常温型溶融塩浴を用いる Cu (I) イオンからの Cu の電析

小浦延幸*, 岩井正行*, 上田耕一郎*, 鈴木 彰*

Electrodeposition of Cu from Cu (I) Ions in Ambient-Temperature Molten Salt Baths

Nobuyuki KOURA*, Masayuki IWAI*, Kouichirou UEDA* and Akira SUZUKI*

The electrodeposition of Cu from Cu (I) ions in ambient-temperature molten salt baths (CuCl-1-butylpyridinium chloride (BPC) system or AlCl₃-CuCl-BPC system) has been investigated, and the following results were obtained.

(1) The CuCl-BPC binary salt melted at around room temperature, and copper was deposited from it under a 1-electron reaction. Current efficiencies from baths of 66.7mol%CuCl-33.3mol%BPC and 50.0mol%CuCl-50.0mol%BPC were about 100% at 10mA · cm⁻² and 90°C. It was also demonstrated that the ion species concerned in the copper deposition are Cu₃Cl₄⁻ and CuCl₂⁻ for the former bath and CuCl₂⁻ for the latter.

(2) The addition of acetonitrile to CuCl-BPC baths made possible copper deposition under a 1-electron reaction at around room temperature.

(3) Copper deposition was also possible from AlCl₃-CuCl-BPC ternary baths under a 1-electron reaction, and at 5 mA · cm⁻² and 70°C, current efficiency was 99.5% and purity was 99.997%.

Key Words: Copper, Electrodeposition, Cuprous Ion, Ambient Temperature Melt

1. 緒 言

銅の電析は、めっきや電解精錬などあらゆる分野において、一般的には水溶液の Cu (II) イオンから行われている。したがって、これを非水系の Cu (I) イオンから行わせることができれば、電気量の面からも、H₂ガス発生を含めぬことから、非常に有利なものとなる。また、本研究で用いる 1-ブチルピリジニウムクロリド (BPC) 系常温型溶融塩^{1), 2)}は、無酸素、無水分雰囲気にする必要から、必然的にまったく酸素フリーな無酸素銅を単一工程で得られる可能性もある。

Cu (I) イオンからの Cu の電析は古くから研究されており、銅-ヨウ素錯イオン浴系³⁾、シアン銅めっき (カリウム塩浴系、ナトリウム塩浴系)⁴⁾など各種のものがあるが、電流効率が低いなどの問題があり、特に実用化に近かったシアン浴も、結局 CN⁻の後処理の問題で実用化には至っていない。

そこで、我々は常温型溶融塩浴に着目し、CuCl-BPC 系、AlCl₃-CuCl-BPC系を取り上げることとした。これらの系はまったく新規なもの⁵⁾であるため、まずその基礎的知見を得る目的で、浴の諸特性を測定するとともに、サイクリックボルタモグラムから電析の可能性を評価した。また、粘性低下の目的から、浴への有機溶媒の添加を試みるとともに、実際の電析を行い、さらに、浴中イオン種の考察も試みた。

2. 実験方法

溶融塩浴については、CuCl, AlCl₃, BPCは市販特級品あるいは同等品を、80°Cで48時間以上減圧乾燥して十分に脱水したものを用いた。これらを、乾燥窒素雰囲気グローブボックス内で所定量秤り取り、混合、融解させた後、粉末銅、Al ワイヤ、モレキュラシーブスなどで貴金属、水分などを除去精製したものを使用した。また、有機溶媒は、特級品をモレキュラシーブスで脱水したものを用いた。

導電率測定には CM-40S 電導度計 (東亜電波機製) を、粘度測定にはビブロビスコメーター CJV2000 (システム総合開発機製) を用いた。電位測定には、エレクトロメーター (日厚計測機製 NE-1) を用い、参照極は底部を G 4 ガラスフリットで仕切った φ10mm のパイレックス管中の 66.7mol%CuCl-33.3mol%BPC 浴に浸せきした 99.99%Cu ワイヤ (φ1mm) とし、作用極は 99.99%Cu ワイヤ (φ1mm) とした。

サイクリックボルタメトリーは、ポテンショガルバノスタット (日厚計測機製 DPGS-10)、ファンクションジェネレーター (日厚計測機製 NFG-6)、X-Y レコーダー (東亜電波機製 XYR-2B) を組み合わせたものを用い、参照極は電位測定と同様のものとし、作用極には Pt 線を、対極には 99.99% の Cu ワイヤを用いて、走査速度 100mV · s⁻¹で行った。

