

論文

# ホウ酸の代わりにクエン酸を用いた電気ニッケルめっき浴

土井 正\* 水元和成\* 茅島正資\* 田中慎一\*

Nickel electroplating bath using citric acid in place of boric acid

Tadashi DOI, Kazunari MIZUMOTO, Masashi KAYASHIMA and Shin-ichi TANAKA

**Abstract** A new nickel electroplating bath, called a "Nickel citrate bath", uses citric acid in place of boric acid. In order to clarify its properties, a Hull cell test and measurements of current efficiency and pH titration curves were performed. The results were compared with those obtained from a Watts bath. The citric acid in a Nickel citrate bath consists of various ratios of citrate ion and nickel-citrate complexes, forming complex equilibrium at various pH levels. A Nickel citrate bath with a concentration of citric acid above 0.06M has good appearance, current efficiency, and pH buffering action for the bath. The results were almost the same as those obtained with a Watts bath under the same conditions. This result is attributed to interaction of nickel-citrate complexes at the electrode surface in the Nickel citrate bath.

**Keywords** Nickel plating, Citric acid, Nickel citrate bath, Watts bath, pH buffering action

## 1. 緒言

現在の電気ニッケルめっき浴として広く使用されているワット浴は、1916年にO.P.Wattsにより開発され<sup>1)</sup>、高濃度の硫酸ニッケルを含む浴から行うニッケルめっきとして、添加剤の種類も多く、無光沢、半光沢、光沢、梨地状めっきなどの基本浴として幅広く使用されている<sup>2)</sup>。ワット浴の構成は、金属イオンの供給源として硫酸ニッケル、陽極溶解促進剤として塩化ニッケル、pH緩衝剤としてホウ酸を用い、良質なめっき皮膜が得られるように濃度やpH、温度等のめっき条件が設定されている<sup>2)</sup>。

ホウ酸の作用機構の詳細については、緩衝作用説<sup>3)</sup>、ニッケル析出触媒説<sup>4,5)</sup>、および水素発生抑制説<sup>6)</sup>などが提案されている。また、ホウ酸の作用は、低電流と高電流密度域で異なる<sup>7)</sup>ことも報告されている。ホウ酸の役割については不明な点が多いものの、白色外観、皮膜応力や延性などの物性を改善する役割を持つとされ、工業的にはニッケルめっきには欠かせない成分である<sup>8)</sup>。しかし、1999年2月、ホウ素が我が国の環境基準に加えられ<sup>9)</sup>、この後、水質汚濁防止法に基づき排水基準が定められた<sup>10)</sup>。現在、めっき浴中のホウ酸の効果的な排水処理技術は、未だ確立されていない。このため、めっき加工量が多く、かつ、浴容量の多い既存のニッケルめっき浴のホウ酸の対策が急務となっている。

著者らは、ニッケルめっき浴のホウ酸の代替物質の検討を、ハルセル試験やpH滴定曲線の測定等により行った<sup>11)</sup>。その結果、クエン酸、およびクエン酸ニッケルが、ホウ酸と同様にニッケルイオンとの錯体形成が関与したpH緩衝挙動を示し、ホウ酸の代替物質としての可能性を見出した。

本研究では、ホウ酸の代替としてクエン酸を用いた電気ニッケルめっき浴(以下、クエン酸塩浴と略記する)について、めっき浴組成やめっき条件を変化させてめっき試験を行い、めっき外観、陰極電流効率、および浴のpH緩衝性等について、ワット浴と比較して検討した。また、クエン酸塩浴中のクエン酸の存在状態を調べた。

## 2. 実験方法

実験に供しためっき浴の組成とめっき条件を表1に示す。めっき浴の建浴は、純水、および塩基性炭酸ニッケル以外はすべて特級試薬を用い、pH調整は塩基性炭酸ニッケル、および希硫酸により行った。クエン酸は、クエン酸一水和物を用いた。また、めっき浴中でクエン酸はニッケルとの錯体の形成が考えられる<sup>11)</sup>ため、めっき浴建浴後16時間以上放置してからめっき実験を行った。

