塩化亜鉛めっき浴からのパルス電解

三宅猛司*, 加藤雅章*, 松本宏紀*, 西 保夫*, 久米道之*

*名古屋市工業研究所(〒456-0058 愛知県名古屋市熱田区六番 3 丁目 4-41)

Pulse Plating from Chloride Zinc Bath

Takeshi MIYAKE*, Masaaki KATOH*, Hiroki MATSUMOTO*,
Yasuo NISHI* and Michiyuki KUME*

*Nagoya Municipal Industrial Research Institute (3-4-11, Atsuta-ku, Nagoya-shi, Aichi 456-0058)

Pulse plating was used to prepare a zinc deposit from a zinc chloride bath with and without poly (ethylene glycols) and potassium benzoate as additives. The influence of additive and pulse plating parameters, namely, t_{on} time=1 ms, T_{off} time=4 ms-19 ms and average current density=1 Adm^{-2} -5 Adm^{-2} on grain size, surface morphology and preferred orientation was investigated. The surface morphology of zinc deposits was studied by scanning electron microscopy. The grain size and preferred orientation of zinc deposits were studied by X-ray diffraction. At constant t_{on} time=1 ms, the grain size became finer with increasing T_{off} time from the electrolyte without the additives. On the other hand, a progressive decrease of the grain size was observed with the additives. The (10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0) orientations were strong preferred orientation at all pulse plating parameters from the electrolyte with and without additives. Current efficiency became high with an increase in average current density.

Key Words : Zinc Pulse Plating, Chloride Bath, Morphology, Orientation

1. 緒 言

亜鉛めっきは鉄の防食目的でさまざまな分野で用いられている。それは、亜鉛自身が自己犠牲的に鉄を腐食から守るためである。亜鉛めっき作製にはシアン浴、ジンケート浴、硫酸浴、塩化物浴の4種類があり、シアン浴は毒性が強く、厳しい排水規制があり、ジンケート浴は電流効率が悪く、水素脆化を引き起こす場合がある。また、硫酸浴は被覆力や均一電着性に難点がある。一方、塩化物浴は電流効率が高く、液の導電性が優れているので消費電力の節約になるなどの特徴を有している。このような亜鉛めっきは、めっき浴組成や電解条件によって表面形態や結晶配向性などのめっき特性が大きく異なることが知られている^{1)~3)}。また、亜鉛めっき浴の結晶形態や結晶配向性などに及ぼすめっき浴への有機添加剤の影響について報告されている^{4)~7)}。

通常、直流電解法によって亜鉛めっきが作製されているが、一方でパルス電解法を用いて表面形態や結晶配向性を改善する方法も試みられている。それは、直流電解に比べ結晶核の成長が著しく早く、微細な結晶析出が期待できるからである²⁾。Kh. Saber らは、パルス電解条件を変化させることで結晶の微細化や結晶配向性に違いがあると報告している⁸⁾。

そこで我々は、塩化亜鉛めっき浴からパルス電解法を用いて作製した亜鉛めっき皮膜の結晶子の大きさ、表面形態、結晶配向性について検討するとともに有機添加剤の影響についても調べた。

2. 実験方法

2. 1 めっき浴組成と電解方法

めっき浴組成は、表1に示すような酸性塩化亜鉛めっき浴を基本浴として、その基本浴にポリエチレングリコール(以後 PEG と呼ぶ)と安息香酸カリウムを添加剤として加えた。

亜鉛めっき作製には、矩形波による定電流パルス電解法(北斗電工 HCP-301 H)を用いた。パルス電解法によるパルス条件、パルス印加時間(T_{on} time)とパルス休止時間(T_{off} time)および平均電流密度(I_{av})と最大ピーク電流密度(I_p)の関係は(式1)である。

$$I_{av} = \frac{T_{on} \text{ time}}{T_{on} \text{ time} + T_{off} \text{ time}} \cdot I_p \dots\dots\dots(1)$$

このときのパルス電解条件は、 T_{on} time=1 ms(一定)、 T_{off} time=4 ms~19 ms、平均電流密度 I_{av} = 1~5 Adm^{-2} である。また、アノードには Zn 板、カソードには SPCC 材

Table 1 Plating bath composition.

