

## Borate 완충용액에서 아연의 부식에 대한 대류와 대기의 영향

정세진 · 김연규\*

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과  
(접수 2011. 5. 24; 수정 2011. 6. 21; 게재완료 2011. 6. 21)

### Hydrodynamic and Atmospheric Effects on Corrosion of Zinc in Borate Buffer Solution

Sejin Chung and Younkyoo Kim\*

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin, Kyunggi-Do 449-791, Korea  
(Received May 24, 2011; Revised June 21, 2011; Accepted June 21, 2011)

**요 약.** Borate 완충용액에서 전극의 회전속도와 용액에 녹아 있는 O<sub>2</sub>가 Zn-RDE의 부식에 미치는 영향을 조사하였다. 아연의 부식은 RDE의 회전속도와 산소의 양에 크게 영향을 받았으며, 부식 반응구조로 가역적 1-전자 전이에 이어서 일어나는 불균등화 반응(disproportion reaction)을 제안하였다.

**주제어:** 아연, 부식, 산소, 대류, Prepassive 필름, Borate 완충용액

**ABSTRACT.** It was investigated into the effects on zinc corrosion of the rotation speed of Zn-RDE and the oxygen concentration in borate buffer solution. Zinc corrosion was heavily influenced on the rotation speed of electrode and the oxygen concentration. We have suggested the disproportion reaction following the reversible one electron transfer as the corrosion mechanism of zinc.

**Keywords:** Zinc, Corrosion, Oxygen, Hydrodynamic effect, Prepassive film, Borate buffer

## 서 론

아연(zinc)은 전기적 매개체와 에너지 보관장치 등에 사용되는 가격이 저렴한 매력적인 물질이며, 아연(zinc) 화합물은 페인트, 화장품, 제약 등 일상 생활에 광범위하게 사용되고 있다. 뿐만 아니라 강철(steel) 등 여러 가지 금속 재료에 아연을 도금 하거나 합금한 재료들은 자동차, 전기기기(전극), 광학기기, 방직기, 건축기계 등 다양한 부품을 제조하는데 사용되고 있다. 이와 같은 다양한 응용 성 때문에 아연의 부식과 부동화에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다.<sup>1-10</sup>

본 연구는 아연의 회전원판전극(rotating disk electrode: RDE)을 작업 전극으로 사용하여 borate 완충용액에서 일어나는 아연의 부식에 미치는 대류와 대기의 영향을 변전위법(Potentiodynamic method)을 사용하여 조사하였다.

## 실 험

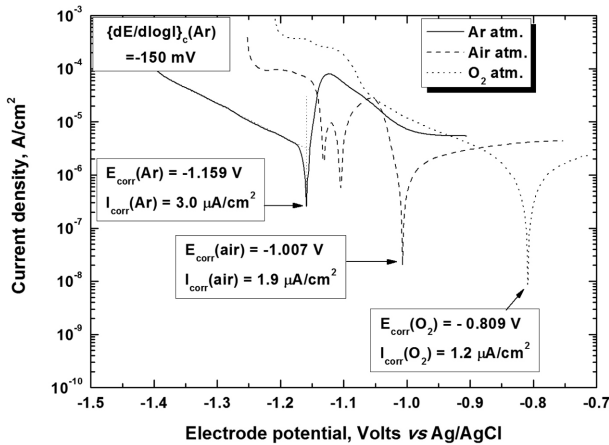
RDE-system과 전극은 모두 BAS(Bioanalytical system)사 제품으로 구성된 전기화학 셀(cell)을 사용하였으며, 작업

전극은 직경이 3.0 mm인 Zn-RDE, 기준전극은 포화Ag/AgCl, 보조전극은 Pt-wire로 구성하였다. 따라서 본 논문에서 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 모든 전기화학 실험은 Gamry사의 Model G 750/ZRA Potentiostat/Galvanostat와 동일 사의 DC105(Corrosion Techniques)와 Echem Analyst software를 사용하여 데이터를 측정하고 분석하였다.

