

염화물 수용액에서 자작나무 수액을 이용한 철강의 부식 억제

박 태 준¹ · 김 기 애² · 이 지 이² · 장 희 진^{3,†}

¹조선대학교 첨단소재공학과, 광주광역시 동구 필문대로 309

²이화여자대학교 환경공학과, 서울특별시 서대문구 이화여대길 52

³조선대학교 재료공학과, 광주광역시 동구 필문대로 309

(2018년 8월 27일 접수, 2018년 10월 05일 수정, 2018년 10월 05일 채택)

Corrosion Inhibition of Steel by Addition of Birch Sap in Chloride Solution

Tae-Jun Park¹, Ki Ae Kim², Ji Yi Lee², and HeeJin Jang^{3,†}

¹Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University,
309 Pilmundaero, Dong-gu, Gwangju 61452, Republic of Korea

²Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University,
52 Ewhayeodae-gil, Seodaemun-gu, Seoul 03760, Republic of Korea

³Department of Materials Science and Engineering, Chosun University,
309 Pilmundaero, Dong-gu, Gwangju 61452, Republic of Korea

(Received August 27, 2018; Revised October 05, 2018; Accepted October 05, 2018)

The effects of birch sap, a possible natural corrosion inhibitor, on the corrosion behavior of steel in chloride solution were investigated. The corrosion rate was significantly reduced by the addition of 1~5 mL of birch sap to 500 mL of 3wt% NaCl or 3wt% CaCl₂ solution. A remarkable increase in the pitting potential in NaCl solution was observed by the addition of birch sap although it was almost constant in CaCl₂ solution. The corrosion rate of steel in both NaCl and CaCl₂ birch sap solution without addition of water was higher compared to that of aqueous solution without birch sap as the pH of the birch sap was 4.0. The presence of organic compounds like, fructose, galactose, glucose, and palmitic acid in the birch sap are thought to be adsorbed effectively on the metal surface, which provided corrosion protection. However, the inorganic elements including Na, Ca, K, Mg, Mn, S, etc. present in the birch sap exhibited no role in corrosion inhibition.

Keywords: Steel, Chloride solution, Natural inhibitor, Birch Sap

1. 서론

겨울철 폭설이나 결빙으로 인한 교통 및 안전문제를 원활하게 해결하기 위해 제설제를 사용한다. 제설제는 염화물계와 비염화물계로 구분된다. 염화물계로 염화칼슘, 염화나트륨, 염화마그네슘 등이 있으며 비염화물계로는 초산칼슘, 초산마그네슘, 초산나트륨, 초산칼륨 등이 있다. 국내에서는 값이 싸고 용빙 효과가 좋은 염화물계 제설제로 염화칼슘(CaCl₂)과 염화나트륨(NaCl)을 흔히 사용하고 있는데, 연간 8~12만톤 정도의 많은 양을 소비하고 있다. 그런데 염화칼슘이나 염화나트륨은 부식성이 강하고 식물에 유해한

것으로 알려져 있어 [1] 국내 시장에서도 부식성과 식물 유해성이 낮은 친환경 제설제의 사용을 확대하는 추세이다. 국내에서 친환경 제설제는 환경부에서 제정한 환경표지 인증기준 EL610 규격을 만족해야 한다. 이 규격에 따르면 강재 부식, 콘크리트 동결 용해, 용빙, 유기화합물의 생분해도, 수생환경 유해성 등에 대한 시험을 통해 사용 환경에 대한 유해성이 낮음을 입증해야 한다. 미국 등 선진국에서는 친환경 제설제를 많이 사용하고 있지만 염화칼슘에 비해 값이 비싼 것이 시장 확대의 장애물이 되고 있다 [1,2].

