

펄스 전착법을 이용한 전기분해용 망간 산화물 전극의 제조 및 특성

양정진 · 이미영 · 김정식[†] · 신현수[†] · 박수길*

충북대학교 공업화학과, [†](주)테크윈

(2010년 4월 6일 접수: 2010년 4월 13일 채택)

Characteristics and Preparation of Manganese Oxide Electrode by Using Pulse Voltammetry Electrodeposition for Electrolysis

Jeong-Jin Yang, Mi-Young Lee, Jeong-Sik Kim[†], Hyun-Soo Shin[†], and Soo-Gil Park*

Dept. of Industrial Engineering Chemistry, Chungbuk National University, 410 Seongbong-ro, Heungdeok-ku,
Cheong-ju 361-763, Korea

[†]Techwin Co. Ltd., 66-26, Songjeong-dong, Heungdeok-ku, Cheong-ju 361-290, Korea

(Received April 6, 2010 : Accepted April 13, 2010)

초 록

망간 산화물이 전착된 전기분해용 전극의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 펄스 전위차 방법을 이용하여 티타늄 망 표면에 망간 산화물을 전착하였다. 전착된 망간 산화물을 확인하기 위해 EDX 분석과 SEM 분석을 실시하였다. 또한 제조된 전극의 EIS 측정을 실시하여 전기화학적 특성을 관찰하였다. 티타늄 망에 펄스 1cycle의 인가 시간이 증가함에 따라 티타늄 망 표면에 형성되는 망간 입자 크기는 증가 하였으며, 10 ms의 펄스 인가 시간에서 응집이 발생하여 약 100 nm 크기의 망간 산화물 불균일 상이 형성되는 것을 SEM으로 관찰하였다. 다양한 조건으로 제조한 전극들은 EIS 측정을 통해 과전위 부근에서 나타나는 전자이동저항(R_{ct} , Charge transfer resistance)을 평가하였고, Tafel plot을 이용하여 제조된 전극이 갖는 과전위를 계산하여 전기분해용 전극으로서의 가능성을 모색하였다.

Abstract : In order to investigate the electrochemical property of titanium electrode for electrolysis, manganese oxide was electrodeposited on surface of mesh titanium by pulse voltammetry. The morphological changes and impedance results of manganese oxide electrodeposited electrode were analyzed by SEM and EDX. The size of electrodeposited manganese oxide on mesh titanium was increased with first cycle pulse time increase, and approximately 100 non-uniform manganese oxide was grown at 10 ms pulse polarization time. Charge transfer resistance (R_{ct}) of near the overpotential was analyzed by EIS measurement and the feasibility of prepared electrode was evaluated by the overpotential calculated from Tafel plots.

Keyword : Pulse electrodeposition, Manganese oxide, Differential Pulse Voltammetry, Tafel Pot, Electrochemical Impedance Spectroscopy

*E-mail: sgpark@cbnu.ac.kr

1. 서 론

금속 산화물을 사용한 전극의 전기화학적 거동 및 응용에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 현재 RuO₂-TiO₂, RuO₂-TiO₂-IrO₂ 등의 혼합 금속 산화물을 티타늄 기판위에 피복시킨 전극이 Chloro-alkali 전해 공업에서 염소가스 제조용 전극으로 널리 사용되고 있다.¹⁾ 이로 인해 상기와 같은 금속 산화물의 형성과정에서 나노 입자성의 제어는 촉매 반응에 있어 귀금속 촉매의 양을 감소시켜 전극 제조 단가 축면을 강화 할 수 있으며, 반응성을 증대시킬 수 있는 중요한 인자로 작용하고 있다.²⁾ 금속산화물의 나노 입자성의 제어를 위해 전해 합성 방법 중 펄스 전류 방식은 연속적인 전류 인가 방식이 아닌 직류 전류를 제어하여 전극에 도금, 전착, 에칭 등을 수행하는 방법으로 1934년 J. R. Winkler에 의해 펄스 도금 방법이 처음으로 제안 되었다.³⁾ 하지만 펄스 전류 방식은 펄스 인가 시간에 많은 양의 전류를 순식간에 인가해 줄 수 있는 전원 장치가 필요하며, 순간 전류량이 매우 높아 고용량을 갖는 펄스 전류를 정확하게 제어해야 하는 단점을 가지고 있다. 하지만 펄스 전류 방식의 단점에도 불구하고 1) 평활하고 미세한 결정립을 갖는 전착 층, 2) 수소 흡장량의 감소, 3) 내 부응력 및 균열의 감소, 4) 경도 및 연성과 같은 기계적 성질의 증가, 5) 균일한 합금전착의 조성, 6) 전착 층의 피복력 (Throwing power) 및 밀착력 (Adhesion) 개선 등의 펄스 전류의 장점으로 인해 최근 Au, Pd, Rh, Pt, Mn, Cr, Ni 등의 금속 및 합금 도금 및 전착에 적용 되고 있다.³⁻⁸⁾ 본 연구에서는 펄스 전착의 단점인 순간 전류량을 줄이고자 전위차법을 혼합한 펄스 전위차 전착 방식 (Differential Pulse Voltammetry : DPV)을 이용하여 산소 발생, 차염소 산 발생 전극, 오존 발생 전극 등에 사용되는 Pt의 대체 촉매로 각광 받고 있는 망간 산화물을 티타늄 망 표면에 전착하는 방법 및 제조된 전극의 전기화학적 특성 변화에 대하여 고찰 하고자 한다.⁹⁻¹⁴⁾

