

Ni-W 합금도금용 불용성 양극의 제조 및 특성 연구

장도연*, 강성군**

* 한국기계연구원 표면기술연구부, ** 한양대학교 재료공학부

Preparation and Characterization of Insoluble Anodes for Electrodeposition of Ni-W Alloys in Ammoniacal Citrate Bath

D. Y. Chang, S. G. Kang*

Surface Engineering Department, KIMM
 *Dept. of Materials Engineering, Hanyang Univ.

Abstract

Insoluble anodes of the Ta/Ir mixed metal oxide for electrodeposition of Ni-W alloy in ammoniacal citrate bath were prepared by thermal decomposition method. Ti plate was etched in boiling oxalic acid solution and coated with ethanol solution of TaCl₅ and IrCl₄ mixed in a fixed ratio, followed by drying and treating at various temperatures. The coating layer of these insoluble anode was characterized by SEM, EDX, XRD and DSC. The decomposition rate of citric acid in plating bath was determined by measuring the CO₂ gas evolved at the anodes with Gas Chromatography. Evolution of CO₂ gas from Ta/Ir oxide anodes decreased about 5% compared with that of Pt. The CO₂ gas evolution was increased with the amount of Ir-oxide in the coatings. The coatings which have more than 40% ratio of Ta content and heat-treated at the temperature higher than 400°C showed better efficiency

1. 서 론

고경도, 내식성, 내산화성이 좋은 Ni-W 합금도금은 환경오염 문제로 규제되고 있는 경질 크롬도금의 대체 물질로서 주목받고 있다. 이는 1946년 Vaaler 와 Holt가 암모늄염을 사용한 방법을 처음으로 소개한 이후에 Brenner 등¹⁾에 의해 Citrate, Tartarate, Malate, Gluconate 등을 이용한 도금

용액이 개발되면서 본격적으로 연구되기 시작하였지만 높은 온도에서 다량의 암모니아를 사용하는 데에 따른 작업상의 설비문제를 해결하지 못하여 실용화에 걸림돌이 되었다. 그 후 1989년 小見 崇 등²⁾에 의해 전류효율이 우수하고 텅스텐 함량이 높으며, 암모니아의 증발이 거의없는 개선된 도금 용액이 개발되어 Ni-W 합금도금의 실용화에 기초를 이루었다. 또한 Ni-W합금도금에 있어서는 불

용성 양극을 사용해야 하는데 이 도금액 내에서는 염소이온이 도금층의 내부응력을 증가시키기 때문에 도금액 내에 염소이온이 없어야 하며 이러한 조건하에서는 니켈양극은 부동태화 하여 용해되지 않는다. Ni-W합금양극이나 Ni양극도 상용적으로 구입하기 어려울 뿐만 아니라 용해에도 문제가 있다. 그러나 불용성 양극을 사용할 경우 이 도금액이 가지고 있는 문제점 중 하나로 착화제로 사용된 도금액 중의 citric acid가 양극의 표면에서 산화반응(Kolbe reaction)이 일어나 CO₂ 가스와 카르복실그룹의 탄화수소물로 분해된다³⁾. 이러한 도금액의 열화현상은 도금층의 내부응력을 증가시키므로 취약한 도금층을 형성시키는 등 용액의 관리상에 문제를 발생시킨다⁴⁾. Ni-W 합금도금의 전해 반응시 양극에서 일어날 수 있는 반응은 carboxyl acid의 산화반응과 물 분해 반응이다. 따라서 전해 반응이 진행됨에 따라 이 두 가지 반응이 서로 경쟁적으로 일어나게 된다. 이와같은 문제를 해결하기 위하여 도금액의 분해가 적게 일어나는 귀금속 혼합 산화물인 Ta₂O₅/IrO₂ 나 RuO₂/TiO₂ 등이 코팅된 불용성 양극의 사용이 도금액의 비분해성 측면에서 관심의 대상이 되고 있다⁵⁾.