Composition	g l ⁻¹
ZnCl ₂	70
KCl	200
H ₃ BO ₃	30
Polyethylene Glycol(# 6000 or # 20000)	1
C ₇ H ₅ O ₂ K	0~3
pH	5.5
Bath temperature	30°C

を用い、40mm×50mmの試料面を除き、マスキングを行った後、電解脱脂後、水洗を行い試料として用いた。

2. 2 電流効率

電流効率は電析前後の重量差より算出した。

2. 3 電位測定

定電流パルス電解中における電流および電位変化を測定した。電流測定にはクランプメータを介してオシロスコープに接続した。また、電位測定にはAg/AgCl(sat.KCl)電極を参照電極に用い、エレクトロンメーターを介してオシロスコープに接続させ、それぞれ電流波形および電位波形を検出し、PCに取り込んだ。

2. 4 亜鉛めっきにおける分極測定

めっき浴の分極測定にはポテンシostat/ガルバノスタット(PAR 263 A)とPCを接続し、電位走査法により測定した。アノードにはPt、カソードにはあらかじめφ10mmのFeを樹脂に埋め込み、エメリー紙で表面を調整した試料、参照電極にはAg/AgCl(sat.KCl)電極をそれぞれ用いた。電位走査速度は1 mVs⁻¹、スタラーによるかく拌条件下で行った。

2. 5 めっき皮膜の表面観察

各条件下で作製して得られた亜鉛めっき皮膜の表面形態について走査型電子顕微鏡(FE-SEM, JEOL-6300 F)を用いて観察した。

2. 6 皮膜中の炭素含有量

各条件下で作製した亜鉛めっき皮膜中の炭素含有分布をマーカス型高周波グロー放電発光表面分析装置(GD-OES, JY-5000 RF)を用いて深さ方向分析により定量を行った。炭素含有量の定量は、あらかじめ炭素含有量が明らかな標準試料片を用い、検量線を作製した後、算出した。

2. 7 めっき皮膜の結晶配向性および結晶子の大きさ

各条件下で作製した亜鉛めっき皮膜結晶強度をX線回折装置(XRD, Rint-2000)により測定した。なお、めっき皮膜の結晶配向性はWilsonが提案した式(2)を用いて配向指数 $IF(hklm)$ を算出した⁹⁾。

$$IF(hklm) = \frac{I(hklm)}{\sum I(hklm)} \bigg/ \frac{I_0(hklm)}{\sum I_0(hklm)} \quad \dots\dots\dots(2)$$

なお、分母はJCPDSカードより(0002)面から(11 $\bar{2}$ 2)面までの全亜鉛回折強度 $\sum I_0(hklm)$ に対する $I_0(hklm)$ 面の強度比であり、分子は実際に測定した結果をもとに全亜鉛回折強度 $\sum I(hklm)$ に対する $I(hklm)$ の強度比である。

また、X線回折結果よりめっき皮膜の結晶子の大きさをScherrerの式(3)を用いて算出した。

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで、結晶子の大きさ(D)、X線波長CuK α (λ)、回折線の半価幅(β)、回折線のブラッグ角(θ)である。

2. 8 耐食性評価

各亜鉛めっき皮膜を5 wt.% NaCl溶液に浸漬させた後、1 h経過したときの電位を浸漬電位とし電位測定した。参照電極はAg/AgCl(sat.KCl)電極である。

3. 結果および考察

3. 1 めっき浴における全分極曲線

めっき浴の電気化学的特性を知るために分極測定を行った(図1)。基本浴からの分極曲線(図1(a))には、-0.85 V付近で小さい電流ピークが認められ、さらに電位を卑な方向へ移動すると亜鉛の電析が始まる。ここで-0.85 V付近での電流ピークは水素発生にともなうピークであり、その後電流が減少するのは水素発生が亜鉛の電析によって抑制されるためである^{10),11)}。

