

Borate 완충용액에서 철의 부식에 대한 대기의 영향

김현철 · 김연규*

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2012. 9. 5; 게재확정 2012. 10. 8)

Atmospheric Effects on Corrosion of Iron in Borate Buffer Solution

Hyun-chul Kim and Younkoo Kim*

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin,
Kyunggi-Do, 449-791, Korea. *E-mail: kimyk@hufs.ac.kr
(Received September 5, 2012; Accepted October 8, 2012)

요약. 변전위법과 선형분극법을 이용하여 Borate 완충용액에서 철의 부식에 대한 대기의 영향을 조사하였다. 철의 부식은 용액 속에 녹아있는 산소의 양에 크게 영향을 받았다. 용액에 녹아 있는 산소의 환원반응으로 환원전류가 증가하여 부식전위가 양의 방향으로 이동하였다. 물 또는 산소의 환원 반응에 의하여 생성된 OH⁻ 이온은 철 전극의 전기이중층에 OH⁻ 이온의 농도를 증가시켜 철 전극에 OH⁻ 이온의 흡착을 용이하게 하였다. 철 전극 표면에 OH⁻ 이온의 흡착은 Langmuir isotherm 또는 Temkin logarithmic isotherm을 이용하여 설명할 수 있었다.

주제어: 철, 부동화 막, 흡착, Langmuir, Temkin

ABSTRACT. Using potentiodynamic and linear polarization method, the atmospheric effect on the corrosion of iron in borate buffer solution was investigated. The corrosion of iron was heavily influenced by the degree of oxygen concentration. The supply of reduction current was increased by the reduction of dissolved oxygen, and the corrosion potential of iron was shifted to the positive side. The OH⁻ ion, which was produced through the reduction of either water or oxygen, significantly increased the OH⁻ ion concentration inside of the electrical double layers of iron electrode, and facilitated the adsorption of OH⁻ ion on the surface of the iron electrode. The adsorption of OH⁻ ion on the iron electrode can be explained either by Langmuir isotherm or by Temkin logarithmic isotherm.

Key words: Iron, Oxide film, Adsorption, Langmuir, Temkin

서론

철(Fe)과 철의 합금에 대한 부식과 부동화에 관한 연구는 철이 다른 금속보다 더 광범위하게 사용되기 때문에 많은 연구가 진행되어 왔으며, Bockris 등은 2000년 이전의 연구 결과를 단행본으로 요약 보고하였다.¹⁻¹⁷ 이러한 연구들은 주로 산성 수용액과 염기성 수용액에서 이루어졌으며, 철의 산화반응은 1-전자전이 가역반응(Fe + H₂O ⇌ (FeOH)_{ads} + H⁺ + e⁻) 일어난 다음 1-전자전이의 속도결정 단계의 반응이 ((FeOH)_{ads} → (FeOH)⁺ + e⁻) 일어난다는 반응구조가 제안되었고 부동화 피막은 주로 Fe₂O₃로 구성된 것으로 보고되었다.^{4,5} 근래의 연구 동향은 철의 산화반응은 앞에서 언급한 반응구조를 따르는 견해가 지배적인 것으로 보이며, 동시에 부동화 막의 조성과 이 피막의 전기적 성질에 관한 연구가 주종을 이루고 있다.⁶⁻¹⁶ 우리는 최근에 산소가 제거된 불산 염 완충용액에서 부식과 부동화의 반응이 첫 단계

는 문헌의 보고와 유사하나(Fe + OH⁻ ⇌ Fe(OH)_{ads} + e⁻) 두 번째 반응 속도결정 단계는 부동화 (Fe(OH)_{ads} + H⁺ → Fe²⁺ + H₂O + e⁻)와 부식(2Fe(OH)_{ads} → Fe + Fe(OH)₂) 반응이 경쟁적으로 일어남을 제안하였으며 이 때 생성되는 산화 피막의 전기적 성질을 측정 보고한 바 있다.¹⁷

철과 철의 합금은 대부분 공기에 노출된 상태에서 사용될 경우가 많을 것이다. 그러나 대부분의 연구는 질소, 또는 아르곤이 포화된 용액에서 진행되었으며, 공기나 산소가 포화된 경우의 연구는 상대적으로 빈약한 상태이다.¹³ 따라서 본 연구에서는 중성 및 약한 염기성의 불산 염 완충용액에 공기, 또는 산소가 포화될 경우 철의 부식과 부동화에 미치는 영향을 조사하였다.

