

## 수정진동자를 이용한 Al의 전기화학적 부식에 관한 연구

조흥식 · 이행자 · 최광재 · 김종민\* · 김영한 · 장상목†

동아대학교 공과대학 화학공학과

\*Seiko 첨단기술연구소

(1999년 10월 4일 접수, 1999년 12월 22일 채택)

## Study of Electrochemical Corrosion of Al Using Quartz Crystal

Hong-Sig Cho, Haeng-Ja Lee, Kwong-Jae Choi, Jong-Min Kim\*,  
Young-Han Kim and Sang-Mok Chang†

Dept. of Chem. Eng., Dong-A Univ., Pusan 604-714, Korea

\*Advanced Technology Center, SEIKO Instruments Inc., Matsudo-shi, Chiba 270-2222, Japan

(Received 4 October 1999; accepted 22 December 1999)

### 요 약

0.1 M NaCl 전해질 용액과 수정진동자를 사용하여 알루미늄 표면의 전기화학적 부식의 동특성을 검토하였다. 정전위법을 사용하여 부식을 진행시키고 동시에 수정진동자의 공진주파수와 공진저항 그리고 전류 응답을 연속적으로 측정하였다. 또한 표면 형상의 변화를 원자간력 현미경을 사용하여 관찰하였고 표면 성분을 EDX를 사용하여 분석하여, 비교 검토하였다. 실험의 결과, 공진주파수와 공진저항의 동시 측정하여 분석함으로써 부식 과정에 있어서 야기되는 표면 형상 구조의 변화를 유추할 수 있었다.

**Abstract** – A quartz crystal analyzer is utilized to monitor the corrosion process of an aluminum surface of a quartz crystal in 0.1 M NaCl electrolyte solution. While a constant potential is applied to the cell, the resonant frequency and resonant resistance and response of current are simultaneously measured using the quartz crystal analyzer. In addition, the surface morphology is taken with an atomic force microscopy (AFM) and the element analysis of the surface is conducted using an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX). The simultaneous measurement of resonant frequency, resonant resistance and response of current during the corrosion process explains the change of surface structure caused by the corrosion.

Key words: Quartz Crystal, Al, Corrosion, AFM, EDX

### 1. 서 론

부식 현상을 측정할 수 있는 수단으로는 물리적 방법, 화학적 방법, 전기화학적 방법과 방사선 이용법(아이소토프의 이용)[1, 2], 부식 생성물의 거동을 추적하는 X선 회절법[3], 적외선 흡수법[4] 등이 있다. 전기화학적 측정법에는 신속 정전위 분극법, 정전류 신속 분극 측정법, 정전위 설정법, 동전위법, 정전류 인가법, 정상 정전위법, 정상 정전류법[5] 등이 있다.

수용액 중에서 생성되는 양극 산화 피막의 경우에는 피막 형성의 전기량이나 전위 또는 음극 환원에 있어서의 전위 또는 전류 변화를 측정하여 부식 표면의 두께를 구하는 전기화학적 방법이 널리 이용되고 있다.

수정진동자는 가스 계측[6]과 면역반응 계측[7, 8], 고분자 박막 분석 및 상전이 반응 해석[9, 10], 전기분해 반응 해석, 전기화학 중합 반응 해석 등의 전기화학 반응 계측[11, 12], 나노미터영역 점탄성 관찰[13] 등에 이용되고 있다.

전기화학적 수정진동자의 응용은 한쪽 전극을 전기화학 반응 시스템에서 작용 전극으로 사용하여 전기화학 반응을 일으키고 동시에 발진주파수 변화와 공진저항, 그리고 전류를 동시에 측정하는 것이다. 이렇게 함으로써 액체와 접촉한 상태에서의 수정진동자 표면의 질량 변화와 물성 변화 혹은 표면 형상 변화 등을 분석할 수 있다.