본 연구에서는 열분해 방법으로 Ti 소재상에 Ta₂O₅/IrO₂계 복합 산화물을 코팅하여 양극을 제작하였으며, 도금액 중에서 양극전해 시켜 생성된 양극반응기체를 포집하여 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography)로 가스의 종류와 양을 측정하였으며 이것으로 금속산화물의 성분비와 열처리 온도 등 제조조건에 따른 각 전극의 citric acid 분해성을 측정하였다. 또한 제작한 양극을 X-ray 회절 pattern, 양극 도포물질의 열분석 등으로 양극의 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

2. 1. Ta/Ir 혼합산화물 양극의 제작

0.8mm 두께의 Ti plate(Grade 1)를 20×25mm의 크기로 절단하여 알카리 탈지액에서 탈지한후 수

세 및 아세톤 세척을 하였다. 산화물 코팅층의 밀착력을 향상시키기 위하여 표면의 산화물 제거와 표면조화를 목적으로 0.2M의 묽은 oxalic acid에서 10분간 etching 시켰다. 도포용액 제조는 상대습도가 20% 이하의 glove box 안에서 행하였다. 먼저 IrCl₄를 왕수에 용해시켜 paste 상태까지 가열 건조한 후 에탄올에 0.1M 농도가 되도록 용해시켰으며, TaCl₅는 에탄올에 0.1M 농도로 용해시켜 각각의 용액을 제조하였다. 에탄올에 0.1M로 용해시킨 두 염화물 용액을 몰비로 0:10, 2:8, 4:6, 5:5, 6:4, 8:2, 10:0의 비율로 각각 혼합하여 준비하고 Microsyringe를 이용하여 1회에 0.01mL/cm² 씩 에칭된 Ti plate위에 도포하였다. 이를 120°C oven에서 10분간 건조하고 대기중에서 300~500°C로 20분간 열처리하였다. 도포와 건조, 열처리 과정을 6회 반복하고 마지막의 6번째 열처리는 1시간동안 실시하였다.

2. 2. 코팅층 분석

제작한 양극은 열처리 온도와 Ta과 Ir의 비율에 따른 표면 상태를 SEM을 이용하여 1000배로 관찰하고 EPMA를 이용하여 성분을 분석하였다. 표면에 생성된 산화물의 구조를 규명하기 위하여 XRD로 30kV 15mA에서 4°/min의 속도로 X-ray 회절 pattern을 얻었다.

코팅층의 염화물 분해 및 산화물 형성 온도를 확인하기 위하여 시차주사열량계(DSC)를 이용하였다. 99.99%의 에탄올에 용해시킨 0.1M의 TaCl₅와 IrCl₄ 용액을 각각 0:10, 3:7, 5:5, 7:3, 0:10의 비율로 혼합하여 DSC 측정용 Al pan에 도포하고 120°C에서 건조하는 과정을 5회 반복하여 만든 도포층을 시료로 사용하였다. 실온에서 600°C까지 10°C/min의 속도로 승온 시켰으며 공기중의 산화분위기에서 행하였다.

2. 3. 양극반응 생성 기체의 분석

양극전해 실험과 전해반응이 진행됨에 따라 양극의 표면에 발생되는 기체의 포집은 Fig. 1과 같은 장치를 이용하였으며 전해에 사용된 도금액의 조성은 Table 1과 같다. 기체를 포집하기 전에 200 coulomb을 약전해 시켜 도금용액 속에 기체를 포화시킨다음 700 coulomb씩 전기분해 반응을 시켜 양극반응 기체를 포집하고 microsyringe로 50 μ l 채취하여 GC 분석에 사용하였고 이 과정을 3회 반복하였다. 양극발생가스의 분석은 Gas Chromatography를 사용하였으며 검출기는 TCD (Thermal Conductive Detector) 이고, carrier

gas는 He을 50mL/min의 속도로 흘려주었다. Column은 Carbosieve S(Supelco, 1-0195 100/120 mesh)로 충전된 stainless steel packed column (6' long, 1.8" thick)을 사용하였다. 초기온도 40 $^{\circ}$ C에서 5분간 유지한 후 20~200 $^{\circ}$ C까지 20 $^{\circ}$ C/min의 속도로 승온 시키고 200 $^{\circ}$ C에서 15분간 유지시켰다. 실험에 사용한 양극은 제작한 Ta/Ir 산화물 양극외에 Pt, SUS 304를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3. 1. Ta/Ir 양극의 표면