제설제의 부식성을 낮추면서도 가격을 저렴하게 하기 위해서 염화물계 제설제에 부식억제제를 첨가하는 연구가 폭넓게 이루어지고 있다. 현재 염화물계 제설제의 부식억제제로는 아질산염, 인산염, 아민계, 당류, 초산 등이 많이 사용

[†] Corresponding author: heejin@chosun.ac.kr

Table 1 Chemical composition of SPCC steel

| Element | C | Mn | P | S | Fe |
|---------------|-------|-------|--------|--------|---------|
| Content (wt%) | <0.15 | <0.60 | <0.050 | <0.050 | Balance |

되고 있다 [3–11]. 그 밖에 친환경성을 위하여 천연 재료를 부식억제제로 사용하는 연구도 진행되고 있다. 그 예로 염화물 용액에 꿀을 첨가하거나 [12], 애플민트의 추출물을 첨가한 염산 용액에서 연강의 부식 실험을 진행한 결과 부식 속도를 감소시키는 효과가 있다는 연구 결과가 있다 [13]. 본 연구에서는 천연 물질이며 당류와 유기산을 함유하고 있어 부식 억제 효과가 있을 것으로 기대되는 자작나무 수액을 염화물계 제설제에 첨가하여 부식성 저감 효과를 조사하였다.

2. 실험 방법

부식속도 측정을 위해 동전위 분극 실험을 수행하였다. 실험 용액은 3wt% 염화나트륨(NaCl) 또는 염화칼슘(CaCl_2) 용액 500 mL 에 자작나무 수액을 0.5 mL, 1 mL, 3 mL, 5 mL 첨가하거나 자작나무 수액 500 mL 에 NaCl 15 g 을 첨가하여 제조하였으며, 탈기하지 않은 상태로 실험하였다. 부식 시편은 EL610 환경인증 기준에서 제설제 부식성 시험용 시료로 지정한 압연강판(SPCC/S/B, KS D 3512 표준을 따름)으로 하였으며, 그 표면을 SiC 연마지로 2000 grit 까지 연마하였다. SPCC 강판의 조성은 Table 1 과 같으며, 조질은 표준 조질(기호 S 로 표기)이고 표면 마무리는 광택 마무리(기호 B 로 표기)이다.

분극 시험을 위해 강판을 작동전극으로 하고 포화칼로멜 기준전극(Saturated Calomel Electrode, SCE)과 Pt 대전극을 장착한 3 전극 전기화학 셀을 사용하였다. 개방회로전위(Open Circuit Potential, OCP) 모니터링 시간은 1800s 로 하였고, OCP 로부터 0.3 V 낮은 전위에서 시작하여 5mV/s 속도로 전위를 상승시키면서 전류를 측정했다. 실험 결과로 얻어진 분극 곡선(polarization curve)로부터 부식 전위(corrosion potential, E_{corr})와 부식속도(corrosion rate, i_{corr})를 조사했다.

자작나무 수액의 성분 중 부식에 관여하는 성분을 알아보기 위해 실험 전과 후 용액의 성분을 분석하였다. 수액 내에 포함된 성분들의 농도를 쉽게 검출하기 위하여 성분 조사를 위한 시료는 순수한 수액 및 수액 500 mL 에 15 g 의 NaCl 을 첨가하여 제조한 3wt% NaCl 수액용액으로 하였다. ICP-OES(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer)을 이용하여 무기물의 농도를 조사하고 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography)를 이용하여 유기물의 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 은 3wt% 염화나트륨 용액에 자작나무 수액을 첨가함에 따른 철강의 분극곡선을 나타낸 것이다. 탈기하지 않은 수용액에서 실험을 하였으므로 부식전위로부터 약 200 mV 이상 낮은 전위 구간에서는 농도 분극에 의하여 곡선의 기울기가 매우 크게 나타난 것으로 보인다. 수액을 첨가한 용액에서의 부식속도는 대개 수 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 높지 않으나 수액 첨가량이 1 mL 인 경우를 제외하고는 부식전위에서 바로 공식이 발생하여 전류밀도가 급격히 증가하였다. 수액 500 mL 에 염화나트륨을 첨가한 용액에서는 부동태 구간 없이 활성화 부식이 발생하였다. 부식전위는 $-0.3 \sim -0.7 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 가량으로 수액의 함량에 따라 차이가 있었는데, 수액을 기반으로 한 용액의 부식전위는 수액을 첨가하지 않은 수용액보다 낮았으나 수액을 1 ~ 5 mL 첨가한 용액의 부식전위는 수액을 첨가하지 않은 경우보다 높았다. 수액을 1 mL 첨가한 용액에서의 부식속도가 가장 느리며 부식전위보다 약 0.1 V 높은 전위에서 공식에 의한 전류밀도 증가가 나타나므로 부식 억제 효과가 가장 큰 것으로 판단된다.

