非水溶液による電気めっき

武井 たつ子

Electrodeposition of Metals from Non-Aqueous Solution

Tatsuko TAKEI*

本題の研究の意義とその歴史、めっきと溶媒の関係について述べた。また、めっきされやすい金属とめっきされにくい金属の具体例をあげて、どのように研究が進められ、どこに問題があるかを論文ばかりでなく国際会議の様子もまじえて紹介した。

1. はじめに

非水溶液からの金属のめっきに関する解説は Brenner²⁾や林³⁾によるものがある。また、金属の性質を元素の周期律表を用いて、明解に論述した馬場²⁰⁾の論文がある。本解説はこれらに関連づけながら、具体的な事例を加えると共に、非水溶液からの金属めっきと他の分野の研究との関連性も述べた。また、非水溶液からの金属のめっきと水溶液からの金属のめっきの関係および現在問題になっている点なども述べた。

2. 金属のめっき(電気めっき)のはじまり

金属のめっきを考えついたのは、美しい光沢のある耐食性のよい金、銀などの貴金属への憧れと、それらを錬金術では作ることができないという事実や日常生活で経験した金属によって腐食のされかたが違ふことなどに端を発しているであろう。電池の起源が約 2,000年前頃といわれているので、金属のめっきもその頃からはじまったのであろう。

めっき浴の溶媒には、自然の恵みによって豊かに与えられた水が使われ、今日では種々の金属(金、銀、銅、ニッケルなど)のめっきが可能になった。しかし、めっき浴の溶媒に水を使うと水素発生電位よりも卑な電位で析出する金属(アルミニウムなど)は、水素の発生に阻まれて析出することができない。つまり、このような金属は従来の水を溶媒としためっき浴からはめっきできない。

それに加えて、近年は原子力工業やロケット工学などの急速な進歩によって、今までの工業分野では考えられなかったような苛酷な使用条件に耐えるよう新しい構造材料および保護皮膜が要求されるようになった。しかし、このような金属(タングステンなど)のめっきは従来の水を溶媒としためっき浴からはほとんど不可能で、したがって新しいめっき浴の開発が望まれ、ここに水の代りに非水溶媒を用いためっき浴(非水溶液)からのめっきという新分野の開発が必要になった。

また、水溶液からめっきできる金属(クロムなど)でも厚くめっきできないとか、通電電流量に対してめっき量が少ない(電流効率が低い)などの場合があり、これらを改善するためにも非水溶液からのめっきの検討が望まれた。

3. 金属のめっきの位置づけおよび金属のめっきに関する諸問題

* 信州大学工学部 工博
〒380 長野県長野市若里500
☎0262-26-4101

* Faculty of Engineering, Shinshu Univ.,
500, Wakasato, Nagano-shi, Nagano 380

図1 エネルギーの相互変換図

図1に示したように、めっきの場合は外部から電流を流して電気分解するのであるが、この逆過程すなわち外部へ電流を供給するのは電池である。したがって、めっきの研究は電池の研究につながる。水溶液からはめっきできない金属を非水溶液から電流効率よくめっきできるようになれば、これは高エネルギー密度電池の開発に応用できる。

2で述べたごとく、めっきをつけるという操作は古くから行われていて、めっきをつける際の条件（めっき条件）である浴温、浴組成、電極表面積の単位当たりの電流の強さ（電流密度）などを変化させて試行錯誤的に研究が行われ、めっきをつけることに目的があった。従って、めっきがあるめっき条件下でつくという現象を、なぜ、どうしてつくのかというめっきの反応機構やめっき浴の性質についての研究はあつまわしになり、現在でもこれらのことに関しては不明な点が多い。

めっきの歴史が長い水溶液を用いためっき浴においてもこのようにめっきがつくという現象を十分に説明できないのであるから、非水溶液を用いためっき浴からのめっきについては一層不明な点が多くなる。まず、非水溶媒には種々な溶媒があり、溶媒によって導電率や粘度などの物理化学的性質が異なる。従って、めっき浴を作成した場合にめっき金属のイオンを含む電解質と溶媒の相互作用は溶媒によって全く異なる。また、その溶液の性質は使用した溶媒の性質から予想される性質とは全く異なることもあるのである。