열분해 방법으로 제조된 귀금속 복합산화물 전극의 표면을 SEM으로 조사하였다. Fig. 2는 Ta/Ir의 비가 6/4인 용액으로 처리된 시편의 열처리 온도에 따른 표면형상의 변화를 나타낸다. 표면의 형상은 paste 상태의 코팅층이 건조, 소성되면서 에탄올의 액체성분과 염화물상태로 존재하던 Cl이 분해되어 이탈하면서 부피의 축소로 균열형상을 나타낸다. 소성온도가 높아질수록 균열의 크기와 깊이가 증가하는 현상을 나타내고 있다. 이는 소성온도가 높아질수록 수축율이 커지는데 기인한다고 판단된다. Fig. 3은 Ta/Ir의 비가 각각 0/10, 5/5, 10/0 인 시편을 400 $^{\circ}$ C에서 열처리 하였을 때 생성된 전극의 표면형상을 나타낸다. Ta의 함량이 증가할수록 균열의 변화양상이 Fig. 2에서 보여주는 것 보다 더욱 심하게 나타나는데 이는 Ir 염화물에서 보다 Ta 염화물에서 더욱 큰 체적의 변화가 일어나기 때문인 것으로, 이는 Ta 염화물의 경우 Cl의 함량이 49%에 해당하며 Ir 염화물의 경우는 42%에 해당되는 것으로 보아 Ta 염화물에서 보다 많은 양의 Cl이 분해되어 날아갔으며, 산화물의 생성시에도 1M당 중량의 감소가 Ta에서는 38.4%이고, Ir에서는 33%로 Ta에서 보다 많은 중량감소가 일어난 것에서 기인한 것으로 생각된다.

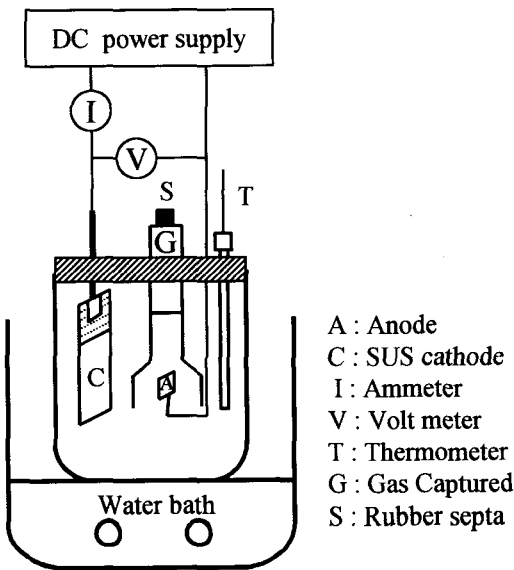
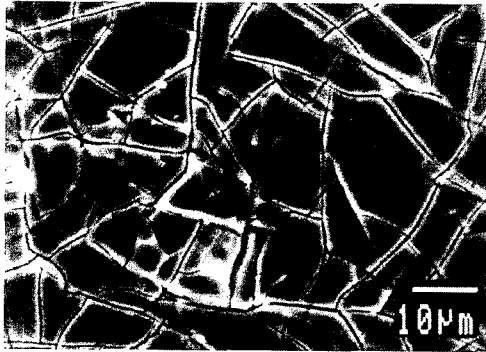


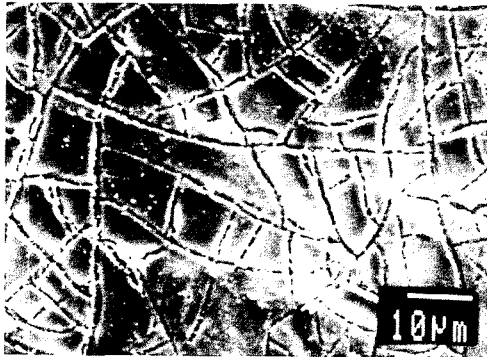
Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for anodic electrolysis.

Table 1. Composition of plating bath for anodic electrolysis

Chemicals	Concentration (g/l)
Citric acid	80
Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	70
NiSO ₄ · 6H ₂ O	40
NH ₄ OH	amount for pH adjust (pH=6)



(a) 300°C



(b) 450°C



(c) 550°C

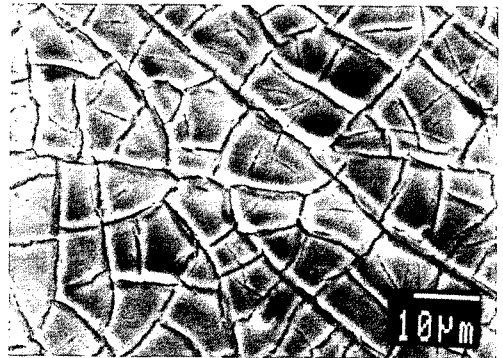
Fig. 2. Scanning electron micrographs of Ta/Ir anode heat treated at various heating temperatures. (Ta/Ir mole ratio=6/4)

