

## 교류 임피던스와 정전류 스텝법에 의한 황산염 용액에서의 코발트 석출기구

백민선·강탁  
 서울대학교 공과대학 금속공학과

### A Study on the Mechanism of Cobalt Deposition using S.A.C. Impedance and Current Step Methods in Sulfate solution

M. S. Paik T. Kang  
*Dep't of Metallurgical Eng., Seoul National Univ.*  
*Seoul, 151-742, Korea*

The reaction mechanism of cobalt electrodeposition is studied using A.C. impedance technique and current step method. The results of A.C. impedance agree to the proposed mechanism in the solution of low pH for all overpotentials and in that of high pH for low overpotential. Differential capacity of the electrode shows that it contains not only the capacity of electrical double layer but also that of adsorption. Potential responses of current steps coincide to chronopotentiometric curves calculated in numerical analysis. Thus all the results of this work confirm the proposed reaction mechanism.

#### 1. 서 론

코발트 및 코발트 합금 박막은 우수한 자기적 성질로 인하여 자기기록 매체로 널리 연구되고 있으나<sup>1)</sup> 코발트 석출의 전기화학적 거동은 정확히 해석되지 않고 있다. 현재까지의 연구 결과들에서는 다른 철족 금속과 마찬가지로 반응의 중간 생성물인 CoOH가 음극 표면에 흡착되면서 반응이 진행되며<sup>2-6)</sup> 이 흡착물이 반응의 촉매로 작용한다는 Heus-

ler<sup>2)</sup>의 반응 기구와 단순히 중간 생성물로 존재한다는 Simonova와 Rotinyan<sup>3)</sup>의 반응 기구가 제안되었다. 또한 Epelboin등<sup>5)</sup>은 분극곡선과 교류 임피던스를 조사하여 Simonova와 Rotinyan의 반응 기구가 타당함을 보였다.

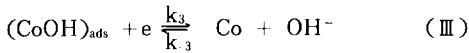
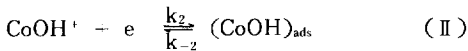
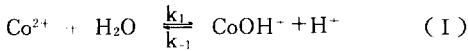
본 연구자등<sup>7)</sup>은 황산염 용액에서 코발트의 분극 양상을 조사한 결과 과전압이 클 때와 용액의 pH가 클 때에는 이들의 반응 기구가 적절하지 않음을 알 수 있었기 때문에 이 때에 적용할 수 있는 반응

기구를 제안하였다. 본 연구에서는 앞에서 본 연구자들이 제안한 반응 기구를 교류 임피던스법과 정전류 스택법을 이용하여 확인하는 것을 목적으로 하였다.

## 2. 이 론

### 2-1 반응기구

앞의 연구<sup>7)</sup>에서 낮은 pH(4.0)와 높은 pH(6.4)에서 반응 기구가 다르게 나타났는데 먼저 낮은 pH에서는 다음과 같은 단계로 반응이 진행되며



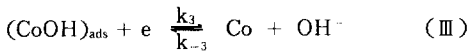
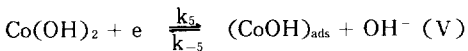
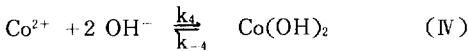
과전압이 작을 때에는 반응 (II)가 율속 단계가 되어 전류가 식 (1)로 나타내 지고

$$i = 2F[\text{CoOH}^+] (1 - \theta) k_2 \quad (1)$$

과전압이 큰 경우에는 반응 (3)이 율속 단계가 되어 식 (2)로 전류를 나타낼 수 있다.

$$i = 2F\beta\theta k_3 \quad (2)$$

또 높은 pH에서는 반응이 다음과 같은 단계로 진행되고



과전압이 작은 경우에는 반응(V)가 율속단계이므로 전류는 식 (3)으로 표현되고

$$i = 2F(1 - \theta) k_5 \quad (3)$$

과전압이 큰 경우에는 낮은 pH와 같이 반응(III)이 율속 단계이므로 전류도 식 (2)로 같이 나타낼 수 있다. 위의 식들에서  $\beta$ 는 단위면적당 흡착될 수 있는  $(\text{CoOH})_{\text{ads}}$ 의 최대치이며  $k_i$ 는 전기화학 속도

상수로 Tafel 법칙을 만족하며

$$k_i = k_i^0 \exp(-b_i V) \quad (4)$$

로 표시되며 여기에서  $b_i = \alpha_i z_i F / RT$ 인데  $k_i^0$ ,  $\alpha_i$ ,  $z_i$ 는 각각 화학속도 상수, 대칭인자, 반응에 참가하는 전자 수이다.

