福島 久哲¹ 秋山 徹也² 清谷 謙二³

Critical Current Density for Zinc Electrowinning on Various Kinds of Metal Electrodes

by Hisaaki FUKUSHIMA¹, Tetsuya AKIYAMA¹ and Kenji KIYOTANI²

1. Faculty of Engineering, Kyushu University, Higashi-ku, Fukuoka 812

2. Graduate School, Kyushu University

Factors determining the magnitude of critical current density, at which Zn began to deposit from impurity-free electrowinning bath, were studied on the basis of extra-overpotentials peculiar to hydrogen evolution. Electrochemical condition, which permitted codeposition of electrochemically less noble Zn with more noble hydrogen, revealed a kinetic requirement that the deposition overpotential, η_H , for hydrogen should be generated at the critical current density to polarize the cathode to reach the equilibrium potential of Zn. The η_H was not caused by the diffusion overpotential but by the extra-overpotential, η_H^{inh} , appearing due to the inhibitory Zn hydroxide adsorbed on the cathode in addition to the inherent hydrogen overpotential, η_H^0 , on the substrate. The dependence of η_H^{inh} on the total current density revealed that the critical current density, which was observed at various metal electrodes, should be identical to the hydrogen evolution rate to generate necessary magnitude of η_H^{inh} to satisfy above requirement. Therefore, the magnitude of the critical current density depends essentially on the η_H^0 and any other factors affecting the depletion rate of hydrogen ions in the cathode layer. The theory predicts that the critical current density is unequivocally dependent on the η_H^0 in the bath of fixed composition while it depends on the buffer capacity of the baths when the electrode material is specified. These predictions were in good agreement with experimental results.

KEY WORDS: Zinc, Electrowinning, Critical Current Density, Hydrogen Overpotential

1. 緒 言

Znは標準単極電位が -0.76V vs. NHE とかなり卑な金属であるので、鉱石に由来する金属不純物は電気化学的にZnより貴なものが多く、これら不純物が電解採取浴中に存在すると陰極Zn品位や電流効率が低下するなど種々の弊害が起こる。そのためZn電析における不純物の影響に関しては古くから多くの研究が行われている^{1)~8)}。特に、各不純物がZn電析の電流効率をどの程度変化させるかは電解採取そのものの成否に直接関係しているため、従来よりZn電析の電流効率に及ぼす不純物の影響を定量的に評価できる指標について種々検討され、例えばTaintonの臨界電流密度¹⁾、小川の臨界電流密度²⁾あるいはBrattの交換電流密度³⁾および大山の臨界電流密度⁶⁾などが報告されている。

この中で、Taintonの臨界電流密度とは不純物を含有しない浴から金属電極上にZnが電析を開始する電流密度で、その大きさは

電極金属の種類に依存し、大きな臨界電流密度を与える金属ほど不純物として電解浴中に存在した場合Zn電解採取に有害とされている。しかしながら、臨界電流密度の大きさそのものが何によって決まるか明らかにされていない。本研究は、Zn電解採取における不純物効果に関し基礎的知見を得るために、Zn電析の臨界電流密度の電気化学的意味を検討することによって、Taintonの臨界電流密度の大きさを決定する因子を明確にしようとするものである。

2. 実験方法

使用した基本浴は $\text{Zn}^{2+} 0.765\text{ mol/l}$ (50 g/l)、遊離 $\text{H}_2\text{SO}_4 1.53\text{ mol/l}$ (150 g/l)を含有するもので、高純度ZnO(5N相当)を精密分析用硫酸に溶解して作成した。更に、臨界電流密度と電解浴のpH緩衝容量の関係を調べるため、ZnOを硫酸で溶解し、pHを1および2とした浴も作成した。基本浴およびpH1, 2の浴のpH緩衝容量を、これらの浴のpHを加水分解により $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が生成する臨界値(5.7)まで上昇させるに要するNaOH量として計算するとそれぞれ3.06, 1.45, 0.52mol/lとなる。陰極金属元素としてAg, Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Ge, Ni, Pb, Pt, Sb, Znの13種を選んだ。電解は電流規制下で行い、浴の攪拌は行わず、浴温は 40°C に保持した。