Fig. 1 으로부터 측정된 부식속도를 Fig. 2 에 정리하였다. 수액을 1 mL 첨가한 용액에서의 부식속도는 수액 미첨가 용액에 비하여 1/8 수준으로 크게 낮았다. 수액을 3 mL 또는 5 mL 첨가하였을 때는 부식속도가 다시 증가하여 수액을 첨가하지 않은 경우보다 약간 낮은 수준이었다. 수액

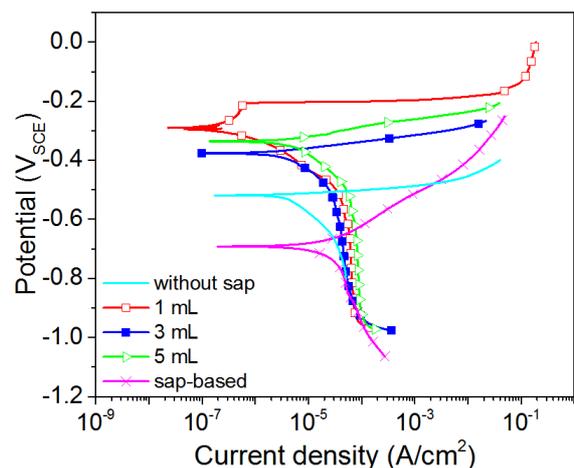


Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves of SPCC/C/B steel in 3wt% NaCl aqueous or birch sap solutions.

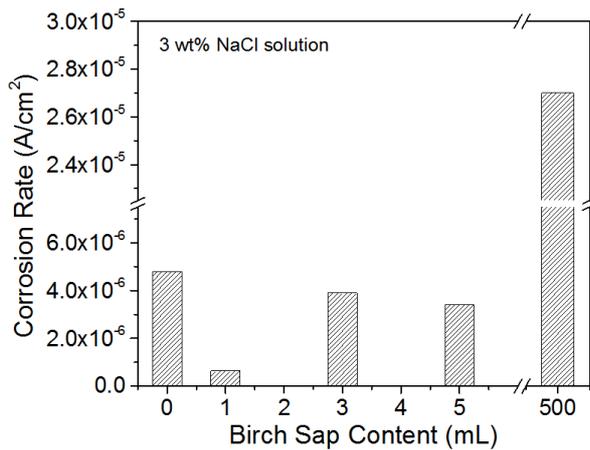


Fig. 2 Corrosion rate of steel in 3wt% NaCl solutions as a function of birch sap content.

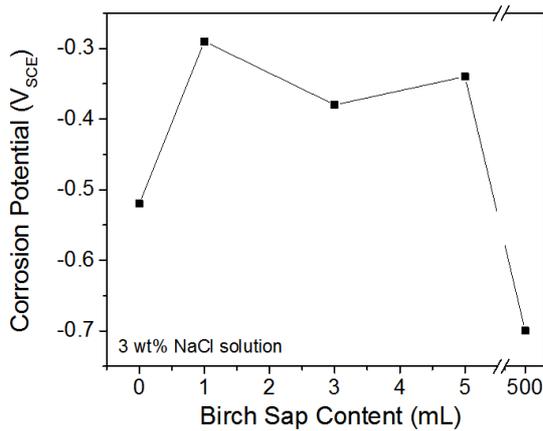


Fig. 3 Corrosion Potential of steel in 3wt% NaCl solutions as a function of birch sap content.

을 기반으로 한 용액의 부식 속도는 수액을 첨가하지 않은 수용액보다도 5 배 이상 높았다.

부식전위는 수액이 첨가됨에 따라 0.2 ~ 0.25 V 가량 증가하였는데(Fig. 3), 수액의 첨가량을 증가시키에 따라 따라 일정하게 증가하거나 감소하는 경향은 나타나지 않았다. 반면 수액을 용매로 한 용액에서의 부식전위는 수액을 첨가하지 않거나 소량 첨가한 경우에 비하여 훨씬 낮았다. Fig. 1의 분극곡선에서 공식 전위를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 수액을 첨가하지 않았거나 3, 5 mL 첨가한 용액은 부식전위에서 바로 전류밀도가 급격히 증가하였으므로 부식전위와 공식전위가 같은 것으로 볼 수 있으며, 수액을 1 mL 첨가한 용액에서는 공식전위가 부식전위보다 약 0.1 V 높았다.