2. 실 험

망간산화물의 전착을 위해 1.5 × 3 mesh를 사용하였으며, 0.5 mm의 두께의 티타늄 망을 1 × 3 cm로 절단 하였다. 티타늄 망 표면의 이물질을 제거하고 균일한 에칭을 실시하기 위해 약 20분 동안 티타늄 망을 2M의 Oxalic acid에 넣고 끓였으며, 표면에 잔류하는 전처리 용액을 제거하기 위해 10분 간 수세와 초음파 세척을 전처리 과정으로 수행하였다. 전처리 과정을 거친 티타늄 망 표면에 망간산화물 전착을 위해 0.5 M의 MnSO₄·H₂O 용액을 사용하고 상대 전극은 백금(Pt) 판(2 × 2 cm²)을, 기준 전극은 은/염화은(Ag/AgCl)을 이용한 삼 전극 전해조를 구성하였다. DPV 법으로 0~1.5 V 전위 범위에서 티타늄 망에 망간산화물을 전착하였다 (Iviumstat, Ivium technology). 망간 산화물의 전착을 위해 적용된 DPV의 경우 Fig. 1과 같은 조건을 이용하여 전착을 실시하였으며, 펄스 전위 인가시간은 1 cycle당 1 ms, 10 ms, 100 ms로 한정하였다. 또한 펄스 진폭은 10 mV, 펄스 주기는 200 ms로 하였다. 전위차법의 주사 속도는 1 mVs⁻¹의 속도로 전위를 증가 시켰다.¹⁵⁾

망간산화물이 전착 된 티타늄 망은 100°C에서 12시간 이상 진공 건조 되었으며, Scanning Electron Microscope (SEM)을 통해 표면 분석을 실시하고, 전기화학적 특성 분석을 위해 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)을 실시하고 Linear Sweep voltammetry (LSV) 분석을 실시하여 Tafel plot으로 망간 산화물에 의한 과전위를 비교 하였다. 본 실험은 상온에서 수행되었으며, 모든 용액의 물은 이온 교환수지(Mill-Q Plus)를 거친 18.2Mcm⁻¹의 초순수를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리적 분석

에칭 처리 전후의 전극의 표면 변화를 분석하기 위하여

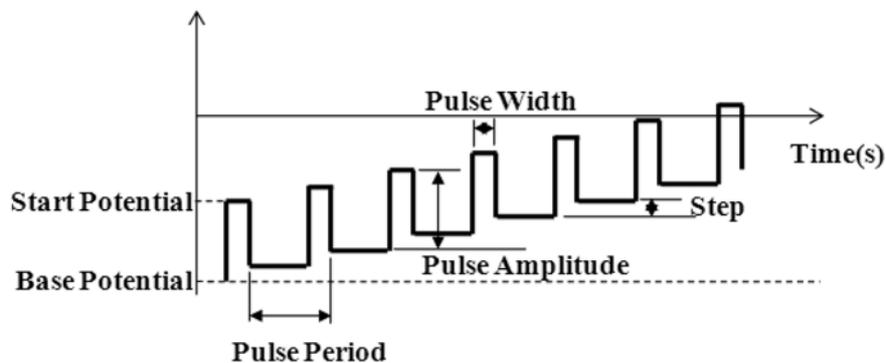


Fig. 1. Schematic diagram of Differential Pulse Voltammetry(DPV).