* 1993年3月1日受付 6月4日受理

1. 正会員 工博 九州大学教授 工学部材料工学科

2. 正会員 工博 九州大学助教授 工学部材料工学科

3. 学生会員 九州大学大学院

キーワード: 亜鉛, 電解採取, 臨界電流密度, 水素過電圧

高純度金属Zn(5N)を陽極とし、2 min 間隔で電流密度を変化させ、対応する電極電位を測定することによって全分極曲線を求めた。なお、電位測定はAg/AgCl 電極基準(0.184 V vs. NHE, 40°C)で行ったが、分極曲線は標準水素電極(NHE)基準の電位に換算して表示した。Zn電析が開始する臨界電流密度は各金属電極(面積1×2 cm²)の電位が不連続にZn電析電位まで移行する電流密度から決定した。

また、基本浴中のZn²⁺をNa⁺で置換えた浴において、各金属電極における水素析出の分極曲線を前述の定常法で測定した。この分極曲線より水素析出の最小過電圧を、水素過電圧の研究⁹⁾で採用されているように、10 A/m²の時の電極電位として近似的に求めた。

3. 結果および考察

3・1 Zn電析を可能とならしめる要因

25°Cの水溶液中に放電可能な水和イオンM^{m+}, Nⁿ⁺が存在し、それぞれの標準単極電位は $E_M^0 > E_N^0$ (MがNより貴)とする。両者が陰極で同時電析する条件は各成分がある電流密度で析出するときの電位を等しいと置くと与えられる¹⁰⁾。

$$E_M^{eq} - \eta_M = E_N^{eq} - \eta_N, (\eta_M - \eta_N = E_M^{eq} - E_N^{eq}) \dots\dots\dots (1)$$

M|M^{m+}, N|Nⁿ⁺系の平衡電位をネルンストの式で表わし、(1)式を整理すると(2)式が得られる。

$$(E_M^0 - E_N^0) + 0.06 \log \{ [a_{M^{m+}}]^{1/m} / [a_{N^{n+}}]^{1/n} \} - 0.06 \log \{ [a_M]^{1/m} / [a_N]^{1/n} \} - (\eta_M - \eta_N) = 0 \dots\dots (2)$$

ここで、 E_M^0 , E_N^0 および E_M^{eq} , E_N^{eq} はそれぞれM|M^{m+}, N|Nⁿ⁺系の標準単極電位と平衡電位、 m と n は各イオンの価数、 $a_{M^{m+}}$, $a_{N^{n+}}$ は浴中のイオンの活量であり、 a_M , a_N は電析物中の各成分の活量、 η_M , η_N は電析過電圧である。

また、卑な成分Nが電析を開始する条件は(1), (2)式で $\eta_N = 0$ と置くと与えられる。

$$\eta_M = E_M^{eq} - E_N^{eq} \dots\dots\dots (3)$$

$$(E_M^0 - E_N^0) + 0.06 \log \{ [a_{M^{m+}}]^{1/m} / [a_{N^{n+}}]^{1/n} \} - 0.06 \log \{ [a_M]^{1/m} / [a_N]^{1/n} \} - \eta_M = 0 \dots\dots\dots (4)$$

(4)式第1項は正の値で、M, Nが与えられると一義的に決まる。第2～4項は電解浴組成と電解条件に依存するので、これらを第1項を打消すように変化させるとMと共に卑なNが電析を開始することになる。

Zn電析採取の場合、Mが水素、NがZnとなるので、 $E_H^0 = 0.00$ V, $E_{Zn}^0 = -0.76$ V, $m=1$, $n=2$, $\alpha_{H^+} = 1.53$ (遊離硫酸はHSO₄⁻として存在し、H⁺の活量係数を1と仮定), $\alpha_{Zn^{2+}} = 0.765$ (Zn²⁺の活量係数を1と仮定), $\alpha_{H_2} = p_{H_2} = 1$ (1気圧の水素ガスが発生), $\alpha_{Zn} = 1$ (純Znが電析)として(4)式を概算してみると、第2, 3項は極めて小さく、Znが電析を開始する臨界電流密度においては $\eta_H = 0.77$ Vと水素とZnの標準単極電位差にほぼ等しい水素析出過電圧が生じていることになる。ただし、臨界電流密度以下の低電流密度域では電解電流はすべて水素析出に使われるので、電流密度の増大に伴ない陰極界面pHが上昇することによる平衡電位の接近が期待できる。使用した電解浴におけるpH緩衝反応はHSO₄⁻ = H⁺ + SO₄²⁻ (pK = 1.99)およびZn²⁺ + 2OH⁻ = Zn(OH)₂ (pK_{sp} = 16.7)であるので、陰極界面pHはZn水酸化物生成の臨界値5.7まで上昇することが可能であり、このときの η_H を(4)式で求めると0.42 Vとなる。このように界面pHの上昇を考慮してもZn電析採取においては水素とZnの平衡電位を近接させることは困難である。

