で

Cumene : Ethylbenzene = 10 : 90 (Vol-%)

AlBr_3 3.0mol/l, C.D. 40mA/cm², Time 10min, Temp. 30°C

(A) No additive (B) $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 0.05g/l (C) $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 0.5g/l

Fig. 5 Surface appearance of electrodeposited aluminum on copper

Table 2 Emission spectrochemical analysis of Al deposits

No.	Bath composition	Purity (%)	Impurity							
			Fe	Si	Mg	Ti	Cu*	Mo	Ag	V
1	$(\text{CH}_3)_4\text{NI}$: 0.5g/l C.D. 10mA/cm ²	99.9	tr			tr	≡		+	
2	$(\text{CH}_3)_4\text{NI}$: 0.5g/l C.D. 20mA/cm ²	99.9	tr		tr	tr	≡	tr	+	
3	$(\text{CH}_3)_4\text{NI}$: 0.5g/l C.D. 40mA/cm ²	99.9	tr	tr	tr	tr	≡	-	+	
4) ¹⁾	Standard	99.99	-	tr	tr	-	±			-

*copper substrate

Line intensity : ≡ strong, + evidently visible,

± faintly visible, - not visible

AlBr_3 は 2 量体 Al_2Br_6 をつくり溶解して Al_2Br_7^- と一部 AlBr_4^- を生ずる。これら陰イオンと R_4N^+ とのイオン対の形成も推定され, ハロゲンイオンの特異吸着の強弱関係のためと, 更に R_4N^+ の一部が共吸着するためこれらが相互に影響しあい電極反応に関与する因子をより複雑にしていると考えられる。アルミニウム電析に伴うテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物の添加効果は, 全体的に $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 添加浴を除いて光沢性, デンドライトの抑制, 均一電着性の改善などに顕著な差違は認められなかったことも上述したことを考慮することが必要である。しかし現在のところ明確な説明はできなかった。

3-3 光学顕微鏡による表面状態の観察

特に $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 0.5g/l 添加のとき銀白色光沢めっきの得られる電着面の光学顕微鏡写真を図 5 に示した。無添

加浴から得られた電着面と比較すると $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ を添加したとき電着 Al 粒子が微細化した。また比較のため添加剤中で効果の少なかった $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ を添加したとき光沢性に欠けた灰白色の電着面が得られるが、その電着 Al 粒子は無添加浴から得られた電着 Al 粒子と比べていくぶん微細化した。

3-4 分極特性

アルミニウムの電析に伴うカソード分極曲線を図6に示した。立ち上がり電位は添加剤の違いによってばらつきがあるが、一般に $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 基を有する添加剤浴の分極は立ち上がりが直線的で分極も比較的小さく、ターフェル線の直線部の勾配がゆるやかであった。特に優秀なめっき面を与える $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 添加浴では電位 -0.1V で立ちあがり急激に分極が小さく、電流が急激に大きくなった。また光沢に欠け、密着不良の電着面が得られる分極曲線(図6—曲線7)は電位が -3.6V と非常に卑な電位を示し、立ち上がりがゆるやかで分極現象も著しく大であった。

3-5 X線回折(結晶構造)

AlBr_3 -クメン-エチルベンゼン-添加剤浴から、電流密度 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 、電解時間10分、浴温 30°C における条件で得られた電着物のX線回折図形を図7に示した。通常アルミニウムは面心立方格子をもつ金属である。無添加の試料Aも添加剤使用の試料も著しい(111)面の優先方位配列を示した。特にいずれの添加浴から得られた電析アルミニウムの(311)面の回折ピークがASTM cardの $\text{Al}^{15)}$ と比べて著しく抑制されていることがわかった。これは添加剤の吸着によるアルミニウムの結晶核の成長がおさえられたものと考えられる。 AlBr_3 -クメン-エチルベンゼン-添加剤浴から得られた電析アルミニウムも面心立方格子として、その格子定数(a_0)は $a_0=4.04\sim 4.06\text{\AA}$ でこの値は既知値¹⁵⁾と一致した。次に電析アルミニウムの結晶(粒子)の大きさ(結晶子の直径 D_{hkl})を既報⁹⁾にしたがって求めた。特に銀白色の密着良好なめっきの得られた $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 添加のとき電析アルミニウムの結晶子の大きさは約 $280\sim 930\text{\AA}$ で、また結晶面によってその大きさはそれぞれ異なっていた。

3-6 電析アルミニウムの発光分光分析

表2では陰極析出アルミニウム中の不純物を発光分光分析法によって定性的に検出し、99.99%標準アルミニウム板のスペクトル⁴⁾と比較した。各試料とも銅素地を用いたため銅のスペクトルが強くあらわれたが、表中の各不純物を相殺すると約99.9%のアルミニウム板と同程度かそれ以上の純度のアルミニウムが得られた。

4. 結 論

ハイドライド型浴に代わるアルミニウムめっき浴として AlBr_3 -クメン-エチルベンゼン浴にテトラアルキルア

Fig. 6 Cathode polarization curves in AlBr_3 -cumene-ethylbenzene baths with additives at 30°C .