모든 시약은 시중에서 구입한 분석 급(AR grade) 시약을 사용하였으며, borate 완충용액은 0.50 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 수용액에 0.50 M NaOH 수용액을 첨가하여 pH를 조절하였다. Zn-RDE 전극은 No. 1200의 연마지(emery paper)에 이어서 0.1 μm alumina 곤죽으로 덮인 emery cloth로 연마한 후 증류수로 씻은 다음에 실험하였다. Ar, 공기 및 산소 대기 조건에서 zinc의 부식을 측정하기 위하여 Ar, 공기 및 산소를 15분 이상 purging한 후 각 기체의 분위기에서 산화물을 제거하기 위하여 zinc의 사전 환원 조건인 -1.3 V에서 60초 동안 환원한 후 30초의 평형시간을 둔 다음에 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### Potentiodynamic(Pd) measurements



**Fig. 1.** Typical potentiodynamic curves for Zn RDE in the solution of borate buffer (pH=8.90) when  $\omega=0$  rpm and  $dE/dt=1$  mV/s under various atmospheres (Ar, air and  $O_2$ ).

pH 8.90인 borate 완충용액에서 각각의 대기(Ar, Air,  $O_2$ ) 분위기에서 측정된 Pd-곡선과 이 곡선으로부터 구한 전기화학적 인자들을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 산화와 환원의 Tafel 선을 확장하여 만나는 점으로부터 구한 부식전위는 Ar, 공기 및 산소 분위기에서 각각 -1.159, -1.007, 및 -0.809 V이었으며, 부식전류는 3.0, 1.9, 및 1.2  $\mu A/cm^2$  이었다. 즉 borate 완충용액에 산소의 농도가 증가함에 따라 부식전위가 양의 방향으로 이동하였고, 부식전류는 감소하였다.

산소가 제거된 Ar 분위기에서는 반응(1)에 의한 환원만 일어나지만 공기와 산소 분위기에서는 반응(2)와 같은 환원반응이 추가되어 환원전류가 증가하기 때문에 부식전위는 양의 방향으로 이동한 것이다. 또한 전위가 양의 방향으로 이동하면 환원 반응에 의하여 생성된  $OH^-$ 와 반응(3)의 산화반응으로 생성된  $Zn^{2+}$ 가 반응(4)에 의해  $Zn(OH)_2$ 를 형성하며, 이렇게 생성된  $Zn(OH)_2$ 는 반응(5)와 같은 탈수 반응에 의하여  $ZnO$ 와 같은 부동화 피막을 만들기 때문에 부식전류가 감소하는 것으로 보인다.

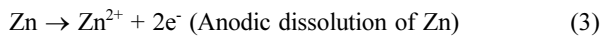
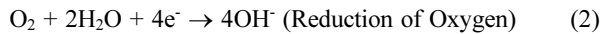
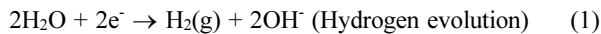
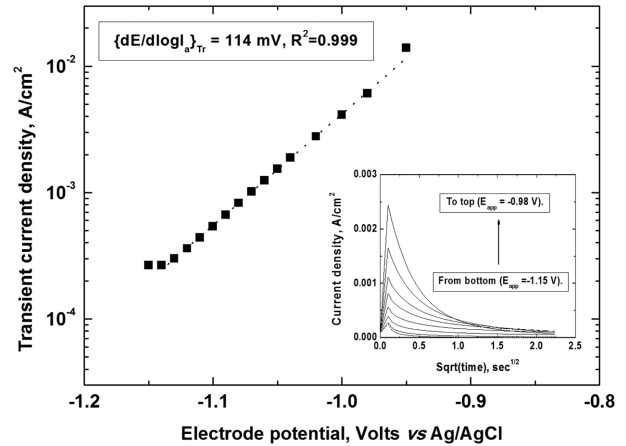


Fig. 1에서 보는 바와 같이 공기와 산소 분위기에서 측정된 Pd-곡선은 Ar 분위기의 Pd-곡선보다 복잡한 Pd-곡선이다. 이는 반응(4)에 의한  $Zn(OH)_2$ 가 non-passive film<sup>11,12</sup> 또는 pre-passive film<sup>13,14</sup>으로 불리는 불안정한 부동화(unstable passive state) 상태에 머물기 때문인 것으로 보인다. 이는



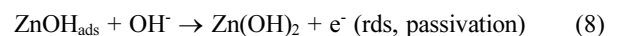
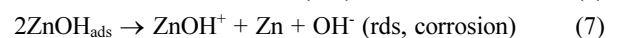
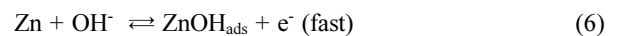
**Fig. 2.** Tafel plot obtained from the transient current of the chronoamperograms (inset in this figure).

뒤에서 다시 논의할 것이다.