平衡電位はイオンの放電が熱力学的に可能となる電位であるから、標準単極電位が大きく離れている場合、一般に、錯形成によって貴な成分イオンの活量を低下させる((4)式の第2項を負の大きな

Fig. 1 Total polarization curve of pure Zn electrode and partial polarization curves for hydrogen and Zn in the impurity-free electro-winning bath. (Zn 60 g/l, free-H₂SO₄ 150 g/l, 40°C). Reproduced from Ohyama⁶⁾.

値にする)が安定な合金相の形成などにより析出物中の卑な成分の活量が低下する(第3項が大きくなる)ことによって、両者の平衡電位を近接させない限り、貴な成分の析出が拡散限界($\eta_M = \infty$)に近づかないと(4)式を満足できず両成分の共析は起こらない。

Fig. 1に不純物を含有しないZn電析採取浴における金属Zn電極の全陰分極曲線と水素析出の部分分極曲線を大山の研究⁶⁾から引用して示す。Fig. 1において、電流ゼロの時の電位はZn電極の酸化溶解を相手として水素の還元析出が起こっている自然電極電位(Znの腐食電位 E_{corr})である。この電位より陰極電位が卑に移行すると、水素の析出速度は一旦減少するが、陰極電位がZnの平衡電位に達しZn電析が開始すると、再び上昇している。Zn電析開始後の水素析出電流の上昇は水素の析出が拡散限界になったためZnの平衡電位(電析開始電位)が達成されたのではないことを示しており、水素の拡散過電圧によって(3), (4)式を満足する η_H がもたらされたのではないことが明白である。したがって、Zn電析が開始するためには η_H を $E_H^{eq} - E_{Zn}^{eq}$ まで増大させる別の速度論的要因が必要となる。一般に、水素過電圧の小さい電極上でZn電析が開始すると、それまでの激しい水素発生が大きく抑制されることが肉眼でも観察され、これは初期電極面が水素過電圧の大きいZnへ変わったためであると理解されている。しかし、純Zn電極を用いて測定されたFig. 1においても、Zn電析が開始する以前の電位(臨界電流密度以下の全電流密度)領域で、陰極電位が卑に移行(水素析出に対する駆動力が増大)するにもかかわらず水素析出電流(水素析出速度)が減少している。この奇妙な事実は水素過電圧以外にZn電析が開始するまでに η_H を増大させる要因が生起していることを示している。

η_H を $E_H^{eq} - E_{Zn}^{eq}$ まで増大させ、Zn電析を開始させる要因として著者らは以下に示す水素析出に特有な過電圧の存在を考えている¹¹⁾。

(1) 水素析出の最小過電圧: η_H^0 水溶液中に1価、2価の水和イオンで存在し、単独で比較的高い電流効率で電析する大部分の金属(Ag, Cu, Cd, Znなど)は熱力学的予想に一致して陰極電位が平衡電位になると電析を開始する¹⁰⁾。これに対し、水素はその平衡電位で析出を開始せず、平衡電位より η_H^0 だけ卑な電位になって始めて析出を開始するという属性があることはよく知られた事実である。この最小過電圧は一連の水素析出過程に遅い段階が存在するため出現するもので、律速過程としてH⁺ + e = H_{ad} (放電機構), H_{ad} + H_{ad} = H₂ (接触機構), H_{ad} + H⁺ + e = H₂ (電気化学機構)が提案されている¹⁰⁾¹²⁾。

(2) 電析抑制剤により生じる過電圧: $\eta_{\text{H}}^{\text{Inh}}$ 水素の析出が平衡電位で析出を開始しないのは上述のように遅い素過程が存在する, つまり, H_{ad} が吸着できるサイト(析出活性点)が制限されているため, このサイトに優先的に吸着する異物質が存在すると水素の析出開始電位は更に卑に移行すると考えられる。この水素析出開始電位の卑な方向への移行分を $\eta_{\text{H}}^{\text{Inh}}$ とする。著者らは比較的酸性度の低いZn合金電析浴¹³⁾や酸性度の高いZn電解採取浴⁷⁾などZnイオンを含有した浴において, 水素析出に伴う陰極層pHの上昇により加水分解して陰極上に生成吸着したZn(OH)₂が析出抑制剤として作用し, $\eta_{\text{H}}^{\text{Inh}}$ を生じさせることを報告している。