めっき外観に及ぼすクエン酸濃度の影響は、ハルセル試験法<sup>12)</sup>により検討した。ニッケルめっき基板にはハルセル黄銅板、陽極には電解ニッケル板を用いた。ハルセ

\*表面技術グループ

表1 ニッケルめっきの浴組成とめっき条件

成分	浴		
	A (クエン酸塩浴)	B (ワット浴)	C (無添加浴)
硫酸ニッケル (M)	1.07 (0.76 ~ 1.37)	1.07	1.07
塩化ニッケル (M)	0.19	0.19	0.19
クエン酸 (M)	0.08 (0.02 ~ 0.26)	—	—
ホウ酸 (M)	—	0.65	—

初期の浴のpH: 4.0 ~ 4.2, 浴の温度: 50

M: mol/dm<sup>3</sup>

ル試験条件は、液量 250mL、総電流は、3 A一定とし、5 分間通電した。めっき浴の初期温度は、50 に設定し、また、めっき浴のかく拌は行わなかった。ハルセル試験終了後、ニッケルめっき面の外観観察を目視にて行った。また、試験前後のめっき浴の pH を測定し、めっき開始直後、および終了直前の温度と浴電圧も併せて測定した。

めっきは、(株)山本鍍金試験器製めっき実験装置を使用して、めっき槽に 2 L ビーカー、液量 2 L、陰極には円形黄銅板 (0.2dm<sup>2</sup>)、陽極には電解ニッケル板 (0.75dm<sup>2</sup>) を両側に配置し、温度 50、空気かく拌下で、電流密度条件を変化させて行った。陰極電流効率の測定は、設定電流密度 3A/dm<sup>2</sup> 以上の場合に電気量 2,160 C、1A/dm<sup>2</sup> 以下では 720 Cめっきを行い、めっき前後の試料の質量差より析出量を測定し、計算により求めた。また、試験前後のめっき浴の pH を測定することにより、浴の pH 緩衝性を評価した。

クエン酸塩浴中のクエン酸の pH 緩衝特性を調べるために、クエン酸水溶液、およびニッケルイオン濃度を変化させた各種の試料溶液 100mL に対し、2 Mの水酸化ナトリウム溶液を用いて、pH 滴定曲線を求めた。また、クエン酸の浴中の存在状態を吸収スペクトル測定により検討した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ハルセル試験によるめっき外観の評価

クエン酸塩浴におけるクエン酸濃度の影響を調べるために、硫酸ニッケル 1.07 M、塩化ニッケル 0.19 Mの浴に、クエン酸を所定量添加し、ハルセル試験を行った。ハルセル外観の一例を図 1 に示す。

クエン酸を含まない浴からのハルセル試験の結果は、高電流密度領域(高電部)から中電流密度領域(中電部)において、めっき面の焦げ、および条痕が認められた。クエン酸濃度が 0.04 M以下の場合には、中電部の条痕は消失するが、高電部の焦げは認められる。クエン酸濃度が 0.06 M以上になると、高電部の焦げは消失し、中

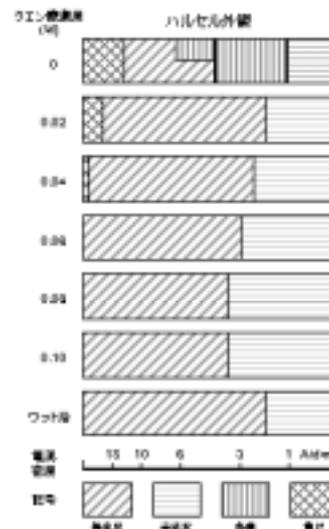


図1 ハルセル外観に及ぼすニッケルめっき浴中のクエン酸濃度の影響 (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O:1.07M, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O:0.19M). ハルセル条件: 3A, 5分、蒸気かく拌