図1(b)は、基本浴にPEGの分子量6000(以後PEG(6000)と呼ぶ)を1.0 gl⁻¹加えたときの分極曲線である。この図からPEG(6000)を添加することで全体的に析出電流密度が抑制される。特に-1.00 Vから-1.07 Vの範囲において析出電流密度の著しい抑制が見られたので、その電位範囲において定電位電解を行った。その結果、-1.00 V付近から亜鉛の析出が認められた。これは、電析反応過程において添加剤であるPEG(6000)が金属析出の際に吸着することに起因するものであると考える^{12),13)}。一方、安息香酸カリウムのみを加えためっき浴から得られた分極曲線は、基本浴から得られた分極曲線と同じであった。次に、PEG(6000)と安息香酸カリウムを加えためっき浴について検討した。PEG(6000)1.0 gl⁻¹一定として、安息香酸カリウム添加量を0.5 gl⁻¹から3.0 gl⁻¹まで変化させて得られた分極曲線を図1中のcからdに示す。この図から、安息香酸カリウムを加えることで析出電流密度は抑制され、安息香酸カリウムの添加量が増加するほど析出電流密度の抑制効果大きい。これは、PEG(6000)と安息香酸カリウムの併用による相乗効果であると考えられるが、詳細なメカニズムについては別途検討をする必要がある。

続いて、PEG(20000)を加えためっき浴からの分極曲線を図2中のbに示す。この図からPEG(20000)を加えることで析出電流密度は抑制される。次にPEG(20000)と安息香酸カ

Fig. 1 Polarization curves for base bath.

- (a) Without additive
- (b) With 1.0 gl⁻¹ PEG(6000)
- (c) With 1.0 gl⁻¹ PEG(6000) and 0.5 gl⁻¹ C₇H₅O₂K
- (d) With 1.0 gl⁻¹ PEG(6000) and 1.0 gl⁻¹ C₇H₅O₂K
- (e) With 1.0 gl⁻¹ PEG(6000) and 3.0 gl⁻¹ C₇H₅O₂K

リウムを加えためっき浴について検討した。PEG (20000) 1.0 g l^{-1} 一定として、安息香酸カリウム添加量を 0.5 g l^{-1} から 3.0 g l^{-1} まで変化させて得られた分極曲線を図 2 中の c から d に示す。この図からも PEG 単独で用いるより併用することで析出電流密度の抑制効果が大きくなる。以上の結果より、PEG と安息香酸カリウムを併用することで、著しい析出電流密度の抑制効果があり、しかも PEG の分子量 6000 から 20000 の範囲において同様の抑制効果が期待できることが明らかになった。

3. 2 パルス電解時の電流および電位変化

基本浴および基本浴に PEG (6000) と安息香酸カリウムならびに PEG (20000) と安息香酸カリウムを加えた 3 種類のめっき浴から定電流パルス電解法によって亜鉛めっき皮膜の作製を行った。この時、3 種類のめっき浴について設定したパルス電解条件に対する電流波形とそれに対応する電位の変化を測定した。基本浴からパルス電解条件 $T_{\text{on}}\text{ time} = 1\text{ ms}$, $T_{\text{off}}\text{ time} = 9\text{ ms}$, 平均電流密度 $I_{\text{av}} = 3\text{ Adm}^{-2}$ (面積: 0.2 dm^{-2}) に対応する電流と電位の変化を図 3 に示す。この図よ

り最大ピーク電流密度 30 Adm^{-2} , ピーク電位 -1.64 V vs. Ag/AgCl 電極であった。一方、PEG (6000) 1.0 g l^{-1} と安息香酸カリウム 3.0 g l^{-1} を加えた亜鉛めっき浴からは、最大ピーク電流密度 30 Adm^{-2} , ピーク電位 -1.96 V , また、PEG (20000) 1.0 g l^{-1} と安息香酸カリウム 3.0 g l^{-1} を加えた亜鉛めっき浴からは、最大ピーク電流密度 30 Adm^{-2} , ピーク電位 -2.2 V であった (図 3)。これら結果より、電位は (基本浴) > (PEG (6000) を用いためっき浴) > (PEG (20000) を用いためっき浴) の順になった。

3. 3 電流効率

基本浴から得られた亜鉛めっきの電流効率を図 4 a に示す。平均電流密度の増加とともに電流効率は増加し、全体的に 92% 以上の高効率であった。この中で $T_{\text{off}}\text{ time} = 19\text{ ms}$, 平均電流密度 5 Adm^{-2} の条件において電流効率の低下が見られたが、これは試料端部に亜鉛が樹枝状成長し、めっき後の水洗で樹枝状成長した亜鉛が脱落したことが原因である。また、PEG (6000) と安息香酸カリウムを加えためっき浴か

Fig. 2 Polarization curves for base bath.