3 wt% 염화칼슘 수용액에 자작나무 수액을 1 ~ 5 mL 첨가했을 때(Fig. 5)에는 수액을 첨가하지 않은 경우에 비하여 부식전위와 부식속도가 모두 감소하였다. 염화칼슘 수

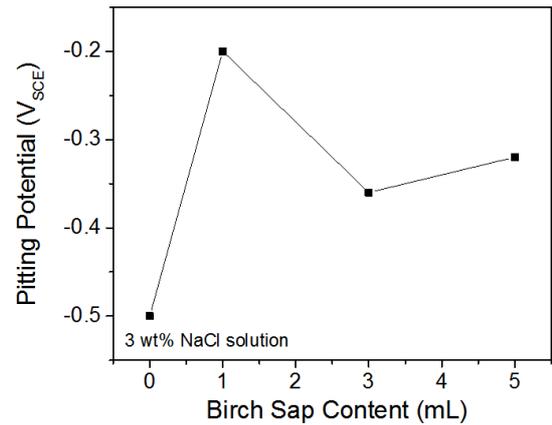


Fig. 4 Pitting potential of steel in 3wt% NaCl solutions as a function of birch sap content.

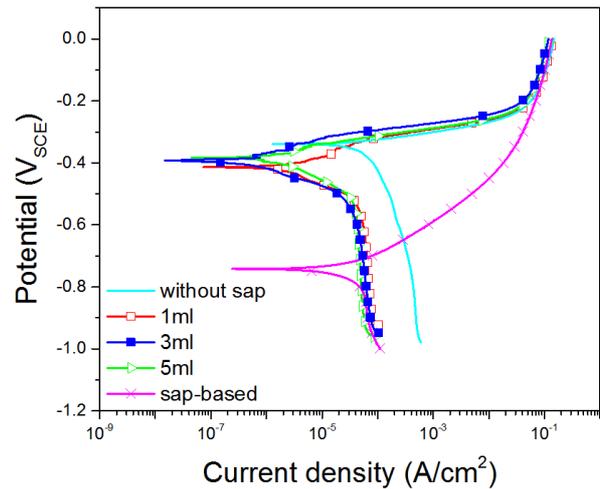


Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of SPCC/C/B steel in 3wt% CaCl₂ aqueous or birch sap solution.

용액에서도 염화나트륨 수용액과 마찬가지로 음극 농도 분극이 나타났다. 염화나트륨 수용액에에서는 용액의 조성 따라 공식 전위가 각기 달랐으나(Fig. 4) 염화칼슘 수용액에서는 수액의 첨가량과 상관 없이 부식전위보다 0.1 V 정도 높은 $-0.3 V_{SCE}$ 근방에서 공식이 발생하였다. 수액을 용매로 한 용액에서는 부동태 구간 없이 활성화 거동이 나타났으며 수액 첨가량이 5 mL 이하인 경우에 비하여 부식전위가 월등히 낮고 부식속도는 높은 편이었다.

1 ~ 5 mL의 수액을 첨가한 염화칼슘 수용액에서는 부식속도가 $1 \mu A/cm^2$ 내외로 자작나무 수액의 첨가에 의한 부식속도 감소 폭이 1/50 ~ 1/20 수준으로 크게 감소하였다(Fig. 6). 그러나 수액을 용매로 한 용액에서는 부식속도가 약 $11 \mu A/cm^2$ 로, 수액 첨가량이 5 mL 이하인 경우보다 훨씬 높았다.