非水溶液からのめっきは、その溶液の性質を研究することにはじまるといっても過言ではないの

図2 めっき浴とめっきの関係

である。つまりめっきの研究は溶媒や溶液の性質に関する研究に負っているのである。

また、めっきは電気分解によりなされるので、溶液の電気分解とも解され、ある物質の電解合成の特殊な例がめっきであるとも言える。この意味でも、非水溶液からのめっきに関心が持たれている。

非水溶液からのめっきが検討されるようになると、これまで水溶液からめっき可能だった金属についても、非水溶液からめっきしたらめっきの光沢、平滑さ、硬度、耐食性などの性質がどのように変化するのだろうかというめっき自身の特性にも興味を持たれるようになった。

これまでの水溶液からのめっきにおいて、めっきがつくかどうかは溶液中に存在する金属イオンの錯化状態に関係があることが報ぜられている。いま、図2に示したように、金属塩、添加剤および水から、めっきしやすい金属錯イオンが存在するようなめっき浴が調整されたとする。この浴に通電すると陰極にその金属のめっきがつく。

この時、溶液中の金属イオンの濃度は陰極にめっきとしてついた分だけ減少するが、陽極にその金属の板などを用いるとこれが溶解して溶液中の金属イオンの濃度減少を補う。この場合に電極表面は酸化されたり、めっき浴が酸化されてはならない。しかし、これでは充分でないのである。陽極が溶解して生成した金属イオンが、通電前のめ

き浴を調整したときの金属錯イオンにならなければ、真にめっき浴の金属イオンの減少を補ったことにはならないのである。金属イオンは補われても、めっきしやすい金属錯イオンは補われていないからである。

このようなことは、めっき浴が非水溶液の場合にも起こる。工業化の観点から、陽極で溶解した金属イオンは陰極でめっきされることが望ましい。非水溶液からのめっきの応用として、高エネルギー密度の充放電可能な電池を作製する場合にはこの点が最も重要になろう。

めっき浴が水溶液の場合は空気中の水分による影響を考えずにすむが、非水溶液の場合はそれを考慮しなければならない。したがって、めっき浴調整装置、めっき装置、排気装置など、めっき浴が水溶液の場合には考えなくてもよかったことが、非水溶液になると問題になる。

めっき浴はリサイクルまたは回収して再利用されるようになり、使い捨てではなくなった今日、溶媒に水よりも高価な非水溶媒を使うことそれ自

体は以前ほど問題にならないであろう。

非水溶媒には、無機溶媒、有機溶媒などがある。溶媒は一般に表1のように分類されている³⁵⁾。

非水溶媒に無機物や有機物を溶解した溶液が非水溶液である。ここでは非水溶媒を有機溶媒に限定した。

4. 非水溶液の研究と金属のめっきの研究

非水溶液の性質に関する定量的な研究が1882年にLenz¹⁾によりなされ、非水溶液からのめっきに関する総括的な研究が1952年にBrennerら²⁾によってなされた。Brennerらは金属をめっきの難易度から3つに分類するとともにめっき浴に使用する溶媒と溶質に対する所見を述べている。その後の1962年の林³⁾の非水溶液からのめっきに関する総説に見られるようにこの分野の研究が盛んになり、1975年にはオーストラリアのバーデンで開催された第26回国際電気化学会議 (I. S. E) の主テーマは「非水溶液」であった。

表1 溶媒の分類³⁵⁾

プロトン溶媒 (SH)

両性溶媒 ROH	水, メタノール, エタノール, n-プロパノール, イソプロパノール, n-ブタノール エチレングリコール, グリセリン, (メチルセロソルブ、エチルセロソルブ)
酸性溶媒 RCOOH HA	ギ酸, 酢酸, プロピオン酸, トリフルオール酢酸, (フェノール) フッ化水素酸, 硫酸
塩基性溶媒 RNH	アンモニア, n-ブチルアミン, ジエチルアミン, エチレンジアミン エタノールアミン, (ジメチルホルムアミド, ホルムアミド)

半プロトン溶媒 (S:)

$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$	ピリジンおよびそのアルキル誘導体
R_2O	エーテル, ジオキサン, (無水酢酸), アニソール

半プロトン溶媒 (S)

