

## 인공해수에서 구리의 부식과 부동화 반응

천정균 · 김연규\*

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과  
(2007. 4. 28 접수)

### Corrosion and Passivation of Copper in Artificial Sea Water

Jung-Kyoon Chon and Younkyoo Kim\*

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies,  
Yongin, Kyunggi-Do, 449-791, Korea  
(Received April 28, 2007)

**요 약.** 정류상태(steady state)와 과도상태(transient state)의 Tafel 기울기, 순환 전압-전류 곡선, 임피던스 측정 자료에 기초하여 인공해수에서 구리의 부식과 부동화에 대한 반응 메커니즘을 제안하였다. 구리의 산화환원 반응은 인공해수에서의 산소농도와 전극전위에 의존함을 알 수 있었다.

**주제어:** Sea-water, Copper, Corrosion, Passivation

**ABSTRACT.** Based on the cyclic voltammograms, potentiodynamic polarizations, transient and steady state Tafel plots and electrochemical impedance spectroscopy, we proposed the copper redox mechanism of the corrosion and passivation in artificial sea water. The copper redox mechanism showed the dependence of the concentration of oxygen in artificial sea water and electrode potentials.

**Keywords:** Sea-water, Copper, Corrosion, Passivation

### 서 론

많은 금속 중에서 구리(Cu)와 구리의 합금은 전기 전도도와 열 전도도가 좋고 용접과 같은 역학적인 작업이 편리하며 부식도 잘 일어나지 않는 금속이다. 이러한 특성 때문에 구리와 구리의 합금은 열 교환기 또는 전자 장비 등에 가장 많이 활용되고 있다. 다른 금속과 비교하여 구리의 부식성이 낮은 이유는 Cu/Cu(I)의 표준전위( $E^0=0.520$  V)가 수소발생의 표준전위( $E^0=0.000$  V) 보다 높아 Pourbaix 도표의 부식면역 영역(Immunity region)에 있으며 중성용액에서는 부착력(adhesive force)이 좋은 산화피막이 생성되기 때문이다.<sup>1,2</sup> 이와 같은 구리 자체의 부식 억제력에도 불구하고 산소가 용해되어 있는 염화 이온( $Cl^-$ ) 매질(chloride media)에서는 구리의 부식속도가 증가하여

찌꺼기(scale)가 끼는 부식현상이 일어날 수 있다. 따라서  $Cl^-$  매질에서 구리의 부식과 부식 억제에 관한 연구가 많이 진행되었다.<sup>3-8</sup>  $Gu^{2+}$  등은  $Cl^-$ 의 농도가 바닷물과 비슷한 0.5 M 정도의 산성용액에서, 구리 표면에는  $CuCl$  피막이 생성되나 부식을 막아주는 효과가 충분하지 못해  $CuCl_2$ 로 용해 되어 나오지만, 중성 또는 염기성용액의 경우 구리 표면에  $Cu_2O$  산화 피막이 생성되어 구리의 부식을 억제하는 효과가 있다고 보고한 바 있으며 최근에 Kcar<sup>15</sup> 등은  $Cl^-$  매질에서 순수한 구리의 전기화학적 부식에 관한 연구현황을 조사 보고하였다.

본 연구에서는 인공해수(artificial sea water, AWS)를 만들어 인공해수 속에서 일어나는 구리의 부식과 부동화 반응 메커니즘을 순환 전압-전류법(cyclic voltammetry, CV), 변전위법(potentiodynamic method,

PD), 및 전기화학 임피던스법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 이용하여 제안하였다.