- (a) Without additive
- (b) With 1.0 g l^{-1} PEG (20000)
- (c) With 1.0 g l^{-1} PEG (20000) and 0.5 g l^{-1} $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{K}$
- (d) With 1.0 g l^{-1} PEG (20000) and 1.0 g l^{-1} $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{K}$
- (e) With 1.0 g l^{-1} PEG (20000) and 3.0 g l^{-1} $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{K}$

Fig. 3 Current waveform and corresponding potential transient during zinc pulse deposition from base bath. Pulse parameter is $T_{\text{off}}\text{ time} = 9\text{ ms}$ and average current density 3 Adm^{-2} .

Fig. 4 Relation between average current density and current efficiency.

- (a) From base bath
- (b) From base bath with 1.0 g l^{-1} PEG (6000) and 3.0 g l^{-1} $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{K}$
- (c) From base bath with 1.0 g l^{-1} PEG (20000) and 3.0 g l^{-1} $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{K}$

ら得られた亜鉛めっきの電流効率を図 4 b に示すが、この場合も 92% 以上の高効率であった。さらに PEG (20000) と安息香酸カリウムを加えためっき浴から得られた亜鉛めっきの電流効率を図 4 c に示す。この場合、 T_{off} time = 4 ms および 9 ms では高効率であったが、 T_{off} time = 19 ms では電流効率が低下した。この原因として、ここでは示していないが、 T_{off} time = 19 ms におけるパルス電解時のピーク電位が他の条件でのピーク電位と比べ卑な方向に移動し、これが水素発生反応に達しているためと考える。

3. 4 皮膜の表面形態と皮膜組成および結晶子の大きさ

各めっき浴でのパルス電解条件による表面形態への影響について検討した。最初に、基本浴からパルス電解条件を変化させたときに得られた亜鉛めっき皮膜の表面形態を図 5 に示す。 T_{off} time が長くなるにともない析出粒子が小さくなった。この傾向は、Y. Choi らによるクロムめっきでも同様な報告がなされている¹⁴⁾。また、 T_{off} time = 4 ms から 9 ms では、明らかに亜鉛めっき特有の六角板状の析出であったが、 T_{off} time = 19 ms では明らかに六角板状ではなく丸みを帯びた析出粒子になった。一方、平均電流密度との関係では、平

均電流密度が高くなっても析出粒子が小さくなることはなかった。

次に、PEG (20000) と安息香酸カリウム加えためっき浴から得られた亜鉛めっき皮膜の表面形態を図 6 に示す。この図から、 T_{off} time = 4 ms, 平均電流密度 $1 \text{ Adm}^{-2} \sim 4 \text{ Adm}^{-2}$ と T_{off} time = 9 ms, 平均電流密度 $1 \text{ Adm}^{-2} \sim 2 \text{ Adm}^{-2}$ から得られた皮膜は比較的大きな析出粒子からなり、皮膜外観は無光沢であった。一方、それ以外のパルス電解条件から得られた皮膜は緻密で微細な析出粒子であり、皮膜外観も光沢を有するものであった。また、ここでは示さないが PEG (6000) と安息香酸カリウムを併用した場合も、同様な傾向を示した。

PEG と安息香酸カリウムを加えためっき浴から得られた亜鉛めっき皮膜は明らかに基本浴から得られた亜鉛めっき皮膜よりも緻密で微細な皮膜であった。これは、PEG と安息香酸カリウムに由来する有機物が皮膜中に取り込まれることに起因すると考える。そこで、PEG (20000) と安息香酸カリウムを加えためっき浴から得られた亜鉛めっき皮膜中の炭素分布について GDOES を用いて測定した結果の一例を図 7

Fig. 5 SEM images of zinc deposit from base bath.

に示す。横軸に表面層からの深さ、縦軸に各元素の質量%を示した。また、図中の亜鉛と鉄元素については1/100にスケールを縮小して示した。この図より、亜鉛めっき皮膜中に

Fig. 7 Depth profile of zinc deposit by GDOES.