수정진동자는 액체와 접촉한 상태에서는 역학적 저항이 커서 발진이 되지 않을 것으로 생각되어 왔으나, 실제로 있어서 액체와 접촉한 상태에서도 발진이 가능하다는 것이 Nomura[14] 등에 의해서 밝혀졌으며, 액체의 종류에 따라 발진주파수가 변하기 때문에 액체크로마토그래피의 검출기로 응용하고자 하는 연구도 검토되고 있다.

수용액 중에서의 수정진동자의 발진을 이용하여 화학 계측할 경우, 크게 수정진동자 표면으로의 물질의 흡착과 탈착 현상을 이용하는 경우와 액체의 물성 변화를 이용하는 경우로 분리할 수 있다.

수정진동자의 표면에 물질의 흡착과 탈착 현상을 이용한 계측의 대표적인 것으로 전기화학적 측정이 있다. 이는 금속이온이나 음이온을 수정진동자 표면에 석출시켜서, 이에 따른 수정진동자의 발진주파수의 변화를 측정함으로써 석출된 이온량을 계산하는 것이다[14].

†E-mail: smjang@mail.donga.ac.kr

또한 전극 반응에 따른 수정진동자 표면의 중량 변화를 측정함으로써 전극의 부식, 전해 중합막의 생성 메커니즘의 분석에도 응용되고 있다. 이는 수정진동자의 한쪽 전극을 전기화학 반응 시스템에서 작용 전극으로 사용하여 전기화학 반응을 일으키고 동시에 발진주파수 변화를 측정하는 것이다.

액체의 물성 즉 점탄성막 측정에 대한 응용은 극히 최근에 연구 보고되고 있지만 실용적인 응용이 활발하게 검토되고 있다. 점탄성막 측정의 지표로서는 공진주파수 이외에 공진저항이라는 새로운 개념이 도입되어 이용된다[15-18]. 이 점성 변화를 측정함으로써 체내 발열 물질의 일종인 엔도톡신의 분석이나 혈액의 응고 반응의 해석, 액정이나 지질 등의 고분자 박막의 상전이 분석 등을 할 수 있다.

전기화학적 계측에 수정진동자를 이용하는 경우에는, 전기화학 계측 장치만으로는 해석되지 않는 현상들에 관한 해석도 가능해진다. 전기화학적인 계측에서는 용액 중의 금속이온을 수정진동자 표면에 석출시켜 농도를 측정하거나 전극 반응에 따른 질량 변화를 측정한다. 그리고 공진저항을 동시에 측정하여 해석함으로써 전기화학 중합막의 유변학적 특성을 해석할 수 있으며, 표면 형상 구조도 간접적으로 유추할 수 있다. 이 방법은 전극의 부식, 전기중합 조건의 검토, 전해 중합막 생성 과정 해석, 전지의 제작 등 각종 분야에 응용할 수 있다[18].

이들의 기초적인 연구를 하는데 있어서 전기화학 계측은 매우 중요하다. 수정진동자를 이용함으로써 전류 이외에 전극 표면에 있어서의 중량 변화와 중합막의 상태가 분석 가능하게 되어 보다 많은 정보를 얻을 수 있게 되었다.

알루미늄의 부식은 불순물에 크게 의존하기 때문에 불순물의 역할을 찾고 알루미늄의 부식 저항을 증진시키기 위해 많은 연구들이 수행되었다[19, 20].

본 연구에서는 알루미늄 부식에 의한 표면 형상 구조 변화와 질량 변화를 동시에 온라인 분석하기 위하여 수정진동자의 공진저항과 공진주파수를 측정하여, 그 분석 가능성을 검토하였다.

수정진동자 표면에 피막된 알루미늄 표면은 염화나트륨용액에 접촉되고 피막 관통이 시작되는 파과전위(breakthrough potential)보다 높은 전위와 그보다 낮은 두 전위를 인가하여 수정진동자에 서로 다른 알루미늄 표면 구조를 만들어 분석하였다.