電部に無光沢めっき、低電流密度領域(低電部)に半光沢めっき面が得られ、ワット浴に近似したハルセル外観を呈した。しかし、クエン酸塩浴からの半光沢めっき面は、ワット浴に比べより広い電流密度範囲で認められる。

#### 3.2 クエン酸のpH緩衝特性と存在状態

クエン酸塩浴中におけるクエン酸の pH 緩衝特性を検討するために、2 Mの水酸化ナトリウム水溶液を各試料溶液 100mL に対して滴下したときの pH 変化を測定した。0.1 Mクエン酸水溶液と、この溶液にニッケル塩濃度を変化させた各試料溶液の pH 滴定曲線の結果を図 2 に示す。

ニッケルイオンを含まない 0.1 Mクエン酸水溶液の場合には、pH2.5 から 6.5 の範囲においてゆるやかな直線勾配を示し、2 M水酸化ナトリウム水溶液 15mL(30m M)

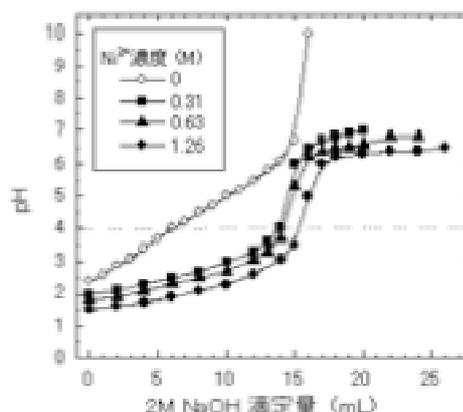


図2 クエン酸溶液のpH滴定曲線に及ぼすニッケルイオン濃度の影響

添加した時、pHが急激に上昇する。クエン酸の解離定数 (pKa 値<sup>13)</sup>) は、 $pK_1=2.94$ ,  $pK_2=4.37$ ,  $pK_3=5.72$  であり、各 pKa 値に対応した pH 領域において、pH の上昇とともにクエン酸 ( $H_3Cit$  と表す、 $Cit^3- = C_6H_5O_7^{3-}$ ) の3つのカルボキシル基の水素が逐次解離 ( $H_3Cit \rightleftharpoons H_2Cit^- \rightleftharpoons HCit^{2-} \rightleftharpoons Cit^{3-}$ ) し、広い pH 領域にわたり pH 緩衝作用を示す。また、pH が急激に上昇する時点での添加した 2 M 水酸化ナトリウム水溶液からの水酸化イオン濃度は、クエン酸の3つのカルボキシル基からの水素イオン濃度 ( $0.01 M \times 3 = 30m M$ ) とモル数が一致し、当量点であることを示す。

クエン酸水溶液にニッケル塩を添加した溶液の場合には、クエン酸水溶液に比べて pH 緩衝作用を示す領域が低 pH 領域に大きく移行し、かつ、直線を示さずに緩やかな曲線となる。次に、pH が急激に上昇する当量点の pH は、4 近傍に移行し、pH6 近傍から再び pH 緩衝作用を示す曲線が得られた。また、ニッケルイオン濃度が高くなるにしたがって、pH 滴定曲線はより低 pH 側へ移行した。

一般に、金属イオンに配位された酸根の酸解離は、もとの酸根より大きい<sup>14)</sup>。したがって、ニッケルイオンが、クエン酸のカルボキシル基の水素の解離を促進することにより、pH 滴定曲線が低 pH 側へ移行し、且つ、当量点が pH4 近傍にシフトすると考えられる。したがって、当量点に到達後の pH4 近傍では、3つのカルボキシル基から水素が全て解離したクエン酸イオン ( $Cit^{3-}$ ) となり、その結果、pH4 近傍での浴の pH 緩衝性が認められなくなるものと考えられる。また、各 pH において、種々のクエン酸イオンやクエン酸とニッケルとの錯形成、およびそれらの錯平衡の存在が推測される。