실험

모든 전기화학적 측정은 개인용 컴퓨터(PC)로 조정하는

Gamry사의 Model G 750/ZRA Potentiostat/Galvanostat를 이용하였으며, 이 때 사용한 전해 용기(cell)는 기준전극과 보조전극을 각각 소결 유리(fritted glass)로 칸막이 하여 세 부분으로 분리된 용기(three compartment cell)가 되도록 구성하였다. 측정된 데이터는 동일 사에서 제공한 DC105 (Corrosion Techniques)와 Gamry Echem Analyst software를 사용하여 분석하는 것을 원칙으로 하였다. 작업전극(WE)은 Sigma-Aldrich 사의 순도 99.98%, 직경 6.3 mm인 철 막대를 구입하여 절연성 epoxy 수지로 원판 형 철(Fe-DISK) 전극을 만들어 사용하였다. 기준전극은 포화 Ag/AgCl (0.197 V vs SHE), 보조전극은 Pt-wire로 구성되었다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 실험에 사용한 용액은 0.5 M 붕산(H₃BO₃) 수용액에 0.5 M NaOH 수용액을 첨가하여 pH를 조절하였다. 음이온의 영향을 단순화 하기 위하여 borate 완충용액을 전해 질로 사용하였으며 모든 측정은 Ar, 공기, 그리고 산소 기체를 15분 동안 purging한 후 각 기체 분위기에서 수행하였다. 철(Fe) 전극의 표면은 매 번 측정 전에 No. 1200의 연마지(emery paper)로 연마한 후 증류수로 씻은 다음에 사용하였으며, -1.0 V에서 120초 동안 사전 환원(pre-reduction)을 시킨 후 60초 동안 평형 시간을 둔 다음에 측정하였다.

결과 및 고찰

Potentiodynamic (Pd) Measurements

pH 8.80인 borate 완충용액에서 각각의 대기(Ar, Air, O₂) 분위기에서 측정된 Pd-곡선과 이 곡선으로부터 구한 전기화학적 인자들을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 산화와 환원의 Tafel 선을 확장하여 만나는 점으로부터 구한

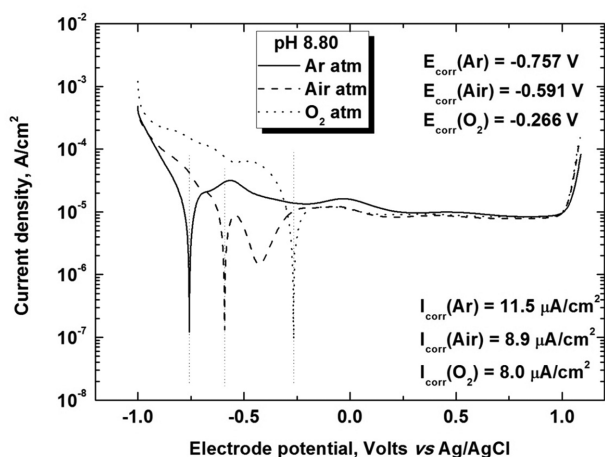
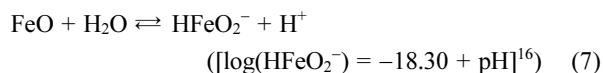
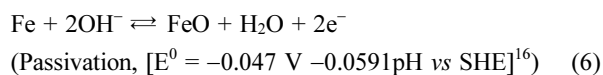
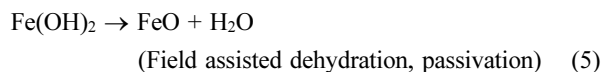
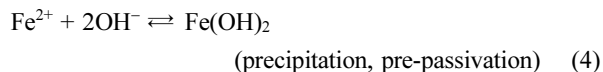
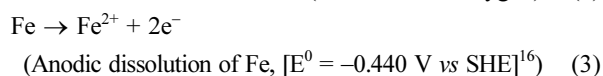
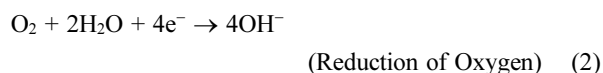
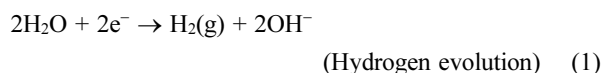


Fig. 1. Typical potentiodynamic polarization curves of iron electrode in the solution of borate buffer (pH = 8.80, dE/dt = 1 mV/s) under various atmospheres (Ar, air and O₂).