### 2-2 교류 임피던스

Heterogeneous reaction에서 faradaic impedance의 계산은 주로 두가지 방법이 이용된다. 첫번째 방법은 Gerisher와 Mehl<sup>8)</sup>이 수소 발생 반응에서 중간 생성물에 의한 임피던스를 해석하기 위하여 사용된 것으로 그 후 Epelboin 등<sup>9~11)</sup>에 의해서 많이 사용되었으며 두번째 방법은 Frumkin과 Melik-Gaikazyan<sup>12)</sup>이 처음 사용하였고 Armstrong 등<sup>13~16)</sup>에 의해 발전한 방법이다. 이들 방법을 비교하면 첫번째 방법은 흡착물이 Langmuir isotherm을 따른다는 등의 몇가지 가정을 전제로 계산된 임피던스가 전기화학 반응의 속도론적 상수로 표현되며 두번째 방법은 아무 가정도 하지 않지만 결과식이 실험적으로 측정하기 어려운 값들로 표시된다. 따라서 본 연구에서는 분극 곡선에서 얻어진 속도론적 상수와 비교하기 위하여 첫번째 방법으로 임피던스를 해석하였다. 이 방법에서 faradaic impedance,  $Z_f$ 는 다음식으로 표시된다.

$$-\frac{1}{Z_f} = \left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_\theta + \left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right)_v \frac{\Delta \theta}{\Delta V} \quad (5)$$

이식과 앞의 전류를 나타낸 식 (1), (2), (3)을 이용하면 각각의 경우에서 faradaic impedance는 다음과 같이 계산된다.

먼저 낮은 pH의 저과전압 영역을 계산하면 전류의 전위에 대한 편미분치는

$$\left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_v \cong -2F[\text{CoOH}^+] b_2 k_2 \quad (6)$$

이고 흡착율에 의한 편미분치는

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right)_v = -2F[\text{CoOH}^+] k_2 \quad (7)$$

이다.  $(\text{CoOH})_{\text{ads}}$ 의 겉보기 농도  $\beta\theta$ 의 시간에 따른

변화는 식 (8)로 나타낼 수 있고

$$\beta \frac{\partial \theta}{\partial t} = [\text{CoOH}^+] (1-\theta)k_2 - \beta\theta k_3 + [\text{OH}^-] (1-\theta)k_{-3} \quad (8)$$

이 식과  $d(\Delta\theta)/dt = j\omega\Delta\theta$ 의 관계를 이용하면 식 (9)를 얻을 수 있다.

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta V} = \frac{b_{-3}[\text{OH}^-]k_{-3} - b_2[\text{CoOH}^+]k_2}{[\text{CoOH}^+]k_2 + \beta k_3 + [\text{OH}^-]k_{-3} + j\omega\beta} \quad (9)$$

따라서 식 (5)에 식 (6), (7), (9)를 대입하면 faradaic impedance가 구해진다.

$$\frac{1}{Z_f} = 2F[\text{CoOH}^+]k_2 \left\{ b_2 + \frac{b_{-3}[\text{OH}^-]k_{-3} - b_2[\text{CoOH}^+]k_2}{[\text{CoOH}^+]k_2 + \beta k_3 + [\text{OH}^-]k_{-3} + j\omega\beta} \right\} \quad (10)$$

이와 같은 과정을 반복하면 낮은 pH의 큰 과전압 영역에서는

$$\frac{1}{Z_f} = 2F\beta k_3 \left\{ b_3 + \frac{b_{-2}\beta k_{-2} - b_3\beta k_3}{[\text{CoOH}^+]k_2 + \beta k_{-2} + \beta k_3 + j\omega\beta} \right\} \quad (11)$$