クエン酸とニッケルとの錯体の存在を調べるために、吸光光度法によりめっき浴のクエン酸濃度を变化させて吸収曲線を測定した。その結果を図3に示す。

クエン酸を含まないニッケル塩溶液のみの吸収曲線は、波長 394, 657, 718nm の3箇所吸収極大が認められる。クエン酸濃度が 0.08 および 0.16 M のクエン酸塩浴の吸収曲線は、紫外部にクエン酸特有の強い吸収が認められるものの、可視部での吸収曲線にはクエン酸濃度の顕著な影響は認められなかった。一方、クエン酸が高濃度の 1.26 M ( $Ni : H_3Cit = 1:1$ ) 溶液の吸収曲線は、紫外部の吸収が更に増大し、波長 389nm と 655nm とに吸収極大がシフトし、且つ、吸収強度も増加し、低濃度のクエン酸塩浴の吸収曲線とに明らかな違いが認められた。

石橋ら<sup>14)</sup>は、水溶液中のニッケルクエン酸錯体を吸光光度法や pH 滴定曲線の測定結果などから、ニッケルとクエン酸は広い pH 領域で種々の 1:1 錯体が形成することを報告している。また石川ら<sup>15)</sup>は、pH4 以上で 1:1

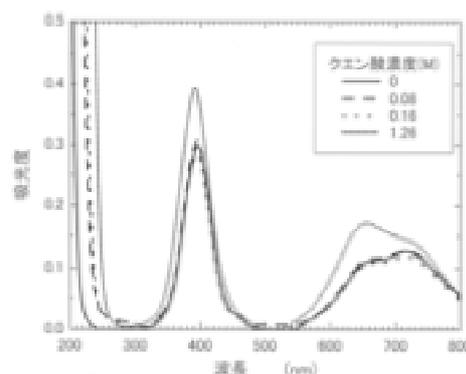


図3 吸収スペクトルに及ぼすクエン酸濃度の影響  
( $NiSO_4 \cdot 6H_2O: 1.07M, NiCl_2 \cdot 6H_2O: 0.19M$ )  
10mm 石英セル, 試料20倍希釈

錯体 ( $[Ni(Cit)]$ )、pH5 以上では Cit/Ni 比の増加とともに 1:2 錯体 ( $[Ni(Cit)_2]^{4-}$ ) が形成されると報告している。両報告ともニッケルに対してクエン酸が同濃度以上の溶液中での錯体の形態を報告している。最近の研究によれば、クエン酸イオンの添加量が少ないときは、ニッケルイオンのほとんどはクエン酸イオンが一個配位したニッケルクエン酸錯体 ( $[Ni(Cit)]$ ) として存在するとの報告<sup>16)</sup>がある。

本研究のクエン酸塩浴では、ニッケル濃度に対してクエン酸が 1/10 ~ 1/5 M 濃度であることから、クエン酸とニッケルとの錯体の存在を吸光光度法では確認できなかったものの、pH4 以下において、クエン酸は、クエン酸イオンとクエン酸 - ニッケル錯体との錯平衡 ( $[HCit]^{2-} + Ni^{2+} \rightleftharpoons [Ni(Cit)]^- + H^+$ ) を形成し、pH4 以上では、主にクエン酸 - ニッケル錯体 ( $[Ni(Cit)]^-$ ) を形成しているものと考えられる。

pH 滴定曲線は、更に、pH6 近傍から再び強い pH 緩衝作用を示す。ワット浴では水酸化ニッケル生成による液の濁りが認められる。しかし、クエン酸塩浴の場合、pH6 を越える pH 領域においても水酸化ニッケルの沈殿の生成が認められない。これは、クエン酸 - ニッケル錯体 ( $[Ni(Cit)]^-$ ) が、OH を取り込む錯体の形成 ( $[Ni(Cit)(OH)]^{3-}$ ) により pH 上昇を抑制していると考えられるが錯体の存在は確認されていない<sup>15)</sup>。