또한, 측정된 공진주파수와 공진저항, 전류의 변화를 energy dispersive X-ray spectrometer(EDX)를 사용한 금속표면 분석 결과와 atomic force microscopy(AFM)로 얻은 표면 형상과 상호 비교하여 분석하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 이론적 배경

수정판의 양면에 전극을 부착하고 발진회로를 통하여 RF 전위(Radio Frequency Voltage)를 인가하면 수정판의 형상과 특성에 따라 고유의 진동수로 공진한다.

AT-cut 수정진동자의 경우, 수정의 두께 방향의 진동 모드[21]로 진동한다. 수정진동자의 표면이 액체와 접하여 진동하는 경우 용액이 갖는 점성 때문에 용액과 수정진동자 표면 사이에는 전단응력에 의한 기계적인 저항이 생긴다. 이 전단응력에 의한 기계적인 저항이 일종의 질량 부하 작용을 하게 되고 이에 따라 공진주파수도 변하게 된다.

액체 중에서 횡 방향으로 탄성진동을 하는 경우 액체와 접한 수정진동자의 발진 주파수 특성은 Kanazawa 등에 의해 식 (1)과 같이 유도되었다[21].

$$\Delta F = -F_s^{3/2} (\eta \rho_L / \pi \mu \rho_Q)^{1/2} \quad (1)$$

여기서,  $\Delta F$ 는 공진주파수 변화,  $F_s$ 는 발진주파수,  $\eta$ 는 액체의 점성,

$\mu$ 는 수정의 탄성,  $\rho_L$ 은 액체의 밀도,  $\rho_Q$ 은 수정의 밀도이다.

이 주파수 변화에는 질량 변화와 용액의 점탄성 변화에 의한 질량 부하 효과뿐만 아니라 표면 형상 구조 변화에 따른 에너지 손실 부분도 포함하게 된다.

특히 전극상에 피막된 막의 점탄성이나 표면 형상의 조도 변화에 의한 수정진동자의 진동에너지 손실이 지대할 경우, 에너지 손실에 의한 주파수 변화를 상세히 검토하여야 한다.

이러한 에너지 손실에 대한 해석은 널리 알려진 수정진동자의 전기적 등가 회로와 기계적 등가 회로[21]를 상호 비교함으로써 이해할 수 있다. 두 등가회로 중, 에너지 손실에 관여하는 변수로서는  $R_1$ 과  $r$ 로 알려져 있다.

실제 에너지 손실을 해석하는 경우, 임피던스 애너라이저(impedance analyzer)를 사용하여 수정진동자 전극 자체의 전기적 특성을 측정하여 저항 성분  $R_1$ 을 계산함으로써 에너지 손실의 효과, 즉 피막된 막의 점탄성 변화나 조도 변화를 평가할 수 있다.

본 실험에서 사용한 QCA917의 경우, 수정진동자가 공진할 때 공진저항( $R$ )의 지표를 측정하여 계산에 의하여 공진저항을 간단히 산출할 수 있게 한 것이다. 공진주파수와 함께 공진저항을 측정함으로써 피막된 막의 점탄성이나 팽윤 과정 혹은 표면 형상 구조를 해석할 수 있다. 예를 들어 막이 형성될 때와 막이 부식되어 갈 경우 요철이 증대할 경우는 공진주파수 변화와 더불어 공진저항이 증가하나, 요철이 상쇄되는 경우에는 공진주파수 변화와 더불어 공진저항도 감소하게 된다. 막의 점탄성 변화도 마찬가지로 해석될 수 있다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

Fig. 1과 같이 9 MHz AT-cut 수정진동자 위에 2,000 Å의 알루미늄과 200 Å의 백금 그리고 200 Å의 크롬의 3개의 층으로 증착시켜 자체 제작한 액중 셀에 장착하여, 수정진동자의 한쪽 면만 용액과 접하도록 하였다. 이때 전극의 활성 직경은 5 mm이다. 표면 전극인 알루미늄 층은 순도 99.999%의 3인치 알루미늄 기판을 사용하여 0.5 Pa의 아르곤 대기압 하에서 RF 스퍼터링법에 의해 부착시켰다.