#### Anodic and cathodic reaction mechanism under Ar atm

산화반응의 경우에 일정한 전극전위에서 시간에 따라 변하는 전류를 Fig. 2(inset)에 도시하였다. 짧은 시간 동안에 측정된  $I-t^{1/2}$  plot에서  $t \rightarrow 0$ 로 외삽하여 측정된 전류( $I_{t=0}$ )는  $t=0$ 에서 순수한 전자전이에 의한 전류(faradic current)이다.<sup>15-18</sup> 전극전위에 대해 faradic current를 나타낸 Fig. 2로부터 구한 과도(transient) Tafel 기울기는 114 mV 이었으며 이는 1-전자 전이의 경우 계산 값 118 mV와 잘 일치하고 있다. pH 8~9의 약한 염기성 용액에서는  $Zn(OH)^+$ 가 열역학적으로 안정한 화학 종으로 보고된 바 있다.<sup>19</sup> 즉 이 과정에서  $Zn(OH)^+$ 가 만들어진 것으로 보인다.

Ar 분위기에서 borate buffer의 pH를 8.45~9.40까지 변화시키면서 측정된 Tafel plots은 Fig. 3과 같으며, 부식이 일어나는 Tafel 영역에서  $I=1.0 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>일 때 pH 변화에 대한 전위의 변화( $dE/dpH$ )<sub>i</sub>와 부식전위의 pH 의존도( $dE_{corr}/dpH$ )는 각각 -59과 -57 mV로 측정 오차범위 안에서 잘 일치하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 환원반응의 Tafel 기울기( $\beta_c$ )는 pH에 따라 18~24 mV를 나타내었다. 다른 연구자들의 보고에 의하면<sup>20</sup> 용액의 이온세기가 0.5 M 정도인 경우에 13~26 mV, 0.05 M인 경우에 34 mV 이었다. 본 연구에서 사용한 용액도 이온세기가 0.5 M 부근이므로 유사한 결과로 보이며,  $\beta_a$ 를 30 mV로 간주하여 전 반응(3)~(5)에 대한 반응구조를 다음과 같이 제안하였다.



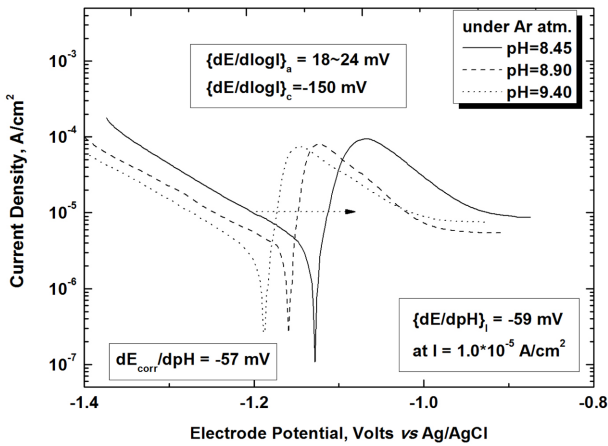
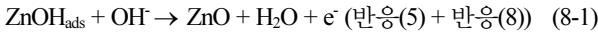


Fig. 3. Tafel plots in the solutions of borate buffer (various pH) under argon atmosphere.

or



반응(6)에 의한 속도 식으로부터  $\{\theta/(1-\theta)\} = K_6([\text{OH}^-]) \exp\{FE/RT\}$ 가 얻어지며 여기에서  $\theta$ 는 덮임률(coverage),  $K_6$ 는 반응(6)의 평형상수,  $F$ 는 Faraday상수,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도를 나타낸다. 부식반응의 속도결정단계인 반응(7)의 속도는  $v = k_7\theta^2$ 이므로 낮은 덮임률, 즉  $\theta$ 가 0에 접근할 경우에 아연이 녹아 나오는 전류  $I_{\text{diss}}$ 은 식 (9)이 되며, 식 (9)에 log를 취하여 정리하면 식 (10)이 된다.

$$I_{\text{diss}} = k_7(K_6)^2([\text{OH}^-])^2 \exp\{2FE/RT\} \quad (9)$$

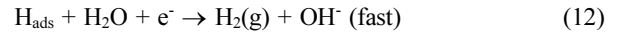
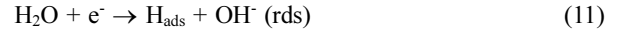
$$\log(I_{\text{diss}}) = \text{const.} + 2\text{pH} + 2E/0.0592 \quad (10)$$

