ニッケルめっきにおける塩化物イオンの役割

安田 光宏^{**}, 大野 淳^{*}, 春山 志郎^{***}

Role of Chloride Ion on Nickel Plating

Mitsuhiro YASUDA^{**}, Izumi OHNO^{*} and Shiro HARUYAMA^{***}

The role of chloride ion in the plating of nickel has been studied by using a special electrolytic cell which permits continuous measurement of the amount of hydrogen evolved during electrodeposition. It was found that an increase in the concentration of chloride ion accelerated the deposition of nickel and inhibited the co-evolution of hydrogen, and these effects of chloride were especially remarkable at high pH values. The kinetic parameters for the electrodeposition of nickel were fully explained by a kinetic equation derived by assuming a chloride-containing adsorbed intermediate. It is considered highly probable that the number of effective sites for hydrogen evolution is reduced by adsorption of the reaction intermediate during the electrodeposition of nickel

Key Words: Electrodeposition of Nickel, Amount of Hydrogen, Chloride Ion, Kinetic Parameters, Adsorbed Intermediate

1. まえがき

ニッケルめっきは実用上鉄鋼, 黄銅, 亜鉛ダイカストなどの防食および装飾用に広く使われている。ニッケルめっき用浴組成は数多く知られているが, もっとも基本的な浴組成は硫酸ニッケル, 塩化ニッケル, ホウ酸からなるWatts' type浴¹⁾である。ワット浴中の塩化物イオンはニッケルアノードの不動態化を防ぐために重要な役割を果たしているといわれている。また, 一般にpHを下げると水素の平衡電位が貴にずれニッケル析出の電流効率が悪化し電析物にピットが発生するが, pHが6.0以上ではニッケルの水酸化物が沈殿するため, pH緩衝剤としてホウ酸を添加している。

鉄, ニッケル, コバルトなどの金属の析出反応は, 一般に放電過程が律速と考えられ, これらの金属のめっきに共通な特徴としては, 金属析出の交換電流密度が小さく, また, 水素電極反応の交換電流密度が大きいので金属の析出と同時に水素発生が起こることが知られている。この競合反応のために, これらの金属の電析機構の解析は困難であり, その報告はBockris²⁾による鉄の電析・溶解に関する研究など数報を数えるのみである。すなわち, これらの金属の電析機構を解析するためには, 同時

に発生する水素を分離して, 真の電析の電流—電位曲線を測定することが必要である。

本研究は微量の発生ガスを測定可能とするセルを用いて, 種々のpHの硫酸ニッケル, 塩化ニッケルおよびこれらの混合塩水溶液中で, ニッケル電極をカソード分極し, 同時に発生する水素量を連続測定することによりニッケルの析出および水素発生 of 各々の分極曲線を求めた。また, 比較のために種々のpH, 塩化物イオン濃度の塩化ナトリウム溶液中で, ニッケルのカソード分極曲線を測定し, これらの分極曲線のpHおよび塩化物イオン濃度依存性からニッケルの電析機構ならびにニッケルと水素共析の相互依存性を検討した。

2. 実験方法

電解液: ニッケルイオン濃度を $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ と一定となるよう0, 0.5, 0.9, $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ 硫酸ニッケル溶液に塩化ニッケルを添加した溶液, すなわち塩化物イオン濃度2.0, 1.0, 0.2, $0 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ に調製した。また, pH調整には硫酸を用いた。電解液はすべて特級試薬, 2回蒸留水を用いて建浴した後, ビロガロール溶液により脱酸素した水素ガスで30分以上脱気して実験に供した。

電極: 陰極は直径 10^{-3} m φ多結晶ニッケル線 (表面積 $7.85 \times 10^{-7} \text{ m}^2$), 陽極には表面積 10^{-4} m^2 の白金板を使用し, 陰極の前処理は1000番のエメリー紙で研磨, トリクロロエチレン, 10%炭酸ナトリウム溶液中で超音波脱脂し, つづいて硫酸硝酸混合溶液に1分間浸せきして表面酸化皮膜を除いてから1%炭酸ナトリウム溶液, 2回蒸留水で洗浄後実験に用いた。すべての電極電位は対飽和カロメル電極基準で測定した。