$R \cdot H$	ヘキサン, シクロヘキサン, (テトラヒドロフラン)
$R-\text{C}_6\text{H}_5$	ベンゼン, トルエン, キシレン
$R \cdot Cl$	四塩化炭素, クロロホルム, クロルベンゼン
$R \cdot NO_2$	ニトロメタン, ニトロベンゼン
ケトン	アセトン, メチルエチルケトン, メチルイソブチルケトン, アセトフェノン
その他	アセトニトリル, 酢酸エチル, 二酸化イオウ
$ROCl_2$	塩化チオニル, セレンオキシクロリド, ホスゲン

そこでの研究発表内容はつぎの5つに大別できた。①非水溶媒がイオンに与える影響（非水溶液中でのイオンペアの結合力、イオンの導電性、イオンの移動係数や移動自由エンタルピーなど）、②非水溶媒中での電気二重層（吸着物質による電気二重層構造の電荷配分の影響、有機分子の電解還元と電気二重層効果など）、③非水溶液中での有機物質や無機物質の電解酸化あるいは電解還元、④金属の陽極酸化、金属の陽極溶解および陰極へのめっき、⑤その他（有機溶媒電池、電気化学的ルミネッセンスなど）。

④のめっきに関しては、アルミニウムめっき（芳香族炭化水素浴、E. Gileadiら）、アルカリ金属めっき（プロピレンカーボネート浴、J. Jorneら）、マンガンめっき（DMSO浴およびDMF浴、馬場ら、都立大）、銅めっきとニッケルめっき（FA浴およびDMF浴、著者、信州大）の研究発表があった。

このように、非水溶媒や非水溶液の性質に関する研究と並行して、非水溶液からのめっきに関する研究が進行している。

5. おもな金属の非水溶液からのめっき

5. 1 アルミニウムめっき

「非水溶液をめっき浴に」という本来の目的である「水溶液からめっきできない有用な金属のめっきを可能にしたい」という社会的要求から、まずアルミニウムのめっきが注目され、Brennerら²⁾がHydride浴（塩化アルミニウム-水素化アルミニウムリチウム-エーテル浴）を開発して可能にした。この浴では陰極にアルミニウムめっきが効率よくついた。また、陽極のアルミニウムも効率よく溶解した。しかし、陽極のアルミニウムが溶解して生じたアルミニウムイオンからはアルミニウムめっきができなかった。

つまり、通電前の調整しためっき浴中に存在するアルミニウムイオンの溶存状態（錯イオン形成）と陽極の溶解により生成したアルミニウムイオンの溶存状態（錯イオン形成）とでは異なっていたのである。陽極のアルミニウム板が効率よく溶解しても、めっき可能なアルミニウム錯体を形

成しなかったのである。

この欠点は、溶媒をエーテルの代りにTHFを用いることにより、石橋ら（九州大）⁴⁾が1969年に克服した。

アルミニウムめっきに関する関心はその後も高く、1981年にアメリカ電気めっき学会（AES）はその第68回年会上に「有機溶媒溶液からのアルミニウムめっきに関する国際シンポジウム」を設けて、西ドイツからDötzer らおよびSuckentrunkらを、カナダからCapuansらを、イスラエルからGileadiらを、オランダからDaenen らを、そして日本から著者を招待して講演を依頼し、そのあとパネルディスカッションを行った。

招待講演は、宇宙工業における耐食性アルミニウム被覆、アルミニウムめっき、アルミニウムめっきと陽極酸化、安全性と商業性を考慮したアルミニウムめっき用電解質およびアルミニウムめっきの反応機構などに焦点をあわせたもので、紹介されためっき浴は $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-THF}$ 浴（ときには $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{Et}_3\text{N}$ を添加）、 $\text{Al}_2\text{Br}_6\text{-KBr}$ -芳香族炭化水素（トルエン、メシチレン、エチルベンゼンなど）浴、 AlBr_3 -エチルベンゼン-トルエン浴および $\text{Al}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ -有機溶媒（MeOH, EtOH, iso PrOH, ANなど）浴などであった。

この2年後に西ドイツのSuchentrunkらの研究室を訪ね装置を特別に見学させてもらったが、大変立派なもので、すでに航空機用のナットにアル

写真1 アルミニウムめっき装置^{3,6)}

写真2 アルミニウムめっきの電解槽³⁶⁾ 図3 アルミニウムめっきの電気化学的反応³⁶⁾

ミニウムめっきをほどこし、実用に供しているといっていた。その装置や電解槽の写真、およびアルミニウムめっきの電気化学的反応³⁶⁾を写真1, 2, 図3に示した。

とにかく、「有機溶媒溶液からのアルミニウムめっきに関する国際シンポジウム」の招待講演などからもわかるように、使用されている溶媒は①エーテル類, ②THF, ③芳香族炭化水素類, ④その他 (MeOHなど) である。溶質としては① AlCl_3 +還元剤 (LiAlH_4 , LiH など), ② AlBr_3 + MBr (M: アルカリ金属またはH), ③その他 [$\text{Al}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ など] である。