3. 2. 코팅층의 조성

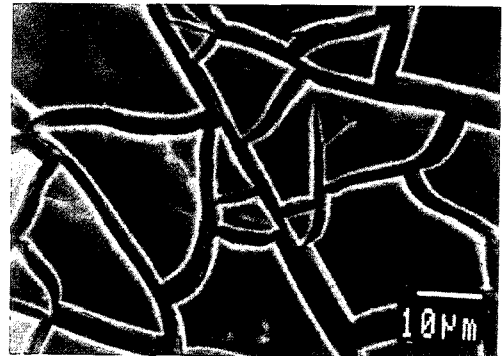
Fig. 4는 열처리 온도에 따라서 코팅층 속에 분해되지 않고 남아있는 염소성분의 양을 Ta 함량 별로



(a) Ta/Ir=0/10



(b) Ta/Ir=5/5



(c) Ta/Ir=10/0

Fig. 3. Scanning electron micrographs of Ta/Ir anode surface coated with various mole ratio of Ta/Ir. (heat treated at 400°C)

분석한 결과이다. 열처리 온도가 350°C 이상에서는 Ta 함량변화에 관계없이 염소성분의 함량이 약 3% 이하로 감소함을 나타내고 400°C에서 550°C에 걸

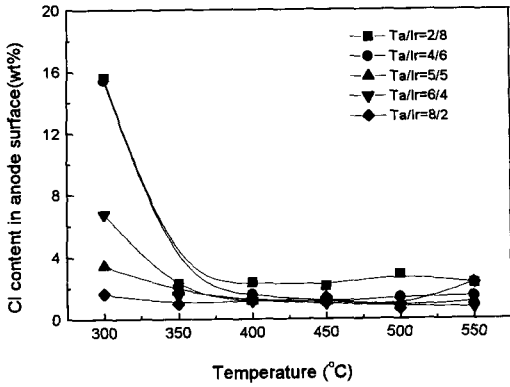
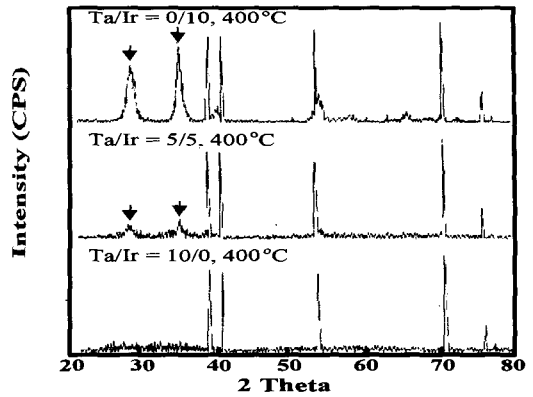


Fig. 4. Residual chloride content in Ta/Ir coatings after heat treatment at various temperature.

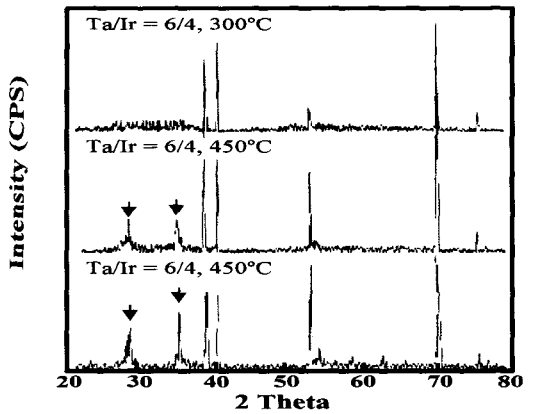
처 거의 동일한 값을 유지해 염화물은 350°C 이상에서 거의 분해됨을 알 수 있다. 그러나 300°C에서는 Ir의 함량이 높을수록 잔류염소의 함량이 최고 15 wt.% 정도로 높으며 Ta염화물 분율이 0.8인 시편에서는 300°C에서도 1.8 wt.%로 매우낮아 Ta 염화물은 Ir 염화물에 비하여 비교적 저온에서도 쉽게 분해됨을 알 수 있다.