* 東京工業大学工学部 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)
Fac. of Eng., Tokyo Institute of Tech. (12-1, Ookayama
2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152)

** 現: Sheritt Gordon Limited (Fort Saskatchewan,
Alberta, Canada)

*** 現: 東京工業高等専門学校 (〒193 東京都八王子市栢田町
1220-2)
Tokyo National College of Tech. (1220-2, Kunugida-
cho, Hachioji-shi, Tokyo 193)

Fig. 1 Electrolytic cell structure for measuring hydrogen gas evolved simultaneously with nickel deposition.

電解中の発生水素量の測定：Bockrisらが鉄電極の研究に用いた²⁾セルの改良型を用いた。セルの構造は図1に示すようにアノード室(A)カソード室(C)から成り、カソード室はガラスコック1, 2, 3によって密封される。Rはルギン管で参照極に接続する。ニッケル電極上で発生する水素は、コック3の下部に集まり、毛細管Dに電解液を押し上げるので、毛細管D中の上昇する溶液の体積から発生水素量を測定することができる。毛細管Dの内径は 0.5×10^{-3} mである。毛細管Dは、 $1.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で白金電極を用いて定電流電解を行い、水素発生量により較正を行った。

測定は電解セルを $303.00 \pm 0.05 \text{ K}$ に保持した恒温槽にセットして行った。本装置では、微量の発生水素を測定するためアノード室とカソード室をガラスコックで分離しているので、電流はガラスコックの液膜を通して流れることになる。しかし、液膜抵抗が大きいため電解には最大電源電圧250Vの定電流電源を使用した。

3. 実験結果

3.1 ニッケル析出に対する塩化物イオン(Cl^-)の影響

硫酸ニッケル溶液中に全ニッケルイオンを $1.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ に保ちつつ塩化ニッケルを0, 0.1, 0.5, $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ 配合し、pHを1.0に調整した溶液中でニッケルと水素が同時析出する場合の電流(全電流密度)–電位曲線($E-i_{\text{total}}$)を図2に示す。この溶液では塩化ニッケル濃度 $1.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 以下では全電流は殆ど変化しないが、高濃度では分極は減少する。

図3は図2と同じ浴について全電流から水素発生の部分電流を差し引いたニッケル析出の部分電流密度–電位曲線($E-i_{\text{Ni}}$)を示す。この図をみると、塩化物イオン $2.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 以下でもニッケル析出における分極はかなり抑制されており、塩化物イオン濃度の増加によ

Fig. 2 Dependence of $E-i_{\text{total}}$ curves on chloride ion concentration [$\times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$] ($\circ$, 0; $\square$, 0.20; $\triangle$, 1.0; $\diamond$, 2.0) in $1.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \text{ Ni}^{2+}$ solution of pH 1.0.

Fig. 3 Dependence of $E-i_{\text{Ni}}$ curves on chloride ion concentration [$\times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$] ($\circ$, 0; $\square$, 0.20; $\triangle$, 1.0; $\diamond$, 2.0) in $1.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \text{ Ni}^{2+}$ solution of pH 1.0.

Fig. 4 Dependence of $E-i_{\text{H}_2}$, partial curves on chloride ion concentration [$\times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$] ($\circ$, 0; $\square$, 0.20; $\triangle$, 1.0; $\diamond$, 2.0) in $1.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \text{ Ni}^{2+}$ solution of pH 1.0.

りニッケル析出電流は増大するという、全電流では認められない塩化物イオンの効果がはっきり現れている。

同じ溶液中においてニッケル析出に伴って発生する水素の部分分極曲線($E-i_{\text{H}_2}$)を図4に示す。塩化物イオンの添加により、分極が大きくなり水素発生が抑制されることが分かる。特に塩化物イオンが $2.0 \times 10^3 \text{ mol}$

Fig. 5 Dependence of $E-i_{Ni}$ curves on pH in $1.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ NiSO_4 solution.