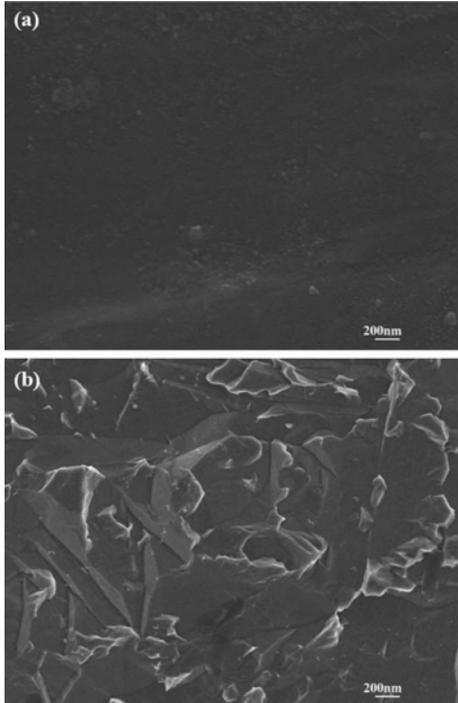


Fig. 2. SEM images of (a) non-pretreatment Ti-mesh, (b) etched Ti-mesh.

SEM 촬영을 실시한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)의 경우 전처리 과정을 수행하지 않은 티타늄 망의 금속선 부분을 고배율로 확대한 표면 사진으로 어두운 그림자가 전체적으로 나타나는 전형적인 금속 표면 사진이다. Fig. 2(b)는 끓는 (90°C 이상) 2M의 Oxalic acid 용액에서 에칭을 실시한 티타늄 망의 금속선을 확대한 사진이다. 두 사진을 비교해 보면 Fig. 2(b)의 에칭 처리 후 표면은 에칭처리 전 사진보다 불규칙적이며 밝은 부분의 분포 영역이 확대되는 것을 알 수 있다. 이러한 색의 변화는 표면으로부터 수직방향으로도 에칭이 이루어지면서 티타늄 표면의 높낮이에 변화가 진행되어 나타나는 것을 설명하고 있다. 그러므로 티타늄 전극의 전처리과정을 통해 에칭이 이루어졌고 표면의 불순물의 제거 등이 전체적으로 이루어진 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3의 SEM 사진은 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 용액에서 티타늄 망 전극을 DPV 방식으로 1 ms 펄스 시간을 인가하여 전착한 각각의 전극 사진으로 표면에 불규칙한 형태의 망간 산화물 결정이 형성 되어 있는 것을 확인할 수 있다. Fig. 3(a)는 1 ms로, Fig. 3(b)는 10 ms, 그리고 Fig. 3(c)는 100 ms의 펄스 시간을 인가하여 망간 산화물 결정들을 티타늄 전극 표면에 전착시킨 사진들이다. 펄스 인가 시간이 증가함에 따라 불균일한 분포로 망간 산화물 입자

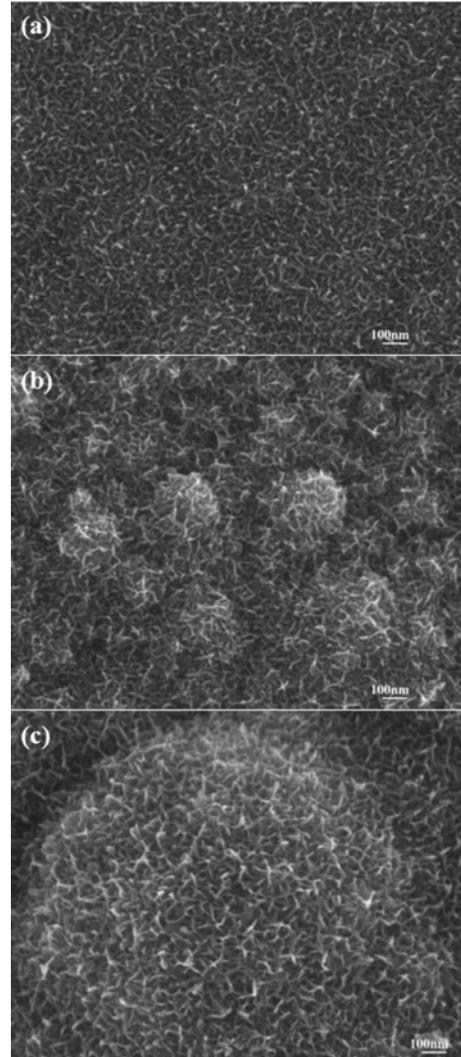


Fig. 3. SEM images of electrodeposited manganese oxide on Ti-mesh surface, (a) DPV-1 ms, (b) DPV-10 ms, (c) DPV-100 ms.