식 (10)으로부터 구한 Tafel 기울기( $\beta_a = dE/d\log I_{\text{diss}}$ ) ~ 30 mV와 pH 의존도( $dE/d\text{pH}$ ) ~ -60 mV는 각각 Fig. 3의 실험 결과와 비교적 잘 일치하고 있다. 반응(6)을 초기 단계에서 비가역 반응으로 간주하면  $I_{\text{diss}} = Fk_6 \exp\{FE/2RT\}$ 가 되며 여기서 계산된 과도 Tafel 기울기( $\{\beta_a\}_{\text{tr}} = (dE/d\log I_a)_{\text{tr}}$ )는 약 120 mV이고 Fig. 2에서 실험을 통해 얻은 과도 Tafel 기울기는 114 mV이므로 이 역시 이론 값에서 크게 벗어나지 않고 있다.

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 는 반응식 (7)과 같은 부식반응에 이어 일어나는  $\text{ZnOH}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ 와 같은 침전반응 또는 전극 전위의 영향이 큰 반응 (8)에 의하여 먼저 생성되나, 열역학적으로 더 안정한 ZnO로 점차적으로 변화할 것이며<sup>8-10</sup> 이는 산화 막의 성장과정에서 전기장의 도움으로 일어나는 탈수반응(field assisted dehydration)에 의해 일어날 것이다.<sup>21-25</sup> 따라서 생성된 ZnO는 수용액과 접하면 표면의 일부는  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 로 변할 수도 있을 것이다.<sup>10</sup>

Fig. 1에서 환원반응의 Tafel 기울기가 -150 mV 이었고 Fig. 3에서 부식 전위의 pH 의존도  $dE_{\text{corr}}/d\text{pH}$ 가 -57 mV 인

것으로 보아, 환원 반응의 메커니즘은 반응 (11)과 같은 느린 Volmer 반응에 이어 빠른 Heyrovsky 반응 (12)이 일어나는 것으로 보인다.



$$\log I_{\text{cath}} = \text{const.} - (\alpha_c)E/0.0592 \quad (13)$$

$$[\text{H}^+]^2 = (\text{Const.}) \exp\{(2 + \alpha_c)FE_{\text{corr}}/RT\} \quad (14)$$

따라서 반응(11)에 의한 속도 식으로부터 얻어지는 Tafel 영역의 환원전류는,  $I_{\text{cath}} = 2Fk_{11} \exp\{-(\alpha_c)FE/RT\}$  이므로, 대수를 취하면 식 (13)이 된다. 여기서 반응(11)의 전자 전이계수,  $\alpha_c$ 를 0.5로 가정하면 환원 반응의 Tafel 기울기  $\{d\log E/d\log I_{\text{cath}}\}$ 는 -118 mV이다. 측정 값 -150 mV는  $\alpha_c$ 가 0.4일 때와 일치한다. 이는 전극표면에 흡착된  $\text{OH}^-$ 의 영향으로 위치에너지 장벽(potential energy barrier)의 대칭성에 약간의 차이가 생기기 때문일 것이다. 산화와 환원 반응의 Tafel 선이 만나는 점의 전위는 부식전위이고, 전류는 부식전류이다. 따라서  $E = E_{\text{corr}}$  일 때,  $I_{\text{diss}} = I_{\text{cath}}$  이므로 식 (14)이 성립하며, 앞에서 언급한 바와 같이  $\alpha_c$ 가 0.4이면 부식전위의 pH 의존도( $dE_{\text{corr}}/d\text{pH}$ )는 -49 mV로 Fig. 3에서 얻은  $dE_{\text{corr}}/d\text{pH}$ 에 근접하고 있다.

Potentiodynamic curves – atmospheric effects

Fig. 1이 보이는 각 분위기의 Tafel-형 Pd-곡선을 선형 Pd-곡선과 함께 Fig. 4(Ar), Fig. 5(air), Fig. 6( $\text{O}_2$ )에 나타내었다. Fig. 4의 경우 환원 영역에서는 반응(1)과 같은 환원 반응이, 산화 영역의 경우 부식전위와 산화부유리( $E_p = -1.124$  V) 사이에서는 반응(3)과 같은 부식반응,  $E_p$ 보다 양의 전극전위에서는 반응(4)와 같은 부동화 반응이 일어나 전류가 감소하며 -1.0 V(Flade potential,  $E_F$ )보다 양의 전위에서는 반응(5)에 의하여 생성된 ZnO의 부동화 효과가 크기