Fig. 6 Dependence of $E-i_{Ni}$ curves on pH in $0.1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ NiCl_2 and $0.9 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ NiSO_4 solution.

m^{-3} のときにその効果は顕著に表れている。すなわち、図3および図4から塩化物イオンはニッケル析出を促進し、水素発生を抑制する効果があることが分かる。

3. 2 ニッケル析出に対するpHの影響

図5はニッケルイオン $1.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ の硫酸ニッケル溶液でpH1.0~4.0と変化させた溶液について全電流から水素発生の部分電流を差し引いたニッケル析出の部分電流密度-電位曲線 ($E-i_{Ni}$) を示す。図5から分かるように、ニッケルの析出速度はpHの減少とともに増加している。

図6は塩化ニッケルを $0.1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 添加し、全ニッケルイオン $1.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ と一定の溶液中の各pHの浴についての場合の $E-i_{Ni}$ 曲線を示す。図から塩化物イオンが $0.2 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 添加されたことによりニッケル析出が加速され、その効果はpHが高いほど大きいことがわかる。

同様に塩化ニッケルを $0.5 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 添加した溶液の $E-i_{Ni}$ 曲線におけるpHの影響を図7に示す。塩化物イオンを $1.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 含む溶液では全体にニッケ

Fig. 7 Dependence of $E-i_{Ni}$ curves on pH (●, 1.0; △, 2.0; □, 3.0; ○, 4.0) in $0.5 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ NiCl_2 and $0.5 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ NiSO_4 solution.

Table 1 Tafel slope (b) and current at -0.8V in $E-i_{Ni}$, $E-i_{H_2,P}$ in various chloride ion concentration solutions.

solution	pH	Ni deposition		H ₂ co-evolution	
		b	i (−0.8V)	b	i (−0.8V)
$1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \text{NiCl}_2$	1	0.096	1.7×10^2	0.084	3.0×10
$0.5 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \text{NiCl}_2$ + $0.5 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \text{NiSO}_4$	1	0.100	9.0×10	0.091	3.1×10
	2	0.098	5.0×10	0.130	2.2×10^0
	3	0.095	5.0×10	0.113	6.3×10^{-1}
$0.1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \text{NiCl}_2$ + $0.9 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \text{NiSO}_4$	4	0.100	5.0×10		
	1	0.116	4.6×10	0.112	6.2×10
	2	0.096	3.0×10	0.130	5.2×10^0
$1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \text{NiSO}_4$	3	0.086	2.0×10	0.110	1.5×10^0
	4	0.086	1.0×10		
	1	0.103	3.8×10	0.082	7.9×10
	2	0.103	2.0×10	0.136	5.6×10^0
	3	0.090	9.0×10^0	0.160	5.6×10^{-1}
	4	0.090	5.9×10^0		

b : V decade⁻¹, i : A m⁻²

ル析出の分極は小さく、ニッケル析出の速さが大きくなっている。 $E-i_{Ni}$ 曲線はpH2.0以上ではこの場合殆ど重なって表れ、塩化物イオン濃度が大きいと、ニッケル析出速度は増大し、pHの影響は小さくなることを示している。

図2~7に示した塩化物イオン濃度およびpHの異なる溶液中におけるニッケル電析および水素共析の部分電流-電位曲線から、電位 -0.8V における電流値を求め表1に示す。当然のことであるが、水素の共析速度はpHの上昇とともに減少するが、ニッケルの析出速度はpHの低下とともにわずかに上昇する。また、ニッケル析出速度は塩化物イオン濃度の増大とともに上昇する。

図8は種々の塩化物イオン濃度におけるニッケル電極の20A m⁻²におけるカソード電位のpH依存性を示す。この勾配から $\partial E / \partial \text{pH}$ が求められる。これに $(\partial \log i / \partial E)$ すなわちターフェル勾配を乗じて求めたニッケル析出の部分電流に対する水素イオンについての電気化学反応次数 $Y_{\text{OH}}^{\text{Ni}}$ を求めることができる。同様に種々の