부식전위는 수액을 첨가한 용액에서 수액을 첨가하지 않

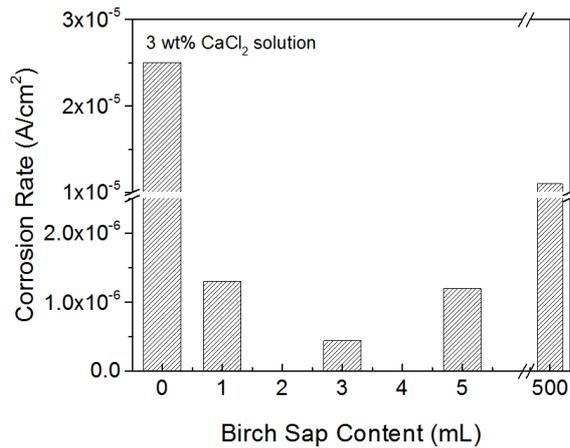


Fig. 6 Corrosion rate of steel in 3wt% CaCl₂ solutions as a function of birch sap content.

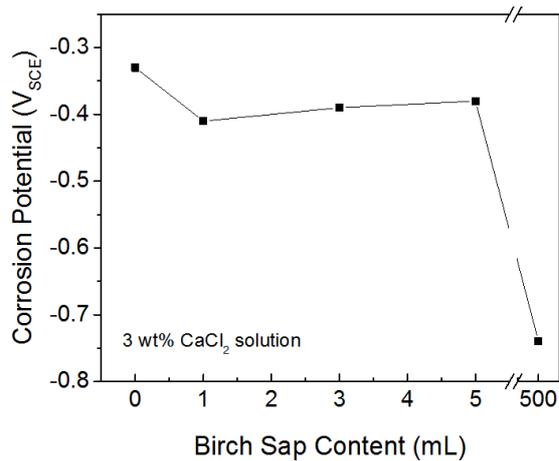


Fig. 7 Corrosion potential of steel in 3wt% CaCl₂ solutions as a function of birch sap content.

은 용액보다 0.06 ~ 0.08 V 낮았다. 그러나 수액이 첨가된 용액들 간에는 농도와 상관 없이 부식전위와 부식속도가 큰 차이가 없어서(Fig. 7, Fig. 8), 5 mL 이내의 첨가량에서는 수액 농도의 영향이 거의 없는 것으로 보인다. 수액에 염화나트륨을 첨가하여 제조한 용액에서는 부식 전위가 약 -0.73 V_{SCE}로 크게 감소하였다.

공식 전위는 -0.33 ~ -0.31 V_{SCE}로 부식전위보다 0.01 ~ 0.1 V 정도 높았으며, 부식전위와 공식전위 사이의 차이가 작아 공식에 대한 저항성이 좋지 않은 것으로 판단된다.

수액 첨가량에 따라 부식 거동이 달라지는 원인을 조사하기 위하여, 수액 첨가에 따른 용액의 pH를 측정하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 자작나무 수액의 pH가 4 정도로 산성이므로 수액 첨가량이 증가할수록 수용액의 pH가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 염화나트륨 수용액의 경우에는 수액 첨가 전의 pH가 6.9로 중성이나 염화칼슘 수용액은 pH 9.9로 약염기성이다. 따라서 pH 관점에서는

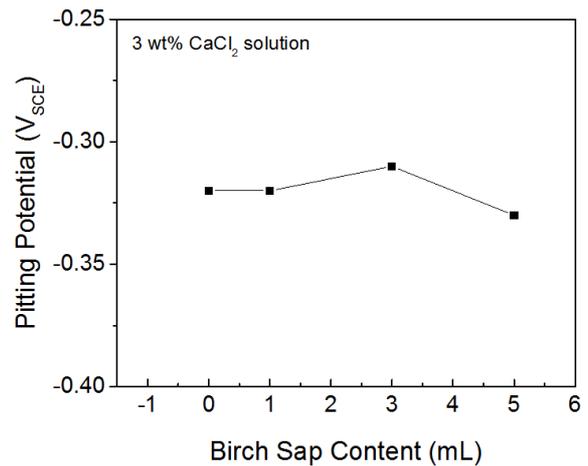


Fig. 8 Pitting potential of steel in 3wt% CaCl₂ solutions as a function of birch sap content.

염화칼슘 수용액에서 철강의 부동태화가 더 용이할 것이다. Fig. 2, Fig. 6에 나타난 바와 같이 염화칼슘 수용액에서의 부식속도가 염화나트륨 수용액에서보다 낮은 것은 염화칼슘 수용액의 pH가 철의 부식을 완화할 수 있는 조건이기 때문인 것으로 생각된다.