## 실 험

CV와 PD 측정은 개인용 컴퓨터로 조정하는 EG&G PAR model 273 Potentiostat/Galvanostat와 PAR model 377A Coulometry Cell System을 이용하여 수행하였으며 동일 회사의 M352 Corrosion software와 M270 Electrochemistry software를 사용하였다. EIS는 Gamry사의 G750 potentiostat/ZRA와 동일사의 EIS300 software를 사용하여 측정하였다. 전극은 모두 BAS(bioanalytical system)사 제품으로 작업전극(WE)은 직경이 3.0 mm인 원판형 구리(Cu-DISK), 기준전극은 포화 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt-wire로 구성되었다. 따라서 본 논문에서 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 공기가 제거된 용액(deaerated solution)에서의 측정은 10분 동안 Ar-purging후 Ar 분위기에서 수행하였으며, 공기 또는 산소가 포화된 용액은 공기 또는 산소를 10분간 purging한 후 각각 공기 또는 산소 분위기에서 수행하였다. Table 1과 같은 조성을 가진 인공해수(artificial sea water, ASW)<sup>19,21</sup>와 시중에서 구입한 분석 급(AR grade) 시약을 실험에 사용하였으며 Cu-DISK 전극은 측정 전에 No. 1000의 emery paper에 아어서 0.1  $\mu\text{m}$  alumina 끈쪽으로 덮인 emery cloth로 연마한 후 증류수로 씻은 다음에 사용하였다.

## 결과 및 고찰

### Cyclic Voltammograms(CV)

Fig. 1은 Table 1과 같은 조성의 인공해수(ASW)와 0.5 M NaCl 수용액에서 각각 측정한 CV를 나타낸 것이다. Ar 또는 산소가 포화된 ASW에서 측정한 CV는 Fig. 2와 같다. Fig. 1과 2 모두 emery cloth로 연마한 Cu 전극을 측정할 전해질 용액에서 -0.6 V로 60초 동안 사전 환원(prereduction) 시킨 후 10초 동안 평형시간을 유지한 다음 20 mV/sec.의 주사속도(scan rate)로 측정한 CV이다.

Table 1. Composition of the artificial sea water

Compound	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Concentration(g/l)	29.22	1.544	11.18	0.168	0.0212

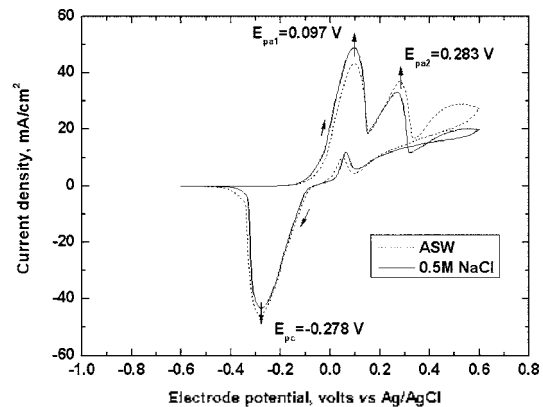


Fig. 1. Typical cyclic voltammograms of copper electrode measured in artificial sea water or 0.5 M NaCl solution under argon atmosphere.

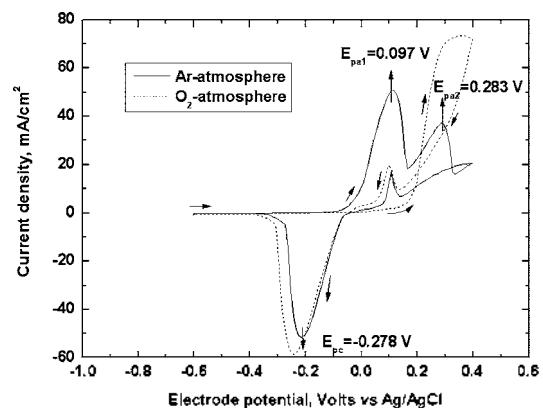


Fig. 2. Cyclic voltammograms of copper electrode measured in artificial sea water under argon or oxygen atmosphere.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 인공해수와 0.5 M NaCl 용액에서 일어나는 Cu전극의 산화환원 특성은 비슷하며, 이는 다른 연구자들이 3% 또는 0.5 M의 NaCl 용액에서 측정한 것보다 유사하다.<sup>12,22</sup> 교차전위( $E_s$ )를 증가시키면서 측정한 CV(Fig. 3)로부터 Fig. 1에서 나타나는 0.097 V 산화봉우리( $E_{pai}$ )와 -0.278 V 부근의 환원봉우리( $E_{pc}$ )는 준 가역적(quasi reversible) 산화환원 반응임을 알 수 있으며 이로부터 반응식 (1)을 제안할 수 있다. 염화이온( $\text{Cl}^-$ )이 포함된 증성수용액에서 구리의 산화환원 반응은 반응식 (1)에 의

하여 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>3,5,12-17,22</sup>

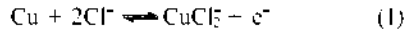
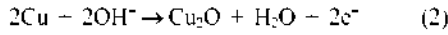