なお, AlBr_3 -芳香族炭化水素 (トルエン, キシレン, エチルベンゼンなど) 浴からのアルミニ

ウムめっきについて, 亀山ら (東大)³⁹⁾と, 津留ら (九州産業大)³⁷⁾と久米 (名古屋市工研)³⁸⁾の報告があり, THF浴の性質とアルミニウムの電折反応について芳尾ら (佐賀大)³⁴⁾の報告がある。

5.2 リチウムめっき

リチウムはアルミニウムと同じように水溶液からめっき不可能な金属の一つで, 結晶性のよいめっきが期待されている。それは高エネルギー密度電池の材料として有用だからである。

リチウムめっき浴の溶媒に, ピリジン, アセトンまたはエチレンジアミンを使用した場合は結晶性のよいリチウムめっきは得られていない³⁾。

溶媒としてDMF, DMA, AN, DMSO, THFまたはFAを選び, リチウム塩に LiNO_3 , LiCl または LiClO_4 を選んでめっき浴とし, これらの浴中でリチウムめっきを行って, LiNO_3 -DMF浴または LiNO_3 -AN浴から結晶性の比較的良好なリチウムめっきを得ている⁵⁾。この研究では, めっきを金属イオンと溶媒の物理的性質との関係のみでなく, アニオンを含めた溶液状態との関係でとらえねばならないことを示唆している。

5.3 タングステンおよびモリブデンのめっき

水溶液からめっきしにくい金属に, タングステンやモリブデンがある。これらの金属は金の拡散を防ぐのに用いたり, 耐火性金属として工業材料に使用される。この酸化物は太陽エネルギー転換系の光電気化学過程への利用に注目をあびている。

タングステンめっきに関してはFA, DMF, THF, AN, DMSOまたはDMAにタングステンのリン酸化合物を溶解した浴を用いた研究⁶⁾があるのみである。この研究ではFA浴で白紫色のめっきが得られたが, このめっきはX線マイクロアナライザーによる分析で, タングステンとタングステン酸化物の共析物であることがわかった。

モリブデンめっきに関しては, モリブデンの塩化物, 酸化物, ナトリウム塩またはアンモニウム塩をFA, アセトアミド, エチレンジアミンまたはピリジンに溶解した浴での研究^{7,40)}と, さきのタングステンめっきのタングステン塩をモリブデン塩にした浴での研究⁹⁾があり, いずれもめっきはモリブデンとモリブデン酸化物の共析物であっ

た。

タングステンやモリブデンは酸素の電子と共有結合してオキシアニオンとなりやすいので、金属としてめっきされにくいのである。

5. 4 銅およびニッケルのめっき

水溶液からめっき可能な金属である銅やニッケルのめっきは装飾や防食のためおよびクロムめっきの下地めっきに使う目的で水溶液からのめっきが古くからなされ、優れた浴が開発されている。

一方、これらの金属の非水溶液からのめっきは電流効率、めっき面（光沢、平滑さ）、めっきの硬度、めっきの耐食性などの改善および電極反応の解析などを目的として、銅めっきは1935年頃から、ニッケルめっきは1910年頃から行われた。

銅めっきに関しては、硫酸銅または塩化第一銅のFA浴^{8,9)}、硫酸銅または酢酸銅のFAまたはピリジン浴^{10,11)}、塩化第一銅または塩化第二銅のMeOH, n-プロパノール、酢酸またはピリジンの浴^{12,13,14)}、トリフルオロ酢酸銅のMeOH, EtOH, AN, FAまたはDMFの浴¹⁵⁾などの研究がある。

ニッケルめっきに関しては、塩化ニッケル-FA浴^{16,17)}、チオシアン酸ニッケル-FA浴とヘキサアンミンニッケル(II)臭化物または酢酸ニッ

ケルのFAまたはアセトアミド浴^{18,19)}、トリフルオロ酢酸ニッケル-塩化アルミニウム-アルコール浴²⁰⁾、トリフルオロ酢酸ニッケルのMeOH, EtOH, FAまたはDMFの浴²¹⁾などの研究がある。