염화나트륨 수용액의 경우, 수액을 1 mL만 첨가해도 pH가 1.4 감소하여 5.5까지 낮아졌으며 수액의 첨가량 증가에 따른 pH 변화량은 크지 않았다. 수액을 기반으로 한 용액의 경우에는 pH가 4.0으로 측정되었다. 철의 E-pH도표 [14]를 참조하면, 5 mL 이하의 수액을 첨가한 염화나트륨 수용액의 pH 범위에 해당하는 pH 5.1 ~ 6.9에서 철은 산소가 없는 환경에서는 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ 의 산화 반응을 일으키며 산화될 것이며, 산소가 존재하는 환경에서는 부동태화될 수 있다. 본 연구에서는 탈기하지 않은 수용액에서 실험했으므로 부동태화 및 부동태 파괴 거동이 나타난 것으로 볼 수 있다.

수용액의 pH가 낮아지면 산소 및 수소의 산화-환원 평형 전위가 상승하므로 양극 반응의 평형 전위 및 교환전류밀도에 변화가 없다면 부식전위가 상승하게 된다. 따라서 염화나트륨 수용액에서 5 mL 이하의 수액을 첨가하였을 때 부식전위가 뚜렷하게 상승한 주요 원인은 수액 첨가에 따라 pH가 크게 감소했기 때문으로 판단된다. 환원 반응의 평형 전위 상승에 의하여 부식전위가 상승하면 부식속도는 증가하거나(활성화 상태인 경우) 크게 변화가 없을 것으로(부동태 상태인 경우) 예상할 수 있다. 그러나 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타난 바와 같이 수액을 첨가한 용액에서 부식속도가 상대적으로 낮게 나타난 것은 수액에 의한 부식 억제 효과로 판단된다. 수액 첨가에 의해 부식속도가 감소하고 공식 전위가 증가한 결과로부터, 자작나무 수액에 포함된 성분이

Table 2 pH of test solutions

| Sap content (mL) \ Salt | 0 | 1 | 3 | 5 | 500 |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 3wt% NaCl | 6.9 | 5.5 | 5.4 | 5.1 | 4.0 |
| 3wt% CaCl ₂ | 9.9 | 9.7 | 9.5 | 9.2 | 4.4 |

부동태 피막을 안정화시키고 공식을 억제하는 효과가 있는 것으로 볼 수 있다.

수액을 1 ~ 5 mL 첨가한 염화칼슘 수용액에서는 수액 첨가에 따라 pH가 매우 조금씩 감소하며, 수액 5 mL를 함유한 염화칼슘 수용액의 pH가 9.2로 pH 감소 폭이 최대 0.7에 불과하다. 따라서 pH 감소에 의한 부식전위 상승은 크지 않을 것이다. 그런데 실험 결과에서는 수액이 첨가된 염화칼슘 용액의 부식전위가 수액을 첨가하지 않은 용액보다 낮다(Fig. 6). 이것은 pH 이외에 부식전위에 영향을 미치는 요소가 있음을 의미한다. 자작나무 수액 내에 포함된

성분 중에 산소의 교환전류밀도를 감소시키는 역할을 하는 것이 있다면 이와 같은 현상이 일어날 수 있다. 또한 E-pH 도표[14]에 따르면 pH 9.2 ~ 9.9 범위에서 철은 활성화 구간을 갖지 않으므로 수액이 부동태 전류밀도에 영향을 끼치지 않는다면 부식전위가 상승하더라도 부식속도는 거의 일정하게 된다.

본 연구에서는 수액이 첨가된 염화칼슘 수용액에서의 부식속도가 수액이 첨가되지 않은 염화칼슘 수용액에 비하여 낮았으나 공식 전위에는 변화가 없었다(Fig. 4). 이로부터 자작나무 수액의 성분이 염화칼슘 수용액에서 환원 반응을 억제함과 동시에 철강의 부동태 전류밀도를 감소시키는 역할을 하며 공식 저항성에는 큰 영향을 끼치지 않은 것으로 볼 수 있다.