Fig. 2에서 보는 바와 같이 Ar 분위기에서는 두 개의 산화봉우리가 나타나나, 산소가 포화된 ASW의 경우 첫 번째 산화봉우리( $E_{pa1}$ )는 나타나지 않고, 약 0.283 V 부근의 두 번째 산화봉우리( $E_{pa2}$ )만 관측된다. 두 번째 산화반응에 대한 연구는 충분하지 않지만, 최근 Sherif등은 XPS 실험을 통하여  $\text{Cl}^-$  농도에 따라 구리 전극 위에  $\text{CuCl}$ 과  $\text{Cu}_2\text{O}$  피막이 형성된다고 보고한 바 있다.<sup>17</sup> 우리 실험의 경우 두 번째 산화반응은 반응식 (2)에 의한 것으로 보인다.



즉  $\text{Cl}^-$ 의 영향이 큰 조건에서는 반응 (1)이, 산소가 포화된 상태의 높은 전위에서는 산소나  $\text{OH}^-$ 의 영향이 더 커서 반응 (2)가 지배적으로 일어나는 것으로 보인다. 실질적으로 반응 (1)은 반응 (3), (4)의 전반응, 반응 (2)는 반응 (7), (8)의 전반응을 나타낸 것이며 이는 Anodic Reaction Mechanism 부분에서 다시 논의할 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 교차 전위(switching potential,  $E_s$ )가 0.25 V를 초과할 경우 환원봉우리의 전류가 거의 증가하지 않는 것으로 보아 반응(2)는 비가역적으로 일어나는 것으로 보인다. M270 software로 바탕선(baseline)을 보정하여  $E_s$ 를 0.15, 0.25, 0.30, 0.50, 및 0.60 V로 변화시키면서 측정된 총 산화전기량에 대한 환원전기량의 비는 0.96부터 0.41까지 점차적으로 줄어드는 반면에 첫 산화

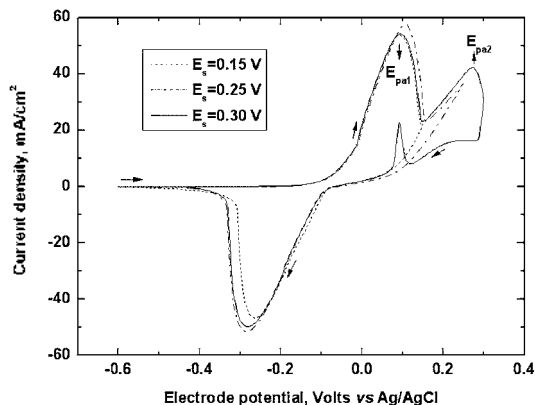


Fig. 3. Cyclic voltammograms of copper electrode measured in artificial sea water for the different switching potential under argon atmosphere.

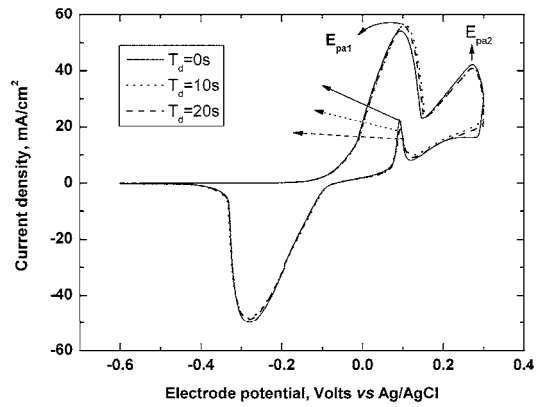


Fig. 4. Cyclic voltammograms of copper electrode measured in artificial sea water for the different delayed time at 0.30 V switching potential under argon atmosphere.

