

무전해 도금법에 의한 흑연-동 복합 분말 제조에 관한 연구

이진영 · 한 춘 · 주재백* · 오종기**

광운대학교 공과대학 화학공학과

*홍익대학교 공과대학 화학공학과

**한국과학기술연구원 재료공정실

(1993년 6월 9일 접수, 1993년 10월 7일 채택)

Manufacture of Graphite-copper Composite Powder by the Electroless Plating Method

Jin Young Lee, Choon Han, Jae Baek Ju* and Jong Ki Oh**

Dept. of Chem. Eng., Kwangwoon Univ.

**Dept. of Chem. Eng., Hongik Univ.*

***Korea Institute of Science and Technology*

(Received 9 June 1993; accepted 7 October 1993)

요 약

무전해 도금법에 의한 흑연-동 복합 분말의 제조 가능성의 모색 및 도금시 필요한 여러 인자들이 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 연속적인 코팅층을 얻기 위해서는 흑연 입자 표면에 대한 활성화 처리가 필수적이었으며 처리시간은 1분 이상이면 충분하였다. 구리 이온의 초기 농도의 영향은 초기 반응 속도에 영향을 미치지만 최종 전환율에는 큰 영향이 없으며 초기 구리 농도가 0.25 M 이상일 경우에는 흑연 표면 전체에 비교적 균일한 구리 코팅층을 형성하므로 초기 구리 이온 농도를 조절하여 구리 코팅층의 두께를 조절할 수 있었다. 흑연 입자의 크기가 작아질 경우 일정 질량당의 표면적은 증가하여 구리 이온의 환원 식출 반응이 일어난 수 있는 active site가 증가하고 이에 따라 석출량이 증가하였다. 도금액의 각 성분은 양론식을 만족하지만 K-Na tartrate는 반응에 반복적으로 참여하므로 적은 양으로도 충분한 반응시간이 경과하면 반응을 완결할 수 있었다. 또한 도금 현상의 이해 및 도금 속도의 예측을 위한 반응 속도의 예측을 위한 반응 속도의 모델식을 제시하였으며 이 모델식에 의한 계산값과 실험값의 상관계수는 0.972로 1에 매우 근접하였다.

Abstract—The possibility of manufacturing the graphite-copper composite powder by the electroless plating method as well as effects of related variables on the deposition process have been examined. For the continuous coating of the copper layer, the activation of the surface of graphite particle was necessary and at least one minute of activation time was needed. Although initial concentrations of copper ions were found important on the initial reaction rate, they gave the same conversion at the final stage. Since the uniform coating could be achieved when the initial concentration of copper ion was higher than 0.25 M/l, the thickness of copper layer could be controlled with the initial concentrations of copper ions. As the size of graphite particles became smaller, the amount of deposition was increased due to the larger surface area and active sites for the reduction of copper ions. Although the reaction occurred in the solution with the stoichiometric amounts of reactants, it could be accomplished with only a small amount of K-Na tartrate because of its repetitive participations during the reaction. An empirical equation was developed for the understanding and prediction of reaction rates, which gave the satisfactory results compared with the experimental data.

1. 서 론

복합 분말 소재로서의 흑연의 이용은 비금속인 흑연과 금속성분과의 밀접한 접촉과 상호분산 효과를 양호하게 하여 기계적, 전기적 특성을 향상시킴으로서 특수한 용도에 사용될 수 있다. 그 대표적인 예로 Graphitic Al 합금 제조시 알루미늄 용액과 흑연 입자간의 높은 접촉각을 나타내어 알루미늄 매트릭스에 흑연의 균일한 분산이 어려우므로 Al 용액과 접촉이 잘 되는 구리나 니켈 등의 금속을 흑연 분말 표면에 코팅하여 금속/흑연 복합 분말을 제조하여 그 복합 분말을 Al 용액에 가스 주입 또는 기계적 교반 등의 방법으로 균일한 합금을 제조할 수 있다[1].