炭素が均一に含有していること、および亜鉛めっきと鉄素地との界面に炭素のピークが認められた。一方、ここでは示していないが、基本浴から得られた亜鉛めっき皮膜では、めっき皮膜中ならびにめっき皮膜と鉄素地界面において炭素が検出されないことから、めっき皮膜中の炭素はPEG(20000)と安息香酸カリウムから取り込まれたことが示唆された。Y. Lee らは¹³⁾、添加剤としてPEG(分子量 600 と 1000)と安息香酸を用いた時の析出における添加剤の影響について検討した結果、PEG と安息香酸が皮膜中に取り込まれると報告している。また、G. Trejo らは¹²⁾、異なる分子量のPEG(分子量 400, 8000, 20000)を用いたときの亜鉛めっきへの影響について検討した結果、PEG が電極に吸着することでめっき皮膜中に取り込まれ、PEG の分子量がめっきの表面形態に大きく影響すると報告している。

さらに、基本浴およびPEG(20000)と安息香酸カリウムを加えた亜鉛めっき浴から T_{off} time = 9 ms で得られた亜鉛めっき皮膜表面から深さ 2 μm での炭素含有量と XRD 法による Scherrer の式から算出した結晶子の大きさの関係について検討した結果を図 8 に示す。この図から明らかなように、

Fig. 6 SEM images of zinc deposit from base bath with 1.0 gl^{-1} PEG(20000) and 3.0 gl^{-1} $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{K}$.

基本浴および PEG(20000) と安息香酸カリウムを加えた亜鉛めっき浴の両浴から得られためっき皮膜の結晶子の大きさは平均電流密度の増加にともない小さくなった。このように結晶子の大きさが小さくなったのは、パルス電解によるものと考えられる。また、両浴からそれぞれ得られためっき皮膜の結晶子の大きさを比べると、PEG(20000) と安息香酸カリウムを加えためっき浴から得られためっき皮膜の方が結晶子の大きさは小さい。このことは図 8 に示した平均電流密度とめっき皮膜中の炭素含有量の関係から明らかなように平均電流密度の増加につれめっき皮膜中の炭素含有量が増加したことから、皮膜中の炭素含有量が結晶子の大きさをさらに小さくしたことを示唆するものである。さらに、炭素含有量と結晶子の大きさの関係を図 9 に示す。この図より、めっき皮膜中の炭素含有量が多くなるにともない結晶子の大きさは小さくなった。

3. 5 亜鉛めっき皮膜の結晶配向性

各めっき浴とパルス電解条件による亜鉛めっき皮膜の結晶配向性について XRD 法により Wilson の式を用いて検討し

た。基本浴から T_{off} time = 9 ms で得られた亜鉛めっき皮膜の平均電流密度と結晶配向指数の関係を図 10 a に示す。ここでの結晶配向指数が 1 より大きい場合には、この結晶面が強い結晶配向を示していることになる。この図より、すべての平均電流密度において (11 $\bar{2}$ 0) 面と (10 $\bar{1}$ 0) 面が高い結晶配向性を示した。次に、PEG(20000) と安息香酸カリウムを加えためっき浴から得られた T_{off} time = 9 ms での平均電流密度と結晶配向指数の関係を図 10 b に示す。この図からも (11 $\bar{2}$ 0) 面と (10 $\bar{1}$ 0) 面が高い結晶配向性を示した。ところで、亜鉛の電析形態は電解条件によって異なることが報告されている。その中でも、Pangarov は¹⁵⁾、与えられた結晶化過電圧により核形成が最も少ない面で 2 次元的に核が形成するとし、亜鉛の優先配向と過電圧の関係について検討しており、この結果、過電圧が増加するにつれ、優先配向面が (0002) → (10 $\bar{1}$ 1) → (11 $\bar{2}$ 0) → (10 $\bar{1}$ 0) の順で変化すると報告している。上述した本実験結果では、Pangarov の理論での高い過電圧領域に相当していると考えられる。

Fig. 8 Relation between average current density, carbon composition and crystallite size of deposits obtained from base bath(○) and base bath with 1.0 gl⁻¹ PEG(20000) and 3.0 gl⁻¹ C₇H₅O₂K(●) at t_{off} time = 9 ms.

Fig. 9 Relation between crystallite size and carbon composition of deposits obtained from base bath with 1.0 gl⁻¹ PEG(20000) and 3.0 gl⁻¹ C₇H₅O₂K.

Fig. 10 Relation between average current density and orientation index.
(a) Base bath
(b) Base bath with 1.0 gl⁻¹ PEG(20000) and 3.0 gl⁻¹ C₇H₅O₂K

Fig. 11 Relation between average current density and immersion potential.