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Al electrodeposits (copper substrate)

ンモニウムハロゲン化物を添加しその効果を検討した結果、次の結論を得た。1) 光沢性、密着性良好なアルミニウムめっきの得られるのは添加剤の種類および量により変化するが次の順序となった。 $(\text{CH}_3)_4\text{NI} > (\text{CH}_3)_4\text{NCl} \approx (\text{CH}_3)_4\text{NBr} \geq (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl} \approx (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI} > (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 。カチオンは $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 基とアニオンは $\text{I}^- > \text{Br}^- \approx \text{Cl}^-$ の組合せの添加剤が有効であった。特に銀白色の金属光沢を有する電着面を得るには $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ の添加(0.5g/l)が効果的であった。2) めっきの光沢性、密着性は添加剤の種類と量、電流密度、浴温などの変化により著しい影響は認められなかったが一般に添加剤の使用により電流効率は低下した。3) X線回折では無添加および添加剤を含む試料も特に(111)面の強い配向を示した。電析アルミニウムの格子定数は $a_0 = 4.04 \sim 4.06 \text{ \AA}$ 、結晶子の大きさは $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 添加のとき $280 \sim 930 \text{ \AA}$ で、また結晶面によってその大きさはそれぞれ異っていた。4) 発光分光分析により電析アルミニウム中に若干の不純物が検出されたがAlの純度は約99.9%程度かそれ以上のものが得られた。終りに本研究を行うに当り、発光分光分析にご協力いただきました九州大学工学部東敬教授および実験にご協力いただきました同学部福島久哲助教授に感謝の意を表する。(1980—3—17 受理)

(昭和52年11月第69回西日本腐蝕防蝕研究会・本協会九州支部例会にて一部発表)

本論文中的非S I 単位のS I 単位に対する換算表

量	単位記号	S I 単位に対する換算率
電流密度	mA/cm ²	1mA/cm ² = 10A/m ² = 0.1 A/dm ²
濃 度	g/l	kg/m ³

文 献

- 1) G.A. Capuano, W.G. Davenport ; Electrodeposition of Aluminum from Alkyl Benzene Electrolytes, J. Electrochem. Soc., **118**, 1688 (1971)
- 2) G.A. Capuano, W.G. Devenport ; Plating Aluminum onto Steel or Copper from Alkyl Benzene Electrolytes, Plating, **60**, 251 (1973)

- 3) D.E. Couch, A. Brenner ; A Hydride Bath for the Electrodeposition of Aluminum, J. Electrochem. Soc., **99**, 234 (1952)
- 4) 石橋信彦, 花村禎三, 芳尾真幸, 清山哲郎 ; 塩化アルミニウム-水素化アルミニウムリチウム-テトラヒドロフラン系電解浴からのアルミニウムの電着, 電化, **37**, 73 (1969)
- 5) 石川達雄, 紫田俊夫共訳, J.M. ウェスト著 ; 電析と腐食(第2版), p. 129 (1977, 産業図書)
- 6) E. Peled, E. Gileadi ; The Electrodeposition of Aluminum from Aromatic Hydrocarbon, J. Electrochem. Soc., **123**, 15 (1975)
- 7) 大場耕治, 小林繁夫, 津留壽昭, 乾忠孝 ; 臭化アルミニウム-クメン-エチルベンゼン混合浴からのアルミニウムの電析, 本協会九州支部第69回例会 会報, **17** [4], 11 (1977)
- 8) 津留壽昭, 下川渡, 小林繁夫, 乾忠孝 ; 臭化アルミニウム-クメン-エチルベンゼン浴からのアルミニウムの電析, 本誌, **28**, 272 (1977)
- 9) 上野景平 ; キレート滴定法, p. 205 (1969, 南江堂)
- 10) A.P. Tomilov, et al. ; The Electrochemistry of Organic Compounds, p. 334 (1972, Wiley)
- 11) 石橋弘毅編 ; 溶剤便覧, p. 133~138 (1967, 棋書店)
- 12) 長哲郎 ; 電極反応の基礎, 第6章, 支持電解質 p. 177 (1973, 共立出版)
- 13) 石橋信彦 ; 非水溶液におけるイオンの溶媒和とNM Rおよびイオン移動, 電化, **38**, 299 (1970)
- 14) 佐々木和夫, 木谷皓 ; 固体金属電極での吸着測定 (その2) 吸着の電気化学的測定法, 電化, **37**, 148 (1969)
- 15) 武井たつ子 ; トリフルオロ酢酸ニッケル-ハロゲン化物-メタノール浴からニッケルが電析するさいの電気二重層微分容量, 本誌, **28**, 319 (1977)
- 16) 山本考一, 早野茂夫 ; 水銀-ジメチルスルホキシド(DMSO)界面におけるハロゲンイオンの吸着挙動, 電化, **45**, 232 (1977)
- 17) ASTM Card 4-0787, X-Ray Powder Data File (1967)