電析には、デジタルクーロメーター (日厚計測機製 NDCM-1) を使用し、定電流でかく拌しながら行った。また、カソードは 99.99%Cu 板、アノードは 99.99% Cu ワイヤとした。

* 東京理科大学理工学部 (〒278 千葉県野田市山崎2641)
Fac. of Sci. & Tech., Sci. Univ. of Tokyo (2641, Yamazaki,
Noda-shi, Chiba 278)

なお、すべての実験は乾燥窒素雰囲気グローブボックス内で行った。

3. 結果及び考察

3. 1 CuCl-BPC系溶融塩

3. 1. 1 浴の諸特性

CuCl-BPC系浴の基礎的知見を得るとともに、Cuの電析浴としての可能性を検討するため、浴組成及び温度を変化させて、導電率、粘度の測定を行った。

(1) 導電率：CuCl-BPC系浴の導電率測定結果は、図1のようになった。常温では各組成浴とも導電率はかなり低く、温度上昇とともに導電率は高くなった。また、ほとんどの浴において、50.0mol% CuCl-50.0mol% BPC浴（以降、50.0mol% CuCl浴などと略記）が最も高い導電率を示した。

(2) 粘度：この系の粘度は、各組成とも常温ではかなり高い値を示し、例えば66.7mol% CuCl浴の場合（図2）、30℃では約1500cPと高く、温度を上昇させることにより粘度は低くなって、80℃以上ではほぼ60cPとなった。

このように、浴の諸特性は常温においては良好でなく、電析浴としては適さないものと考えられた。また、昇温することにより諸特性は良くなり、電析浴としての可能性が示された。

3. 1. 2 浴への有機溶媒の添加

AlCl₃-BPC系常温型溶融塩浴では、有機溶媒を添加することにより、浴の諸特性の向上することが知られている²⁾。そこで、CuCl-BPC系浴に各種有機溶媒の添加を試み、常温でのCuの電析浴としての可能性を検討した。

Fig. 1 Effect of temperature on the conductivity of CuCl-BPC melts.

- : 44.0mol% CuCl-56.0mol% BPC
- △ : 50.0mol% CuCl-50.0mol% BPC
- : 58.3mol% CuCl-41.7mol% BPC
- : 66.7mol% CuCl-33.3mol% BPC
- : 71.0mol% CuCl-29.0mol% BPC

用いた浴は66.7mol% CuCl浴で、有機溶媒はAlCl₃-BPC系浴において諸特性の向上が認められたベンゼンならびにトルエン、そしてアセトニトリルとした。その結果、ベンゼン、トルエン浴は2層に分離したが、アセトニトリルは良好であった。そこで、アセトニトリル添加浴の諸特性を求めた。

導電率は図3に示すようになり、70vol%添加付近で最高の値を示した。しかし、アセトニトリルの添加量を多くすると溶液が蒸発し易くなり、少ないと沈殿を生じてしまうため、浴の安定性は50vol%付近が良好であった。また、粘度においては、アセトニトリル添加量が増加するにしたがって低くなり、常温で10cP以下となった。これらのことにより、アセトニトリル添加浴からの常温でのCu電析の可能性が示唆された。

3. 1. 3 サイクリックボルタモグラム

この系におけるCuの酸化還元挙動を知るため、サイクリックボルタンメトリーを行った。その結果を図4に示した。用いた浴は50.0mol% CuCl浴、66.7mol%

Fig. 2 Effect of temperature on the viscosity of 66.7mol% CuCl-33.3mol% BPC melt.

Fig. 3 Conductivity change of a 66.7mol% CuCl-33.3mol% BPC melt with acetonitrile.

Fig. 4 Cyclic voltammograms for Cu in CuCl-BPC melts.
 (a): 50.0mol%CuCl-50.0mol%BPC, 90°C
 (b): 66.7mol%CuCl-33.3mol%BPC, 90°C
 (c): 66.7mol%CuCl-33.3mol%BPC+50vol% acetonitrile, 40°C
 W. E.: Pt, C. E.: 99.99%Cu, R. E.: 99.99%Cu in a 66.7mol%CuCl-33.3mol%BPC melt,
 Sweep rate: $100\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