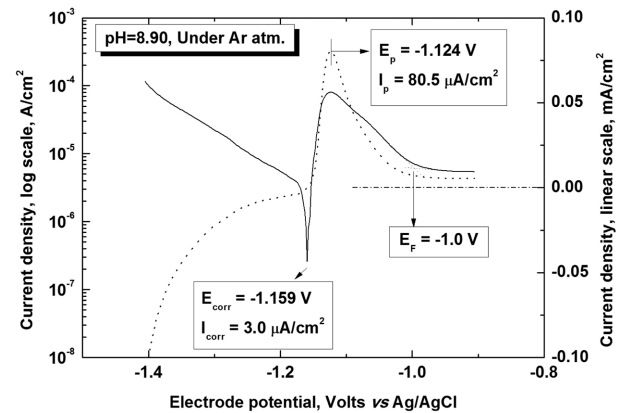


Fig. 4. Tafel-type plot and linear polarization curve for Zn RDE under argon atmosphere.

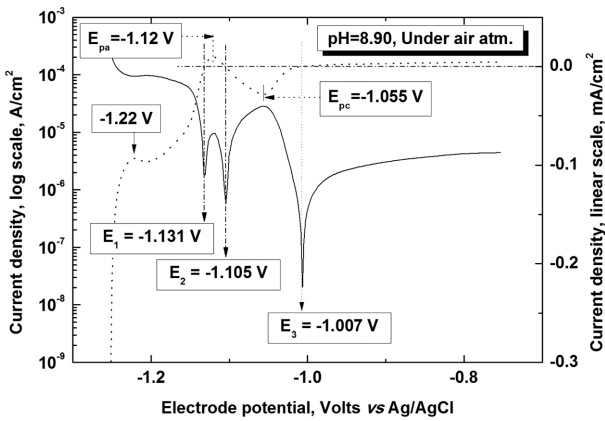


Fig. 5. Tafel-type plot and linear polarization curve for Zn RDE under air atmosphere.

때문에 정류상태를 유지하는 것으로 보인다. 그러나 Fig. 5에서 보는 바와 같이 공기 분위기의 경우, Ar 분위기의 부식전위(-1.159 V)보다 양의 전위인 -1.131( $E_1$ )과 -1.105( $E_2$ ) V 사이에 산화반응에 의한 작은 봉우리( $E_{pa} = -1.12$  V)를 보이고 이어서 다시 환원봉우리( $E_{pc} = -1.055$  V)를 보인 다음에 부식전위( $E_{corr} = E_3 = -1.007$  V)가 나타난 후 부동화가 일어나는 것으로 보인다.  $E_1$ 과  $E_2$ 사이의 산화 영역을 불안정한 부동화 영역(unstable passivating region)이라 부르며,<sup>11,12</sup> 이 영역에서는 Zn-전극이 산화될 수 있고(Fig. 4참조) 또는 반응(2)의 환원에 의한 OH<sup>-</sup> 이온이 생성될 수 있는 영역이므로 Ar 분위기의 경우와 마찬가지로 반응(6), (7), (8)과 같은 산화 반응이 일어날 수 있을 것이다. 그러나  $E_1$ 보다 높은 전위인  $E_2$ 와  $E_3$  사이에서 환원 전류가 관측되었으므로 이를 환원고리(cathodic loop)라고 한다.<sup>11,12</sup> 환원고리가 나타나는 이유는  $E_2$ 와  $E_3$  사이에서 Zn-전극의 산화 반응은 계속하여 일어나고 있지만 용액에 녹아 있는 산소의 환원전류가 더 크기 때문일 것이다.  $E_3$ (-1.007 V)보다 높은 전위에서는 Fig. 4의  $E_f$  보다 높은 전위이므로 반응(8-1)과 같이 ZnO가 형성되어 안정한 부동화 막을 형성하는 것으로 보인다. 또한 Fig. 5에서 약 -1.2 V 부근의 환원전류(-0.096 mA/cm<sup>2</sup>)는 용액에 포화된 공기 중의 산소가 환원되는 반응(2)에서 나타나는 한계전류(limiting current)로 보인다.