以上の考察に従うと, $\eta_{\text{H}} = \eta_{\text{H}}^0 + \eta_{\text{H}}^{\text{Inh}}$ となるので, Znが電析を開始する条件は(3)式を変形した(5)式で与えられる。

$$\eta_{\text{H}}^0 + \eta_{\text{H}}^{\text{Inh}} = E_{\text{H}}^{\text{eq}} - E_{\text{Zn}}^{\text{eq}} \quad (5)$$

臨界電流密度以下では, 電流密度の増大に比例して水素析出速度が増大するので陰極層pHが上昇し, 加水分解によってZn(OH)₂が生成吸着する。 η_{H}^0 に加えて, 吸着Zn(OH)₂に起因する $\eta_{\text{H}}^{\text{Inh}}$ によって(5)式が満足されると, 吸着Zn(OH)₂を経由してZn電析が起こる。Fig. 1において, Zn電析開始後の水素の部分分極曲線を電流ゼロに外挿するとZnの平衡電位に一致し, Zn電析開始後の水素の析出はあたかもZnの平衡電位から開始したかのような挙動を示す。つまり, Zn電析開始時には水素が実際に析出を開始する電位が平衡電位より η_{H} だけ分極しZnの平衡電位に等しくなっており ($E_{\text{H}}^{\text{eq}} - \eta_{\text{H}} = E_{\text{Zn}}^{\text{eq}}$), $\eta_{\text{H}} = \eta_{\text{H}}^0 + \eta_{\text{H}}^{\text{Inh}}$ とおけば(5)式で与えられるZn電析開始の条件式が満足されていることになる。

3.2 電極金属の種類と臨界電流密度の関係

電極材質として選んだ13種の金属を陰極として基本浴において測定した全分極曲線をCd, Co, Cu, Zn電極の場合を例にとりFig. 2に示す。陰極電流を増大させていくと陰極電位は各金属電極の自然電位であるaからb点へと水素を発生しながら分極し, 次に, 不連続的にZnの電析電位であるc点へ移行する。ここで初期電極面が電析Znで覆われ, 電流密度を更に増大させると高電流効率でZnが電析しつつ陰極電位はd点へと移行する。

b～c点間の不連続な電位移行時の電流密度がZnが電析を開始する臨界電流密度であるが, この時には水素に対し(5)式が成立していない。 (5)式において E_{H}^{eq} , $E_{\text{Zn}}^{\text{eq}}$ は浴組成によって, η_{H}^0 は電極金属の種類によって決まり, 電流密度に依存しない。一方, $\eta_{\text{H}}^{\text{Inh}}$ は水素発生による陰極近傍pHの上昇によって加水分解して生成するZn(OH)₂の被覆率で決まるので, 電流密度に依存することになる。

Zn(OH)₂被覆率の電流密度依存性を著者らの報告¹¹⁾から引用してFig. 3-(1)に模式的に示す。被覆率は加水分解によるZn(OH)₂生成速度とZn電析による消費速度の差で決まる。加水分解による

Fig. 2 Total polarization curves for several kinds of metal electrodes.

Fig. 3 Schematic representation of the dependence of the coverage of Zn hydroxide and $\eta_{\text{H}}^0 + \eta_{\text{H}}^{\text{Inh}}$ on current density.

生成速度は電極界面にZn²⁺が十分な速度で供給される間はOH⁻の供給速度で決まる。OH⁻は水素析出とZn(OH)₂からのZn電析反応によって供給され, 水素析出速度とZn電析速度の和が全電流密度であるから, OH⁻の供給速度, すなわち, Zn(OH)₂生成速度は電流密度の増大とともに, Zn(OH)₂生成の臨界pH_{cr1}が達成されるaよりb, c点へと直線的に増大する。一方, b点の被覆率で生じた $\eta_{\text{H}}^{\text{Inh}}$ によって(5)式が満足されると, Zn電析が始まり, 以後, 高い電流効率で電析が進行する。したがって, Zn電析開始後の全電流密度はほぼZn電析速度に等しくなるので, Zn(OH)₂の消費速度は電流密度の増大とともにZn電析の臨界電流密度に相当するeからf点へと直線的に増大する。更に電流密度が増大すると, Zn電析はf点より徐々にZn²⁺の拡散に支配されるようになり, d点で限界電流に達する。同時に, Zn(OH)₂生成速度もZn²⁺の拡散に支配されるようになり, cからd点へと移行する。Zn(OH)₂被覆率はこれら生成速度と消費速度の差(線分a→b→g→h)で与えられる。Fig. 3-(2)は $\eta_{\text{H}}^{\text{Inh}}$ がZn(OH)₂被覆率に比例すると考え, 電極表面材質に依存する η_{H}^0 を加えた(5)式の左辺 ($\eta_{\text{H}}^0 + \eta_{\text{H}}^{\text{Inh}}$)の電流密度依存性を模式的に示したものである。