부식전위는 Ar, 공기 및 산소 분위기에서 각각 -0.757, -0.591, 및 -0.266 V이었으며, 부식전류는 11.5, 8.9, 및 8.0 μA/cm²이었다. 즉 borate 완충용액에 산소의 농도가 증가함에 따라 부식전위가 양의 방향으로 이동하였고, 부식전류는 감소하였다. 이는 산소가 제거된 Ar 분위기에서 일어나는 환원은 반응(1)에만 의존하지만, 공기와 산소 분위기에서는 반응(2)와 같은 환원반응이 추가되어 환원전류가 증가하기 때문에 부식전위는 양의 방향으로 이동한 것이다. 또한 전위가 양의 방향으로 이동하면 반응(2)와 같은 환원 반응에 의하여 생성된 OH⁻와 반응(3)의 산화반응으로 생성된 Fe²⁺가 반응(4)에 의해 Fe(OH)₂를 형성하며, 이렇게 생성된 Fe(OH)₂는 반응(5)와 같은 탈수 반응을 겪게 될 것이다. 또는 전극전위가 양의 방향으로 이동함으로써 반응(6)이 일어나 FeO와 같은 부동화 피막이 생성되어 부식전류가 감소하는 것으로 보인다. 또한 FeO는 반응(7)에 의하여 용해될 수 있으므로 pH가 증가하면 반응(7)의 속도는 증가할 것이다.



Potentiodynamic Curves – Atmospheric Effects

Fig. 1에 보이는 각 분위기의 pH 변화에 따른 Pd-곡선을 Fig. 2(Ar), Fig. 3(Air), Fig. 4(O₂)에 나타내었다. 환원영역에서 반응(1)만 일어나는 Fig. 2(Ar)의 경우 서로 유사한 모양의 Pd-곡선이 측정되었으나, 반응(2)로 인해 환원전류가 증가하는 공기나 산소가 포화된 경우 Fig. 3(Air, pH=9.50), Fig. 4(O₂, pH=7.05)와 같이 부식전위로 볼 수 있는 산화와 환원의 평형전위가 두 개 이상으로 보이는 Pd-곡선이 관측되었다. 이러한 현상은 Fe뿐만 아니라 Zn와 같이 활성이 큰 금속에서 일반적으로 관측되는 현상이다.¹⁸ 이는 반응(2)와 반응(3)에 이어서 일어날 수 있는 반응(4)에 의한 Fe(OH)₂의 생성 속도가, 부동화 피막을 생성하는 반응(5)와 반응(6) 보다 충분히 빠른 속도로 일어나면

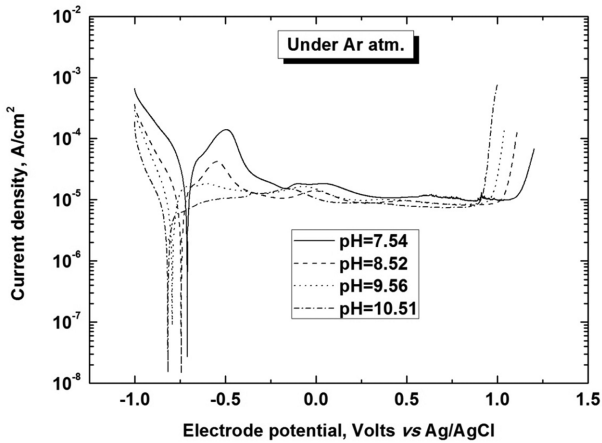


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves of iron for various pHs in the deaerated borate buffer.

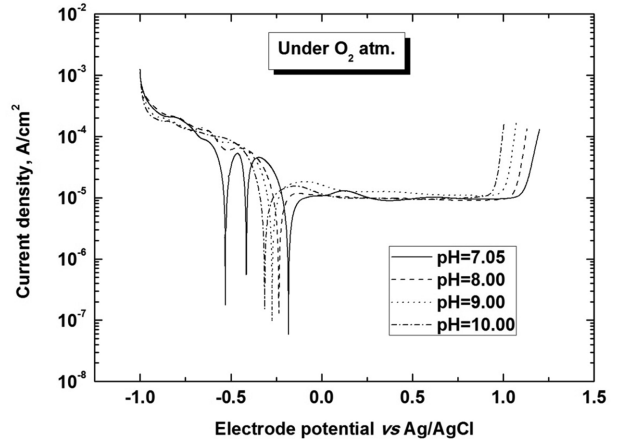


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of iron electrode for various pHs in the oxygenated borate buffer.