복합 분말의 제조 방법에는 전해법, 증착법, 습식 수소환원법, 무전해 도금법 등 여러 가지 기술이 이용되고 있다. 일반적으로 널리 이용되고 있는 습식 수소환원법은 환원제를 넣지 않고 수소 가스로 직접 환원하는 방법으로서 연속적이고 균일한 금속 코팅층을 얻을 수 있으며 다른 환원제 사용시보다 경제적으로 유리하다는 장점이 있으나 산업화에 필요한 금속환원식출속도를 얻기 위해서는 높은 수소 압력이 요구되며 이에 따른 장치설계에 대한 어려움이 단점으로 지적되고 있다. 전해법은 전류효율이 낮고 에너지 손실이 큰 단점이 있다. 또한 증착법은 산화금속을 고온에서 탄소의 존재하에서 환원시키면 탄소 표면에 선택적으로 금속이 석출되는 현상을 이용한 것으로 이 또한 고온에서 처리한다는 단점이 있다. 이에 비하여 무전해 도금법은 환원제와 다른 성분의 조성을 조절하면 상온에서도 반응이 일어나며, 이렇게 제조된 복합 분말 소재는 그 코팅층이 연속적이고 균일하다는 장점을 지니고 있다[2].

따라서 본 연구에서는 무전해 도금에 의해 구리/흑연 복합 분말의 제조 가능성과 도금 현상 규명을 위하여 흑연 표면에 구리를 환원, 석출시키는데 영향을 미치는 인자에 대해 연구를 수행하고자 하였다. 반응에 영향을 미치는 인자로서 도금액 각 성분의 조성비, 반응 온도, 흑연의 입도, 도금액의 초기 농도 등으로 정하고 흑연과 구리간의 밀접한 접촉과 상호 분산효과가 양호하게 증진된 구리/흑연 복합 분말의 제조 가능성을 확인한 후 물론 도금 현상의 이해 및 도금 속도의 예측도 가능한 반응 속도에 대한 모델식을 제시하고자 하였다.

2. 이 론

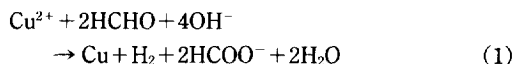
근래의 무전해 전착에 의한 구리의 도금에 관한 연구는 전자산업에 이용되는 회로기판의 제작에 있어서 구리를 print하는 기술에 관한 연구가 대부분이었다. 즉,

일정두께의 구리층을 입히고 구리층의 전기전도도와 부착력 등의 물성을 파악하고 개선하는데 그 연구 목적이 있었다.

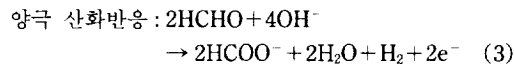
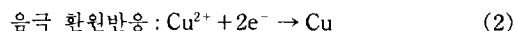
구리의 무전해 도금액은 개선된 Fehling용액을 기본으로 구성되어지며 중요한 구성요소는 수용액 상태에서 구리이온을 제공하는 황산구리($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 환원제인 포름알데히드의 반응 효율을 증가시키는 역할을 하는 수산화나트륨(NaOH), 환원제로서 구리 이온을 금속이온으로 환원시키는 역할을 하는 포름알데히드(HCHO), 구리 이온과 착화합물을 형성하여 수산화구리 $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ 의 형성을 방지하는 Rochelle염(K-Na tartrate) 등이다[3].

한편, 환원제로는 포름알데히드, 히드라진 수화물, sodium thionite, potassium borohydride 등이 이용될 수 있으나, 이 중에서도 포름알데히드가 구리의 무전해 전착액에서 가장 적합한 환원제로 알려져 있으며, 착화제에도 Na-EDTA($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Rochelle염 등이 있으나, 이 가운데 Rochelle염이 가장 적합한 것으로 알려져 있다[3].

또한 구리의 무전해 도금에 관한 반응 기구는 여러 문헌을 통하여 제시되고 있다. 구리의 무전해전착의 주요반응식은 Luke[5]에 의해서 아래와 같이 표현되었다[2].



또한 Paunovic[7]에 의해 전기화학적인 아래의 두 가지 주요 반응이 동시에 일어나는 것으로 제시된 바 있다.



반응중에 볼 수 있는 수소가스의 발생은 반응식 (1)과 더불어 Hoyer[9]에 의해 제안된 아래의 반응식으로 설명되어진다.



수산화구리 $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ 의 형성을 억제하여 자체 촉매반응을 촉진하는 착화제로서 Rochelle염의 반응식은 아래에 나타나 있다[3].