이며 높은 pH에서의 faradaic impedance는 과전압이 작을 때 식 (12), 과전압이 클 때 식 (13)으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{Z_f} = 2Fk_5 \left\{ b_5 + \frac{b_{-3}[\text{OH}^-]k_{-3} - b_5k_5}{k_5 + \beta k_3 + [\text{OH}^-]k_{-3} + j\omega\beta} \right\} \quad (12)$$

$$\frac{1}{Z_f} = 2F\beta k_3 \left\{ b_3 + \frac{b_{-3}\beta[\text{OH}^-]k_{-3} - b_3\beta k_3}{k_5 + \beta[\text{OH}^-]k_{-3} + \beta k_3 + j\omega\beta} \right\} \quad (13)$$

### 2-3 정전류 스텝

정전류 스텝이 전극/용액 계면에 부가되면 전류는 전극 계면의 캐패시터를 충전하는 전류와 전기화학 반응을 일으키는 전류로 나뉜다.

$$i = C(d\eta/dt) + i_F \quad (14)$$

여기에서 전극 계면의 캐패시터는 전기적 이중층에 의한  $C_{dl}$ 과 전극 표면에 존재하는 흡착물에 의한  $C_{ads}$ 로 나뉘는데  $C_{dl}$ 은 보통 전위에 무관한 상수로 간주되지만  $C_{ads}$ 는 전위에 따라 크게 변화한다. Heusler<sup>2)</sup>는 코발트의 경우  $\log(C_{ads})$ 가 과전압과 직

선관계를 갖고 이때의 기울기는 흡착물을 생성시키는 반응의 Tafel 기울기와 일치한다고 하였다.

$$C_{ads} = C_0 \exp(-b_c\eta) \quad (15)$$

또한 코발트의 음극 석출에서 전기화학 반응에 의한 전류  $i$ 는 Tafel법칙을 만족하므로 다음과 같이 표시된다.

$$i_F = i_0 \exp(-b_F\eta) \quad (16)$$

이러한 관계를 식 (14)에 대입하여 미분 방정식을 풀면 시간에 따른 과전압의 변화를 알 수 있다.

### 3. 실험 장치 및 방법

실험장치의 개략을 그림 1에 나타내었다. 실험 용액은 1M/l의 황산 코발트 용액에 0.5M/l의 붕산을 첨가하여 실험 도중 용액의 pH변화를 줄여 주었으며 용액의 pH 조절은 수산화 나트륨과 황산으로  $4.0 \pm 0.05$ 와  $6.4 \pm 0.05$ 로 맞추어서 실험하였다. 음극 및 양극은 모두 전해 코발트를 사용하였는데 각각의 면적을 1cm<sup>2</sup>과 6cm<sup>2</sup>으로 하여 양극의 면적을 충분히 크게하였다. 참조 전극은 포화 감홍 전극(Saturated Calomel Electrode)을 사용하였으며 따라서 본 논문에 표시한 전위는 모두 SCE를 기준으로 표

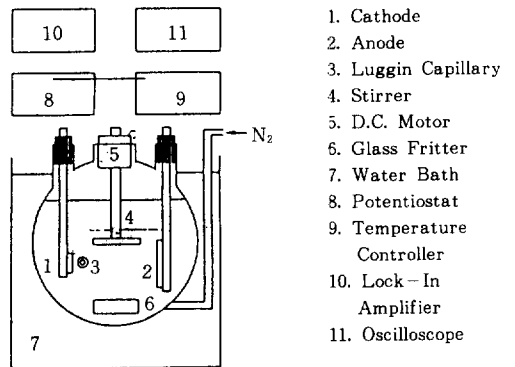


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

시한 것이다. 소형 D.C.로터에 교반기를 연결하여 용액의 교반을 일정하게 해주었으며 용액 내의 용존산소를 제거하기 위하여 실험시작 30분 전부터 질소를 주입하였다. 실험용액의 온도는 항온 수조를 이용하여  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 를 유지하였다. 교류 임피던스의 측정에는 EG & G사의 5208 Lock-In Amplifier를 사용하여 진폭 10mV의 조건에서 실시하였으며 정전류 스텝은 EG & G사의 175 Universal Programmer를 같은 회사의 273 Potentiostat에 연결하여 발생시켰고 응답 전위는 Tektronix사의 2230 오실로스코프로 관찰하였다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

##### 4-1 교류 임피던스에 의한 고찰

그림 2는 코발트의 음극 석출 반응에서 전형적으로 나타나는 교류 임피던스의 결과인데 고주파 영역에서 나타나는 인덕티브 루프는 전극 자체 혹은 전선에서 유발되는 고유 인덕턴스로 이것은 저주파 영역에는 거의 영향을 주지 않으므로<sup>17)</sup> 본 연구에서는 고려하지 않았다.