봉우리( $E_{pa1}$ )에 대한 환원봉우리( $E_{pc}$ )의 전기량 비는  $0.97 \pm 0.04$ 로 거의 일정하였다. 이는 두 개의 산화봉우리가 서로 병행하는 반응에 의하여 나타나며 첫 번째 산화봉우리가 준가역반응인 반면에 두 번째 봉우리의 산화는 비가역반응임을 의미한다.  $E_s = 0.30\text{ V}$ 에서 머무름 시간(delayed time,  $T_d$ )을 0초에서 10초 간격으로 변화시키면서 측정된 CV를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이  $T_d$ 의 변화에 따른 총 산화전기량에 대한 환원전기량은  $0.63 \pm 0.03$ , 첫 산화 봉우리에 대한 환원 전기량은  $1.05 \pm 0.05$ 로 거의 일정하였다. 역주사(reverse scan)시  $E_{pa1}$ 과 비슷한 전위에서 나타나는 작은 산화봉우리는  $E_s$ 가 0.30 V 이상에서만 보인다(Fig. 1-4참조) 이를 양극 재활성(anodic reactivation; AR)이라 표현한 보고는 있으나<sup>13</sup> 이에 대한 정량적인 설명이 시도된 적은 없다. Fig. 4로부터  $T_d$ 의 변화에 대해 AR 전류밀도의 역수를 취하여 그리면 Fig. 5와 같다. 전류는 반응물질의 농도에 비례하므로 Fig. 5와 같이  $1/I_p$ 이  $T_d$ 에 비례하는 것으로 보아 여기에서 일어나는 반응이 2차 반응임을 알 수 있다.  $E_s$ 가 0.30 V 이상에서  $T_d$ 가 증가하면 반응 (8)이 계속해서 일어나  $\text{Cu}_2\text{O}$ 는 증가할 것이다. 두 분자의  $\text{CuOH}_{ads}$ 로부터 물이 빠져나오면서 생성되는  $\text{Cu}_2\text{O}$ 는  $\text{CuOH}_{ads}$ 보다 더 조밀한 구조를 갖게 될 것이다. 그 결과 Cu 전극의 노출이 줄어  $I_{AR}$ (양극 재활성 전류)가 감소하는 것으로 보인다. 반응 (8)을 2차 반응속도(rate= $k[\text{CuOH}_{ads}]^2$ )로 표기하면, Fig. 5로부터 반감기  $t_{1/2} = 1/(2kI_{p1}T_d \times 0.1) \approx 30\text{ s}$ 이다.

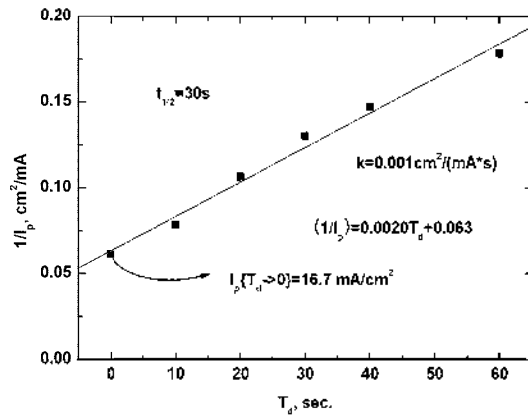


Fig. 5. For a second order reaction, a graph of the reciprocal of the current for the anodic reactivated peaks against  $T_d$  is a straight line with slope  $2k$ .

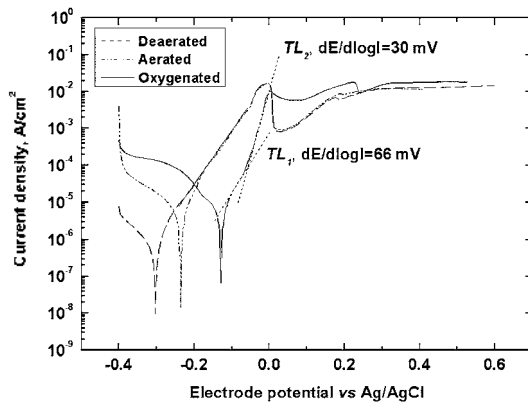


Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves of copper electrode measured in the deaerated, aerated and oxygenated solutions of the artificial sea water.