3. 6 浸漬電位

PEG(20000) 1.0 g l^{-1} と安息香酸カリウム 3.0 g l^{-1} を加えためっき浴から T_{off} time = 9 ms, 平均電流密度を変化させて得られた亜鉛めっき皮膜の浸漬電位を図 11 に示す。平均電流密度の増加にともない浸漬電位は低下した。また、基本浴から得られた亜鉛めっき皮膜の浸漬電位は -1.018 V であることから、皮膜中に炭素が含有すると浸漬電位は卑な方向に移動し、浸漬電位と皮膜中の炭素含有量には相関関係があると考えられる。G. Trejo らは¹²⁾、何も加えていない亜鉛めっき浴と PEG を加えためっき浴からそれぞれ得られためっき皮膜の浸漬電位を比べた結果、前者に比べて後者の電位が卑な方向に移動していると報告しており、本実験結果と矛盾しない。

4. ま と め

塩化亜鉛めっき浴からパルス電解法を用いて作製した亜鉛めっき皮膜の結晶子の大きさ、表面形態、結晶配向性について検討するとともに有機添加剤の影響についても調べた。

(1) 基本浴から得られた亜鉛めっきは、パルス電解条件 T_{on} time 一定において T_{off} time が長くなるにともない析出粒子は小さくなる。また、すべてのパルス電解条件において $(10\bar{1}0)$ 面と $(11\bar{2}0)$ 面の強い結晶配向性を有した。

(2) 基本浴に PEG と安息香酸カリウムを加えることで密で微細な亜鉛めっきが得られた。このときの PEG の分子量

は 6000 および 20000 で有効であった。また、すべてのパルス電解条件において $(10\bar{1}0)$ 面と $(11\bar{2}0)$ 面の強い結晶配向性を有した。

(3) 電流効率は、平均電流密度が高くなるにともない高くなった。

(4) PEG と安息香酸カリウムを加えためっき浴から得られためっき皮膜中の炭素含有量は、平均電流密度の増加にともない増加した。

(5) 基本浴より PEG と安息香酸カリウムを加えためっき浴から得られためっき皮膜の方が結晶子の大きさが小さく、平均電流密度の増加にともない結晶子の大きさは小さくなった。

(Received July 21, 2006 ; Accepted November 29, 2006)

文 献

- 1) W. H. Safranek ; The properties of electrodeposited metals and alloys, p. 459 (AESF, 1986).
- 2) M. Schlesinger and M. Paunovic ; Modern electroplating, p. 432 (Wiley Interscience, 2000).
- 3) R. Winand ; *Electrochem.*, Acta, **39**, 1091 (1994).
- 4) K. Raeissi, A. Saatchi and M.A. Golozae ; *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 635 (2003).
- 5) D. J. Mackinnon, J. M. Brannen and V. I. Lakshmanan ; *J. Appl. Electrochem.*, **9**, 603 (1979).
- 6) J. Yu, Y. Chen, H. Yang and Q. Huang ; *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1789 (1999).
- 7) M. Mouanga, L. Ricq, G. Douglade, J. Douglade and P. Bercot ; *Surf. Coat. Tech.*, Available online 3 February 2006.
- 8) Kh. M. S. Youssef, C.C. Koch, and P. S. Fedkiw ; *J. Electrochem. Soc.*, **151**, 103 (2004).
- 9) K. S. Wilson and J. A. Rogers ; *Tech. Proc. Ame. Electrop. aters Soc.*, **50**, 92 (1964).
- 10) S. Taguchi, A. Aramata, Md.A. Quaiyyum and M. Enyo ; *J. Electroanal. Chem.*, **374**, 275 (1994).
- 11) S. Taguchi and A. Aramata ; *J. Electroanal. Chem.*, **457**, 73 (1998).
- 12) G. Trejo, H. Ruiz, R. Ortega borges and Y. Meas ; *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 685 (2001).
- 13) J. Lee, J. Kim, M. Lee, H. Shin, H. Kim and S. Park ; *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C 25 (2004).
- 14) Y. Choi, M. Kim and S. C. Kwon ; *Surf. Coat. Tech.*, **169**, 81 (2003).
- 15) N. A. Pangarov ; *Electrochim. Acta*, **9**, 721 (1964).