3. 3. 코팅층의 산화물 결정화

양극표면의 Ta과 Ir 산화물의 결정구조를 파악하기 위하여 X-ray 회절 pattern을 얻었다. Fig. 5는 열처리 온도가 400°C이고 Ta/Ir의 비율이 10/0, 5/5, 0/10인 양극과 Ta/Ir의 비율이 6/4이고 열처리 온도가 300°C, 450°C, 550°C에서 열처리한 양극의 X-ray 회절 pattern이다. Fig. 5(a)에서 보이는 바와 같이 Ir 만이 400°C로 열처리 하였을 때 2θ값이 28°와 35°근처에서 IrO₂의 peak를 관찰할 수 있다. Fig. 5(b)에서는 300°C에서 염화물의 Ta와 Ir 모두 산화물의 결정화가 일어나지 않는 것을 알 수 있으며 열처리 온도가 높아질수록 Ir의 산화물 결정화가 많이 일어남을 보이고 있으나 Ta의 산화물 결정화 현상은 나타나지 않았다. Fig. 5에서 화살표가 없는 peak는 코팅층이 얇기 때문에 Ti 소지의 peak가 나타난 것이다.



(a)



(b)

Fig. 5. X-Ray diffraction patterns of Ta/Ir layer by (a) Ta/Ir mole ratio and (b) heating temperature.

3. 4. DSC 분석

Fig. 6은 Ta염화물과 Ir염화물의 도포용액을 DSC 측정용 Al pan에 처리하여 상온에서 600°C까지 올려주면서 열량의 변화를 측정된 결과이다. Ta 염화물 용액으로 처리된 시료의 DSC 곡선에서는 250°C 부근에서 약간의 발열현상이 보이는데 이것은 Fig. 4의 코팅층의 염화물 분석결과에서 보여지는바와 같이 Ta 염화물이 300°C 이하에서 분해되어 염소성분이 검출이 안되었듯이 염화물이 산화물로 치환되는 과정에서 생긴 발열로 생각된다. 이때 생

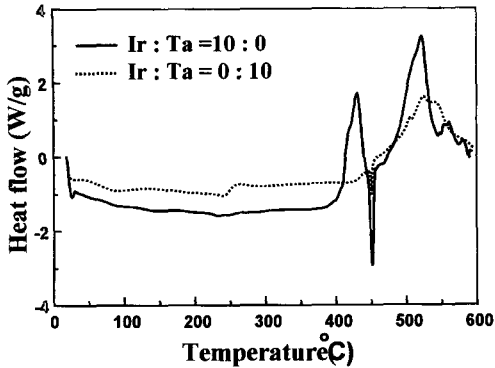


Fig. 6. Differential Scanning Calorimetric determination of Ta/Ir coating solution.

성된 Ta 산화물은 온도가 상승되어도 Fig. 5의 XRD 측정 결과에서 확인 되었듯이 결정화가 일어

나지 않는 것으로 나타났다. 그러나 Ir 염화물로 코팅된 DSC 곡선은 400°C 근처에서 커다란 발열 peak를 나타내 Fig. 5의 XRD 회절 pattern 결과와 맞추어 볼 때 350°C 근처에서 생성된 Ir 산화물이 결정화 현상을 일으켜 나타나는 발열 peak로 생각된다. 445°C의 흡열반응과 520°C 근처의 발열반응 peak는 Ta 산화물과 Ir 산화물에서 동일하게 나타나는 것으로 보아 Al pan과의 반응에서 기인하는 것으로 생각된다.

3. 5. 양극반응 기체 분석

Table 2는 Ta/Ir 함량비와 열처리 온도에 따라 제작된 혼합산화물 양극을 25 A/dm²의 전류밀도로 600 coulomb의 전기량 만큼 전해하여 얻은 양

Table 2. The result of GC analysis of anodic gas captured from Ta/Ir anode in Ni-W plating solution.