들이 성장하고 있으며 성장한 입자의 크기와 분포 역시 펄스 인가 시간의 변화에 따라 불규칙한 모습으로 나타나고 있다. Fig. 3 (a)의 1 ms 펄스 인가 시간에 형성된 망간 옥사이드 형태는 스펀지 표면과 유사한 불규칙한 형태이며 선형 금속 산화물이 약 100 nm 길이로 형성된 것을 알 수 있다. 펄스 시간을 10배 증가시켜 10 ms 동안 펄스를 인가한 Fig. 3(b)의 망간 산화물 형상은 1 ms 동안 펄스를 인가한 결과와 유사한 불규칙한 스펀지 표면 같은 형상이 나타나고 있음을 보여주고 있으며 구역적으로 망간 산화물의 성장이 집중되는 형태로 진행되고 있음을 나타내고 있다. 펄스 시간을 100 ms로 증가시켜

전착을 실시한 Fig. 3(c)에서 나타난 망간 산화물의 석출 모형은 스폰지 표면 모양의 돌과 유사한 구조를 이루는 μm 단위 지름을 갖으며, 주변보다 밝은 색상을 나타내는 것을 보아 티타늄 표면으로부터 높게 성장이 진행된 것을 알 수 있다. 이와 같은 망간 산화물의 결정 성장 특성은 펄스 시간의 변화에 의해 전기화학적으로 전착되는 망간 산화물의 형태 변화가 펄스 시간의 변화에 의존하는 것을 확인 할 수 있다. 즉 펄스 시간의 증가에 따라 전착되는 망간 산화물 결정의 크기 증가는 전극 표면에 인가되는 전하량의 증가에 따라 망간 산화물의 입자 크기도 증가하고 있는 것을 Fig. 3을 통해 확인 할 수 있다.

Fig. 4의 경우 티타늄 망 표면에 DPV 방법으로 전착된 망간 산화물의 형성 유무를 확인하기 위해 Energy-Dispersive X-ray (EDX) 방법을 이용하여 표면 물질 분석을 실시한 결과로서 (a), (b), (c)는 각각 DPV-1 ms, 10 ms, 100 ms를 나타내고 있으며, 모든 전극이 망간

산화물로 형성되어 있는 것을 확인 할 수 있다. Table 1의 경우 EDX 분석 결과로 펄스 인가 시간(ton)이 증가 할수록 전극표면에 전착되는 망간 산화물은 증가되지만 전류가 인가되지 않는 toff에서 전착된 망간 이온이 탈착되어 bulk 용액으로 확산해 나가는 시간이 증가되어지므로 ton이 증가할수록 망간의 함량은 감소된다.

3.2. 전기화학적 특성

Fig. 5의 그래프는 DPV 방법으로 망간 산화물을 전착시킨 티타늄 망 전극을 LSV 방법으로 전위 범위 -1.0 V

Table 1. Atomic ratio of (a) DPV-1 ms, (b) DPV-10 ms, (c) DPV-100 ms by Energy-Dispersive X-ray (EDX) spectrum.

	Element	Atomic(%)	Atomic Ratio
(a) DPV-1	O	56.4	1
	Ti	3.2	0.0572
	Mn	40.3	0.7148
(b) DPV-10	O	59.6	1
	Ti	3.7	0.0632
	Mn	36.6	0.6141
(c) DPV-100	O	61.6	1
	Ti	3.1	0.0506
	Mn	35.1	0.5703