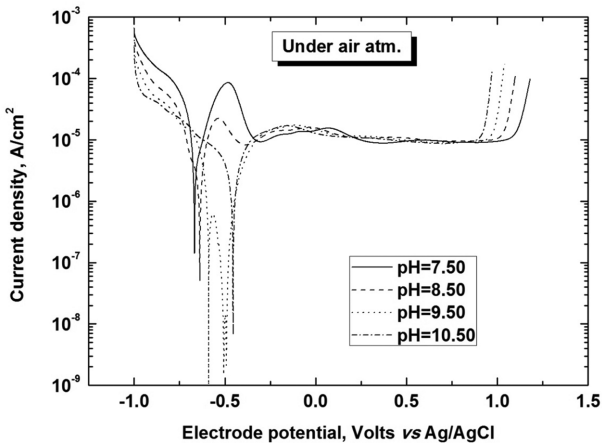


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves of iron electrode for various pHs in the aerated borate buffer.

non-passive film^{11,12} 또는 pre-passive film^{13,14}으로 불리는 불안정한 부동화(unstable passive state) 상태의 생성에 기인하는 것으로 보인다. Fig. 5(Ar, pH 8.80), Fig. 6(air, pH 8.80), Fig. 7(O₂, pH 8.80), 그리고 Fig. 8(O₂, pH 7.05)을 이용하여 불안정한 부동화(unstable passive state) 현상을 좀 더 자세히 검토하였다.

Fig. 5(Ar 분위기의 경우 환원 영역에서는 반응(1)과 같은 환원반응이, 산화 영역의 경우 부식전위($E_{\text{corr}} = -0.757$ V)와 $E_{\text{p1}}(-0.564$ V) 사이에서는 반응(3)과 (4)와 같은 부식 또는 불안정 부동화 반응이 일어날 것이다. E_{p1} 보다 양의 전극전위에서는 반응(5)와 (6)에 의하여 FeO가 생성되며, 이렇게 생성된 FeO는 Fe(OH)₂ 보다 안정한 부동화 막을 형성하기에 전류는 감소하게 된다. 새로운 산화 붕우리($E_{\text{p2}} = -0.031$ V)에서는 Fe(II) 화합물(FeO 또는 Fe(OH)₂)이 Fe(III) 화합물(Fe₂O₃ 또는 Fe(OH)₃)로 산화되기에 전류는 다시 증가하는 것으로 보인다.¹⁷

Fig. 6(Air 분위기)의 경우 Ar 분위기 보다 양의 부식전위 ($E_1 = -0.591$ V = E_{corr})와 양의 산화 붕우리 전위($E_{\text{pa}} = -0.541$ V)를 보이고, 이어서 환원붕우리($E_2 = -0.425$ V)처럼 보이는 전류의 감소 현상이 나타났다. 이는 공기의 포화에 의하여 용액에 녹아 있는 산소의 양이 증가하고 결과적으로 반응(2)에 의한 환원전류가 증가함에 따라 나타난 것으로 보인다. 측정 용액의 pH가 8.8-9.5인 경우에 이러한 현상이 관측되었으며, 이 보다 낮은 pH에서는 Ar 분위기와 유사하고 높은 pH에서는 산소 분위기의 경우에 근접하고 있다(Fig. 9 참조).

산소가 포화된 경우 pH=8.80인 용액에서는 Fig. 7과 같이 불안전 부동화와 환원고리가 나타나지 않았으며 부식 전위는 -0.266 V까지 양의 방향으로 이동하였다. Fig. 7의 환원영역에서 산소의 환원반응(반응 (2))은 2-단계반응으로 [$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, -0.693 V, 120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)와 ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$, -0.532 V, 62 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)] 측정되

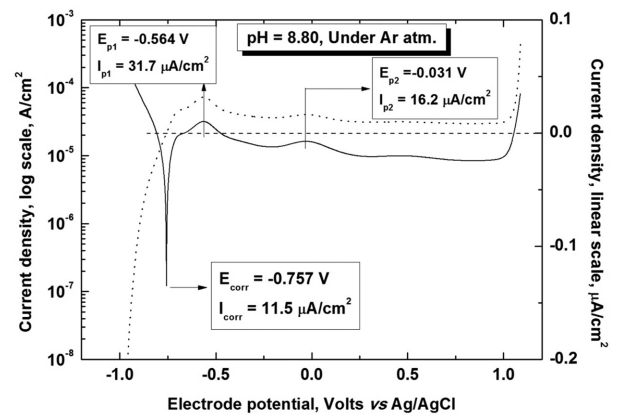


Fig. 5. Logarithmic and linear polarization curves for iron electrode in deaerated solution (pH = 8.80).