No.	Heat Temp. (°C)	gas volume (ml)	Ta/Ir ratio	Volume %						
				H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CO ₂ /O ₂	
1	300	51.0	2/8	0.42	87.4	1.13		11.05	0.124	
2	350	51.4				77.5	1.52	1.12	19.85	0.256
3	400	61.0			0.46	74.3	1.57		23.60	0.318
4	450	51.8			0.90	52.7	1.28	3.11	41.90	0.813
5	500	48.0				40.6	1.34	4.47	53.60	1.320
6	550	43.5				27.1	1.25	6.63	65.10	2.402
7	300	54.0	4/6		92.1	1.38		6.05	0.070	
8	350	54.8			1.92	92.7	1.24		5.09	0.055
9	400	53.2				93.9	0.82		5.74	0.061
10	450	54.6				90.8	1.49		7.29	0.085
11	500	56.0				87.3	1.01		11.73	0.135
12	550	55.8				85.8	1.37		12.80	0.149
13	300	57.8	5/5	2.04	92.2	0.61		5.28	0.057	
14	350	57.3				93.5	1.24		5.26	0.053
15	400	52.0				94.3	2.06		3.69	0.039
16	450	57.5			0.71	93.0	0.95		5.39	0.058
17	500	57.3				94.2	0.62		5.23	0.056
18	550	58.9				91.8	1.55		8.21	0.089
19	300	59.4	6/4		93.9	0.44		5.69	0.061	
20	350	52.1				95.4	1.66		3.47	0.036
21	400	58.3				94.8			4.11	0.043
22	450	58.3				96.3	0.33		3.42	0.035
23	500	59.5				94.0			5.57	0.059
24	550	61.5				93.1	0.47		6.40	0.069
25	300	58.8	8/2	0.25	95.9			3.82	0.040	
26	350	56.4				96.0	0.09		3.88	0.040
27	400	64.0				95.9			3.77	0.039
28	450	55.0				94.8			5.20	0.055
29	500	57.3				95.3			4.26	0.045
30	550	57.1			0.18	94.4			4.96	0.053
31	400	47.4	0/10	0.07	27.8	0.60	4.88	66.70	2.510	

극반응 기체를 분석한 결과를 나타내며, Fig. 7은 Ta 함량변화에 따른 열처리 온도별 발생된 CO₂ 가스의 양을 나타낸 그림이다. 양극반응으로 생성된 가스의 양은 약 55ml 정도가 되며 종류는 O₂ 와 CO₂ 가스가 대부분이며 H₂, N₂, CO 가스가 미량 발생되었다. Ir의 함량 0.7 이상이고 Ir 산화물의 결정화가 많이 일어난 시편에서 citric acid의 분해에 의한 CO₂의 발생량이 상대적으로 많음을 나타내고 있으며 Ir의 함량이 많더라도 열처리 온도가 낮아 결정화가 일어나지 않은 전극일수록 CO₂의 발생량은 적은 것으로 나타났다. CO₂의 발생량은 Ir 분율이 1.0이고 400°C로 열처리 한 시편을 전해하였을 때 최고 32 ml이며 CO₂의 발생량이 많으면 비례하여 CO의 발생량도 다른 전극에 비하여 증가하는 경향을 보였다. Ta의 함량이 0.4 이상이 되면 CO₂의 발생량 서서히 감소하여 5ml 이하가 되고 Ta가 0.8일때에는 열처리 온도에 관계없이 약 3ml의 일정한 값을 가졌다. 따라서 Fig. 7에서 볼 때 CO₂의 발생이 적은 즉 citric acid의 분해가 가장 적게 일어나는 전극 제조조건으로는 Ta 함량이 0.5 이상이고 열처리 온도는 400°C이다. 이 최적 열처리 온도는 F. Hine 등⁶⁾이 RuO₂ 전극을 만들었을 때 얻어진 결과와 일치함을 나타내고 있다. 이보다 열처리 온도가 낮으면 코팅층의 견고성이 떨어져 수명이 단축

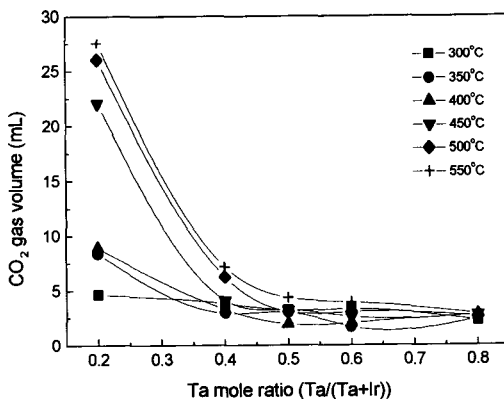


Fig. 7. Effect of heat temperature and Ta/Ir mole ratio on CO₂ gas evolution.

되고 이보다 높으면 CO₂의 발생량이 증가된다.

열분해법으로 제조된 Ta/Ir 전극의 특성을 다른 불용성 양극으로 사용할 수 있는 SUS304와 Pt 전극, 또 용해성 양극인 Ni과 양극가스 분석을 통한 citric acid의 분해성을 비교하여 보았다. Fig.8은 그 결과를 보여준다. Ta/Ir 전극이 전 전류밀도 범위에서 가장 적은 CO₂ 발생량을 나타냈으며 O₂의 발생량은 가장 많았다. 전체적인 가스발생량도 가장 많음을 나타내었다. Pt전극의 경우 CO₂ 발생량이 가장 많게 나타났으며 Ta/Ir전극에 비하여 최고 약 20배의 차이가 남을 알수 있다. 양극의 전류밀도가 낮으면 N₂ 가스의 발생이 많아짐을 보여주고 있는데 이는 암모니아이온의 분해에서 생성되는 것으로 판단되며 이를 방지하기 위하여는 양극의 전류밀도는 약 15A/dm² 이상을 유지시켜 주는 것이 좋은 것으로 나타났다.