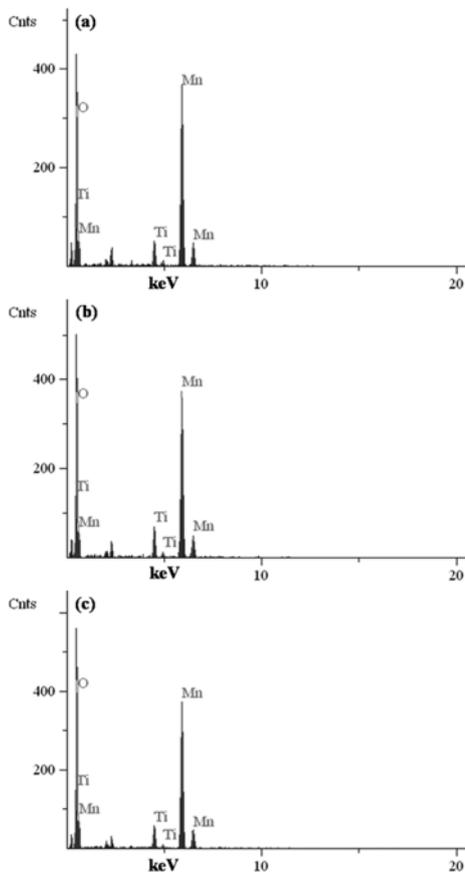


Fig. 4. Energy-Dispersive X-ray (EDX) spectrum of (a) DPV-1 ms, (b) DPV-10 ms, (c) DPV-100 ms.

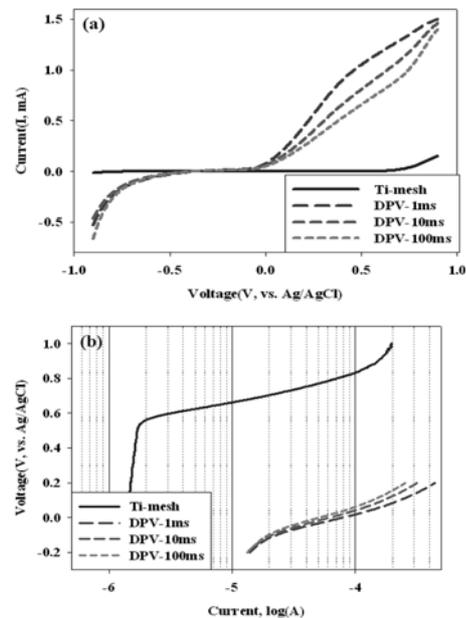


Fig. 5. Electrochemical properties of various electrodeposited manganese oxide electrode for oxygen evolution in 1 M KOH at 25°C (a) Linear sweep voltammograms and (b) Tafel plots.

에서 1.0 V까지, 주사속도 10 mVs⁻¹ 주사하여 얻어진 결과이다. Fig. 5(a) LSV 결과에서 티타늄 망의 산화 전위는 거의 나타나지 않고 있지만 제조된 전극은 약 -0.3 V 범위에서 환원 전류를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한 (b)의 Tafel Plot 결과를 통해 제조된 전극 모두 -0.1 V 이상에서 Tafel 영역이 나타나고 있는 것을 볼 수 있으며, DPV-1 ms의 전극이 가장 큰 교환 전류 밀도(*i*₀)를 가지고 있으며, 이로 인해 가장 낮은 과전압을 형성 할 수 있음을 확인 하였다. Fig. 5의 결과를 통해 Butler Volmer 식¹⁶⁾을 이용하여 얻어질 수 있는 과전압 및 속도론적인 결과를 Table 2에 정리하였다. Butler-Volmer 식에 의해 η와 ln *i*인 관계를 나타낸 Tafel 식은 다음과 같다.

$$\text{Tafel's Equation : } \eta = a + b \ln i$$

$$\text{anode : } a = \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_o, \quad b = \frac{RT}{\alpha z F}$$

$$\text{cathode : } a = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln i_o, \quad b = -\frac{RT}{(1-\alpha)zF}$$

η : Overpotential

α : Experimental transfer coefficient

*i*₀ : Exchange current density

F : Faraday constant

전이계수 α는 ln *i* 와 η곡선의 직선부분의 기울기로부터 구하였으며, 교환 전류 밀도의 값인 ln *i*₀는 η=0 즉, 평형전위 까지 직선을 외삽하여 계산한 값으로 Table 3 에서 알 수 있듯이 100 mAcm⁻²의 전류 밀도 하에서 DPV-1 ms의 전극이 과전압 0.67 V로 가장 낮은 것을 확인하였다.