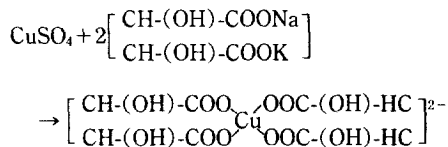
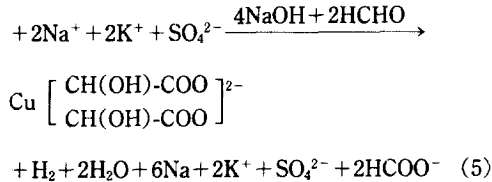
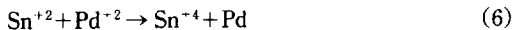


Table 1. Average diameter and F.C% of each particle size

Size(mesh)	Average diameter(μm)	Fixed carbon(%)
+ 100	180	96.41
- 100/+ 140	139	96.79
- 140/+ 200	92	96.91
- 200/+ 325	65	96.81
- 325	27	96.71



또한 금속염의 수용액에서 환원반응이 일어날 때 고체 표면위의 금속의 환원, 석출은 고체 표면에 활성화된 부분부터 일어나므로 연속적이고 균일한 금속 코팅층을 얻기 위해서는 비활성화한 표면을 갖는 고체들의 표면 활성화 처리가 이루어져야 한다. 구리의 무전해 전착에 가장 일반적으로 이용되는 시료의 전처리 방법은 먼저 시료를 염화주석(SnCl_2) 용액내에서 sensitization시킨 후, 다시 염화팔라듐(PdCl_2) 용액내에서 활성화 과정을 거쳐야 하는데 이는 아래와 같은 환원반응으로서 시료의 표면에 팔라듐 금속층을 형성한다[6].



상기의 반응식 (1)과 (2)를 근거로 도금액의 조성은 구리 이온에 대한 NaOH 및 HCHO, K-Na tartrate의 물비는 각각 4, 2, 2로 상정하여 실험하였다.

3. 실험

3-1. 시료 및 장치

본 실험에서 이용된 흑연은 현대 산업 제품의 KISH Graphite를 구입하여, 입도분리한 후 입도별로 사용하였으며, 입도별 평균 입경 및 F.C %는 Table 1에 나타내었다.

또한 본 실험에 사용된 실험장치는 Fig. 1에 나타내었다. 반응기 용량은 2l이고 교반기 최고 속도는 1000 rpm으로서 직경 6 cm, 폭 1 cm인 3날의 유리 교반봉을 사용하였다. 무게 분석에 이용된 저울은 50 mg까지 측정 가능한 Ayygust Souterr(모델링: GmbH d-7470)의 제품이다. 또한 반응 용액중 잔유 구리 이온의 농도를 측정하기 위하여 사용된 원소흡광 분석기(AA)는 Allied Analytical System의 IL Video 11이었다.

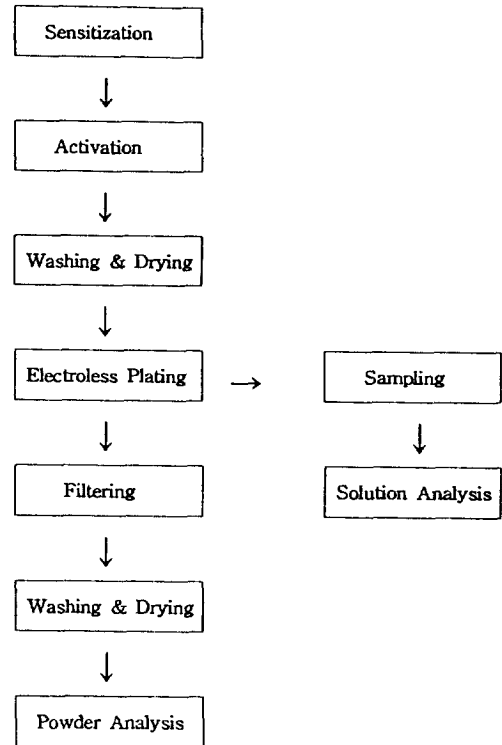


Fig. 1. Experimental procedure of electroless plating.