CuCl浴, 及び 66.7mol%CuCl浴にアセトニトリルを 50vol%添加したものとした。

各浴とも明確な酸化還元波が認められ, アノードからの Cu の溶解, カソードへの Cu の電析が可能であることが示唆された。

3. 1. 4 電析結果

続いて, 各浴からの Cu の電析を試みた。電流密度と電流効率の関係を図 5 に示す。なお, 浴温は, 無添加浴は 90°C, アセトニトリル添加浴は 40°C とした。

無添加浴の場合 (図 5-1), 例えば 44.0mol%CuCl 二元系浴, 50.0mol%CuCl 二元系浴では, C. D. $30\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下において, 一価から一電子反応で Cu が電析したとして求めた電流効率 (C. Eff.) は, ほぼ 100%で一電子反応の起きていることが証明された。しかし, CuCl 濃度が高くなるにつれて, C. Eff. は低下し, 例えば, 66.7mol%CuCl 二元系浴では $30\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で C. Eff. は 61%に低下する (これらについては, 次の 3. 1. 5 で考察する)。なお, 電流密度が高くなると全体的に電流効率が低下するが, これは電析物がデンドライト状に析出し, そのほか離がおこるためである。

また, アセトニトリル添加浴においては, 25°C では電流効率はやや低下するものの, 十分一電子反応での電析が可能であることがわかった。そこで, 電流効率を上げるために, この添加浴を 40°C に昇温して電析を行った (図 5-2)。例えば, 66.7mol%添加浴では C. D. が $30\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の時の C. Eff. は 94.0%となり 66.7mol% CuCl 二元系浴と比べると, C. Eff. の上昇が認められた。しかし, 50.0mol%CuCl 添加浴ではどの C. D. においても, C. Eff. は低い値を示した。この添加浴での

Fig. 5 (1) Effect of current density on current efficiency for Cu deposition from CuCl-BPC melt baths (assuming one electron reaction).

Temp.: 90°C, Electricity: $100\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$

□: 44.0mol%CuCl-56.0mol%BPC

△: 50.0mol%CuCl-50.0mol%BPC

○: 66.7mol%CuCl-33.3mol%BPC

●: 71.0mol%CuCl-29.0mol%BPC

Fig. 5 (2) Effect of current density on current efficiency for Cu deposition from CuCl-BPC + 50vol% acetonitrile baths (assuming one electron reaction).

Temp.: 40°C, Electricity: $100\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$

□: 44.0mol%CuCl-56.0mol%BPC

△: 50.0mol%CuCl-50.0mol%BPC

○: 66.7mol%CuCl-33.3mol%BPC

●: 71.0mol%CuCl-29.0mol%BPC

C. Eff. の低下は, 電析物の密着性が悪く, そのために電析物のはく離が起るためである。

なお, これらの CuCl-BPC 系浴において, 陽極溶解の場合, 一電子反応として求めた C. Eff. は常に 100%であった。

3. 1. 5 浴中イオン種の解析

浴の諸特性や電極反応に大きな影響を及ぼす因子である浴中イオン種^{1), 2), 6)}について, 検討を試みた。まず, 浴中の Cu イオン種についての知見を得るため, 浴中での Cu の自然電位測定を行った (図 6)。CuCl 50.0mol

Fig. 6 Effect of CuCl content on rest potential (E) of Cu electrode in a CuCl-BPC melt.
R. E. : Cu in 66.7mol%CuCl-33.3mol%BPC melt
○ : 60°C, ◇ : 80°C, □ : 100°C

%を境に、電位の急激な変化が認められ、この50.0mol%を境に、浴中イオン種に大きな変化があるものと考えられた。そこで、Osteryoungら⁷⁾が $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 系において行った浴中イオン種の活量変化のコンピュータシミュレーションの手法を用い、この系における浴中イオン種の解析を試みた。浴中のイオン種、浴中の平衡反応は、 $\text{CuCl-1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド}$ (EMIC) 系のもの^{8), 9)}を参考に、以下のように想定した。なお、1-ブチルピリジニウムカチオン(BP^+)は完全解離しているとした。