線分a→b→g→hはZn電極上へのZn電析の場合に相当する。Zn電析の臨界電流密度以下の低電流密度域では, 水素発生速度が遅くZn(OH)₂生成のpH_{cr1}に達しない間(～a)は $\eta_{\text{H}}^{\text{Inh}}$ は存在しない。電流密度の上昇によって水素発生速度が増大しpH_{cr1}が達成されると $\eta_{\text{H}}^{\text{Inh}}$ が生じ, 以後, $\eta_{\text{H}}^{\text{Inh}} = E_{\text{H}}^{\text{eq}} - E_{\text{Zn}}^{\text{eq}} - \eta_{\text{H}}^0$ まで増大してくるとb点で(5)式が満足され, Zn電析が開始する。臨界電流密度に達する以前の電解電流はすべて水素析出に消費されているので, 臨界電流密度とは $E_{\text{H}}^{\text{eq}} - E_{\text{Zn}}^{\text{eq}} - \eta_{\text{H}}^0$ に等しい $\eta_{\text{H}}^{\text{Inh}}$ を生じさせるに要する水素発生速度であるといえる。同じ電解浴の場合, 電極の種類によらずZn(OH)₂生成の臨界pHが達成される電流密度(a点)は一定であるので, 例えばPt電極のように η_{H}^0 が小さい場合は(5)式を満足するのに大きい $\eta_{\text{H}}^{\text{Inh}}$ を要することになり, Fig. 3-(2)に示すように臨界電流密度がbからn点へと大きくなる。

基本浴中のZn²⁺をNa⁺で置換えた溶液において各種金属電極上で水素が析出する際に分極曲線をCd, Co, Cu, Zn電極の場合を例にとってFig. 4に示す。この図において10 A/m²で水素が発生しているときの電位を読み取り, 近似的に η_{H}^0 とした。次に, Fig. 2に例示した分極曲線から各種金属電極について決定した臨界電流密度とFig. 4から決定した電極金属の η_{H}^0 との関係を求め, Fig. 5に示す。この図より臨界電流密度の大きさはFig. 3-(2)から予想

Fig. 4 Polarization curves for hydrogen evolution on several kinds of metal electrodes.

Fig. 5 Relationship between critical current density and η_H^0 on each metal electrode.

されたように電極金属の η_H^0 が決まっており、 η_H^0 が増大すると減少することが分かる。

3.3 臨界電流密度の大きさに影響を及ぼすその他の因子

Znが電析を開始する臨界電流密度は $E_H^{eq} - E_{Zn}^{eq} - \eta_H^0$ に等しい η_H^{inh} を生じさせるに要する水素発生速度であり、 η_H^{inh} は陰極上で加水分解により生成吸着した $Zn(OH)_2$ によってもたらされるとすれば、臨界電流密度の大きさは陰極層での水素イオンの枯渇速度に影響を及ぼす因子に本質的に依存することになる。

水素析出は電極金属自体を触媒とした接触反応であり、 η_H^0 は電極金属の触媒活性度を示す指標にほかならない。したがって、電解浴中に水素析出に対し触媒作用を有する化学種が存在すると、電極を η_H^0 の小さい金属に変更した場合と同様に、臨界電流密度が増大すると期待できる。As, Sb, Ge は電解浴中に極微量存在しても臨界電流密度を大きく上昇させることが知られているが⁶⁾、

これらは水素析出に対する触媒として作用している可能性がある。

また、電極の η_H^0 が一定な場合、電解浴の pH 緩衝能によっても臨界電流密度の大きさが変化すると期待できる。pH 緩衝容量の小さい電解浴では陰極面で Zn^{2+} が加水分解を開始す

Fig. 6 Relationship between critical current density and pH buffer capacity of the bath.