EDX에 의한 분산 결과에 의하면 부착된 알루미늄의 순도는 매우 높았으며, 함유된 불순물은 거의 존재하지 않았다. 알루미늄으로 증착된 수정진동자의 한쪽 면을 작용 전극으로, Ag/AgCl 전극을 기준 전극으로, 1.5×4.5 cm<sup>2</sup>의 백금판을 대극으로 사용하여, 0.1 M NaCl 전해질 용액에서 실험하였다. 전기화학적 부식은 포텐시오스타트(Solartoron, model 1286)를 사용하여 정전위법으로 실시하였다. 실험은 25 °C에서 대기에 노출된 상태에서 행하였다. 전위를 인가하는 동안 공진주파수와 공진저항 그리고 전류 응답을 수정진동자 분석기(Seiko EG&G Co. Ltd., model QCA917)[18]를 사용하여 연속적으로 측정하였다.

알루미늄 표면의 성분 분석은 EDX(JEOL Ltd., model JED-2100)를 사용하였고, 알루미늄 표면 형상 조사는 AFM(Seiko Instruments Inc., model SPI 3700)으로 하였다.

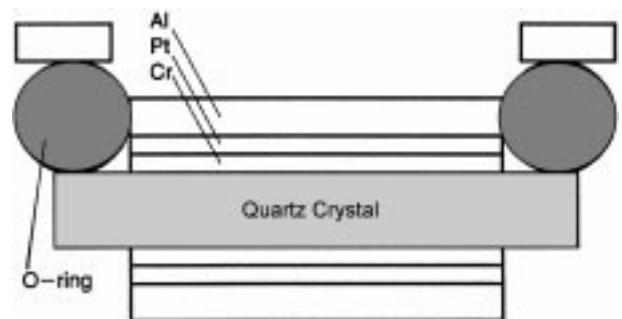


Fig. 1. Illustration of cell and mount.

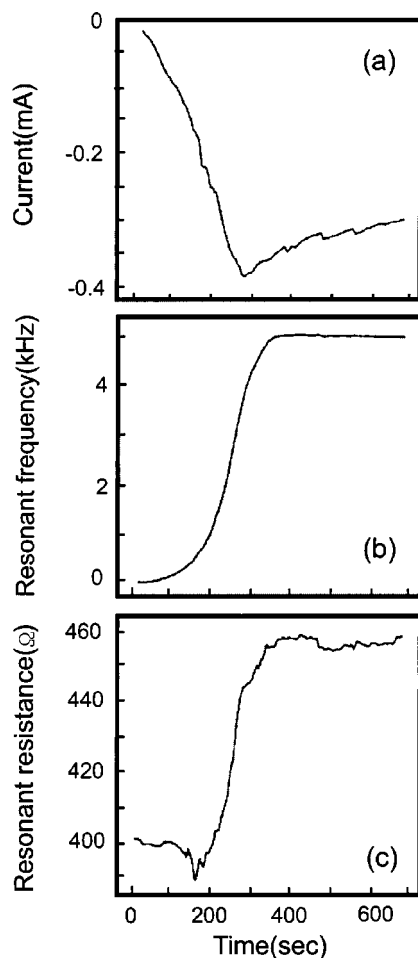


Fig. 2. Changes in aluminum electrode at -1,000 mV vs. Ag/AgCl.