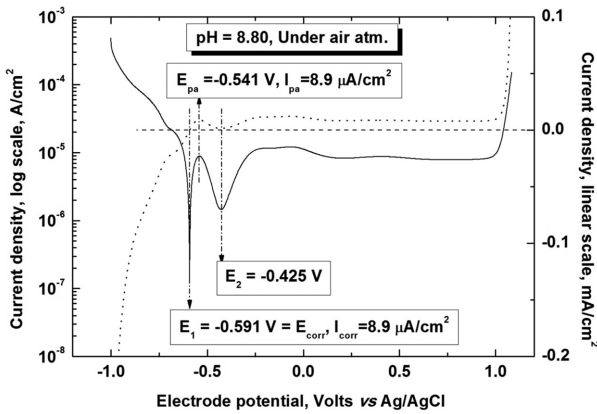


Fig. 6. Logarithmic and linear polarization curves for iron electrode in aerated solution (pH = 8.80).

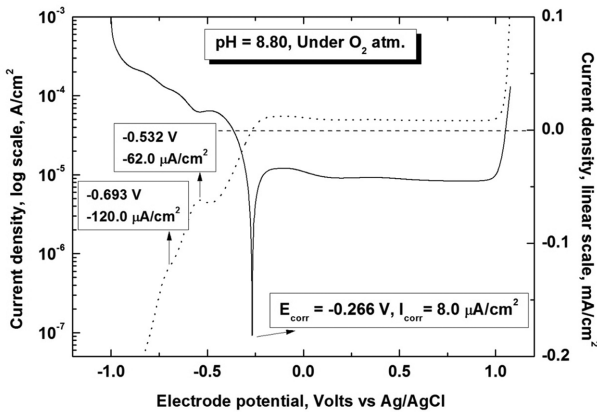


Fig. 7. Logarithmic and linear polarization curves for iron electrode in oxygenated solution (pH = 8.80).

였으며, 이 환원전류의 절대치가 반응(3)과 (4)에 의한 부식 또는 불안전 부동화(Fig. 5의 E_{p1} , 또는 Fig. 6의 E_{pa})에 의한 산화전류 보다 크기 때문에 불안전 부동화 현상은 보이지 않는다. 따라서 반응(2)에 의한 환원전류와 반응(6)에 의하여 안정한 부동화 막이 생성되는 산화전류 사이에 부식전위와 부식전류가 관측된 것으로 보인다.

그러나 pH 7.05인 용액(Fig. 8)에서는 불안전 부동화와 환원고리가 분명하게 나타났다. E_1 (-0.529 V)은 반응(2)와 (3) 사이의 평형전위, E_{pa} (-0.465 V)는 반응(3)에 의한 산화 봉우리 전위, E_2 (-0.415 V)는 반응(3)과 (4)에 의한 산화전류와 반응(2)에 의한 환원전류 사이의 평형전위, 그리고 E_3 (-0.183 V)는 산소의 환원전류와 반응(6)의 부동화 반응 사이의 평형전위로 부식전위와 일치한다. E_1 과 E_2 사이에 나타난 산화 봉우리 E_{pa} 는 부식 또는 불안전 부동화에 의한 것이고 E_2 와 E_3 사이에 나타나는 환원 봉우리 (E_{pc})는 환원고리에 해당한다. 산소 분위기에서는 pH < 8에서 관측되는 것으로 보아 pH 감소에 따른 산소의 환원

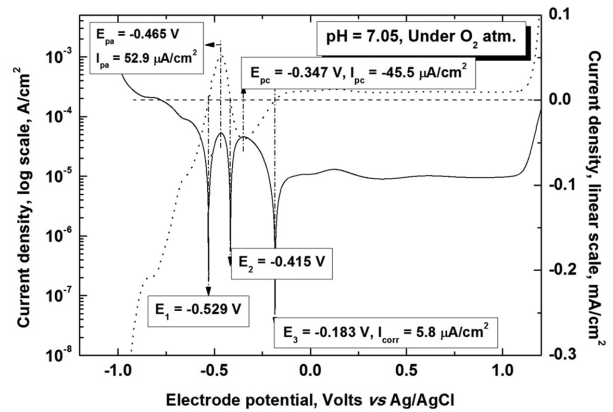


Fig. 8. Logarithmic and linear polarization curves for iron electrode in oxygenated solution (pH = 7.05).