Fig. 8 Dependence of cathodic potential (at 20 A m⁻²) for nickel deposition on pH in solutions containing various chloride ion concentration.

pHの溶液におけるニッケルのカソード電位の塩化物イオン濃度依存性からニッケル析出の部分電流に対する塩化物イオンに関する電気化学反応次数 $Y_{Cl^-}^{Ni}$ が得られ、さらに水素発生の部分電流に対する水素イオンに関する電気化学反応次数 $Y_{H^+}^{H_2}$ 、ならびにpH 1, 2 の場合の $\log[Cl^-]-E$ 関係より水素発生反応に対する塩化物イオンの電気化学反応次数 $Y_{H^+}^{H_2}$ が求められる。

ニッケル析出と水素発生に対するpHと塩化物イオンの相互作用の効果を図9(a), (b)に示す。図9(a)では $Y_{H^+}^{H_2}$ の値は1であり、塩化物イオン濃度変化により殆ど変化しない。すなわち、水素発生反応における水素イオンに関する反応パラメーターは1であり、塩化物イオンの影響を受けない。しかし、 $Y_{Cl^-}^{Ni}$ の値は、塩化物イオンを含んでいない溶液における0.25から塩化物イオン濃度

が大きくなるに従って減少し、 $[Cl^-]=1.0\times10^3\text{mol m}^{-3}$ の溶液中では0に減少している。これは、低塩化物イオン濃度では、ニッケル析出速度は水素イオンにより加速されるが、高塩化物イオン濃度ではpHに殆ど依存しないことを示している。図9(b)は、pHが高くなるに従って $Y_{Cl^-}^{Ni}$ が大きくなり、 $Y_{H^+}^{H_2}$ が負に大きくなることを示している。すなわち、塩化物イオンはニッケル析出を増大させ、水素発生を抑制する効果があり、この効果はpHが高くなるほど著しいことが分かる。

3. 3 ニッケル析出のある場合とない場合の水素発生
の比較

図10は、 $0.2\times10^3\text{mol m}^{-3}$ の塩化物イオン濃度のNaCl水溶液 (pH1.0) 中のニッケル電極のアノードおよびカソード分極曲線 (曲線A, B) と、同じpHと同じ塩素イオン濃度、すなわち $0.1\times10^3\text{mol m}^{-3}$ $NiCl_2+0.9\times10^3\text{mol m}^{-3}$ $NiSO_4$ のニッケル複塩水溶液中の部分水素発生 $E-i_{H_2}$ 分極曲線 (曲線C) と部分ニッケル析出の $E-i_{Ni}$ 分極曲線 (曲線D) を重ねて示した。これらの分極曲線の各切点からニッケル析出の平衡電位および交換電流密度ならびに水素発生交換電流密度およびニッケル析出を伴う部分水素発生のみかけの交換電流密度が求められる。ただし、水素の可逆電位は、 $E_{eq}^H=-0.244-0.060\text{pH}(\text{mV, vs. SCE})$ によって計算した。この図から、部分水素発生交換電流密度 $i_{0,p}^H$ は $E_{eq}^H=-0.304\text{V}$ と直線Cの交点から $1.6\times10^{-3}\text{A m}^{-2}$ と得られる。また、ニッケルの析出がないときの水素発生交換電流密度 $i_{0,a}^H$ は同様に曲線Bとの交点より $2.8\times10^{-1}\text{A m}^{-2}$ と得られ、塩化物浴中においてニッケルの析出がある場合の水素発生交換電流密度 $i_{0,p}^H$ は、ニッケル析出がない場合の水素発生 $i_{0,a}^H$ のほぼ1/100になっていることが分かる。

Fig. 9 (a) Dependence of $Y_{H^+}^{Ni}$, $Y_{H^+}^{H_2}$ on chloride ion concentration.
(a) Dependence of $Y_{Cl^-}^{Ni}$, $Y_{Cl^-}^{H_2}$ on pH.