### 3. 결과 및 고찰

인가 전위에 따른 표면 구조의 변화와 전기화학적 메커니즘의 변화를 관찰하기 위하여 두 개의 다른 전위를 인가하여 알루미늄 부식 과정을 관찰하였다. 알루미늄의 과포 전위가 약  $-690 \text{ mV}$  [19]이므로 정전위의 인가를 이 과포 전위에 대칭이 되게 적용하였다. 기준 전극 Ag/AgCl에 대하여  $-1,000 \text{ mV}$ 의 일정한 전위를 알루미늄에 인가하였을 때의 전류, 공진주파수, 공진저항의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(b)는 알루미늄 층의 주파수 변화를 나타낸 것으로, 증가된 주파수  $5,500 \text{ Hz}$ 는 Sauerbrey의 계산법에 의하면  $5,800 \text{ ng}$ 의 알루미늄에 상당하며 실제 부착된 알루미늄  $10,000 \text{ ng}$ 의 약 1/2인 약  $5,000 \text{ ng}$ 이 전극에서 분리되어 용해된 것을 알 수 있다. Fig. 2(a)에서 반응 후 280초를 전후하여 첫 번째 단계와 다음 단계로 분리하여 해석할 수 있다. 처음 단계에서는 알루미늄은 용액에 분해되어 산화되면서 수소를 발생한다. 알루미늄의 용해는 양극 공정이지만, 동시에 수소 발생이 일어나면서 전체적으로 음극 공정을 형성하게 된다 [19]. Fig. 2(a)와 (b)를 비교하여 보면 대부분의 알루미늄 층은 이 단계에서 분해된다. 두 번째 단계에서 알루미늄의 분해는 거의 없고, 백금 층으로부터 수소가 발생하므로 전류 세기는 감소한다. Fig. 2(b)에서 알 수 있듯이, 280초 이후의 공정은 280초 이전의 공정에 비하여 알루미늄 분해는 거의 없는 단계라고 할 수 있다. Fig. 2에서 알루미늄이 분해하게 되면 이전의 보고 [22]와 같이 알루미늄 표면의 조도가 증가하게 되어 공진저항도 증가하는 것으로 생각된다. 이는 알루미늄의 분해로 전극 표면 형상에 구조 변화가 일어나서 공진 모드에 있어서 공진에 따른 저항이 증가된 것으로 사료된다

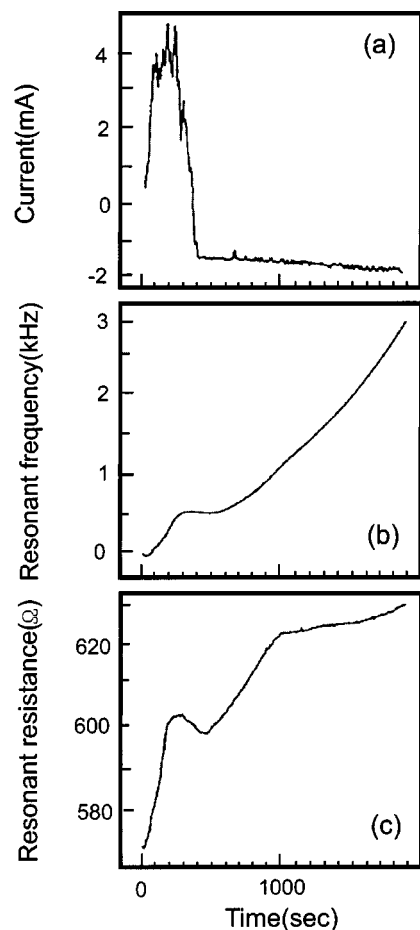


Fig. 3. Changes in aluminum electrode at  $-300 \text{ mV}$  vs. Ag/AgCl.

다 [9, 10]. 즉, 공진저항과 공진주파수 변화가 동시에 발생하므로 알루미늄의 해리에 의해 마치 점탄성막이 피막된 것과 같은 효과를 가진다.