전류의 증가로 인한 현상으로 보인다.

Potentiodynamic Curves – pH Effects

Fig. 2(Ar), Fig. 3(Air), 그리고 Fig. 4(O₂)로부터 구한 부식전위와 부식전류의 pH에 따른 변화를 각각 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 9에서 Ar과 산소 분위기의 경우 동일한 pH의 용액에서 부식전위의 차이는 약 500 mV 차이를 보이지만, dE_{corr}/dpH 는 각각 -38, -40 mV로 거의 일치하고 있다. Ar 분위기에서 측정된 부식전위는 환원반응(1)과 산화반응(3) 사이의 평형전위인 반면에 산소 분위기의 경우에는 환원반응(2)과 산화반응(6) 사이의 평형전위이므로 동일한 용액에서 부식전위의 절대값은 약 500 mV 차이를 보일 것이다. 그러나 각 경우에 산화와 환원 반응의 수소이온 농도에 대한 의존도가 같기 때문에 부식전위의 pH 의존도는 비슷한 것으로 보인다. 공기분위기에서는 낮은 pH(<8.0)와 높은 pH(>9.5)의 경우 각각 Ar,

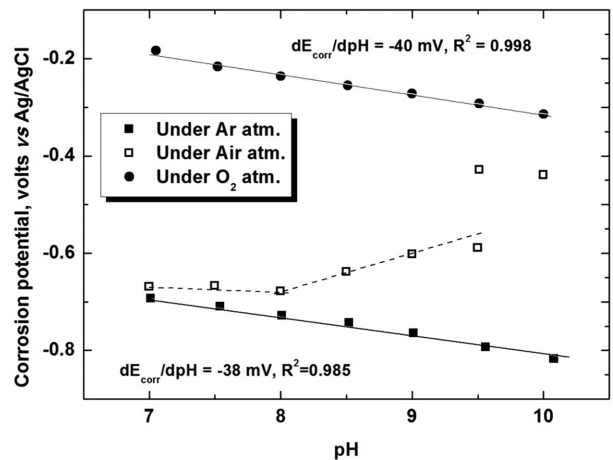


Fig. 9. The corrosion potentials for the different pH of iron electrode under Ar, air, and O₂ atmosphere.

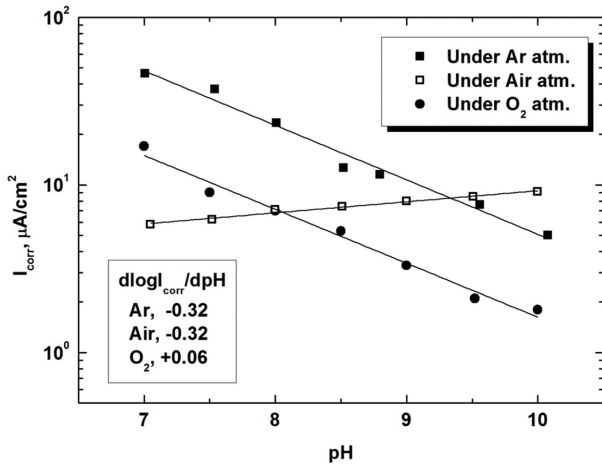


Fig. 10. The corrosion currents for the different pH of iron electrode under Ar, air, and O₂ atmosphere.

산소 분위기의 경우에 접근하였지만, 중간 pH(8.0 < pH < 9.5)의 용액에서는 Fe(OH)₂가 생성되는 불안전 부동화와 FeO가 생성되는 부동화 반응이 동시에 관여하여 dE_{corr}/dpH가 다르게 나타나는 것으로 보인다.

Fig. 10에서 공기 분위기에서 부식전류의 측정값은 Ar 분위기의 경우 보다 약간 크지만 pH 의존도는 두 경우에 -0.32로 동일한 경향을 보이고 있다. 그러나 산소가 포화된 경우의 pH 의존도는 작지만 증가하는 경향을 보였다. 이는 pH가 증가하면 반응(7)에 의한 FeO의 용해반응이 일어나기 쉽기 때문일 것이다(Fig. 4 참조).