Fig. 10 Polarization curves of nickel in $0.2 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ sodium chloride solution (curve A, $\bigcirc$; B, $\bigcirc$) and in chloride-sulfate mixed solution ($0.1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \text{ NiCl}_2 + 0.9 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$) with (curve C, $\square$) and without the presence of nickel ion (curve D, $\triangle$) at pH 1.0.

4. 考 察

ワット浴中のニッケル電析は、図1に示す電流－電位曲線から見る限り塩化物イオンの影響をあまり受けないように見えるが、その部分分極曲線を測定すると(図3, 図4), 塩化物イオン濃度の増加により、ニッケル析出は促進され、水素発生は抑制されることが分かる。

Yeagerらは純硫酸ニッケルおよび純塩化ニッケル水溶液中において、ニッケルの析出はpH依存性を示さないことから、ニッケルイオンの直接放電が律速していると結論している³⁾。また、OvariらもpHが0.75～3.0の塩化ニッケル水溶液中において、ニッケルの析出溶解はpHに依存せず、

のニッケルイオンの二段連続放電であると結論している⁴⁾。しかし、以上のいずれの説明も、ニッケルの析出は、それに伴う水素発生反応と独立となり、本研究で得られたニッケル析出のある場合とない場合の水素発生との差異の説明は不可能である。本研究においては、図9(a)に示すように高塩化物イオン濃度ではニッケル析出速度はpHに無関係($Y_{\text{H}^+}^{\text{Ni}} = 0$)であるが、低塩化物イオン濃度ではpHの減少とともに析出速度はわずかに増大している。

一方、硫酸酸性溶液中におけるニッケルの溶解速度がpHの上昇により増大することから、Satoら⁵⁾はニッケルの溶解も、鉄のアノード溶解についての、いわゆるBockris機構²⁾と同様の機構により、OH基を持つ吸着中間体を経て溶解すると述べている。Bockris機構を考

慮してニッケルのカソード析出機構を書く次のようになる。

しかし、この式から得られる反応パラメーター $Y_{\text{H}^+}^{\text{Ni}}$ は-1であり、Yeagerら、Ovariらならびに本測定結果と異なっている。

一方、濃厚塩化物溶液中におけるニッケル析出機構は次のように書くことができる。

いま、(8)式を律速とすると(6)式の反応の平衡から(9)式が得られる。

$$[\text{NiCl}^+] = K [\text{Ni}^{2+}] [\text{Cl}^-] \cdots \cdots (9)$$

ただし、 K は反応平衡定数、 $[\]$ は量を示す。反応中間体の吸着は、一般に低被覆率ではLangmuir等温式が、また高被覆率ではTemkin式⁶⁾が成立するとされている。電析は比較的高過電圧、高被覆率で進行すると考えられるので、Temkin式を用いて(7)式の反応の平衡条件から、

$$\begin{aligned} & \overrightarrow{k_s} (1 - \theta) [\text{NiCl}^+] \exp \left[\frac{-(1 - \alpha) FE}{RT} \right] \exp(-\beta f \theta) \\ & = \overleftarrow{k_s} \theta \exp \left(\frac{\alpha FE}{RT} \right) \exp((1 - \beta) f \theta) \cdots \cdots (10) \end{aligned}$$

ただし、 $\overrightarrow{k_s}$, $\overleftarrow{k_s}$ はそれぞれ(7)式の反応の正逆方向の速度定数、 α は遷移係数、 θ は NiCl_{ad} の被覆率、 β は吸着

過程の対象因子 ($0 < \beta < 1$), f は吸着の自由エネルギーの被覆率依存性 ($f = (1/RT)(d\Delta G_{ad}/d\theta)$) である。(10)式に(9)式を代入し, θ の指数項がもっとも支配的であるとすると,

$$\exp(f\theta) = K' [Ni^{2+}] [Cl^-] \exp(-FE/RT) \cdots (11)$$

(8)式の律速段階について速度式を書くと,

$$i = 2Fk_s \theta \exp\left\{-\frac{(1-\alpha)FE}{RT}\right\} \exp(\beta f\theta) \cdots (12)$$