3-2. 실험방법 및 분석

입도분리된 흑연 시료를 SnCl_2 용액과 PdCl_2 용액으로 표면 처리한 후 건조한다. 일정량의 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, K-Na tartrate, NaOH 및 표면 활성화 처리된 흑연을 증류수에 넣고 교반하여 흑연이 고르게 분산된 수용액을 만든다. 반응 용기를 항온조에 넣고 교반하면서 실험에 필요한 온도에서 환원제인 HCHO를 첨가하여 반응시킨다. 구체적인 실험절차는 Fig. 1에 나타내었다.

분석 방법으로는 반응이 진행되는 동안 수용액을 채취하여 고액분리한 후, AA분석을 통해 잔유 구리 이온의 농도를 측정하였으며 반응 종료후 생성된 복합 분말의 무게를 측정하여 분석하였다. 또한 복합 분말의 단면을 광학 현미경으로 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 구리염 수용액으로부터 환원제에 의해 구리/흑연 복합 분말의 제조 가능성 및 전착 현상을 규명하기 위하여 활성화 시간에 따른 반응 속도의 변화, 초기 농도변화에 따른 반응 속도의 변화, 반응액 구성 성분의 물비 변화에 따른 최종 전환율, K-Na tartrate의

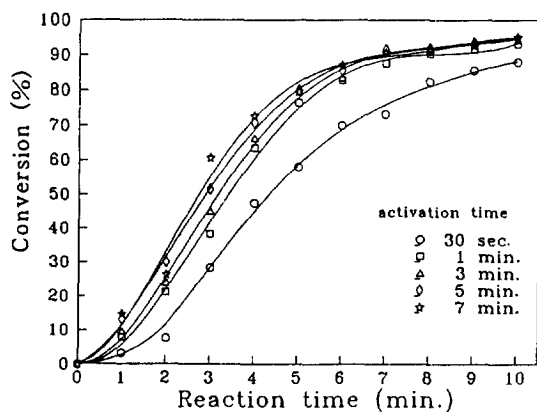


Fig. 2. Effect of activation time on conversion.

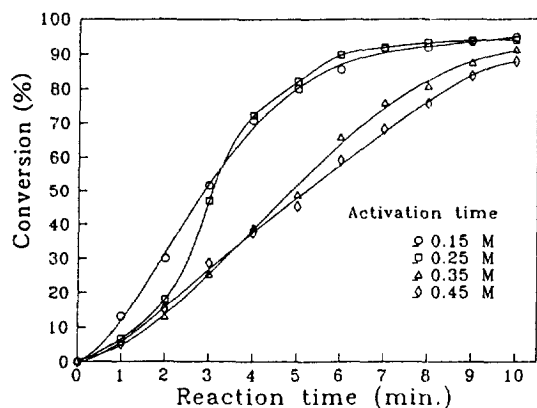


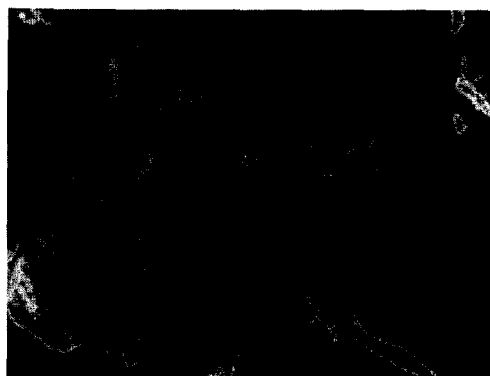
Fig. 3. Effect of initial concentration of Cu on conversion.

물비 변화에 대한 반응 속도의 변화 및 반응 온도에 따른 반응 속도의 변화에 대한 실험을 실시하였다. 실험조건은 특별한 언급이 없는 한 구리 이온의 초기농도는 0.25 M, 반응 온도는 25℃로 설정하였으며 흑연 입자의 평균 입경은 27 μm , 표면활성화 처리시간은 5분으로 정하였으며 교반속도는 300 rpm으로 고정하여 물질전달에 의한 영향은 모두 같은 것으로 가정하였다.