확산의 영향이 거의 없는 전극 반응의 전체 임피던스는 그림 3의 (a)와 같은 등가 회로로 나타낼 수 있으므로 전체 임피던스는 다음과 같다.

$$Z = R_s + \left(\frac{1}{Z_f + j\omega C_{dl}}\right)^{-1} \quad (17)$$

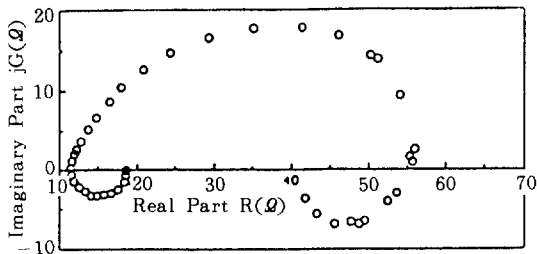


Fig. 2 Typical complex impedance,  $Z=R-jG$ , of the cobalt electrodeposition.

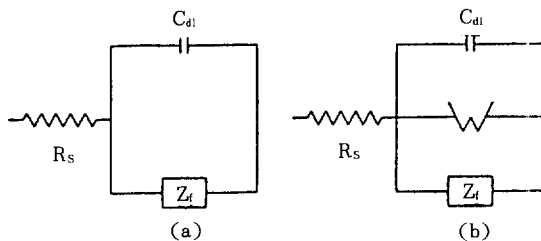


Fig. 3 Equivalent circuit of the cobalt electrodeposition. (a)pH 4.0 (b)pH 6.4

여기에서  $R_s$ 는 용액의 저항이며  $C_{dl}$ 은 전기적 이중층의 캐패시티이다. 먼저 낮은 pH(4.0)에서의 faradac impedance를 나타내는 식 (10), (11)을 식 (17)에 대입하여 계산한 임피던스와 실험 결과를 나타낸 것이 그림 4와 5인데 그림 4는 전위가  $-0.75\text{V}$ 로 낮은 과전압 영역이고 그림 5는 전위가  $-$

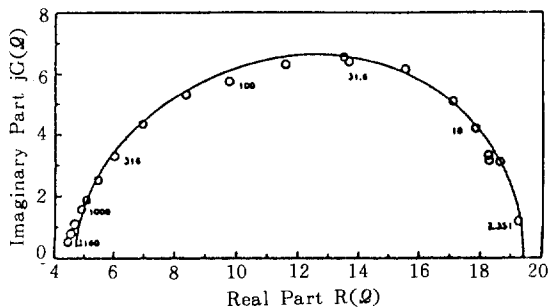


Fig. 4 Complex impedance of the cobalt electro deposition at the potential of  $-0.75\text{V}$  and pH 4.0 (Frequencies are expressed in Hz)

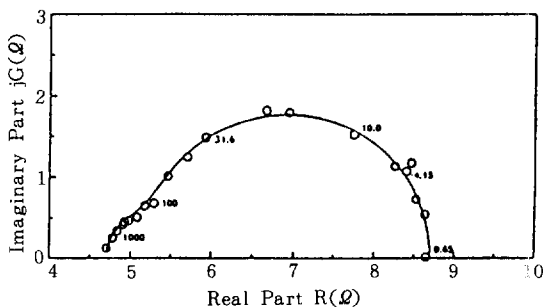


Fig. 5 complex impedance of the cobalt electrodeposition at the potential of  $-1.0\text{V}$  and pH 4.0 (Frequencies are expressed in Hz)

1.00V로 높은 과전압 영역의 결과로 실험에서 측정된 것과 계산 결과가 잘 일치한다. 이때  $R_s$ ,  $C_{dl}$ ,  $b_1$  등과 같이 실험에서 쉽게 측정할 수 있는 값은 실험치를 대입하였으며 다른 속도론적 상수들은 실험으로 측정하지 않고 실험 결과에서 최소자승법으로 계산하였는데 이것들을 정리하면 표 1과 같다.