#### Potentiodynamic Polarization (PD)

Fig. 6은 Ar, 공기, 또는 산소 분위기의 ASW 용액에서 측정된 Cu 전극의 PD 곡선들이다. 각각의 용액에서 emery cloth로 연마한 Cu 전극을 -0.6 V로 60초 동안 사전 환원(pre-reduction)시킨 후 10초 동안 평형 시간을 유지한 다음에 PD 곡선을 측정하였다. 부식 전위( $E_{\text{cor}}$ )는 Ar, 공기, 산소 분위기에서 각각 -0.302, -0.236, -0.129 V로 측정되었다. 반면에 부식전류는 Ar, 공기, 산소 분위기에서 각각 1.0, 6.8, 6.2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 산소 분위기의 경우가 공기 분위기 경우보다 크지 않았다. 이는 Tafel 기울기가 30 mV인 높은 산화 분극영역(higher polarization region)에서 일어나는 반

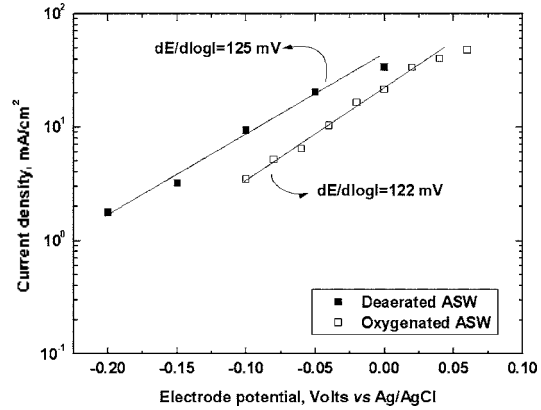
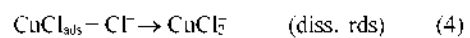
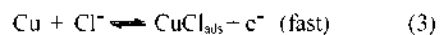


Fig. 7. Transient Tafel plots of copper electrode measured in the deaerated and oxygenated solutions of the artificial sea water.

응이 영향을 미치지 때문인 것으로 보인다. 즉 산소가 포화된 용액에서는 두 개의 Tafel 선에서 보는 바와 같이 낮은 전류밀도 뿐만 아니라 높은 전류밀도도 반응속도에 영향을 미치고 있는 것으로 보인다. 이는 두 개의 반응이 경쟁적으로 일어날 때 나타나는 현상이다.<sup>23,24</sup> 이 경우 전반응 (1)과 (2)가 병행하여 일어나는 것으로 보인다. Fig. 7은 대시간전류법(chronoamperometry)을 사용하여 10<sup>3</sup>초 미만(submillisecond)의 최대 전류를 초기 파라다의 전류( $I_{T0}$ )로 간주하여<sup>25,26</sup> 나타낸 transient Tafel plot이다. Ar 또는 산소 분위기 용액에서 산화반응에 대한 Tafel 기울기가 각각 125, 122 mV 이었다. 이는 반응 (1), (2) 모두가 첫 단계에서 1-전자 이동이 일어난다고 있음을 보여 주고 있다.

#### Anodic Reaction Mechanism

Ar 또는 산소 분위기 용액의 낮은 전위 영역에서 일어나는 구리 부식의 전반응은 앞에서 제안한 반응 (1)과 같을 것이다. 낮은 전위 영역에서 transient Tafel 기울기가 약 120 mV 이고 정류상태 Tafel 기울기가 60 mV에 접근하는 것으로 보아, 반응(1)은 Cl<sup>-</sup>의 흡착과 동시에 1-전자가 이동하는 반응(3)과 이어서 일어나는 속도결정단계인 반응(4)로 이루어진 것으로 보인다.



반응 (3)에 대한 속도식으로부터  $\theta/(1-\theta) = K_3[\text{Cl}^-]$

$\exp\{FE/RT\}$ 가 얻어지며 여기에서  $\theta$ 는 coverage,  $K_3$ 는 반응 (3)에 대한 평형상수,  $F$ 는 Faraday 상수,  $R$ 은 기체 상수,  $T$ 는 절대온도를 나타낸다. 속도결정단계인 반응 (4)로부터 부식전류  $i_{\text{diss}} = Fk_3\theta[Cl^-]$ 를 얻을 수 있으며 낮은 coverage 즉  $\theta$ 가 zero에 접근할 경우  $i_{\text{diss}}$ 는 식 (5)가 된다.