산소가 포화된 Fig. 6의 경우, 공기 분위기의 경우에 보였던 불안정 부동화와 환원고리가 관측되지 않았으며 부식전위가 -0.809 V까지 양의 방향으로 이동하였다. 그러므로 이 경우엔 반응(6)에 이어 반응(8-1)이 일어나 ZnO와 같은 안정한 부동화 막이 생성되는 것으로 보인다. 약 -1.17 V 부근에서 보이는 환원전류(-0.37 mA/cm<sup>2</sup>)는 용액에 녹아 있는 산소의 환원 반응(2)에 의한 한계전류 일 것이다. 공기가 포화된 경우보다 산소가 포화된 용액은 산

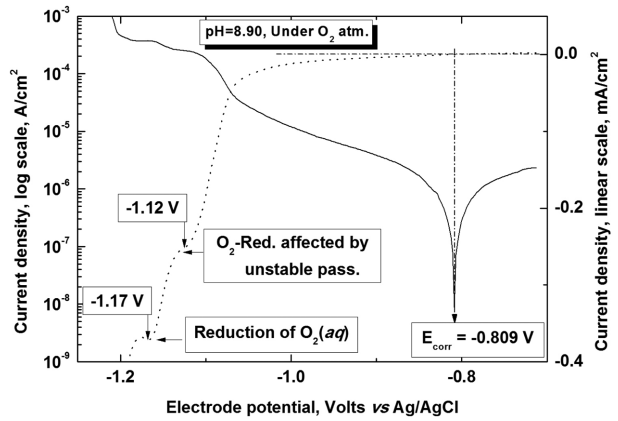


Fig. 6. Tafel-type plot and linear polarization curve for Zn RDE under O<sub>2</sub> atmosphere.

소의 농도가 크므로 환원 전류도 증가하여 Fig. 5에서 보이는 불안정 부동화에 의한 산화 봉우리와 환원고리가 보이지 않고 단지 -1.12 V 부근에서 산소의 환원전류에 의해서 약한 문턱 값(threshold value)만이 나타난 것으로 보인다.

Effect of Hydrodynamics

Fig. 7, 8, 9는 각각 Ar, air, O<sub>2</sub> 분위기에서 Zn-RDE의 회전속도의 변화에 따른 Pd-곡선들이다. 이 Pd-곡선들로부터 구한 회전속도에 대한 부식전위의 변화는 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 7(Ar 분위기)에서 -1.2 V보다 낮은 전위에서 환원 전류와 -1.0 V 보다 높은 전위에서 산화 전류는 회전속도의 증가에 따라 증가하였다. 이는 대류(convection)의 영향으로 한계전류가 Levich 식( $I_L \propto \omega^{1/2}$ )에 따라 증가한 것이다.<sup>26</sup> 상대적으로 낮은 회전속도( $\omega \leq 500$ )에서는 수소가 발생

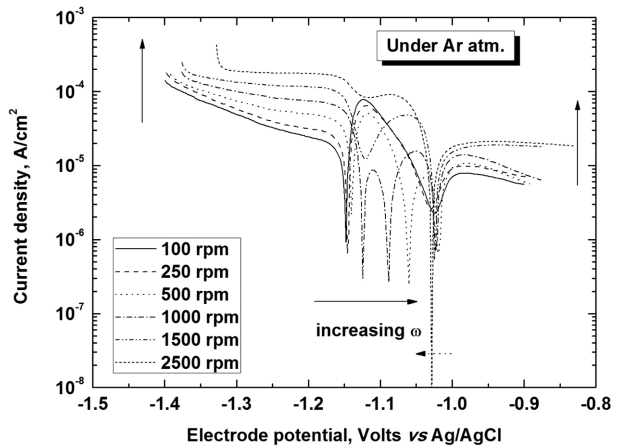


Fig. 7. Polarization curves for the different rotation rates of Zn-RDE in borate buffer (pH=8.90) solution under Ar atmosphere. (dE/dt=1 mV/s).

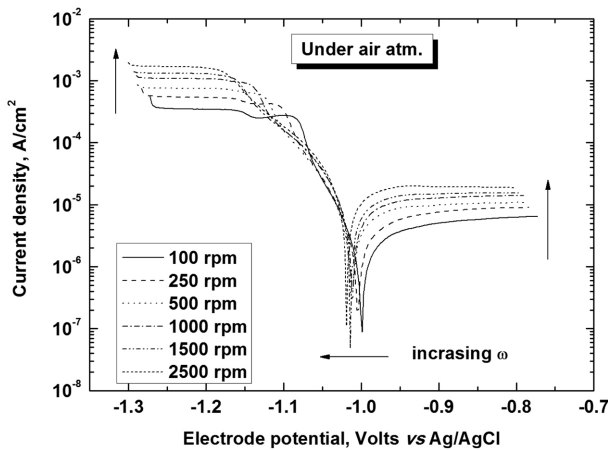


Fig. 8. Polarization curves for the different rotation rates of Zn-RDE in borate buffer (pH=8.90) solution under air atmosphere. (dE/dt=1 mV/s).