표 1의 속도론적 상수를 식 (1)과 (2)에 대입하면 각 전위에서의 전류 값이 계산되는데  $-0.75V$ 에서  $4.6mA$ 이고  $-1.00V$ 에서는  $90mA$ 로 분극 실험에서 구한 전류  $1.2mA$ 와  $40mA$ 보다 약간 크게 나타났다.

높은 pH(6.4)에서는 과전압이 큰 경우 임피던스가 매우 작고 nose가 심하여 제대로 측정할 수 없었으므로 과전압이 작은 경우에 대해서만 해석이

Table 1. Kinetic parameters of cobalt electrodeposition calculated in A.C. impedance technique at pH 4.0

|                            | - 0.75V               | 1.00V                |
|----------------------------|-----------------------|----------------------|
| $[CoOH^+ ]k_2$ (mole/sec)  | $2.6 \times 10^{-8}$  | $1.7 \times 10^{-7}$ |
| $\beta k_{-2}$ (mole/sec)  | -                     | $1.0 \times 10^{-9}$ |
| $\beta k_{-3}$ (mole/sec)  | $3.8 \times 10^{-8}$  | $4.7 \times 10^{-7}$ |
| $[OH^- ]k_{-3}$ (mole/sec) | $3.2 \times 10^{-9}$  | -                    |
| $\beta$ (mole)             | $2.0 \times 10^{-10}$ | $1.0 \times 10^{-9}$ |

가능하였는데 이때 식 (12)를 식 (17)에 대입하면 계산치와 실험결과가 잘 맞지 않았다. 김 기원<sup>16)</sup>은 납 축전지의 음극 반응을 교류 임피던스법으로 해석할 때 직류 조건에서는 확산의 영향이 거의 없지만 교류 조건에서 확산의 영향을 받는 회로를 구성하였으며 이때의 확산은  $Pb^{2+}$ 이온에 의한 것이며 이것에 의한 임피던스가 울속 단계와 병렬로 연결되기 때문이라고 하였다. 이러한 것을 본 연구에 적용하면 그림 3의 (b)와 같은 등가 회로를 이룰 수 있어서 주파수가 0인 직류 조건에서는 Warburg 임피던스가 무한대가 되어 그 영향이 나타나지 않지만 주파수가 커지면 전체 임피던스에 영향을 주게 된다. 이때 전체 임피던스는 다음과 같고

$$Z = \left( \frac{1}{Z_i} + \frac{1}{W} + j\omega C_{dl} \right)^{-1}$$

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \text{ (Warburg impedance)} \quad (18)$$

이러한 계산 결과를 실험 결과와 함께 나타낸 것이 그림 6인데 이때의 전위는  $-0.75V$ 였다. 그런데 높은 pH의 용액에서 확산의 영향이 나타나는 것으로 보아 확산은  $Co(OH)_2$ 가 용액 내부로 용해되어 확산되는 것으로 추정된다. 이 때 계산된 속도론적 상수는 표 2와 같으며 이로 부터 계산된 전류값은  $0.68mA$ 였으며 분극 곡선에서 측정된 전류값은  $0.46mA$ 였다.

이상의 결과를 보면 교류 임피던스의 결과가 앞에 제시한 코발트 석출의 반응기구와 대체로 일치하고 있으므로 그 반응 기구의 타당함을 보이고 있다고 생각되었다. 그러나 높은 pH에서 과전압이 큰 경우에는 임피던스를 정확히 측정할 수 없어 반응 기구를 확인할 수 없었다.