浴中存在種 : CuCl_2^- , Cu_2Cl_3^- , Cu_3Cl_4^- , Cl^- ,
 CuCl , BP^+

各平衡式の平衡定数は、先に示した自然電位の測定結果とのカーブフィッティング¹⁰⁾により算出したが、よく合っており(最もよく合ったのは、各平衡定数が $K_m = 9.5 \times 10^{-9}$, $K_1 = 3.8 \times 10^{-4}$, $K_2 = 5.4 \times 10^6$ の時であった。), 先に示した浴中イオン種や平衡式は正しいものと考えられた。そこで、ここで得られた平衡定数をもとに、浴中イオン種の活量変化のシミュレーションを行ったところ、例えば90°Cの場合、図7のように得られた。明らかに、 CuCl 50.0mol%を境に浴中イオン種の活量が大きく変化している。

この図7からみるに、44.0, 50.0mol% CuCl 浴にお

Fig. 7 Mole fraction (N) change of the species with a CuCl content in the CuCl-BPC melt at 90°C.
— : CuCl_2^- - - - : Cu_2Cl_3^- : Cu_3Cl_4^-
- · - · - : CuCl - - - - : Cl^- - - - - : BP^+

ける Cu(I) イオンはほぼ CuCl_2^- のみであり、66.7mol% CuCl 浴では CuCl_2^- と Cu_3Cl_4^- がほぼ同量、71.0mol% CuCl 浴では主として Cu_3Cl_4^- が存在していると思われるから、図5-1の電析の場合においては、これら両イオンからCuが一電子反応で析出することは明らかであり、それらの反応は、下の(4), (5)式のように考えられる。

なお、サイクリックボルタモグラム(C. V., 図4)において、66.7mol% CuCl 浴と50.0mol% CuCl 浴のCuの酸化還元電位に違いが見られたが、この違いは、このようなCuの反応イオン種の違いに起因してるものと考えられる。すなわち、さらに詳細なC. V.の解析は現在続けているが、50.0mol% CuCl 浴の場合(図4-a)には、 CuCl_2^- からのCu電析(およそ-0.3V vs. Cu)によると思われる一段波が、66.7mol% CuCl 浴の場合(図4-b)には、 Cu_3Cl_4^- (およそ0V vs. Cu)と CuCl_2^- (およそ-0.6V vs. Cu)からの析出によると思われる二段波が現れている。なお、 CuCl_2^- からのCuの電析と思われる電位に、図4a(およそ-0.3V vs. Cu)と図4b(およそ-0.6V vs. Cu)ではかなり大きな差が現れているが、これは後者では非常に大きな電流が流れるため、IR損が大きいくちによると考えられる。

また、図5-1のC. Eff.において、C. D. 20mA · cm⁻²で、50.0, 66.7, 44.4, 71.0mol% CuCl 浴でそれぞれ99.0, 97.6, 97.8, 95.0%となっているが、前2者では CuCl_2^- 、あるいは CuCl_2^- と Cu_3Cl_4^- イオンの合計濃度が高く、導電率も90°Cにおいて32.3, 29.2mS · cm⁻¹と高いこと、一方71.0mol%浴では Cu_3Cl_4^- 濃度は高いが、導電率は26.6mS · cm⁻¹と低く、粘度も43.0cPと高いこと、44.4mol%浴では CuCl_2^- 濃度はやや下がり、導電率は27.3mS · cm⁻¹とやや低いが、粘度が14.0cPと低いことなどを考えれば、説明づけられ

Fig. 8 Effect of CuCl content in an AlCl_3 -CuCl-BPC melt on the conductivity at various temperatures.
 ◇ : 30°C ● : 40°C △ : 50°C □ : 60°C ○ : 70°C

る。

アセトニトリル添加 66.7mol%CuCl 浴については、図 4 (b), (c) のボルタモグラムがほぼ同じであることから、Cu 電析に関与する浴中イオン種は、 CuCl_2^- と Cu_3Cl_4^- であることが推定された。なお、図 4 (c) の場合に粘性が非常に低いため、IR 損は小さくなっている。

3. 2 AlCl_3 -CuCl-BPC 系溶融塩浴

上述のように、CuCl-BPC 系浴において、一電子反応による Cu 電析は可能であるが、常温での電析は不可能であり、また、その改良としてのアセトニトリル添加浴では、常温での Cu 電析は可能になったが、電流効率があまり良くなかった。そこで、これまで常温型溶融塩浴として広く扱ってきた AlCl_3 -BPC 系浴^{2), 12)} を一種の溶媒と考え、これに CuCl を添加した浴からの Cu の電析を試みた。なお、この浴においては、BPC を 33.3 mol% と一定にして CuCl の添加を行っているが、CuCl が 15mol% 以上の浴では常温で沈殿物が生じるため、15mol% 以下の浴についての検討を行った。