3. 6. 양극표면에서의 반응 기구 고찰

Citric acid는 3양성자성 염기로서 (CH₂L) pH=6.0의 분위기에서는 대부분 cit²⁻ (CHL²⁻)의 형태로 존재하게 된다⁷⁾. 또한 citric acid는 도금용액 내에서 Ni과 착체를 이루는데 OH group도 리간드로 참여하는 3자리 리간드로서 작용한다⁸⁾. 이는 2자리의 리간드로 작용할 때 보다 리간드장의 크기가 커져 좀더 안정한 착체를 형성함을 예측할 수 있으며 이 OH group의 리간드로서의 참여 여부는 2개의 carboxyl group 만을 가지고 취약한 도금층을 형성하는 oxalic acid를 이용하여 확인할 수 있다. 일반적으로 2가의 금속양이온은 citric acid와 물분자로 6배위 착물을 형성하며 암모니아 존재 하에서 물분자와 암모니아가 치환이 일어나고, 높은 pH의 조건인 경우 물분자 대신 hydroxy group이 치환되기도 한다. citric acid를 이용한 Ni-W 합금도금 용액에서 불용성 양극을 사용할 경우 양극표면에서의 Kolbe 반응에 의해 citric acid의 carboxyl group이 분해된다.

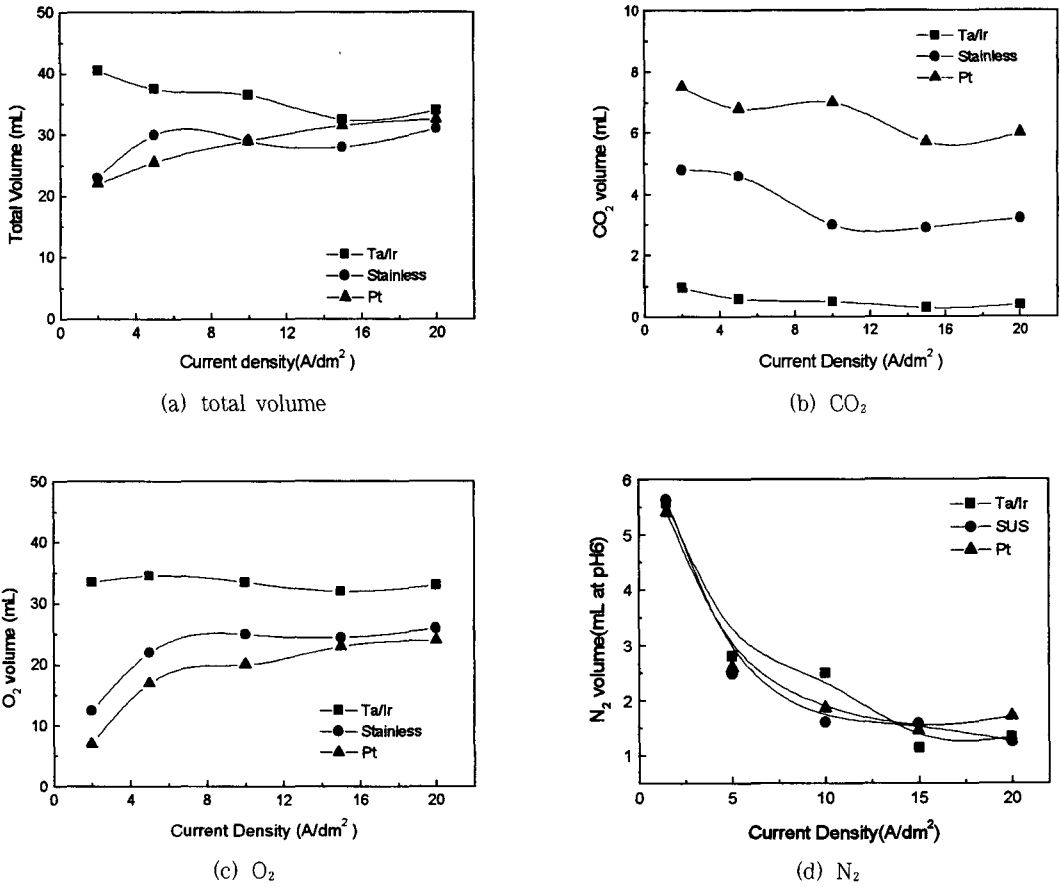
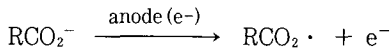


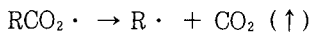
Fig. 8. Volume of anode gas evolved from various insoluble anodes.