Table 2. Kinetic parameters of cobalt electrodeposition calculated in A.C. impedance technique at pH 6.4

|                            |                      |
|----------------------------|----------------------|
| $k_5$ (mole/sec)           | $3.5 \times 10^{-9}$ |
| $\beta k_3$ (mole/sec)     | $3.7 \times 10^{-8}$ |
| $[OH^- ]k_{-3}$ (mole/sec) | $9.9 \times 10^{-7}$ |
| $\beta$ (mole)             | $3.8 \times 10^{-7}$ |
| $\alpha$ ( $\Omega$ )      | 210                  |

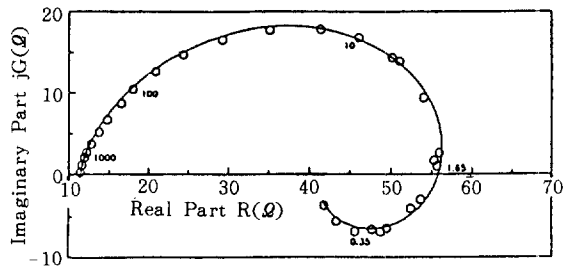


Fig. 6 complex impedance of the cobalt electrodeposition at the potential of  $-0.75V$  and pH 6.4. (Frequencies are expressed in Hz)

#### 4-2 정전류 스텝에 의한 고찰

앞에 제시한 반응 기구를 확인하는 한 방법으로 정전류 스텝법을 이용하였는데 이것은 실험에서 측정된 응답 전위의 변화와 시간에 따른 전위의 변화를 나타내는 미분 방정식인 식(14)의 수치해를 비교하는 방법으로 수치해는 Runge-Kutta법으로 계산하였다. 우선 일정한 전류 밀도로 3coulomb의 전기량을 흘린 후 전류를 차단하여 이때 나타나는 응답 전위의 감쇠 곡선에서 전극 계면의 캐패시턴스를 측정하였는데 그림 7에서와 같이 그 값이 전류 밀도에 따라 변화하면 수 백  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  이상이므로 전기적 이중층에 의한 것과 흡착에 의한 것이 존재함을 알 수 있었다. 따라서  $C_{\text{ads}}$ 를 식 (15)와 같은 형태로 하여 계산에 포함시켰는데 계산에 사용한 상수들은 표 3에 나타내었다.

한편 전류 밀도가 수  $\text{mA}/\text{cm}^2$  이하로 작을 경우에는 응답 전위가 작아 제대로 측정할 수 없어서 과전압이 작은 영역에서의 반응 기구는 정전류 스텝법으로는 조사할 수 없었다. 그림 8은 pH 4.0에서 전류가  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  과  $50\text{mA}/\text{cm}^2$  일 때의 응답 전위를

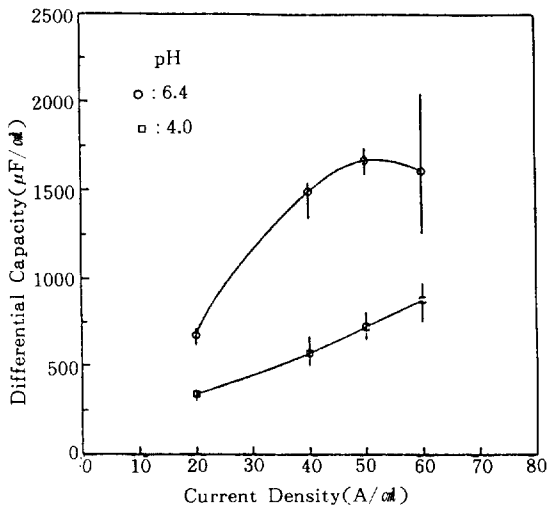


Fig. 7 Variations of differential capacity measured by the potential decay curves with current density at pH 4.0 and pH 6.4

Table 3. Parameters used in calculation of potential response of current step.

| pH  | $C_{\text{dl}}$<br>( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) | $C_{\text{o}}$<br>( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) | $b_{\text{c}}$<br>( $\text{V}^{-1}$ ) | $i_{\text{o}}$<br>( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) | $b_{\text{r}}$<br>( $\text{V}^{-1}$ ) |
|-----|--|---|---------------------------------------|---|---------------------------------------|
| 4.0 | 70   | 0.7   | 19.8                                  | 2.8   | 9.9                                   |
| 6.0 | 70   | 3.0   | 19.8                                  | 2.8   | 9.9                                   |