반면에, 염화나트륨 및 염화칼슘 용액 모두에서 수액을 용매로 한 경우에는 pH가 4.0 ~ 4.4로 산성이다. 이 pH 범위에서는 이론상으로는 철의 부동태화가 가능하나[14] 실제로는 부동태화가 이루어지지 않았다(Fig. 1, Fig. 5). 따라서 수액을 용매로 한 용액에서는 철강이 부식전위에서 활성화 상태이므로 부식전위가 낮고 부식 속도가 높은 것으로 이해할 수 있다.

부식 억제 역할을 하는 자작나무 수액의 성분을 조사하기 위하여 GC 및 ICP를 이용하여 수액의 성분을 조사한 결과를 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. GC 분석 결과, C₆H₁₂O₆의 분자식을 갖는 당류인 과당(fructose), 갈락토스(galactose), 포도당(glucose)과 지방산의 일종인 팔미트산(palmitic acid)이 검출되었다. 분극 실험 후의 용액에서는 이 화합물들의 양이 모두 크게 감소하였는데, 당류의 함량은 대개 실험 전 함량의 2 ~ 3% 수준으로 낮아졌다. 팔미트산은 특별히 감소 폭이 커서 실험 후의 함량이 실험 전의 0.04%에 불과했다. 유기 화합물들은 주로 금속 표면에 흡착하여 염소 이온 등의 부식성 물질의 침투로부터 금속 표면을 보호하는 것으로 잘 알려져 있다 [10-12, 15-19]. 주로 질소, 산소, 황, 인 원자를 포함한 유기물들이 부식억제 효과가 우수한데, 유기화합물이 물에 용해되면 산소가 철 표면에 흡착하면서 Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ 등의 형성을 촉진하여 부식 속도를 감소시킨다고 한다 [15]. 따라서 당류 및 지방산이 철강의 표면에 흡착하여 실험 후 용액 중의 유기물 농도가 낮아진 것으로 생각된다.

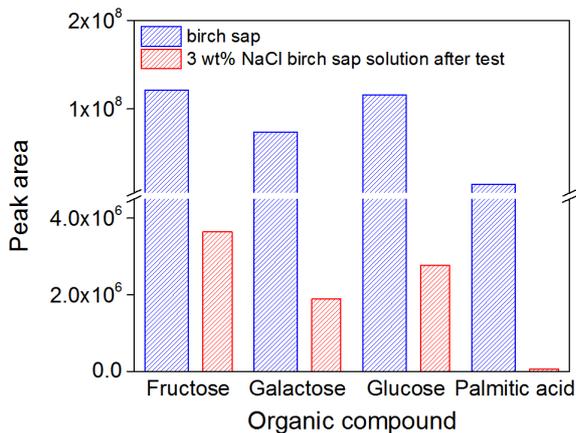
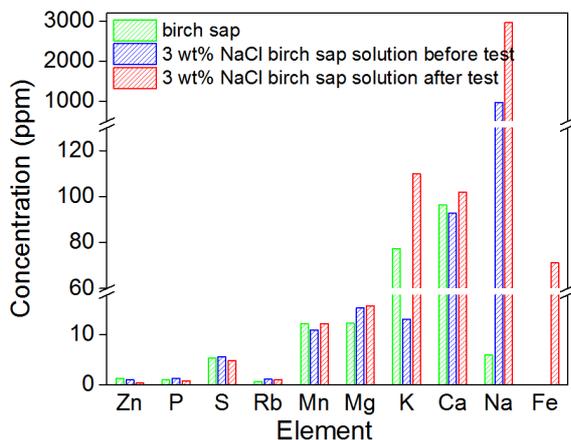
**Fig. 9** Abundance of organic compounds before and after corrosion test.**Fig. 10** Concentration of inorganic contents before and after corrosion test.