3. 2. 1 浴の諸特性

AlCl_3 -CuCl-BPC 系溶融塩の基礎的知見を得るとともに、電析浴としての可能性の検討を行うため、導電率、粘度の測定を行った。

浴の導電率は図 8 のように、粘度は図 9 のようになり、常温でも十分電析浴として扱えると考えられた。

3. 2. 2 サイクリックボルタモグラム

この三元系浴では、Al と Cu が共析する可能性がある。そこで、サイクリックボルタメトリー (図 10) から、浴中での電極反応の推測を行った。明らかに Al と Cu の酸化還元波が別々に認められ、これらの電位 (Al : 0 V vs. Al, Cu : 0.7V vs. Al) はおおよそ 700mV 離れていることがわかる。すなわち、Cu の単独電析の可能性が明らかになった。

Fig. 9 Effect of CuCl content on the viscosity of an AlCl_3 -CuCl-BPC melt at various temperatures.
 ◇ : 30°C ● : 40°C △ : 50°C □ : 60°C ○ : 70°C
 Standard = nitrobenzene
 Density : $1.2505\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (20°C)
 Viscosity : 2.10cP (20°C)

Fig. 10 Cyclic voltammograms for Cu in AlCl_3 -CuCl-BPC melts.

- (a) : 60.0mol% AlCl_3 -6.7mol% CuCl-33.3mol% BPC, 30°C, Sweep range : 0 ~ 1.25V
 (b) : 60.0mol% AlCl_3 -6.7mol% CuCl-33.3mol% BPC, 30°C, Sweep range : -0.6 ~ 1.4V
 (c) : 63.3mol% AlCl_3 -3.4mol% CuCl-33.3mol% BPC, 30°C, Sweep range : -0.4 ~ 1.25V
 W. E. : Pt, C. E. : 99.99% Cu, R. E. : 99.99% Cu in a 66.7mol% AlCl_3 -33.3mol% BPC melt,
 Sweep rate : $10\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

3. 2. 3 電析結果

Cu の最適電析浴の検討を行うため、電流密度一定として、通電量、浴温を変化させ、Cu の電析を行った (表 1)。明らかに、Cu は一電子反応で電析しており、

Table 1 Electrodeposition of Cu from AlCl₃-CuCl-BPC melt baths.
C. D. : 5 mA · cm⁻²

AlCl ₃ : CuCl : BPC (mole ratio)	Electricity (C · cm ⁻²)	Temperature (°C)	Current efficiency (%)*
63.3 : 3.4 : 33.3	50	70	75.9
	40	70	83.5
	30	70	85.7
	25	70	97.2
60.0 : 6.7 : 33.3	50	70	96.8
	40	70	97.2
	30	70	99.5
	50	50	83.2
	50	30	76.8
56.7 : 10.0 : 33.3	50	70	95.7
	40	70	96.0
	30	70	99.2
	50	50	82.6
	50	30	77.3
53.3 : 13.4 : 33.3	50	70	68.5
	40	70	70.8
	30	70	74.9
	50	50	54.2
	50	30	38.1

*One electron reaction was assumed.

60.0mol %AlCl₃-6.7mol %CuCl-33.3mol %BPC 浴 (6.7mol%CuCl三元系浴と略記) において、70℃、5 mA · cm⁻²の時、C. Eff. 99.5%という最高値を得ている。ここで、13.4mol%CuCl三元系浴の場合、低温側 (30, 50℃) で特に C. Eff. が悪いのは、導電率 (図 8) が低いとともに粘度 (図 9) も高く、そのため針状結晶の析出が激しくて、電着後に電析物が落下してしまうためである。一方、3.4mol%CuCl三元系浴の方が6.7 mol%CuCl三元系浴に比べて導電率が高く、粘度も低いため、電着状態もこちらの方が良いと予想されたが、結果は逆になった。これは、Cu(I)イオン^{*1}濃度が低いためと考えられる。

不純物として、浴からの Al の共析のみを考慮した電析物の純度測定を行ったところ、表 2 のように得られた。いずれも 99.99%以上で、とくに 3.4mol%CuCl三元系浴では 99.997%という結果を得た。また、電流密度に対する C. Eff. 変化は図11のようで、20mA · cm⁻²では C. Eff. は約 83%に下るとともに、純度も 99.966%