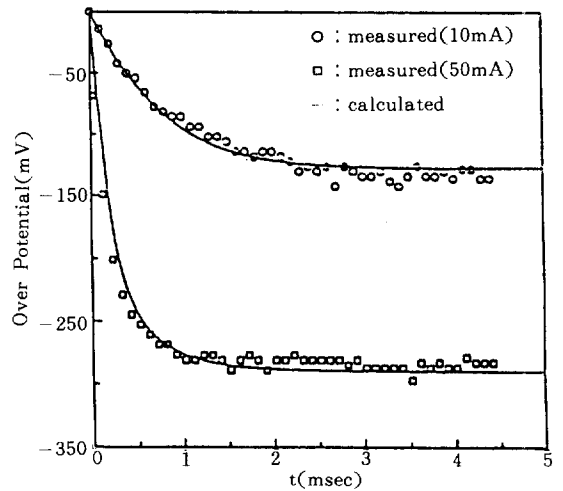


Fig. 8 Potential responses of the step current in the solution of pH 4.0

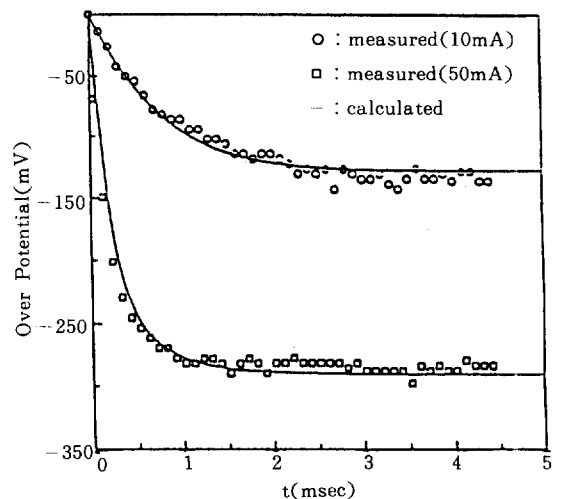


Fig. 9 Potential responses of the step current in the solution of pH 6.4

계산 결과와 함께 나타낸 것으로 두 경우 모두 잘 일치한다. 그러나 용액의 pH가 6.4로 높은 경우에는 그림 9에서와 같이 전류 밀도가 10mA/cm<sup>2</sup>일 때는 계산치와 실험치가 일치하지만 전류 밀도가 50 mA/cm<sup>2</sup>일 때는 일치하지 않는다: 높은 pH에서 전류밀도가 큰 경우에 그림 7에 나타낸 캐패시터가 매우 크므로 이것은 높은 pH에서 생성된 Co(OH)<sub>2</sub> 때문으로 생각되어 표 3의 캐패시터를 더 크게하여 계산하여도 그림 10과 같이 시간이 경과함에 따라 과전압이 감소하는 현상은 설명할 수 없었다. 따라서 이 경우에는 Co(OH)<sub>2</sub>가 전극 표면의 캐패시터를 증가시킬 뿐만 아니라 전극 반응에 참여하는 것으로 추측되었다.

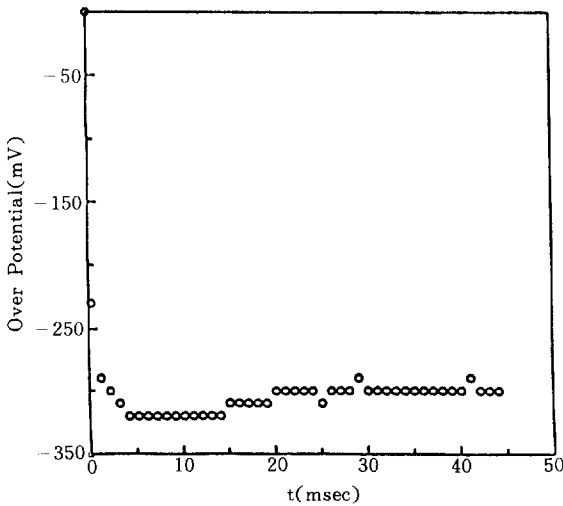


Fig. 10 Long time potential responses of the step current in the solution of pH 6.4

### 5. 결 론

황산염 용액에서 교류 임피던스법과 정전류 스텝법을 이용하여 코발트의 석출 반응 기구를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 용액의 pH가 4.0으로 낮을 때의 교류 임피던스는 모든 전위 영역에서 앞에 제시한 반응 기구와

잘 일치하였다.