과포 전위보다 더 높은  $-300 \text{ mV}$ 의 전위가 셀에 인가되었을 때 공진저항과 공진주파수 그리고 전류의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

이 경우에 공정은  $-1,000 \text{ mV}$ 를 인가하였을 때의 변화와는 상이한데, Fig. 3(a)의 전류 곡선의 경우 처음 300초 동안 산화 전류(+)가 흐른 후에 환원 전류(-)가 흘렀다. 산화 전류는 수소 방출이 적은 알루미늄의 분리를 나타내지만, 시간이 경과함에 따라 표면 산화와 수소 방출이 환원 총 전류를 나타내며 반응한다. 300에서 500초 사이의 공진주파수 변화가 없는 것은 질량 변화가 없다는 것을 의미하고 이는 수산화알루미늄의 형성에 따른 막의 질량 증가와 알루미늄의 분해를 증가시킨다고 사료된다. 공진주파수의 증가가 없는 영역에서 공진저항이 감소하는 영역이 존재하는데 이는 수산화알루미늄의 형성과 알루미늄 분해 과정에서 전극 표면 형상 구조의 조도가 감소 [22]하여 면밀한 표면이 형성되기 때문이라고 생각한다.

Fig. 3(b)와 (c)에서 500초 이후로부터는 공진주파수는 계속 증가하고 있음에 반하여 공진저항은 500에서 1,000초 사이에서의 변화 폭과 1,000초 이후의 변화 폭이 다르게 나타나고 있다. 이는 直井 [23] 등이 제안한 리튬의 표면막 생성과 석출 과정과 같이 해석할 수 있다. 즉 Fig. 4에서와 같이 500에서 1,000초까지의 첫 단계에서는 알루미늄의 평평한 표면이 부식되고, 수지(樹脂)상의 알루미늄 표면을 형성하게 되므로 1,000초 이후부터 이 수지상의 알루미늄이 부식되어 나감으로 인하여 공진저항의 증가폭이 다르게 나타나는 것으로 사료된다.

Fig. 5-8에 각각 전기화학적 처리를 하기 전의 알루미늄 수정진동자의

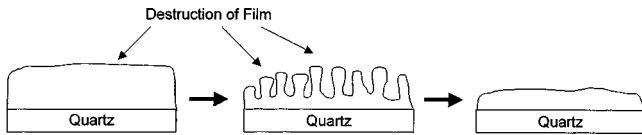


Fig. 4. Proposed model of the morphological changes of the surface of a quartz crystal electrode during corrosion.

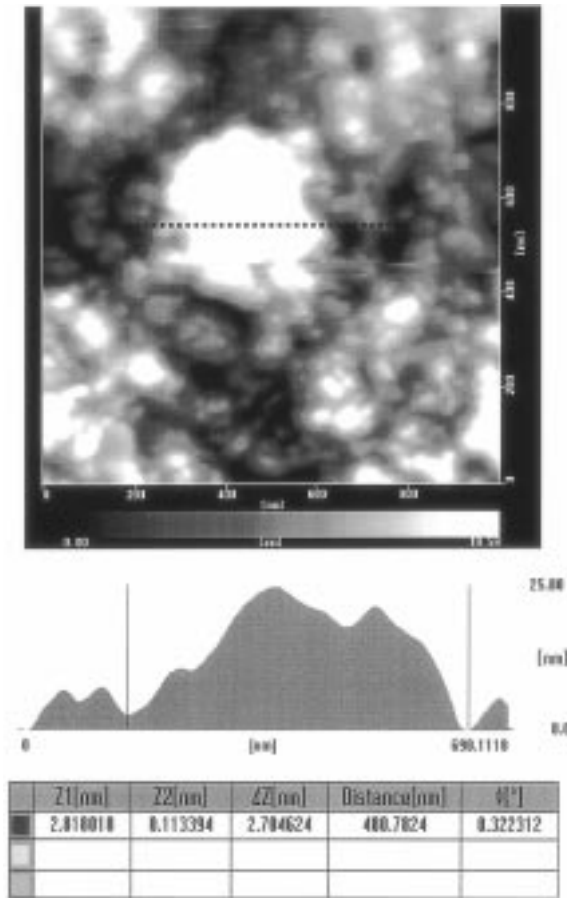


Fig. 5. Topograph of aluminum electrode(Scan area is  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ).