*1 電析結果より、Cu(I)イオンから銅が一電子反応で電析することは明白であるが、AlCl₃-BPC浴は単なる溶媒ではなく、各種イオン種を有しており⁶⁾、CuClとも相関してイオン種が種々変化することが考えられる。しかし、現在までのところ、Cu(I)イオンのイオン種は確定できていない。

Table 2 ICP analysis of electrodeposited Cu from AlCl₃-CuCl-BPC melt baths.
C. D. : 2.5mA · cm⁻², Temp. : 70℃,
Electricity : 160C · cm⁻²

AlCl ₃ : CuCl : BPC (mole ratio)	Purity (%)*
63.3 : 3.4 : 33.3	99.997
60.0 : 6.7 : 33.3	99.994
56.7 : 10.0 : 33.3	99.990

*Only Al was assumed as an impurity.

Fig. 11 Effect of current density on the current efficiency of Cu deposition from a 60.0mol%AlCl₃-6.7mol%CuCl-33.3mol %BPC melt bath (assuming one electron reaction).
Temperature : 70℃
Electricity : 30C · cm⁻²

に下がった。これは、Cu(I)イオン濃度がやや低いためで、さらに Cu(I)イオン濃度を上げることを検討している。なお、Cuの純度については、理論的には、アノードや電解液などの材料からの不純物以外には、酸素も含めて不純物として入ってくるものは考えられないので (ただし、BPCからの炭素と窒素は考慮しなくてはならない)、現在のところ系統的な検討は行っていない。

4. 結 論

- 以上の結果、つぎのようなことが明らかになった。
- (1) CuCl-BPC二元系浴融塩は、常温でも熔融するが、電析には高温の方が有利で、66.7mol%CuCl-33.3mol %BPC浴、50.0mol%CuCl-50.0mol%BPC浴において、10mA · cm⁻²、90℃で、一電子反応による Cu の電析が、電流効率ほぼ 100%で行えた。なお、前者の浴での電析イオン種は Cu₃Cl₄⁻ と CuCl₂⁻、後者でのそれは CuCl₂⁻と推測された。
 - (2) CuCl-BPC系浴融塩にアセトニトリルを添加することによって浴特性の向上が認められ、常温での一電子反応による Cu の電析が可能となった。
 - (3) AlCl₃-CuCl-BPC三元系浴融塩浴では、CuCl-BPC

二元系溶融塩浴より低温で、一電子反応による Cu の電析が可能であり、63.3mol %AlCl₃-3.4mol %CuCl-33.3mol %BPC 浴では、2.5mA・cm⁻²、160C・cm⁻²、70℃で、純度 99.997%の Cu が得られた。

終わりに、実験に御協力いただきました増田 幹氏に深く感謝いたします。

(1992-12-8 受理)

本論文中的非 SI 単位 の SI 単位 に対する換算表

量	単位記号	SI 単位 による値
電流密度	mA・cm ⁻²	1 mA・cm ⁻² =10A・m ⁻²
導電率	mS・cm ⁻¹	1 mS・cm ⁻¹ =10 ⁻¹ S・m ⁻¹
粘度	cP	1 cP=10 ⁻³ Pa・s

文 献

1) 総説, 解説としては, 例えば, 高橋節子, 小浦延幸; 鉄と

鋼, 77, 921 (1991)
2) 研究論文としては, 例えば, 高橋節子, 小浦延幸, 中島玲子; 電気化学, 54, 263 (1986)
3) 例えば, 尾形幹夫; 金属表面技術, 25, 582 (1974)
4) 例えば, 藤野武彦; 金属表面技術, 19, 2 (1968)
5) 小浦延幸, 岩井正行; 表面技術協会第83回講演大会要旨集, p.57 (1991)
6) 小浦延幸, 村瀬正典; 軽金属, 39, 333 (1989)
7) L. G. Boxall, H. L. Jons and R. A. Osteryoung; *J. Electrochem. Soc.*, 120, 223 (1973)
8) S. A. Bolkan and J. T. Yoke; *J. Chem. Eng. Data*, 31, 194 (1986)
9) S. A. Bolkan and J. T. Yoke; *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1698 (1987)
10) 高橋節子, 佐伯 功, 田中菊子, 金刺久義; 日新技報, 36, 60 (1989)
11) 高橋節子, 秋元菊子, 佐伯 巧; 表面技術, 40, 548 (1989)
12) 小浦延幸, 江尻洋一; 電気化学, 58, 923 (1990)