非水溶液からの銅やニッケルのめっきが研究されはじめた初期の目的は、さきにあげたような目的ではなく、非水溶液から銅やニッケルがめっき可能かどうかということであった。めっきが可能になった今、その目的がさきにあげた目的に格上げされたというのが実情である。

水溶液からめっき可能な金属について、非水溶液からのめっきを検討することによって、水溶液からのめっきと比較することができるようになり、めっきがとりわけ浴組成の影響を受け、浴中の金属イオンを取りまく溶液状態に左右され、溶媒は金属イオンに配位する配位子の一つにすぎないので、溶媒の物理的な性質それ自体でめっきの可能性などを考えることができないことがわかってきた⁵⁾。

5. 5 金属の分類とめっきの関係

図4に金属を3種類に分類してそれらの金属塩の結合性とめっき生成の関係を示した。

5. 1と5. 2に述べたアルミニウムとリチウムは

図4 金属の分類とその金属塩の結合性の関係、およびめっき浴とめっきの生成の関係

水溶液からめっき不可能な金属で第一種に分類されている。この第一種の金属は最外殻のS電子を失って安定な電子配置をとろうとする性質があり、イオン結合の金属塩を作る。また、ここに属する金属のイオンはその還元電位が水素の還元電位よりも非常に卑なので水溶液からは還元することができない。したがって、水素イオンのない非水溶液中で最外殻のS軌道に電子付加することにより還元できる可能性がある。

5. 3に述べたタングステンとモリブデンは水溶液からめっきしにくい金属で、第二種に分類されている。また、5. 4に述べた銅とニッケルは水溶液からめっき可能な金属で、第三種に分類されている。第二種と第三種に属する金属は最外殻の電子を失ってイオン結合する性質の他に、内殻のd軌道が満杯になっていないので、共有結合性もある金属塩を作る。第二種に属する金属は第三種に属する金属よりも、d軌道の電子の不足度が高いので酸素の電子と共有結合してオキシアニオンとなりやすく、この酸素の電子をd軌道からとり去

るのがむずかしいため、水溶液からも非水溶液からも還元されにくい。第三種に属する金属はそのイオンの還元電位が水素還元電位より貴か、あるいはそれほど卑でないため、水溶液および非水溶液から還元可能である²⁾。

これまでに研究された金属と溶媒の関係を表2に示した。この他に合金めっきの研究も行われている。

6. 溶 媒

5. 4で述べたように、めっき浴の溶媒としてどんな物理的性質を持った溶媒がよいかという見方だけでは十分ではないが、一般に、つぎのような性質もを持った溶媒が選ばれる。

- (1)毒性が少ない、(2)粘度が低く導電性がよい、²⁾
- (3)誘電率が高く、溶質の溶解と解離を容易にする、²³⁾
- (4)沸点が高く、融点や蒸気圧が低い、(5)溶媒自身は電解を受けにくい、(6)金属イオンと適度の結合をし、電析しやすい金属錯体を作る、(7)溶質と反応するこ

表2 金属のめっき浴に使われた非水溶媒

族	金 属	非 水 溶 媒
I A	Li, Na, K, Rb, Cs	ビリジン, アセトン, プロピオンカーボネート ホルムアミド, アセトニトリル, ジメチルホルムアミド
I B	Cu, Ag, Au	ビリジン, エチレンジアミン, アセトニトリル ホルムアミド, ジメチルスルホキシド, アルコール類 ジメチルホルムアミド
II A	Be, Mg, Ca, Sr, Ba	ビリジン, ピペリジン, ピロール, アニリン エチレンジアミン, エーテル
II B	Zn, Cd, Hg	ジメチルホルムアミド, ジメチルスルホキシド
III	B, Al, Sc, Y, La, Ac	エチレンジアミン, キシロール, n-ブチルアミン エーテル類, ホルムアミド, ジメチルアニリン ベンゼン系, テトラヒドロフラン, アルコール類 アセトニトリル
IV A	Ge Pb Si	エチレングリコール ジメチルホルムアミド ホルムアミド, アルコール類
IV B	Ti, Zr, Hf, Th	エーテル
V A	As, Sb, Bi	エーテル, ケトン, 酢酸, ジメチルホルムアミド
VI B	Cr Mo, W	ホルムアミド, アセトアミド, ジメチルホルムアミド ジメチルスルホキシド ホルムアミド, アセトアミド, エチレンジアミン ビリジン, ジメチルホルムアミド
VII B	Mn	ジメチルホルムアミド, ジメチルスルホキシド
VIII	Fe Ni, Co Pd	アセトン, ジメチルスルホキシド ホルムアミド, アセトアミド, アルコール類 ジメチルホルムアミド ジメチルホルムアミド