Fig. 10 은 자작나무 수액 및 실험 용액에 포함된 무기물 성분을 조사하기 위하여 ICP 분석을 수행한 결과이다. 자작나무 수액에서는 Ca, K, Mg, Mn, Na, S, Zn, P, Rb 이 검출되었다. 여기에 NaCl 을 첨가하여 제조한 용액에서는 다른 원소들의 함량에는 측정 오차의 범위를 벗어나는 큰 변화가 없으나 NaCl 의 용해에 의하여 Na 의 함량이 크게 증가한 것이 관찰되었다. 부식 실험 후의 용액에서는 실험 전의 용액에 없었던 Fe 가 검출되었다. 이것은 부식에 의해 철강 전극에서 Fe 이 용출되었기 때문이다. 따라서, 무기 원소들은 부식에 크게 관여하지 않는 것으로 보인다.

4. 결론

자작나무 수액이 염화나트륨 및 염화칼슘 수용액의 부식에 미치는 영향을 조사하였다. 전기화학 동전위분극시험과 용액의 성분 분석을 통해 조사한 결과, 자작나무 수액에 포함된 유기 화합물(과당, 갈락토스, 포도당, 팔미트산)이 철강 표면에 흡착하여 부동태 피막을 안정화시키고 부식을 억제하는 효과가 있는 것으로 판단된다.

500 mL 수용액에 자작나무 수액의 첨가량을 1, 3, 5 mL 로 조절함에 따른 부식 거동을 비교 고찰한 결과, 수액 첨가량이 증가함에 따라 부식 억제 효과가 크게 높아지지 않았다. 또한 수액이 pH 4 정도의 산성을 띠므로 다량 첨가시에는 pH 감소의 영향으로 부동태화가 이루어지지 않아 활성화 부식이 촉진된다. 따라서 자작나무 수액을 부식억제제로 사용한다면 소량만을 첨가하여 중성 또는 약염기성 pH 를 유지하는 것이 효과적일 것이다. 또는 수액과 함께 별도의 pH 조절제를 추가하여 약염기성 환경을 조성해야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2017학년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Public Procurement Service, <http://www.pps.go.kr>
2. Korea Expressway Corporation, <http://www.ex.co.kr>
3. C. Andrade, M. Keddam, X. R. Novoa, M. C. Perez, C. M. Rangel, and H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, **46**, 3905 (2001).
4. A. Królikowski and J. Kuziak, *Electrochim. Acta*, **56**, 7845 (2011).
5. D. E. Abd-El-Khalek and B. A. Abd-El-Nabey, *Desalination*, **311**, 227 (2013).
6. J. H. Jeong, *Conserv. Sci.*, **33**, 381 (2017).
7. P. Li, J. Y. Lin, K. L. Tan, and J. Y. Lee, *Electrochim. Acta*, **42**, 605 (1997).
8. C. Monticelli, A. Frignani, and G. Trabaneli, *Cement Concrete Res.*, **30**, 635 (2000).
9. A. Rajasekar, B. Anandkumar, S. Maruthamuthu, Y. P. Ting, and P. K. S. M. Rahman, *Appl. Microbiol. Biot.*, **85**, 1175 (2010).
10. A. Rajasekar, S. Maruthamuthu, N. Palaniswamy, and A. Rajendran, *Microbiol. Res.*, **162**, 355 (1998).
11. Cargill Inc., Corrosion-inhibiting deicer composition, US7658861B2 (2006. 05. 31.).
12. A. Y. El-Etre, *Corros. Sci.*, **40**, 1845 (1998).
13. I. Hamdani, E. El Ouariachi, O. Mokhtari, A. Salhi, A. Bouyanzer, A. Zarrouk, B. Hammouti, and J. Costa, *Der Pharmacia Lettre*, **8**, 79 (2016).
14. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions, NACE (1974).
15. M. H. O. Ahmed, A. A. Al-Amiery, Y. K. Al-Majedy, A. A. Kadhum, A. B. Mohamad, and T. S. Gaaz, *Results Phys.*, **8**, 728 (2018).
16. V. S. Sastri, Corrosion Inhibitors: Principles and Applications, Wiley, New York (1998).
17. A. A. Al-Amiery, A. Y. Musa, A. A. H. Kadhum, and A. Mohamad, *Molecules*, **16**, 6833 (2011).
18. G. Khan, K. M. S. Newaz, W. J. Basirun, H. B. M. Ali, F. L. Faraj, and G. M. Khan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10**, 6120 (2015).
19. K. Khanari, and M. Finšgar, *Arabian Journal of Chemistry*, in press (2016). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009>