また、このことより、クエン酸塩浴は高 pH 条件でのめっきの可能性が示唆される。

### 3.3 ハルセル試験によるクエン酸の適用濃度範囲

現在、使用されている電気ニッケルめっき浴は、ワット浴を基本にして、使用目的に合わせたニッケル塩濃度等を選択し広範囲な条件のもとで使用されている<sup>17)</sup>。クエン酸の適正濃度範囲を調べるために、硫酸ニッケル、およびクエン酸濃度を变化させてハルセル試験を行い、ハルセル面の焦げを観察した結果を図4に示す。

硫酸ニッケル濃度が 0.76 M と低い場合には、クエン酸

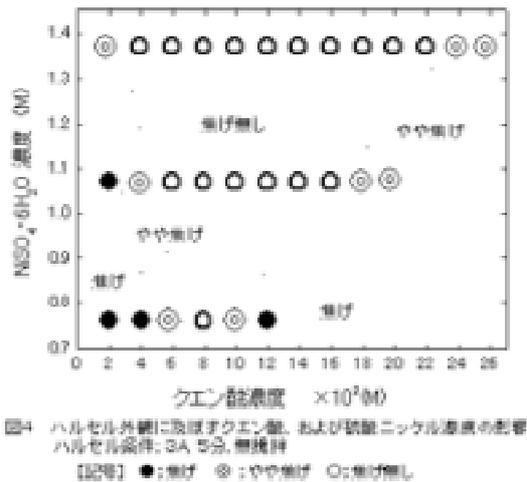


図4 ハルセル外観に及ぼすクエン酸、および硫酸ニッケル濃度の影響  
ハルセル条件: 3A, 5分, 無洗淨  
【記号】 ●: 焦げ ○: やや焦げ ◉: 焦げ無し

濃度 0.04 M 以下において、高電部からガスの発生が観察され、焦げが発生した。また、クエン酸濃度が 0.10 M 以上においても、再び焦げが認められた。

図5にクエン酸濃度の異なる浴から発生した焦げを、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した結果を示す。クエン酸濃度が低い場合の焦げの目視観察では、ピリ、クラックを伴う焦げが生じ、SEM では球状析出物の集合体が観察される。

一方、クエン酸濃度が高い場合の焦げの目視観察では、砂粒状の焦げが生じ、SEM では針状花びら析出物が観察される。クエン酸 - ニッケル錯体の電極面への作用は、高電部端に生じる焦げの形態にも影響を及ぼすことが確認された。

硫酸ニッケル濃度が 1.07 M、および 1.37 M と高くなるにしたがって、クエン酸濃度が低い場合、および高い場合においても、焦げの発生は少なくなり、良好なめっき外観を示すクエン酸濃度の範囲は、硫酸ニッケル濃度が高くなるほど広く設定できることが確認された。

従って、ハルセル試験の結果から、焦げ等の外観不良が生じないクエン酸塩浴中のクエン酸濃度は、0.08 M を基準に、ニッケル濃度が高いほど、クエン酸の濃度範囲を広く設定できることが分かった。

焦げ等の外観不良が生じないクエン酸塩浴 (硫酸ニッケル 1.07 M 浴) の電流効率を推測するために、ハルセル試験試料面のめっき厚さを測定した。その結果を図6に示す。比較のために、ワット浴、および吸収スペクトルの測定で明らかに変化が認められた高濃度クエン酸 1.26 M (Ni : H<sub>3</sub>Cit = 1:1) 浴の結果を併記した。