る臨界 pH がより小さい水素析出速度で達成されるので、例えば Pt 電極の場合、Fig. 3-(2)の m が p 点へと移行し、臨界電流密度は n から q 点へと減少する。Pt 電極上への Zn 電析の臨界電流密度を基本浴、pH 1 および 2 とした浴で測定し、浴の pH 緩衝容量との関係を求めた結果を Fig. 6 に示す。臨界電流密度は浴の pH 緩衝容量に比例して増大しており、上記予測と一致した。

3.4 不純物の悪影響を評価する指標としての臨界電流密度

本研究で取上げた Tainton の臨界電流密度は不純物を含有しない浴から不純物金属自体を電極としてその上に Zn が電析を開始する電流密度である。したがって、この臨界電流密度は、浴中に不純物が存在する工業電解採取においては、不純物が陰極に電析してもその上に Zn が電析し、電析不純物を隠蔽してしまうことによって Zn 電析が順調に進行する最小の電流密度を与える。Zn 電解採取における不純物の悪影響の度合いを示す指標としての Tainton の臨界電流密度は、ある種の不純物に関しては現場での経験と一致するが、例外もあると評価されている⁴⁾。Tainton の臨界電流密度の大きさは電解浴の pH 緩衝容量が一定であれば Fig. 5 に示したように電極金属の η_H^0 で一義的に決まる。したがって、工業電解採取において浴中に存在する不純物のうち陰極に電析し、陰極の η_H^0 を変化させることによって Zn 電解採取に悪影響を及ぼすものについてはこの臨界電流密度の大きさが現場の経験から知られている不純物の悪影響の度合と定性的に一致すると考えられる。しかしながら、電析しないが水素析出に対する触媒作用などにより悪影響を及ぼす不純物についてはこの臨界電流密度は不純物の影響を示す指標として意味を持たないことは明らかである。

4. 結 論

電解採取浴から Zn 電析が開始する Tainton の臨界電流密度につき検討した。水素の析出に付随する特有の過電圧 (η_H^0 , η_H^{inh}) を考慮して、電気化学的に卑な Zn が貴な水素と共析を開始する条件を検討した結果、Zn 電析開始時においては、 $E_H^{eq} - \eta_H^0 - \eta_H^{inh} = E_{Zn}^{eq}$ の関係が成立している必要があり、Zn 電析の臨界電流密度とは上式を満足させるだけの η_H^{inh} を生じさせる水素析出速度であると結論した。上式に従えば、一定の pH 緩衝容量を有する電解採取浴において各種金属を電極として観測される臨界電流密度の大きさは一義的に電極金属の η_H^0 に依存し、また、電極の η_H^0 が一定の場合は電解浴の pH 緩衝容量に依存することが予測され、これら予測は実験結果とよく一致した。

引 用 文 献

- 1) Tainton, U. C.: Trans. Am. Electrochem. Soc., Vol. 41, p. 389 - 410, (1922)
- 2) 小川芳樹: 日本鉱業会誌, Vol. 49, p. 571 - 579, (1933) および Vol. 49, p. 617 - 627, (1933)
- 3) Bratt, G. C.: Electrochem. Tech., Vol. 2, p. 323 - 326, (1964)
- 4) 森岡 進: 日本鉱業会誌, Vol. 85, p. 631 - 633, (1969)
- 5) Fosnacht, D. R. and O'Keefe, T. J.: J. Appl. Electrochem., Vol. 10, p. 495 - 504, (1980)
- 6) Ohyama, S. and Morioka, S.: Proc. Int. Symp. Extractive Metallurgy of Zn, p. 219 - 234, (1985), Tokyo
- 7) 福島久哲・秋山徹也・須田 享・東 敬: 日本鉱業会誌, Vol. 100, p. 687 - 691, (1984)
- 8) 秋山徹也・福島久哲・中山 浩・東 敬: 日本鉱業会誌, Vol. 102, p. 317 - 321, (1986)
- 9) 喜多英明: 電気化学, Vol. 38, p. 17 - 26, (1970)
- 10) 沖 猛雄: 金属電気化学, p. 77 - 81, (1969), 共立(東京)
- 11) 福島久哲・秋山徹也: 表面技術, Vol. 41, p. 888 - 893, (1990)
- 12) 外島 忍: 基礎電気化学, p. 413 - 435, (1965), 朝倉(東京)
- 13) Higashi, K., Fukushima, H., Urakawa, T., Adaniya, T. and Matsudo, K.: J. Electrochem. Soc., Vol. 128, p. 2081 - 2085, (1981)