이 citric acid의 양극에서의 산화반응(Kolbe reaction)은 다음과 같다.

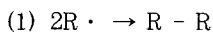
Oxidation



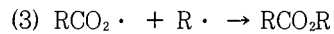
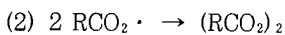
Decarboxylation



Termination



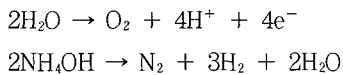
side reaction



이는 carboxylate ions (RCO_2^-)이 간단한 aliphatic acid일지라도 쉽게 decarboxylation이 일어나지 않고 radical 단계를 거친다. 이때 생성되는 carboxyl radical은 전기분해시 anode상에서 전자를 잃어버림으로써 생성된다. 또한 side reaction (2)가 일어날 가능성은 매우 희박하지만 (3)의 반응은 product의 발생 가능성이 크므로 무시할 수 없다. potassium이나 sodium과 결합된 carboxyl acid salt는 물에 용해되어 carboxylate ion을 형성시키며 이때 pH 6.0에서는 cit^{2-} 형태로 거의 90%이상 존재한다. 이 carboxylate ion은

anode에서 전자를 잃어 carboxylate radical을 형성한 후 decarboxylation이 일어나며 이때 생성된 alkyl radical이 반응하여 alkane을 형성한다³⁾. 위의 반응 결과로 얻어진 CO₂ gas는 물분해 반응으로 생성되는 O₂ gas와 함께 양극에서 발생되며 생성된 CO₂의 양으로 불용성 양극의 용액내 citric acid의 분해 정도를 측정할 수 있다.

O₂와 N₂의 생성반응은 일반적으로 알려진 다음과 같은 anodic 반응으로 생성된다⁹⁾.



4. 결 론

Citric acid 를 착화제로하는 Ni-W 합금도금용 Ta/Ir계 혼합 금속산화물 불용성전극의 제작 및 특성분석에 대한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 도금액중의 citric acid의 분해성을 크게 낮출 수 있는 성능이 우수한 Ta/Ir 혼합 산화물 양극의 제작이 열분해법에 의해 가능하였으며 분해성은 Pt 전극에 비하여 최고 약 1/20 정도 감소하였다.

2) 양극의 성능은 Ta/Ir=6/4의 mole 비를 가지고 400°C-450°C에서 열처리하였을 때 가장 분해성이 작았다. 도금액중 citric acid의 분해성은

결정성 IrO₂의 비율이 클수록, 열처리 온도가 높을수록 커짐을 알 수 있었다.

3) TaCl₅와 IrCl₄의 염화물 분해 및 산화는 350°C 부근에서 일어난다. IrO₂ 결정화온도는 400°C부근으로 생각되며 Ta₂O₅의 결정화 peak는 550°C에서도 관찰되지 않았다.

참고문헌

1. A. Brenner, Electrodeposition of Alloy, Vol. 2, Academic Press (1963) 347.
2. 小見 崇 외, 表面技術, Vol. 40, No. 12 (1989) 1432.
3. T. W. Graham Solomon, "Organic Chemistry", 4th., Wiley & Son. Inc., USA, (1988) 856.
4. A. Brenner, Electrodeposition of Alloy, Vol. 2, Academic Press (1963) 347.
5. 小見 崇 외, 表面技術, vol. 40, No. 4, (1989) 562.
6. F. Hine, M.Yasuda, T.Yoshida, J.Electrochem. Soc., Vol. 124, (1977) 500.
7. A. J. Bard, Encyclophedia Electrochemical Engineering, Marcle Decker Inc. Vol. 10, (1986) 85.
8. M. Bobtelsky and J.Jordan: J.Amer, Chem. Soc, Vol. 67, (1946) 1824.
9. Marcel Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", J. W. Arrowsmith, U. K (1966)