クエン酸塩浴からは、ワット浴とほぼ同等のめっき厚さが得られ、良好な電流効率でめっきが可能であると推測される。一方、クエン酸 1.26 M 浴から得られためっき

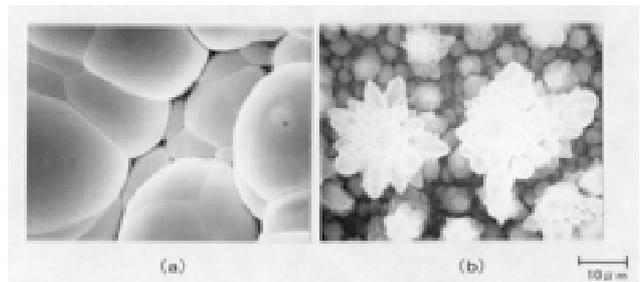


図5 クエン酸濃度の異なる浴から得られたハルセル高電部端の焦げのSEM写真  
浴組成: 硫酸ニッケル; 1.07M, 塩化ニッケル; 0.19M  
クエン酸: (a) 0.04M (b) 0.18M

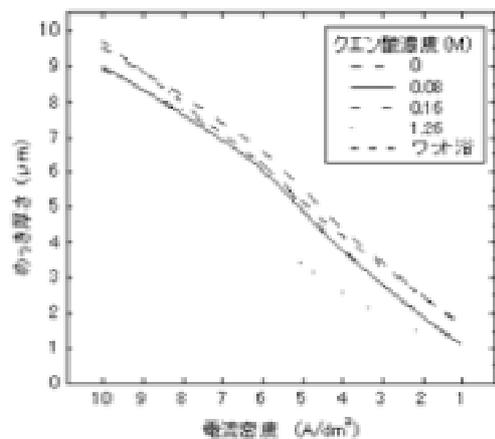


図6 ハルセル試験片のニッケルめっき厚さのプロファイル  
ハルセル条件: 3A, 5分, 無洗淨

厚さは薄く、電流効率が著しく低下したことを示す。また、ハルセル試験中にハルセル陰極面の広い範囲にわたってガスの発生が認められた。クエン酸 1.26 M 浴は、吸光度法による吸収曲線の結果から、クエン酸 - ニッケル錯体が主に形成されていると考えられる浴である。このことから、錯体の形成により金属イオンの有効濃度が低下する<sup>18)</sup> 結果、水素発生反応が促進され、電流効率が著しく低下したと考えられる。

したがって、クエン酸塩浴は、十分なニッケルイオンの有効濃度の存在下のもとで、水和ニッケルイオンから電析が主反応で行われ、クエン酸とニッケルとの錯体が析出機構に関与することで、焦げの発生を防止し、且つ、良好なめっき外観、および電流効率に優れためっき特性を有するものと考えられる。