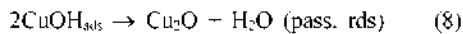
$$i_{\text{diss}} = Fk_3K_3[Cl^-]^2 \exp\{FE/RT\} \quad (5)$$

식 (5)에 log를 취해 정리하면 식 (6)이 된다.

$$\log i_{\text{diss}} = \text{const.} - 2\log[Cl^-] + E/0.0592 \quad (6)$$

식 (6)으로부터 구한 산화반응의 Tafel 기울기( $\beta_a = dE/d\log i_{\text{diss}}$ )는  $\sim 60$  mV로 이는 Fig. 6의 실험결과와 잘 일치한다. 또한 Fig. 7의 transient Tafel 기울기(122~125 mV)는 반응 (3)을 초기 단계에서 비가역반응으로 간주하면 부식전류  $i_{\text{diss}} = Fk_3[Cl^-] \exp\{FE/2RT\}$ 가 되며 여기에서 얻어지는 Tafel 기울기( $\beta_a$ )는 120 mV 이므로 이 역시 실험결과와 잘 일치하고 있다.

산소가 포화된 용액에서는 사전 환원 단계에서 산소의 환원반응( $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ )이 일어나므로(Fig. 6에서 환원전류의 크기( $i_{\text{ox}} \gg i_{\text{Ar}}$ )참조) 이 경우 Cu 전극 표면에 Cl<sup>-</sup>와 OH<sup>-</sup>의 흡착이 경쟁적으로 일어날 것이다. 더욱이 반응 (3)보다 반응 (7)의 표준 전위가 양의 값<sup>12</sup>을 갖는 것으로 보아 높은 분극 영역에서는 반응 (7)이 더 우선할 것 이므로 반응 (7)에 이어서 반응 (8)이 일어나는 것으로 보인다.<sup>17</sup>



반응 (7)에 대한 속도식으로부터  $\{\theta/(1-\theta)\} = K_3[OH^-] \exp\{FE/RT\}$ 를 얻을 수 있으며 부동화가 일어나는 Cu<sub>2</sub>O의 생성전류  $i_{\text{pass}} = Fk_3\theta^2$ 으로 주어진다. 낮은 coverage 즉  $\theta$ 가 zero에 접근할 경우  $i_{\text{pass}}$ 는 식 (9)가 된다.

$$i_{\text{pass}} = Fk_3K_3^2[OH^-]^2 \exp\{2FE/RT\} \quad (9)$$

식 (9)에 log를 취해 정리하면 식 (10)이 된다.

$$\log i_{\text{pass}} = \text{const.} - 2pH + E/0.0296 \quad (10)$$

식 (10)으로부터 구한 산화반응의 Tafel 기울기( $\beta_a = dE/d\log i_{\text{pass}}$ )은  $\sim 30$  mV로 이는 Fig. 6의 실험결과와 잘 일치하며, Fig. 7의 transient Tafel 기울기(122~125 mV)의 경우 반응 (7)을 초기 단계에서 반응 (3)처럼

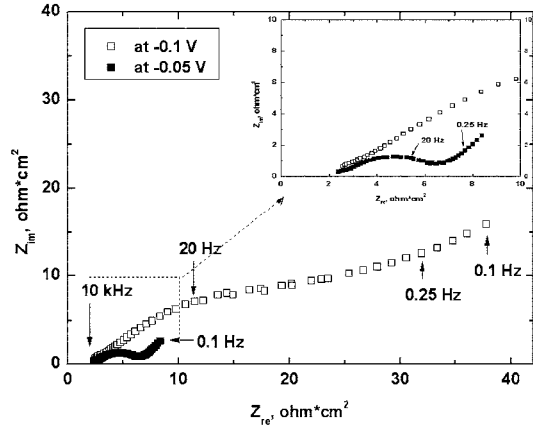


Fig. 8. Nyquist plots of copper electrode at the higher (-0.05 V) and the lower (-0.1 V) polarization in deaerated ASW.

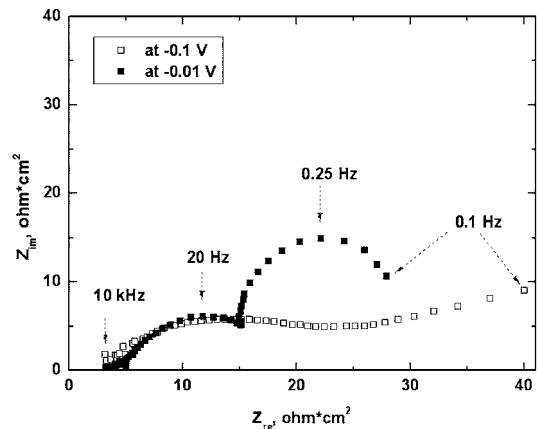


Fig. 9. Nyquist plots of copper electrode at the higher (-0.01 V) and the lower (-0.1 V) polarization in oxygenated ASW.