とにより(2), (3), (6)の条件をみたすなどである。

イオンと溶媒の相互作用はイオン結合性と共有結合性に大別され、溶媒パラメーターである程度説明することができる。しかし、それでは説明できない面^{24,25)}があり、ワルデン積と会合定数の検討より、プロトン溶媒はカチオンとアニオンのいずれとも溶媒和し、イオン半径が小さいものと溶媒和しやすいのに対し、非プロトン溶媒はアニオンよりもカチオンに溶媒和しやすいといわれている²⁶⁾。そして、非プロトン溶媒はカチオンのイオン半径が大きいものと溶媒和しやすいといわれている²⁶⁾が、電子スペクトルの測定結果によるとアルカリ金属イオンは、そのイオン半径が小さいものほど極性非プロトン溶媒の溶媒和を受けやすいことも知られており、イオンと溶媒の相互作用に関する問題は今なお、興味のある問題である。

金属イオンの還元電位に関しては溶媒の物理的性質の違いによる影響に着目して、おもにポーログラフィを用いて研究され、溶媒の誘電率よりもドナー数の方が金属イオンの半波電位に影響を与える²⁷⁾とか、金属イオンの性質によって溶媒のドナー数の影響の受け方が異なる²⁸⁾といわれている。しかし、これらの関係では説明できない場合もある。このように、金属イオンの還元を単に溶媒との関係のみから検討したものもあるが、一方では金属イオンのまわりに溶媒やアニオンなどが配位した錯体を考えて、この錯体が金属のめっきに影響を与えているという研究もある^{5,15,21,29~33)}。

7. おわりに

めっき浴が非水溶液、水溶液とに限らず、めっきはめっき浴中の金属イオンの溶存状態にもっとも依存するので、この解明とめっきの可能性や電極反応機構の解明は車の両輪のように思う。

最近、金属以外の物質(例えばシリコン)を非水溶液から電析する研究や含水有機溶媒溶液から第一種金属(例えばリチウム)をめっきする研究がある。後者の研究の場合、めっき浴中に存在するわずかな水が電解還元を受け水素を生じ、その水素が第一種金属イオンの還元に役立っていると考えている。

新しい構造材料の社会的要求にともない、溶融塩浴のような高温を必要としない非水溶媒溶液をめっき浴にした研究は、一層関心が高まるものと思う。

溶媒略号

MeOH : メタノール

EtOH : エタノール

AN : アセトニトリル

FA : ホルムアミド

DMF : N, N'-ジメチルホルムアミド

DMA : N, N'-ジメチルアセトアミド

DMSO : ジメチルスルホキシド

THF : テトラヒドロフラン

iso ProH : 2-プロピールアルコール

文 献

- 1) W. Ostwald, C. Drucker ; Handbuch der allgemeinen Chemie, Bd. IV P.17, P.169(1924). Leipzig.
- 2) D. E. Couch, A. Brenner ; J. Electrochem. Soc., 99, 234 (1952).
- 3) 林 ; 電化, 33, 535 (1965).
- 4) 石橋, 花村, 芳尾, 清山 ; 電化, 37, 73 (1969).
- 5) T. Takei ; J. Appl. Electrochem. 9, 587 (1979).
- 6) 武井 ; 電化, 47, 25 (1979).
- 7) T. T. Campbell ; J. Electrochem. Soc. 106, 119 (1959).
- 8) O. Esin, A. Levin, J. Gen. Chem. (U. S. S. R.), 5, 1302 (1935), Chem. Abst., 30, 965⁷ (1936).
- 9) A. Levin, O. A. Esin ; J. Gen. Chem. (U. S. S. R.), 7, 1478 (1937), Chem. Abst., 31, 8391 (1937).
- 10) I. A. Menzies, T. Broughton, V. O. Nwoko ; Trans. Inst. Metal Finishing, 43, 24 (1965).
- 11) I. A. Menzies, T. Broughton, V. O. Nwoko ; Trans. Inst. Metal Finishing, 43, 9 (1965).
- 12) S. V. Gorbachev, N. A. Zotov; Zh. Fiz. khim., 38, 2499 (1964), Chem. Abst., 62, 3661g (1965).
- 13) N. A. Zotov, S. V. Gorbachev; Zh. Fiz. khim., 38, 2302 (1964), Chem. Abst., 61, 15659f (1964).
- 14) N. A. Zotov, S. V. Gorbachev; Zh. Fiz. khim., 38, 2501 (1964), Chem. Abst., 62, 4903f