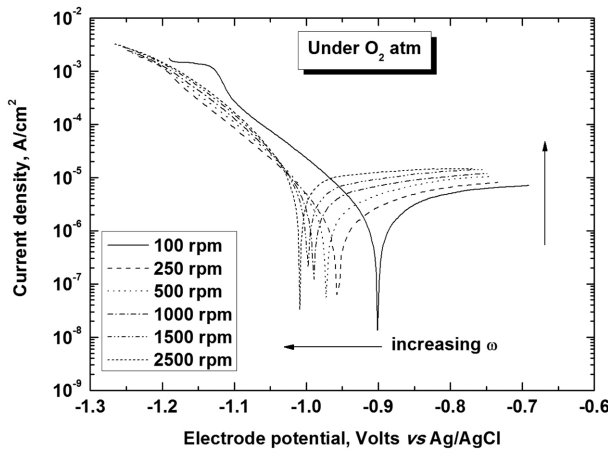


Fig. 9. Polarization curves for the different rotation rates of Zn-RDE in borate buffer (pH=8.90) solution under O<sub>2</sub> atmosphere. (dE/dt=1 mV/s).

하는 반응(1)의 한계전류 영역과 Zn(OH)<sub>2</sub>가 생성되는 산화반응의 Tafel 영역(반응(7))에 의하여 부동화 전위가 결정되므로 환원전류의 영향이 커서 부식전위는 회전속도의 증가에 따라 양의 방향으로 이동하였다(Fig. 10참조). 그러나 높은 회전속도( $\omega > 500$ )의 경우에 ZnO가 생성되는 산화반응의 Tafel영역(반응(8-1))의 영향이 더 커져 부식전위가 음의 방향으로 이동하였다.

Fig. 8(air)과 Fig. 9(O<sub>2</sub>)에서 회전속도가 100 rpm 이상이 되면, 산소의 환원반응인 반응(2)의 물질이동속도가 전하이동속도 보다 빨라져 전극의 회전속도에 영향을 받지 않는 Tafel 영역을 보이지만, 부식과 부동화 반응 속도는 회전속도에 따라 증가하였다. 따라서 부식전위는 회전속도의 증가에 따라 음의 방향으로 이동하였으며, 부식전류는 증가하였다. Fig. 10에 보인 바와 같이  $\{dE_{\text{corr}}/d\log\omega\}$ 는

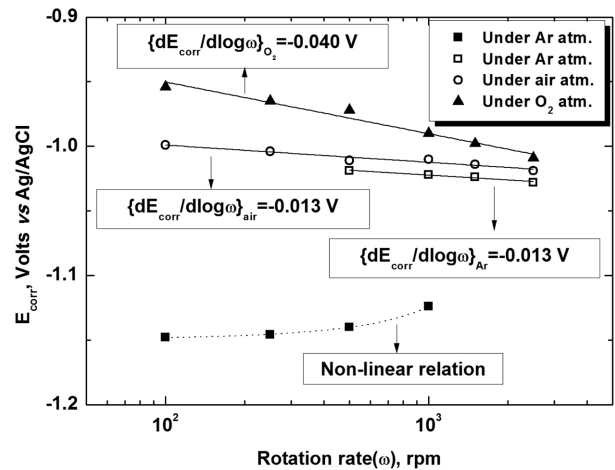


Fig. 10. The corrosion potentials for the different rotation rates of Zn-RDE under Ar, air, and O<sub>2</sub> atmosphere.

공기가 포화된 경우 -13 mV, 산소가 포화된 경우 -40 mV 이었으며,  $\{dI_{\text{corr}}/d\log\omega\}$ 는 그림으로 표현하지는 않았지만 각각 0.88, 0.97로 1에 접근하였다. 특히, 공기가 포화된 경우 회전속도가 0 rpm 일 때는 Fig. 5와 같이 불안정한 부동화 현상을 보이나, Fig. 8과 같이  $\omega \geq 100$  rpm 일 경우에는 이러한 현상이 보이지 않는다. 이는 불안정한 부동화에 의한 산화전류는 작기 때문에 대류의 영향으로 증가한 산소의 환원전류에 가리워지기 때문일 것이다.