전극의 전기화학적 반응에 대한 저항의 영향을 조사

Table 2. Experimental kinetic parameters for the oxygen evolution reaction on the various electrodeposited manganese oxide in 1 M KOH solution at 25°C

Anodic Material	a/V	b/V	α	<i>i</i> ₀ /μAcm ⁻²
Ti-mesh	1.938	0.128	0.461	0
DPV-1 ms	1.053	0.168	0.351	0.536
DPV-10 ms	1.213	0.195	0.303	0.599
DPV-100 ms	1.213	0.197	0.299	0.697

Table 3. Oxygen overpotential on various DPV-electrode in 1 M KOH

Anodic Material	1 mAcm ⁻²	10 mAcm ⁻²	100 mAcm ⁻²
Ti-mesh	1.05	1.35	1.64
DPV-1 ms	-0.11	0.28	0.67
DPV-10 ms	-0.13	0.32	0.76
DPV-100 ms	-0.15	0.31	0.76

하기위해 EIS 측정을 실시하여 망간산화물이 전착된 각 전극의 저항을 조사하였으며 그 결과는 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5(a)로부터 각 전극의 산화 전위에서 형성되는

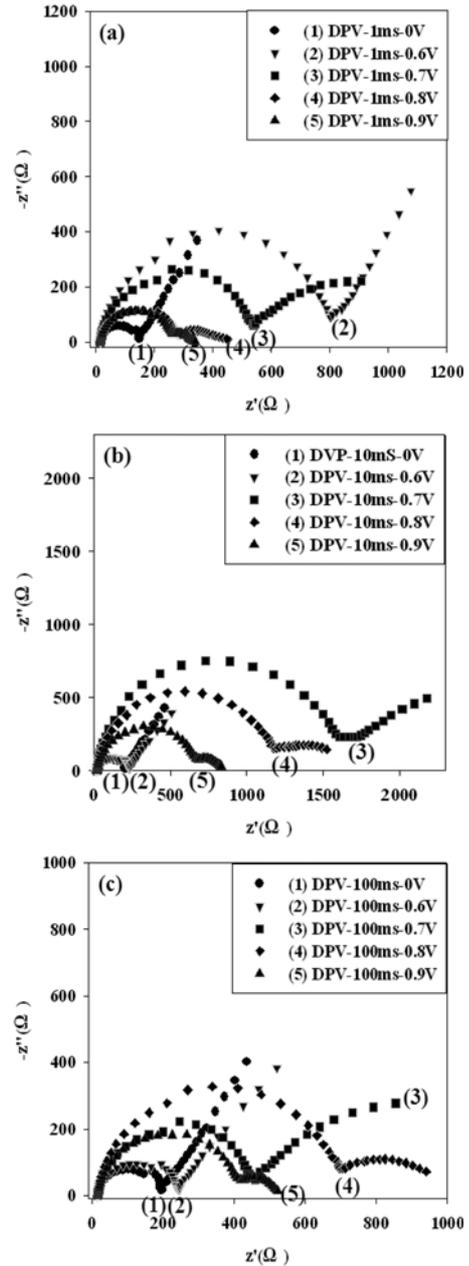


Fig. 6. Electrochemical impedance spectroscopy of the electrodeposited manganese oxide electrode on Ti-mesh under (a) DPV-1 ms, (b) DPV-10 ms, (c) DPV-100 ms in a voltage range from 0 to 0.9 V and a frequency range between 100 kHz and 50 mHz.

Impedance 측정을 통해 각 전극의 반응성을 유추하였다. Fig. 6(a), (b), (c)는 각각 펄스 인가 시간이 1 ms, 10 ms, 100 ms에 해당하는 망간 산화물이 전착된 티타늄 망 전극이며, 측정 전위는 (1) 0 V, (2) 0.6 V, (3) 0.7 V, (4) 0.8 V, (5) 0.9 V에서 측정되었으며, 주파수 범위 100 kHz에서 50 mHz 영역에서 측정 하였다.

EIS 측정에서 평가하려는 전극특성은 전극 표면의 변화에 따라 나타나는 과전위의 변화에 중심을 두고 있다. 산화 반응이 진행되어 전해액의 전기 분해가 시작될 때 측정된 전자전이저항(R_{ct})의 변화를 비교하여 전극의 특성을 평가할 수 있었다. 전기 분해를 목적으로 하는 전극의 과전위는 전력 효율과 직접적 관련성을 가지고 있으므로 모든 전기 분해 전극은 저항을 낮추어 과전위를 낮추고자 하는 목적을 가지고 있다. 또한 전기 분해가 일어나는 반응은 전극 표면에 전기이중층을 형성하여 과전위가 형성되기 이전 단계 까지 급격한 저항 증가를 나타내며, 과전위 이상의 산화 반응이 진행되는 전위에 도달 할 경우 전자의 이동이 원활히 이루어 질 수 있어 급격한 전자전이저항 감소 현상을 나타낸다. Fig. 6에서 (a), (b), (c) 모두 전기 분해 반응에 필요한 단계를 잘 나타내고 있다. 초기 단계에서 일정 전위 영역까지는 전기이중층 형성으로 전자전이저항이 증가함을 확인 할 수 있으며, 특정 과전위 이전 영역에서 가장 큰 전자전이저항 값을 나타내고, 과전위를 넘어서는 전위 영역에서 전자가 전해액으로 이동하면서 전기 분해 반응이 시작되는 지점에서는 급격한 전자전이저항의 감소를 나타내는 것을 Fig. 6을 통해 확인 할 수 있다.