Adsorption of OH⁻ on Bare and Passivated Fe-electrode

Fig. 10에 의하면 Ar이나 공기 분위기에서 pH 변화에 따라 부식전류의 변화(dlogI_{corr}/dpH)는 -0.32로 동일한 측정값을 보이고 있다. 따라서 두 경우 모두 Fe-전극 표면에 OH⁻ 이온의 흡착이 일어난 다음 부식(반응(3)) 또는 불안전 부동화(반응(4))가 일어나는 반응구조를 가정하여 OH⁻ 이온이 흡착하는 등온식(isotherm)을 적용하였다.¹⁷ pH 7.0 일 때의 부식전류에 비하여 pH가 증가하면 OH⁻ 이온의 농도가 증가하고 아울러서 OH⁻ 이온의 흡착이 증가하여 부식전류가 낮아진다고 가정하면 덮임률(θ)는 {(I_{pH=7.0} - I_{pH})/I_{pH=7.0}}로 나타낼 수 있다. 덮임률로부터 Langmuir isotherm의 수정식 ([OH⁻]/θ = n/K_{ads} + n[OH⁻]) 이 잘 적용되는 Fig. 11를 얻었으며, Fig. 11(inset)에 나타낸 Ar 분위기의 등온 식은 우리가 앞서 발표한 결과와 같다.¹⁷ 공기 분위기의 경우 (ΔG^o_{ads}는 -43.2 kJ/mol)도 Ar 분위기(ΔG^o_{ads}는 -45.3 kJ/mol)와 같이 Langmuir isotherm이 잘 적용되었으며, ΔG^o_{ads}가 -40 kJ/mol 보다 작은 것으로 보아 Fe 전극의 표면에 OH⁻가 배위결합에 의한 화학흡착이 잘 일어나는 것으로 보인다.

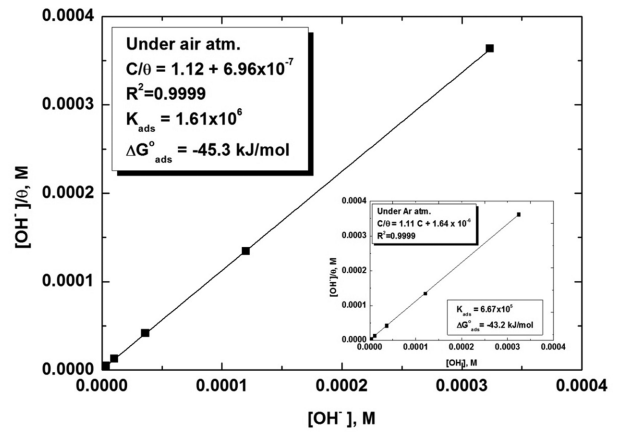


Fig. 11. Curve fitting for the adsorption of OH⁻ ion on iron by Langmuir isotherm in air and Ar (in set) atmosphere.

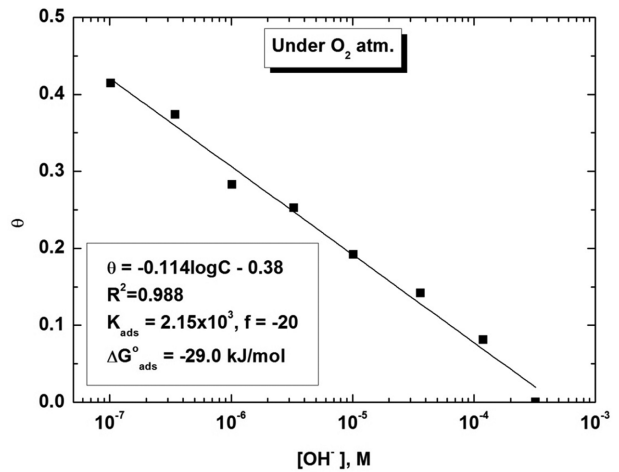


Fig. 12. Curve fitting for the adsorption of OH⁻ ion on iron by Temkin isotherm in O₂ atmosphere.