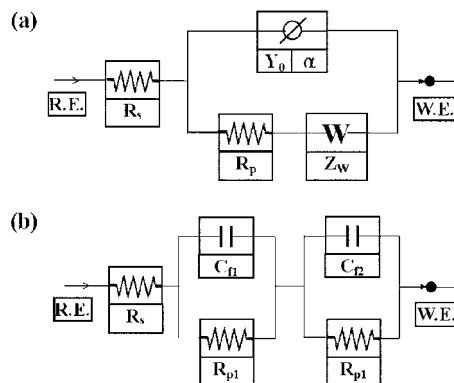


Fig. 10. Equivalent circuit used for impedance data analysis for the data shown in Fig. 8 and 9. [ $R_s$ , electrolytic resistance;  $R_p$ , polarization resistance;  $Y_0$ , CPE;  $Z_w$ , Warburg impedance;  $C_n$ , film capacitance].

Table 2. Electrochemical parameters obtained by the equivalent circuit simulation

$E_p$ (atm)	model	$R_s$ , ohm*cm <sup>2</sup>	$R_p$ , ohm*cm <sup>2</sup>	$Y_0$ , mS*s <sup>0.5</sup> /cm <sup>2</sup>	$\alpha$	$Z_w$ , ohm*cm <sup>2</sup> *s <sup>0.5</sup>
-0.1V(Ar)	CPE(A)	2.3	28	0.25	0.573	7.0
-0.05V(Ar)	CPE(A)	2.3	5.0	0.5	0.586	0.88
-0.1V(O <sub>2</sub> )	CPE(A)	2.8	21	0.08	0.623	12
-0.01V(O <sub>2</sub> )	2 semic. (B)	5.0	13( $R_{p1}$ ) 13( $R_{p2}$ )	$C_{n1}=0.61^*$ $C_{n2}=49^*$		

\*unit: mF/cm<sup>2</sup>

비가역반응으로 처리하면 Tafel 기울기가 120 mV 이하로 이 역시 실험 결과와 잘 일치한다.

#### Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

반응 (1) 또는 반응 (2)가 주로 일어나는 것으로 보이는 Tafel plots의 산화 영역(Fig. 6)의 낮은 분극(lower polarization) 영역과 높은 분극(higher polarization) 영역에서 EIS를 측정하여 얻은 Nyquist 도표를 Fig. 8 (Ar 분위기)과 Fig. 9(산소 분위기)에 나타내었다. 각 경우에 Fig. 10과 같은 등가회로(equivalent circuits)를 적용하여 계산한 인자(parameter)들을 Table 2에 요약하였다. Ar 분위기와 산소 분위기의 낮은 전위에서는 반응 (1)에 의한 CuCl<sub>2</sub>막의 형성과 CuCl<sub>2</sub>의 확산으로 인한  $R_p$ , CPE,  $Z_w$ 가 관측되었으나, 산소 분위기의 높은 전위에서는 Cl<sup>-</sup>의 영향은 CuCl<sub>2</sub>막을 형성하는 정도이고 산소의 영향이 더 크게 작용하여 반응 (2)에 의한 Cu<sub>2</sub>O와 같은 비교적 안정한 피막이 형성되므로 두 개의 전형적인 반원이 관측된 것으로 보인다. 이는 산소가 포화된 용액의 경우, Fig. 6에서 볼 수 있는 Tafel 기울기가 꺾기는 현상과 일치한다. 즉 반응 (1)과 반응 (2)가 병행하여 일어나기 때문에 나타나는 현상일 것이다. 따라서 이 경우에 Fig. 9의 (B) 모형을 적용하였으며 반원의 정점에서는  $2\pi f = 1/RC$ 를 적용하여 피막의 축전용량을 계산하였다.<sup>27</sup>