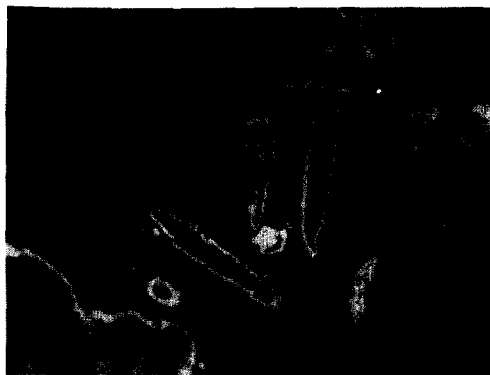
먼저 흑연 입자의 표면 활성화 처리 시간 변화에 대한 반응 속도의 영향을 확인하기 위하여 활성화 용액인 PdCl_2 용액(0.5 g/l)에서의 처리시간을 변화시키며 실험하였다. 활성화 처리시간을 각각 30초, 1분, 3분, 5분, 7분으로 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 때 전환율은 수용액중의 구리 이온이 구리 금속으로 전환된 비율을 백분율로 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 활성화 시간의 30초인 경우 반응 시간이 10분 경과하였을 때, 전환율이 88.0%로서 그 이상의 시간동안 활성화 처리한 경우보다 다소 떨어지며 반응시간별로



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Copper deposits for different initial concentrations ($\times 400$).

(a) 0.15 M, (b) 0.25 M, (c) 0.35 M

전반적으로 반응 속도가 늦음을 알 수 있다. 또한 처리시간을 1분, 3분, 5분, 7분으로 계속 증가시키며 따라 반응 속도는 증가하나, 그 증가폭은 미미한 것으로 나타났다. 이는 1분의 처리시간만으로도 흑연 입자 표면에 충분한 active site를 형성하기 때문으로 사료된다.

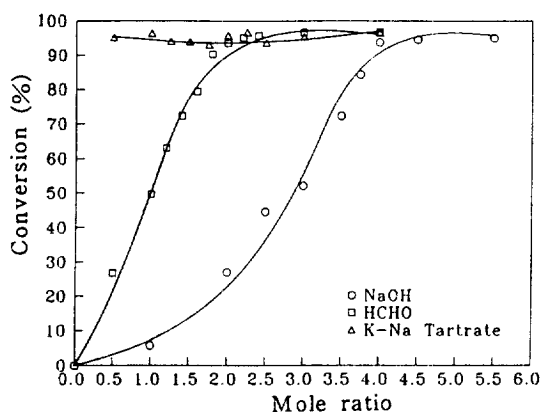


Fig. 5. Effect of mole ratios of each composition on final conversion.

수용액중 구리 이온의 초기 농도를 변화시켰을 때, 반응시간 경과에 따른 전환율의 변화를 실험하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서와 같이 구리 이온의 초기 농도가 2.5 M 이상일 경우, 초기의 반응 속도는 현저히 낮지만 10분의 반응시간이 경과한 후에는 다른 초기 농도로 실험하였을 경우와 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이러한 현상은 구리 석출 반응 속도식에서 구리 이온 농도의 지수가 음수임을 예시한다. Fig. 4는 구리 이온의 초기농도가 0.15 M, 0.25 M, 0.35 M일 때 생성된 복합 분말을 광학 현미경으로 촬영한 것이다. 사진에서 나타나듯이 초기 농도가 0.15 M일 때 흑연표면에 부분적으로 구리가 석출되었으나 초기 농도 0.25 M인 경우 흑연 표면에 전반적으로 고른 구리 코팅층을 형성하였으며 초기농도 0.35 M인 경우 고른 코팅층은 물론이고 0.25 M의 경우보다 그 두께가 두꺼워졌다. 이것은 반응시간 10분이 경과하면 대부분의 반응이 완결되므로 초기 농도가 높은 경우, 초기 농도가 낮을 경우에 비해 석출되는 구리의 양이 많아져서 도금상황이 좋아지기 때문이며 따라서 초기 농도를 조절하여 구리 코팅층의 두께를 조절할 수 있음을 의미한다.