2) 용액의 pH가 6.4로 높을 때의 교류 임피던스는 낮은 과전압에서만 측정되었으며 이 때 Warburg impedance가 율속단계에 병렬로 연결된 등가 회로 구성할 수 있었고 이 Warburg impedance는 전극 표면에 생성된 Co(OH)<sub>2</sub>가 용액 내부로 확산되는 것으로 추정되었다.

3) 정전류 스텝법으로 측정된 전극의 캐패시터는 수 백 μF/cm<sup>2</sup> 이상의 큰 값을 보이므로 전기적 이중층에 의한 것 뿐만 아니라 반응 생성물의 흡착에 의한 것이 함께 존재함을 알 수 있었다.

4) 정전류 스텝에 대한 응답 전위는 낮은 pH용액에서 10mA/cm<sup>2</sup>와 50mA/cm<sup>2</sup>에서 계산치와 일치하였으나 높은 pH 용액에서는 10mA/cm<sup>2</sup>에서만 일치하였다.

따라서 이들 구간에서 제시한 반응 기구가 타당함을 확인할 수 있었다.

### 사 용 기 호

- C : Electrode capacity
- C<sub>ads</sub> : Adsorption capacity
- C<sub>dl</sub> : Double layer capacity
- F : Faraday constant
- R : Gas constant
- T : Absolute temperature
- V : Electrode potential
- W : Warburg impedance
- Z : Total impedance
- Z<sub>f</sub> : Faradaic impedance
- i : current density
- k<sub>i</sub> : Electrochemical rate constant of reaction i
- k<sub>i</sub><sup>0</sup> : Pre-exponential rate constant of reaction i
- t : Time
- z<sub>i</sub> : Number of electrons involved in reaction i
- α<sub>i</sub> : Symmetry factor of reaction i
- β : Maximum number of (CoOH)<sub>ads</sub> per surface unit

$\eta$  : Overpotential  
 $\theta$  : Surface coverage of  $(\text{CoOH})_{\text{ads}}$   
 $\sigma$  : Warburg constant  
 $\omega$  : Frequency in A.C. impedance

### 참 고 문 헌

1. F. E. Luborsky, IEEE. Trans. Mag., MAG-6, 502 (1970)
2. K. E. Heusler, Ber. Bunsengens. Phys. Chem., 1, 620(1967)
3. M. V. Simonova and A. L. Rotinyan, Zh. Prikl. Khim., 37, 1951 (1964)
4. F. Lenoir and R. Wiart, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Series C, 269, 204(1969)
5. I. Epelboin and R. Wiart, J. Electrochem. Soc., 118, 1577(1971)
6. J. Scoyer and R. Winand, Surf. Tech., 5, 169 (1977)
7. 백민선, 김기호, 강 탁, 손현준, 금속표면처리, 22, 128(1989)
8. H. Gerisher and W. Mehl, Z. Elektrochem., 59, 1049(1955)
9. I. Epelboin and M. Keddam, J. Electrochem. Soc., 117, 1052(1970)
10. I. Epelboin, M. Ksouri and R. Wiart, *ibid*, 122, 1206(1975)
11. I. Epelboin, M. Jousellin and R. Wiart, J. Electroanal. Chem., 101, 281(1979)
12. A. N. Frumkin and V. I. Melik-Gaikazyan, Dokl. Akad. Nauk, USSR., 77, 855(1951)
13. R. D. Armstrong, W. P. Race and H. R. Thirsk, J. Electroanal. Chem., 16, 517(1968)
14. R. D. Armstrong, *ibid*, 22, 49(1969)
15. R. D. Armstrong and M. Handerson, *ibid*, 39, 81(1972)
16. R. D. Armstrong and R. E. Firman, *ibid*, 45, 3 (1973)
17. A. H. Zimmerman, M. R. Martinelli, M. C. Janecki and C. C. Badcick, J. Electrochem. Soc., 129, 289(1982)
18. 김기원, 서울대학교 박사학위 논문, 1989

### 후 기

본 연구를 지원해 준 한국과학재단에 감사드립니다.