(11)式の θ を(12)式に代入すると,

$$i = 2Fk_s \left[\frac{1}{f} (\ln k' + \ln [Ni^{2+}] + \ln [Cl^-] - \frac{FE}{RT}) \right] \cdot \exp\left\{-\frac{(1-\alpha)FE}{RT}\right\} \left\{ K' [Ni^{2+}] [Cl^-] \exp\left\{-\frac{FE}{RT}\right\} \right\}^\beta \\ = k' [Ni^{2+}]^\beta [Cl^-]^\beta \exp\left\{-\frac{(1-\alpha+\beta)FE}{RT}\right\} \cdots (13)$$

(12)式において, $\alpha = \beta = 0.5$ とすると, この反応のターフェル勾配は $b_c = 0.06V$, $Y_{Ni^{2+}}^{Ni} = 0.5$, $Y_{Cl^-}^{Ni} = 0.5$ となり, また $Y_{H^+}^{Ni} = 0$ で反応はpHに依存しない。すなわち, α , β の値を選ぶことにより, この反応機構から本実験結果を定量的に説明することができることが分かる。

一方, 図10から分かるように, 塩化物イオンによる水素発生抑制はニッケルの共析を伴う場合にのみ見られるので, 塩化物イオンの直接の抑制効果ではない。すなわち電析と同時に発生する水素は, $NiCl_{ad}$ の吸着していない, 空いている場所で放電することになるので, 塩化物浴中ではニッケルの共析により水素発生速度が減少するものと思われる。しかし, (11)式から分かるように, θ は電位の一次関数なので, θ の電位依存性の影響は水素発生の通常ターフェル勾配0.12Vを変化させるほどではない。

低塩化物イオン濃度ならびに低pHでは, 反応IとIIの並列反応か, または反応IIIが考えられる。

しかし, 反応IあるいはIIIから得られる速度式は, いずれもpH増加により加速される式となり, 本研究結果とは一致しないし, また水素イオンに加速される電析機

構は極めて考えにくい。一方, 本研究では, 水素発生速度を測定し, 全電流から差し引くことによりニッケル析出電流を求めている。しかし, 塩化物イオンがごく低濃度の場合には, 水素発生速度はニッケル析出速度の数倍に達している。すなわち, 水素発生測定のわずかな誤差がニッケル析出電流を大きく変えることになるので, 本研究で $Y_{H^+}^{Ni}$ が正として観測されたのは誤差による可能性も考えられる。

5. ま と め

電析に伴って発生する水素を連続的に測定できる特殊なセルを用いて, ニッケル電析の真の電流-電位曲線を求め, ニッケル電析における塩化物イオンの役割について考察を行い, 次の結論が得られた。

- 1) 塩化物イオンは, ニッケル析出を促進するとともに, 水素発生を抑制し, 電流効率ならびに電析物の質を改善する。
- 2) 上記の塩化物の効果はpHが高いほど著しい。
- 3) 塩化物を含む浴中では, ニッケル電析は $NiCl_{ad}$ を吸着中間体として進行するとして導いた速度式により, 電析の電流-電位曲線のターフェル勾配, 塩化物濃度依存性をほぼ定量的に説明できた。
- 4) 塩化物イオンによる水素発生抑制は, 中間体 $NiCl_{ad}$ 吸着による水素発生に対する有効面積の減少による。

(1989-8-4 受理)

文 献

- 1) 金属表面技術協会編; 金属表面技術便覧, p.275 (日刊工業新聞社, 1976)
- 2) J. O' M Bockris, D. Drazic and A. R. Despic; *Electrochim. Acta*, **4**, 325 (1961)
- 3) M. L. Kronenberg, J. C. Baater, E. Yeager and F. Hovorka; *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 1007 (1963)
- 4) F. Ovari and L. Rotinyan; *Elektrokhimiya*, **6**, 516 (1970)
- 5) N. Sato and G. Okamoto; *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 897 (1964)
- 6) E. Gileadi and B. E. Conway; Modern Aspect of Electrochemistry, Vol. 3 (Eds., J. O' M Bockris, and B. E. Conway), p.368 (Butterworth, 1964)