또한 도금액 구성 성분의 몰비 변화에 대한 반응 완결후의 구리 이온의 전환율을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 구리 이온에 대한 각 성분의 몰비를 변화시키며 반응시간이 20분이 경과한 후 최종 산물의 무게 분석 및 용액 분석 결과 환원제인 HCHO는 몰비가 증가함에 따라 구리 이온의 전환율은 증가하며 몰비가 2일 때 최대의 전환율을 보이고 그 이상의 몰비에서는 전환율이 증가하지 않았다. NaOH의 경우도 몰비가 증가함에 따라 전환율이 증가하고 몰비가 4일 때 최대의 전환율을 보이고 그 이상의 몰비에서는 전환율이 증가

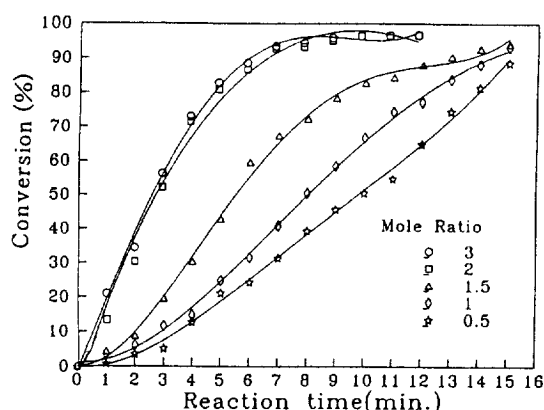


Fig. 6. Effect of mole ratios of Rochelle salts to Cu on conversion.

하지 않았다. 이는 식 (1)의 양론식을 입증하는 결과이다. 이에 반하여 K-Na tartrate의 경우 식 (5)에 의하면 몰비가 2일 때 최대의 전환율을 나타낼 것으로 추정되나 실험결과 몰비에 무관하게 높은 전환율을 나타내고 있다. 이는 식 (5)의 전환에 의해 K-Na tartrate가 소비되지 않고 반응후 K-Na tartrate는 다시 구리 이온과 착이온을 형성하여 식 (5)의 반응을 다시 진행하므로 반응시간이 충분할 경우 몰비에 무관하게 높은 전환율을 나타내는 것으로 사료된다.

그러나 몰비가 변했을 경우 반응 종결후 측정된 전환율은 동일할지라도 반응시간 경과에 대한 반응 속도는 몰비에 따라 변하며 그 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 몰비가 0.5로 감소함에 따라 반응시간 1분 경과후의 전환율은 0.8%로 몰비가 2일 때의 13%에 비해 현저히 낮지만 반응시간이 경과함에 따라 전환율의 차이는 차츰 감소한다. 몰비가 3인 경우에는 반응시간 1분 경과했을 때의 전환율이 20.8%로 몰비가 2일 때보다 초기 반응 속도가 빠른 것을 알 수 있다. 이는 식 (5)의 양론비를 만족하는 몰비는 2이지만 실제적으로는 물질 전달의 저항으로 과잉의 K-Na tartrate가 존재할 때 반응 속도가 증가하는 것으로 사료된다.

흑연 입자에 대한 전환율의 변화를 알아보기 위하여 Table 1에 나타난 각각의 입자에 대한 실험을 실시하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 다른 조건이 동일할 때 325 mesh 이하의 입자는 반응시간 10분 경과시 94.8%의 전환율을 나타내며 100 mesh 이상의 입자의 경우 전환율이 55.7%로 현저히 떨어짐을 확인하였다. 이는 흑연의 평균 직경이 작아질수록 단위 질량당 표면적이 증가하게 되어 구리 이온의 환원 석출 반응이 일어날

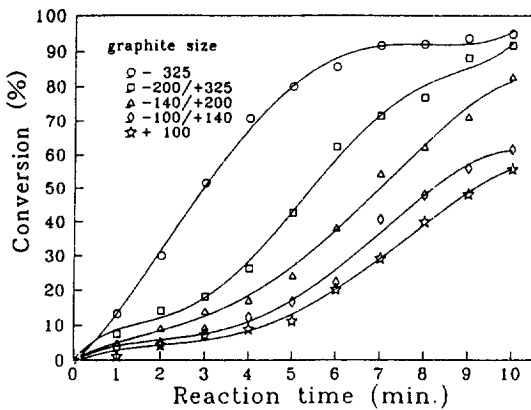


Fig. 7. Effect of particle size on conversion.