- (1965) .
- 15) 武井, 小島 ; 工化, 74, 2430 (1971) . など
 - 16) H. Röhler ; Z. Electrochem., 16, 419 (1910) .
 - 17) R. D. Blue, F. C. Mathers ; Trans. Electrochem. Soc. 63, 231 (1933) .
 - 18) L. F. Audrieth, L. F. Yntema ; J. Am. Chem. Soc. 52, 2693 (1930) .
 - 19) L. F. Audrieth, H. W. Nelson ; Chem. Rev., 8, 335 (1931) .
 - 20) 浜島, 西山, 小島 ; 電化, 38, 184 (1970) .
 - 21) 武井, 小島 ; 日化, 1635 (1972) . など
 - 22) 馬場 ; 金属表面技術, 25, 609 (1974) .
 - 23) 岡部 ; 工業無機化学反応論, P. 85 (1973) .
 - 24) E. F. Caldin, H. P. Benneto ; J. Solu. Chem. 2, 217 (1973) .
 - 25) E. M. Kosower ; J. Am. Chem. Soc. 80, 3235 (1958) .
 - 26) 日本化学会編, 化学総説 No. 11 “イオンと溶媒” P. 170 (1976) . 東京大学出版
 - 27) N. Matsuura, K. Umemots, M. Waki, Z. Takeuchi, M. Omots ; Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 806 (1974) .
 - 28) V. Gutmann, K. Danksagmüller, O. Duschek ; Z. phys. Chem. 92, 199 (1974) .
 - 29) P. Delahay, T. Berzins ; J. Am. Chem. Soc. 75, 2486 (1953) .
 - 30) E. H. Lyons, Jr. ; J. Electrochem. Soc. 101, 376 (1954) .
 - 31) E. H. Lyons, Jr., J. C. Bailar, Jr., H. A. Laitinen ; J. Electrochem. Soc. 101, 410 (1954) .
 - 32) 細川, 乾, 竹原, 吉沢 ; 電化, 39, 711 (1971) .
 - 33) 芳尾, 山川, 石橋 ; 電化, 44, 462 (1976) .
 - 34) V. A. Kazakov, H. Nakamura, M. Yoshio ; Elektrochim. 20, 701 (1984) . など
 - 35) 鹿島, 園 ; 滴定と溶媒抽出, 化学の領域増刊 30, P. 6 (1958) . 南江堂
 - 36) AES 68th Annual Technical Conference, I-1, P. 28, P. 29, 1981, Boston, MA, U. S. A.
 - 37) 津留, 小林, 大場, 乾 ; 金属表面技術, 31, 673 (1980) . など
 - 38) 久米 ; 金属表面技術, 31, 487 (1980) .
 - 39) 亀山, 横山, 佐藤, 井上, 飯田, 鳥居 ; 電化, 3, 233 (1935) .
 - 40) 初鹿, 鈴木, 早川 ; 電気化学第49回大会講演要旨集 C210, P149 (1982) . など

**統計処理プリンター機能付
電解式メッキ膜厚計
モデルGP-08、G-07**

新型GP-08は、従来の器械に全自動統計処理プリンターを内蔵し、増々、便利になりました。
G-07は計算器が付いており、校正計算、統計処理等の計算(プリント)が簡単に出来ます。

モデル GP-08

モデル G-07

膜厚計の総合メーカー販売輸出 / 英国エルコメーター社総輸入元
電 測 工 業 株 式 会 社
ELEC FINE INSTRUMENTS CO., LTD.
東京都中野区中央2-47-1 電話(03)365-0861(代表)
テレックス 232-3131