### 3.4 クエン酸塩浴の陰極電流効率と浴のpH緩衝性

ハルセル試験での結果を確認するために、2 L ビーカーを用いてめっき実験を行い、クエン酸塩浴 (A 浴) の

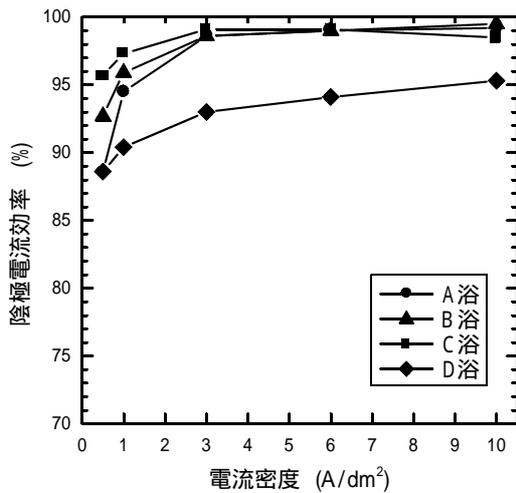


図7 各種ニッケルめっき浴の陰極電流効率の比較

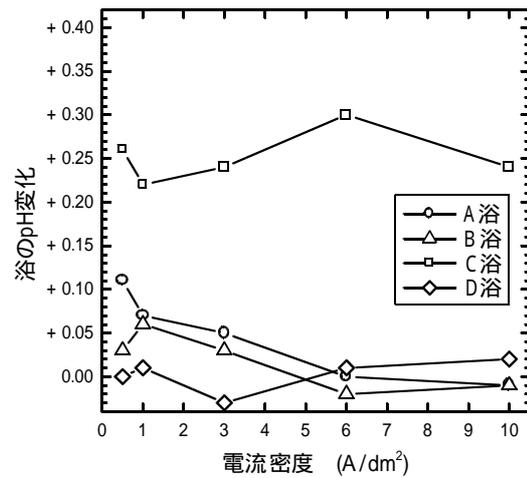


図8 各種ニッケルめっき浴のpH変化の比較

陰極電流効率と浴の pH 緩衝性をワット浴 ( B 浴 ), および硫酸ニッケルと塩化ニッケルのみの浴 ( 無添加浴, C 浴 ) と比較し調べた。また, クエン酸, およびホウ酸と作用機構の異なる酢酸ニッケル(0.08M)を添加した浴 ( 酢酸ニッケル浴, D 浴 )<sup>11)</sup>の結果も併記した。

陰極電流効率の測定結果を図7に示す。

クエン酸塩浴の電流効率は, 電流密度が高くなるにしたがって増加する傾向を示し, 3A/dm<sup>2</sup> 以上においてワット浴と同等に 100 % に近い電流効率が得られた。1A/dm<sup>2</sup> 以下においては, ワット浴に比べ, クエン酸塩浴の電流効率が僅かに低下する傾向が認められる。低電流密度域での電流効率の低下は, 空気かく拌下の条件により, 浴中の溶存酸素の電解還元起因するものと考えられるが, 浴種により差が生じる要因は不明である。

無添加浴もワット浴と同等に 100 % に近い電流効率が得られるが, 10A/dm<sup>2</sup> において僅かに低下する。

酢酸ニッケル浴は, 他浴に比べ電流効率が低く, 水素発生反応がより進行したと考えられる。

陰極電流効率を測定する際に, 試験前後の浴の pH を測定して, pH の変化から浴の pH 緩衝性を評価した。試験前後の浴の pH 変化を図8に示す。

無添加浴では, 電流効率の僅かな低下に相当する水素発生反応により, めっき浴本体の pH が上昇する。めっき中に浴の pH が上昇することにより, 水素発生反応が起きにくくなり<sup>18)</sup>, 電流効率の低下は僅かになると考えられる。酢酸ニッケル浴では, 他浴に比べ電流効率が低いものの, めっき浴本体の pH は変化しない。電流効率の低下に相当する水素発生反応が進行したと考えられるにも関わらず, めっき浴本体の pH が変化しないことは, 酢酸がプロトンを解離する (CH<sub>3</sub>COOH → CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>) ことで, 浴の pH を緩衝する<sup>18)</sup>と考えられる。

一方, クエン酸塩浴の pH 変化は, ワット浴と同様に小さい。図2の pH 滴定曲線から, ニッケルイオンを含まないクエン酸水溶液は, 広い pH 領域で pH 緩衝作用を示す。一方, クエン酸塩浴は, pH4 近傍で浴の pH 緩衝作用を示さない。ホウ酸も同様に pH 滴定曲線<sup>11)</sup> からは, 浴の pH 緩衝作用を示さない。ワット浴のホウ酸は, ニッケルイオンとの弱い錯体を形成した化合物 (Ni(H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) の pH 緩衝作用<sup>3)</sup>や, ニッケルイオンの存在下に水素発生反応を抑制する<sup>7)</sup>との報告がある。