#### 결 론

인공해수에서 Cu의 산화 반응은 Cl<sup>-</sup>의 영향이 크게 작용하는 반응[Cu + 2Cl<sup>-</sup> ⇌ CuCl<sub>2</sub> + e<sup>-</sup>]과 OH<sup>-</sup>의 영향이 크게 작용하는 반응[2Cu + 2OH<sup>-</sup> → Cu<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O + 2e<sup>-</sup>]가 병행하여 경쟁적으로 일어나는 것으로 보인다. 인공해수에 녹아 있는 산소를 제거한 Ar 분위기에서는 Cl<sup>-</sup>의 영향이 크게 작용하여 CuCl<sub>2</sub>가 생성되는 부식반응이 주로 일어나는 반면에 산소의 농도가

증가하면 Cu<sub>2</sub>O가 생성되는 반응이 지배적으로 일어나 부동화 현상이 일어나는 것으로 보인다. 여러 가지 전기화학적 인자들로부터 인공해수에서 구리의 부식과 부동화는 모두 가역적인 1-전자 전이의 산화 반응에 이어 비가역 화학반응(E<sub>1</sub>C<sub>1</sub>)이 일어나는 반응 경로임을 제안할 수 있었다.

본 연구는 2007년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어졌습니다.

#### 인용문헌

1. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria* (English Ed. By J.A. Franklin), Nat. Assoc. Corr. Eng., Houston, 1974, 384-398.
2. Bertocci, B. *Electrochim. Acta*, **2004**, *47*, 1831.
3. Lee, H. P.; Nobe, K. *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, *132*, 1031.
4. Lee, H. P.; Nobe, K. *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, *133*, 2035.
5. King, F.; Quinn, M. J.; Litke, C. D. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *385*, 45.
6. King, F.; Litke, C. D.; Quinn, M. J.; LeNeveu, D. M. *Corros. Sci.*, **1995**, *37*, 833.
7. Gu, Z. H.; Xia, S. J.; Fahidy, T. Z. *Electrochim. Acta*, **1996**, *41*, 2045.
8. Osman, M. M. *Mat. Chem. and Phys.*, **2001**, *71*, 12.
9. Itagaki, M.; Hirata, Y.; Watanabe, K. *Corros. Sci.*, **2003**, *45*, 1023.
10. Ovchinnikov, S. N.; Aleksandrova, T. P.; Vais, A. A. *Russ. J. Electrochem.*, **2004**, *40*, 755.
11. Azzi, M. *et al. Corros. Sci.*, **2004**, *46*, 1833.
12. Stupnisek-Lisac, E.; et al. *Electrochim. Acta*, **2003**, *48*, 985.
13. Stupnisek-Lisac, E.; et al. *J. Appl. Electrochem.*, **2004**, *34*, 545.
14. Rahmouni, K.; Keddad, M.; Sghiri, A.; Takenouti, H. *Corros. Sci.*, **2005**, *47*, 3249.
15. Kear, G.; Barker, B. D.; Walsh, F. C. *Corros. Sci.*, **2004**,

- 46, 109.
16. Sherif, E. M.; Park, S. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 4665.
17. Sherif, E. M.; Park, S. *Corr. Sci.*, **2006**, *48*, 4065.
18. Gupta, R. K.; Singh, R. A. *Mat. Chem. and Phys.*, **2006**, *97*, 226.
19. Grosseau-Poussard, J. L.; Dinhut, J. F.; Silvain, J. F.; Sabot, R. *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, *151*, 49.
20. Girault, P.; Grosseau-Poussard, J. L.; Dinhut, J. F.; Marechal, L. *Nucl. Instr. and Meth. B*, **2001**, *174*, 439.
21. Leroy, L.; Girault, P.; Grosseau-Poussard, J. L.; Dinhut, J. F. *Nucl. Instr. And Meth. B*, **2002**, *198*, 49.
22. Li, D.; Chen, S.; Zhao, S.; Ma, H. *Colloids and Surf. A.*, **2006**, *273*, 16.
23. Conway, B. E. *Theory and Principles of Electrode Processes*, Ronald Press, New York, **1965**.
24. Chon, J. K.; Paik, W. *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **1981**, *2*, 1.
25. Robinson, J.; et al. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1985**, chap. 2.
26. Chon, J. K.; Paik, W. *J. Kor. Chem. Soc.*, **1974**, *18*, 391.
27. Girault, H. H. *Analytical and Physical Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, **2004**, 349.
-