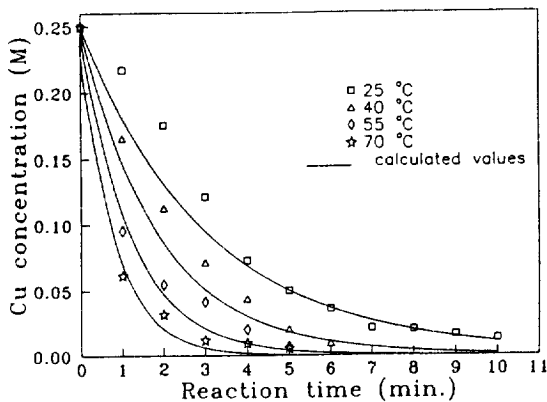


Fig. 8. Effect of temperature on conversion.

수 있는 active site가 증가하게 되므로 반응 속도가 증가하게 된다.

온도 변화에 의하여 반응에 의한 구리 이온의 감소 경향을 알아 보기 위하여 동일 조건에서 온도만을 변화시키며 실험을 실시하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 온도가 상승할수록 반응 속도가 급격히 상승하는 것을 확인할 수 있다.

도금 현상 이해 및 도금 속도의 예측을 위해 반응 속도에 대한 모델식을 규명하고자 수치해석적 방법을 이용하였다. 일반적인 방법으로 아래의 반응 속도에 대한 실험식에서 각각의 인자를 결정하기 위하여 반응 시간별로 구리 이온의 농도를 측정하여 최소 자승법에 의한 선형 회귀법을 이용하였다. 이 때 Fig. 8에 나타난 각 온도별 실험결과를 이용하여 속도상수 k , 활성화 에너지 E , 각 인자 a, b, c 를 구하였다.

$$\frac{d[\text{Cu}^{+2}]}{dt} =$$

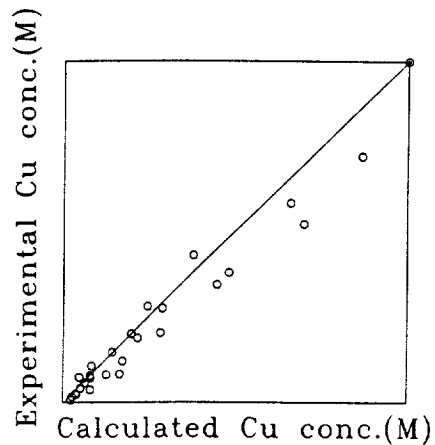


Fig. 9. Comparison of experimental results with those calculated by the correlation equation.

$$-k_0 \text{Exp}\left[-\frac{E}{RT}\right][\text{Cu}^{+2}]^a [\text{NaOH}]^b [\text{HCHO}]^c$$

이 방법을 이용하기 위해서는 반응이 진행되는 동안 구리 이온의 농도뿐 아니라 다른 구성 성분인 NaOH와 HCHO의 농도를 알아야 한다는 문제가 있다. 그러나 식 (1)과 앞서 고찰한 구성 성분의 몰비 변화를 감안하여 NaOH와 HCHO의 농도로 구리 이온의 농도로 표현할 수 있다.

$$[\text{NaOH}] = [\text{NaOH}]_0 - 4\Delta[\text{Cu}^{+2}]$$

$$[\text{HCHO}] = [\text{HCHO}]_0 - 2\Delta[\text{Cu}^{+2}]$$

여기서 $[\text{HCHO}]_0$ 와 $[\text{NaOH}]_0$ 는 각각 HCHO와 NaOH의 초기 농도이고 $\Delta[\text{Cu}^{+2}]$ 는 환원반응으로 석출되어 수용액에서 감소된 구리 이온의 양이다.