그러나 산소 분위기의 경우 산소가 환원되는 과정은 Fe-전극 표면에 O₂의 화학흡착이 일어나 반응(2)가 일어나는 것으로 알려졌다.^{3,19} 그리고 앞에서 언급한 바와 같이 부식전위에서는 반응(6)에 의하여 전극 표면에 이미 FeO가 생성되어 전극표면은 부동화 상태이며, 부식전위보다 양의 전위에서 반응(7)과 같은 FeO의 용해반응이 일어나 pH가 증가하면 Fig. 10처럼 부식전류가 증가할 수 있다. 따라서 측정값 중에서 가장 큰 전류 - 즉 pH가 10.50일 때의 값을 기준으로 - 덮임률(θ), {(I_{pH=10.5} - I_{pH})/I_{pH=10.5}}을 계산하여, OH⁻의 증가에 따른 덮임률의 변화를 구하면 Fig. 12와 같이 Temkin의 logarithmic isotherm (θ = (RT/r) ln(K_{ads}C) = (1/f)ln(K_{ads}C))이 잘 적용되었다. 여기서 f = r/RT로써 r은 흡착된 분자들 사이의 상호작용을 나타내며 흡착 에너지는 ΔG_{ads} = ΔG^o_{ads} + rθ로 θ는 덮임률을 나타낸다. 이는 흡착분자간의 상호작용을 나타내는 인자이며 f > 0 이면

흡착된 분자간에 서로 끌어 당기는 힘(attractive force)이 작용하고, $f < 0$ 일 때는 밀어내는 힘(repulsive force)이 작용함을 의미한다. Fig. 12에서 f 는 -20 이고 ΔG°_{ads} 가 -29.0 kJ/mol인 것으로 보아 부동화 된 전극표면 FeO에서 OH⁻들 사이에 반발력이 작용하여 흡착이 어려워 지는 것으로 보인다.

결 론

Borate 완충용액에서 철의 부식에 대한 산소의 영향을 조사하였다. 용액 속에 녹아 있는 산소의 환원은 환원전류를 증가시켜 철의 부식전위는 양의 방향으로 이동하였다. Ar 또는 공기 분위기에서는 철 전극 표면에 OH⁻ 이온의 흡착이 일어난 다음 부식(반응(3)) 또는 불안전 부동화(반응(4))가 일어나는 것으로 보이며 이 때 OH⁻ 이온의 덮임률은 Langmuir isotherm을 따랐으며, 산소 분위기의 경우 산소의 환원과정에서 흡착된 O₂의 영향으로 생성된 전극 표면의 FeO가 OH⁻ 이온의 흡착을 방해하여 OH⁻ 이온의 증가에 따른 덮임률은 Temkin logarithmic isotherm을 따름을 알 수 있었다.

Acknowledgments. 이 연구는 2012년 한국외국어대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어 졌습니다.

REFERENCES

1. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; J. A. Franklin, Ed. (Engl. Transl.); Nat. Assoc. Corr. Eng.: Houston, 1974; pp 307-321.
2. Heusler, K. E. Iron. In *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*; A. J. Bard, Ed.; Marcel Dekker: New York, 1982; Vol. IX, Part A, pp 311-356.
3. Drazic, D. M. Iron and its Electrochemistry in an active state. In *Modern Aspect of Electrochemistry*; B. E. Conway; J.O'M. Bockris; R. E. White, Eds.; Plenum Press: New York, 1989; Vol. 19, p 69.
4. Bockris, J. O'M.; Khan, S. U. M. *Surface Electrochemistry, A Molecular Level Approach*; Plenum Press: New York, 1993; pp 756-771 and 780-791.
5. Bockris, J. O'M.; Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry 2B*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2000; pp 1666-1680.
6. Toney, M.; Davenport, A. J.; Oblonsky, L. J.; Ryan, M. P.; Vitus, C. M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79(21), 4282.
7. Kurosaki, M.; Seo, M. *Corros. Sci.* **2003**, 45, 2597.
8. Allongue, P.; Joiret, S. *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 115407-1.
9. Deng, H.; Nanjo, H.; Qian, P.; Santosa, A.; Ishikawa, I.; Kurata, Y. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 4272.
10. Chien, J.; Huang, K.; Liu, S. *Corros. Sci.* **2008**, 50, 1982.
11. Flis, J.; Flis-Kabulska, I.; Zakroczymski, T. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 1810.
12. Harrington, S. P.; Wang, F.; Devine, T. M. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 4092.
13. Krishnamurthy, B.; Gorsostiza, P. *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 1810.
14. Raja, K. S.; Jones, D. A. *Corros. Sci.* **2006**, 48, 1623.
15. Lee, J.-B.; Kim, S.-W. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, 104, 98.
16. Wielant, T.; Goosens, V.; Hausbrand, R.; Terryn, H. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 7617.
17. Kim, H.; Kim, Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2012**, 56(5), in press.
18. Chung, S.; Kim, Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2011**, 55, 575.
19. Bockris, J. O'M.; Khan, S. U. M. *Surface Electrochemistry, A Molecular Level Approach*; Plenum Press: New York, 1993; pp 266 and 334-335.