### 결론

Borate 완충용액에서 전극의 회전속도와 용액에 녹아 있는 O<sub>2</sub>가 Zn-RDE의 부식에 미치는 영향을 조사하였다. RDE의 회전속도에 의한 영향은 Levich 식( $I \propto \omega^{1/2}$ )을 따랐으며 용액에 녹아 있는 산소의 양이 증가함에 따라 증가한 산소의 환원전류에 의해 부식전위는 양의 방향으로 이동하고 부식전류는 감소하였다. 공기가 포화된 경우 불안정한 부동화 현상이 관찰되었으며 이는 Zn(OH)<sub>2</sub>에 의한 pre-passive film이 형성에 기인한 것으로 보이며, 아연의 부식은 가역적 1-전자 전이에 이어서 일어나는 불균등화 반응(disproportion reaction)에 의한 것으로 보인다.

본 연구는 2011년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어졌습니다.

### REFERENCES

1. Brodd, B. J.; Leger, V. E. *Encyclopedia of Electrochemistry of Elements*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1976, vol. 5, p 35.
2. Fontana, M. G. *Corrosion Engineering*; McGraw-Hill Book

- Co.: New York, 1986; p 244.
3. Leygraf, C. *Atmospheric Corrosion*, Marcus, P.; Oudar, J. Eds.; Marcel Dekker: New York, 1995; chapter 12.
  4. Yang, H.; Cao, Y.; Ai, X.; Xiao, L. *J. Power Source* **2004**, *128*, 97.
  5. Gimenez-Romero, D.; Garcia-Jareno, J. J.; Vicente, F. *Electrochem. Comm.* **2004**, *6*, 903.
  6. Garcia-Jareno, J. J.; Gimenez-Romero, D.; Keddad, M.; Vincente, F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4953.
  7. Lang, G. G.; Horany, G. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *583*, 148.
  8. Amin, M. A. *Electrochim. Acta.* **2005**, *50*, 1265.
  9. Amin, M. A.; Hassan, H. H.; Abd El Rehim, S. S. *Electrochim. Acta.* **2008**, *53*, 2600.
  10. Abd El Aal, A. A. *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 41.
  11. Vankeerberghen, M.; Gavrillov, S.; Nelissen, G. *Corros. Sci.* **2001**, *43*, 37.
  12. Flitt, H. J.; Schweinsberg, D. P. *Corros. Sci.*, **2005**, *47*, 2125.
  13. Bockris, O'M.; Khan, S. U. M. *Surface Electrochemistry, A Molecular Level Approach*; Plenum Press, New York, 1993; p 781.
  14. Harrington, S. P.; Wang, F.; Devine, T. M. *Electrochim. Acta.* **2010**, *55*, 4092.
  15. Greef, R.; Peat, R.; Peter, L. M.; Pletcher, D.; Robanson, J. *Instrumental Methods in Electrochemistry*; Ellis Horwood, Chichester, 1985, chapter 2.
  16. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamental and Applications*, 2nd ed., John Wiley and Son: New York, 2001, chapter 5.
  17. Chon, J.-K.; Kim, Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2007**, *51*, 305.
  18. Chon, J.-K.; Kim, Y. *J. Kor. Electrochem. Soc.* **2008**, *11*, 159.
  19. Goux, A.; Pauporte, T.; Chivot, J.; Lincot, D. *Electrochim. Acta.* **2005**, *50*, 2239.
  20. Flitt, H. J.; Schweinsberg, D. P. *Corr. Sci.* **2010**, *52*, 1905.
  21. Chon, J.-K.; Paik, W. *J. Kor. Chem. Soc.* **1974**, *18*, 392.
  22. Dignam, M. J. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; Bockris, J.O'M.; Conway, B.E.; Yeager, E.; White, R.E. Eds.; Plenum Press: New York, 1981, Vol. 4, p 252.
  23. Gudic, S.; Radosevic, J.; Visekruna, A.; Kliskic, M. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 773.
  24. Nunoko, Y.; Ohtsuka, T.; Sakamoto, T. *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 4005.
  25. Zhdanov, V. P.; Kasemo, B. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *452*, 285.
  26. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamental and Applications*, 2nd ed., John Wiley and Son: New York, 2001, chapter 9.
-