Fig. 6(2) 0.6 V 단계 이상의 영역에서는 세 전극 모두 다른 특성을 나타내는 것을 확인 할 수 있다. DPV-1 ms로 제조된 (a) 전극의 경우 전자전이저항의 크기 순서는 (1), (5), (4), (3), (2)의 순서로 (2) 영역에 해당하는 0.6 V 영역에서 급격한 전자전이저항의 증가를 확인 할 수 있다. 또한 DPV-10 ms로 제조된 (b) 전극의 경우 반응 저항의 크기 순서는 (1), (2), (5), (4), (3)으로서 (3)의 영역인 0.7 V 영역에서 급격한 반응 저항 증가를 확인 할 수 있으며, DPV-100 ms로 제조된 (c) 전극의 경우 (4) 영역인 0.8 V 영역에서 전자전이저항의 급격한 증가를 확인 할 수 있다. 이와 같은 원인은 앞서 설명한 바와 같이 전극의 특성으로 산화 반응이 진행되기 위해 표면에 형성되는 전기 이중층에 의한 전자전이저항의 증가로 판단할 수 있다.

Fig. 7의 경우 Fig. 6에서 나타난 전자전이저항을 최대 반응 저항 값을 100으로 환산하여 도시한 것으로서 각 전극의 과전위 형성 범위를 간접적으로 확인 할 수 있다. DPV-1 ms의 전극의 경우 최대 반응 저항이 0.6 V 영역에서 형성되고 0.7 V를 지나며, 급격한 저항 감소를 나타내고 있으며, DPV-10 ms 전극의 경우 0.7 V 영역을 지

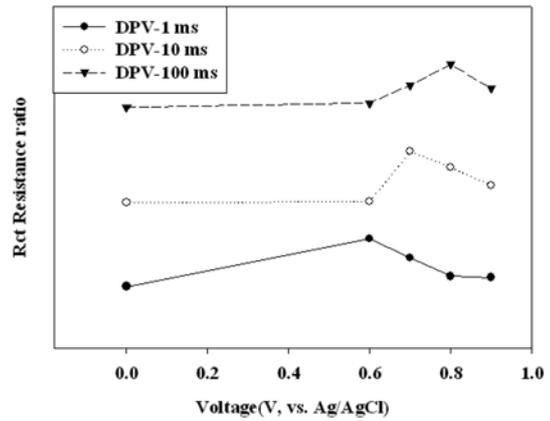


Fig. 7. Tendency of charge transfer resistance of the electro-deposited manganese oxide electrode on Ti-mesh under (a) DPV-1 ms, (b) DPV-10 ms, (c) DPV-100 ms in a voltage range from 0 to 0.9 V.

나며, 최대 저항을 나타낸다. 또한 DPV-100 ms 전극의 경우 0.8 V 전위 범위를 지나며, 최대 반응 저항이 형성 되고, 이후 전자전이저항이 감소하는 것을 확인 하였다.

Fig. 6와 Fig. 7을 통해 실제 과전위가 형성될 때 근접 영역에서 측정된 반응 저항의 경우 DPV-1 ms의 전극이 가장 낮은 과전위를 형성 할 수 있음을 확인하였다. 이와 같은 결론은 Fig. 5에서 나타낸 Tafel plot과 동일한 결과 값으로 표면에 형성되어진 망간 산화물의 전착량이 증가 할수록 과전위 역시 증가하며, 과전위 영역을 벗어나는 전위 영역에서는 EIS 분석의 결과와 같은 전자전이저항의 감소를 확인 할 수 있다.