このことから, クエン酸塩浴中のクエン酸は, クエン酸単独による pH 緩衝作用ではなく, ワット浴中のホウ酸と同様に, ニッケルとの錯体を形成し, その錯体が陰極表面で水素発生反応を抑制する作用, および水素発生反応機構<sup>19)</sup>への関与が考えられる。

以上の結果から, クエン酸塩浴は, ワット浴とほぼ同様の陰極電流効率, および浴の pH 緩衝性を有することが確認できた。しかし, 両浴から得られた皮膜の表面形態等の特性の相違も確認された。今後, その析出機構や皮膜物性への影響等, さらに詳細な検討が必要である。

#### 4. 結言

ワット浴のホウ酸の代わりにクエン酸を用いた電気ニッケルめっき浴の浴組成を検討し, めっき外観, 陰極電流効率, および浴の pH 緩衝性をワット浴と比較して調べた。また, クエン酸の浴中での状態を調べ, めっき特性との関係を検討した結果, 以下のことが明らかになった。

(1) クエン酸を用いた電気ニッケルめっき浴は, クエン酸濃度 0.06 M 以上において, ワット浴と同様のめっき条件のもとで, 陰極電流効率と浴の pH 緩衝性に優れ, 良好なニッケルめっき皮膜が得られることを確認した。

(2) めっき浴中のクエン酸は、ニッケルイオンの存在により、クエン酸のカルボキシル基の水素の解離が促進され、めっき浴の pH に準じて各種のクエン酸イオンやクエン酸 - ニッケル錯体などの錯平衡を形成する。

(3) クエン酸塩浴は、十分なニッケルイオンの有効濃度の存在下のもとで、水和ニッケルイオンから電析が主反応で行われ、クエン酸 - ニッケル錯体が析出機構に関与することで、焦げの発生を防止し、且つ、良好なめっき外観、および陰極電流効率に優れためっき特性を有するものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 化学大辞典編集委員会編: 化学大辞典 9, p.1019, 共立出版 (1977).
- 2) (社) 表面技術協会編: 表面技術便覧, p.203, 日刊工業新聞社 (1998).
- 3) B.V.Tilak, A.S.Gendron and M.A.Mosoiu: J.Appl. Electrochem., 7, 495 (1977).
- 4) J.P.Hoare: J.Electrochem.Soc., 134, 3102 (1987).
- 5) J.P.Hoare: J.Electrochem.Soc., 133, 2491 (1986).
- 6) J.Horkanse: J.Electrochem.Soc., 126, 1861 (1979).
- 7) 津留豊, 高松亮太, 細川邦典: 表面技術, 44, 39 (1993).
- 8) 日本プレーティング協会編: 実用めっき( ), p.158, 槇書店 (1990).
- 9) 環境庁告示(平成 11 年 2 月 22 日)
- 10) 環境省告示(平成 13 年 6 月 13 日)
- 11) 土井正, 水元和成, 茅島正資, 田中慎一: 東京都立産業技術研究所研究報告 第3号, 15 (2000).
- 12) (社) 表面技術協会編: 表面技術便覧, p.434, 日刊工業新聞社 (1998).
- 13) 電気化学協会編: 電気化学便覧, p.88, 丸善(株) (1985).
- 14) 石橋知, 横山寛治, 牧岡健三: 日本化学雑誌, 82, 442 (1961).
- 15) 石川正巳, 榎本英彦: 表面技術, 40, 266 (1989).
- 16) 篠田弘造, 松原英一郎, 早稲田嘉夫, 植川英治, 邑瀬邦明, 平藤哲司, 栗倉泰弘: 表面技術, 49, 1115 (1998).
- 17) 全国鍍金材料組合連合会: めっき技術ガイド, p.82, 全国鍍金材料組合連合会 (1996).
- 18) (社) 表面技術協会編: 表面技術便覧, p.183, 日刊工業新聞社 (1998).
- 19) 沖猛雄: 金属電気化学, p.79, 共立出版 (1971).  
(原稿受付 平成 13 年 7 月 24 日)