상기의 방법을 적용하여 아래의 모델식을 완성하였으며 이 식을 각 온도별로 Fig. 8에 실선으로 나타내었다.

$$\frac{d[\text{Cu}^{+2}]}{dt} = -605 \text{Exp}\left[-\frac{25938}{RT}\right]$$

$$[\text{Cu}^{+2}]^{(-0.47)} [\text{NaOH}]^{(2.79)} [\text{HCHO}]^{(-1.29)}$$

이 때 활성화 에너지 E 의 단위는 cal/mole이다. Fig. 8은 초기상태로부터 시간에 따른 구리의 석출 상태를 나타낸 것으로서 실험결과와 모델에 의한 계산값이 매우 잘 부합되고 있다. 그러나 온도가 낮을수록 또는 구리 이온의 농도가 낮을수록 계산값과 실험값과의 오차가 감소한다. 이러한 현상은 온도가 높을 경우 반응 속도가 큼에 따라 실험상의 측정오차가 커지기 때문으로 사료된다. 또한 고농도의 경우는 반응초기에 해당하는, 혹

연표면에 구리로 도금되기 전의 상태이며 구리가 도금되어짐에 따라 표면 상태가 변화하게 되어 반응 속도에 차이가 나게 되므로 결국 고농도에서 계산값과 실험값 사이에 차이를 유발하게 된다.

Fig. 8의 실험값과 계산값의 부합 여부를 확인하기 위하여 그 상관도를 Fig. 9에 나타내었다. 이 때 계산값과 실험값과의 상관계수는 0.972로 모델식이 실험결과에 매우 잘 부합됨을 확인할 수 있다.

5. 결 론

무전해 도금에 의한 균일하고 연속적인 구리 코팅층을 갖는 구리/흑연 복합 분말의 제조가능성에 대한 연구 결과, 연속적인 구리 코팅층을 갖는 복합 분말을 제조할 수 있었다.

연속적인 코팅층을 얻기 위해서는 흑연 입자 표면에 대한 활성화 처리가 필수적이었으며 1분 이상의 처리 시간이 요구되었다. 구리 이온의 초기 농도의 영향은 초기 반응 속도에 영향을 미치지만 최종 전환율에는 큰 영향이 없고 초기 구리 농도가 0.25 M 이상에서는 흑연 표면 전체에 고른 구리 코팅층을 형성하므로 초기 구리 이온 농도를 조절하여 구리 코팅층의 두께를 조절할 수 있다. 흑연 입자의 크기가 작아질 경우, 단위 질량당 표면적은 증가함에 따라 구리 이온의 환원 석출 반응이 일어날 수 있는 active site가 증가하게 되고 따라서 반응 속도는 증가하였다. 또한 도금액의 각 성분은 양론식을 만족하지만 K-Na tartrate는 반복 반응으로 양론식보다 적은 양으로도 반응을 완결할 수 있었다.

또한 실험을 통하여 도금 현상의 이해 및 도금 속도의 예측을 위한 반응 속도의 모델식을 제시하였으며 이 모델식에 의한 계산값과 실험값의 상관계수는 0.972로 1에 매우 근접함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Krishnan, B. P. and Rohatgi, P. K.: *AFS Trans.*, 73 (1978).
2. Satas, D.: "Coatings Technology Handbook", Marcel Dekker(1988).
3. Balakrishna and Mahapatra, S.: *Plating*, 60, 636 (1973).
4. Bhatgadde, L. G. and Mahapatra, S.: *Metal Finishing*, 75(12), 28(1977).
5. Lukes, R. M.: *Plating*, 51, 1066(1964).
6. El-Mallah, A. T., El-Raghy, S. M., Abou-Saif, E. A., Saada, M. Y. and El-Mehairy, A. E.: *Plat. and Surf. Fin.*, 67, 61(1980).
7. Paunovic, M.: *Plating*, 55, 1161(1968).
8. Balakrishna and Mahapatra, S.: *Metal Finishing*, 85(2), 45(1987).
9. Hoyer, H.: *Z. Naturforsch.*, 49, 335(1945).
10. Shipper, F. L. and Donahue, F. M.: *Plating*, 60, 43 (1973).
11. El-Raghy, S. M. and Abo-Salama, A. A.: *J. Electrochem. Soc.*, 128, 171(1979).
12. Balakrishna and Mahapatra, S.: *Solid State Technology*, 26, 181(1983).
13. Donahue, F. M., Wong, K. L. M. and Bhalla, R.: *J. Electrochem. Soc.*, 129, 2340(1980).
14. Metzger, W., Knaak, E. and Hupe, J.: *Plat. and Surf. Fin.*, 75, 64(1988).
15. Schoenberg, L. N.: *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1571 (1971).
16. Fintschenko, P. and Groshart, E. G.: *Metal Finishing*, 68, 85(1970).