4. 결 론

DPV 방법을 이용하여 티타늄 망 표면에 전착된 망간 산화물의 표면 분석을 통해 펄스 인가 시간 증가는 망간 산화물의 결정 성장에 영향을 주며 표면에 형성되는 결정을 조절 할 수 있는 것을 확인하였다. 형성된 망간 산화물의 입자 특성에 의한 과전위는 입자의 변화에 따라 전극 특성이 변화하는 것을 EIS 분석을 통하여 확인하였으며, Tafel plot을 이용하여 실질적 과전위를 계산하였다. 그 결과 표면에 나타나는 전착 결정의 변화에 따라 과전위가 변화하고, 과전위의 변화에 의존하는 전자전이저항 역시 변화 하였다. 본 연구의 결과를 통해 전기분해용 전극으로 망간 산화물을 표면에 형성시키는 방법은 과전위를 낮추어 정격 전압을 낮출 수 있을 것으로 판단되며, 망간 산화물의 전착 과정에서 펄스 인가 시간의 조절을 통해 전극 표면에 망간 산화물의 전착과 결정의 조절이 가능할 것으로 판단된다. 또한 펄스 전위의 인가를 통해

티타늄 망 표면에 형성되는 망간 산화물 중 망간이 차지하는 비율이 증가함에 따라 과전위를 낮추고 전자전이저항을 낮추어 전기화학적 특성이 좋아짐을 확인 하였으며, 이를 통해 표면에 성장되는 결정을 조절하는 것은 전극의 성능을 개선하는 방법으로 기능성과 함께 다양한 응용성을 갖게 될 것으로 판단한다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술진흥원의 지역 혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

참고문헌

- O. R. Camara and S. Trasatti, 'Surface electrochemical properties of Ti/(RuO₂+ZrO₂) electrodes' *Electrochimica Acta*, **41**, 419 (1996).
- Hadi Adelhani and Mehdi Ghaemi, 'Nano-structural tailoring of manganese dioxide by using pulse current electrodeposition' *Solid State Ionics*, **179**, 2278 (2008).
- J. Winkler, Jr., 'Electrodeposition of metal alloys' *U.S. Patent*, 1,951, 893 (1934).
- A. F. Zimmerman, D. G. Clark, K. T. Aust, and U. Erb, 'Pulse electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite' *Mater. Lett.* **52**, 85 (2002).
- S. Jouanneau, S. Sarciaux, A. Le Gal La Salle, and D. Guyomard, 'Influence of structural defects on the insertion behavior of -MnO₂: comparison of H⁺ and Li⁺' *Solid State Ionics*, **140**, 223 (2001).
- D. Landolt and A. Marlot, 'Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys' *Surf. Coat. Technol.* **169-170**, 8 (2003).
- H. Adelhani, M. Ghaemi, and S. M. Jafari, 'Cycle life improvement of alkaline batteries via optimization of pulse current deposition of manganese dioxide under low bath temperatures' *J. Power Source*, **163**, 1091 (2007).
- M. E. Bahrololoom and R. Sani, 'The influence of pulse plating parameters on the hardness and wear resistance of nickel-alumina composite coatings' *Surf. Coat. Technol.* **192**, 154 (2005).
- N. Ibl, J. Cl. Puipe, and H. Angerer, 'Electrocrystallization in pulse electrolysis' *Surface Technology*, **6**, 287 (1978).
- J. Cl. Puipe, N. Ibl, and J. Appl. 'Some theoretical aspects of pulse electrolysis' *Surface Technology*, **10**, 81 (1980).
- E. Lamy-Pitara and J. Barbier, 'Platinum Modified by Electrochemical Deposition of Adatoms' *Applied Catalysis A: General*, **149**, 49 (1997).
- Kerkeni, S. Lamy-Pitara, and E. J. Barbier, 'Copper-Platinum Catalysts Prepared and Characterized by Electrochemical Methods for the Reduction of Nitrate and Nitrite' *Chemical Today*, **75**, 35 (2002).
- J. F. E. Gootzen, P. G. J. M. Peeters, J. M. B. Dukers, L. Lefferts, W. Visscher, and J. A. R. van Veen, 'The Electrocatalytic Reduction of Nitrate on Pt, Pd, and Pt+Pd Electrode Activated with Ge' *J. Electroanal. Chem.*, **434**, 171 (1997).
- A. C. A. de Vooy, R. A. van Santen, and J. A. R. van Veen, 'Electrocatalytic Reduction of Nitrate on Palladium/Copper Electrodes' *J Molecular Catalysis A: Chemical*, **154**, 203 (2002).
- K.W. Kim, S. M. Kim, and E. H. Lee, 'Characteristics of Ti Platinization for Fabrication Sn-modified Platinized Ti Electrode' *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 124 (2007).
- R. Clift, J. R. Grace, and M. E. Weber, 'Bubbles, Drops, and Particles' *Academic Press*, New York, (1978).