AFM 이미지(Fig. 5),  $-1,000 \text{ mV}$ [vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ]에서 1시간 전기화학적 처리를 하였을 때의 AFM 이미지(Fig. 6),  $-300 \text{ mV}$ [vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ]의 전위를 10분간 인가하였을 때의 AFM 이미지(Fig. 7), 그리고  $-300 \text{ mV}$ [vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ]를 1시간 인가하였을 때의 AFM 이미지(Fig. 8)를 나타내었다.

Fig. 5와 6에서, 표면의 평균입자 크기와 표면의 평탄도를 비교하면, Fig. 5의 경우 직경  $10 \text{ nm}$  이상의 입자가 전체의 90% 정도를 차지하였으나(STD. DIV:  $3.1 \times 10^3 \text{ nm}^2$ ), Fig. 6의 경우에는  $10 \text{ nm}$  이상의 입자가 98%(STD. DIV:  $1 \times 10^4 \text{ nm}^2$ ) 이상을 차지하여 전기화학적 처리에 의하여 표면의 조도가 전체적으로 변화하고 있음을 알 수 있었다. 즉, 본 실험의 알루미늄 부식의 경우, 지속적인 전위의 공급은 알루미늄의 해리를 촉진시키고 이로 인하여 표면의 조도는 더욱 커져 Fig. 2에서 보는 것과 같이 약 300초 이상이 지나면 주파수의 변화는 없지만, 공진저항의 값이 노이즈화 되는 현상이 나타난다고 사료된다. Fig. 5와 6의 클러스터에 대한 라인 분석의 결과에 의하면, Fig. 5의 클러스터 크기는 약  $500 \text{ nm}$ 인데 비하여 Fig. 6의 경우는 약  $200 \text{ nm}$ 임을 알 수 있다. 그러나 Fig. 5의 경우 작은 클러스터들이 모여 큰 클러스터를 형성하며, 이 작은 클러스터의 크기는 약  $200 \text{ nm}$ 에 해당하므로 Fig. 6에서의 입자 구경이 큰 입자는 알루미늄이고, 입자가 분산되어 있

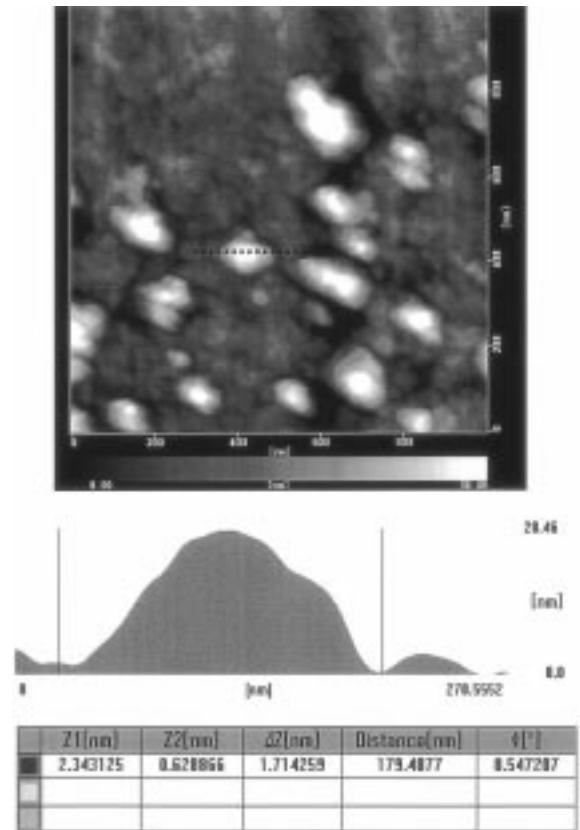


Fig. 6. Topograph of aluminum electrode after applying  $-1,000 \text{ mV}$  for 1 hr(Scan area is  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ).

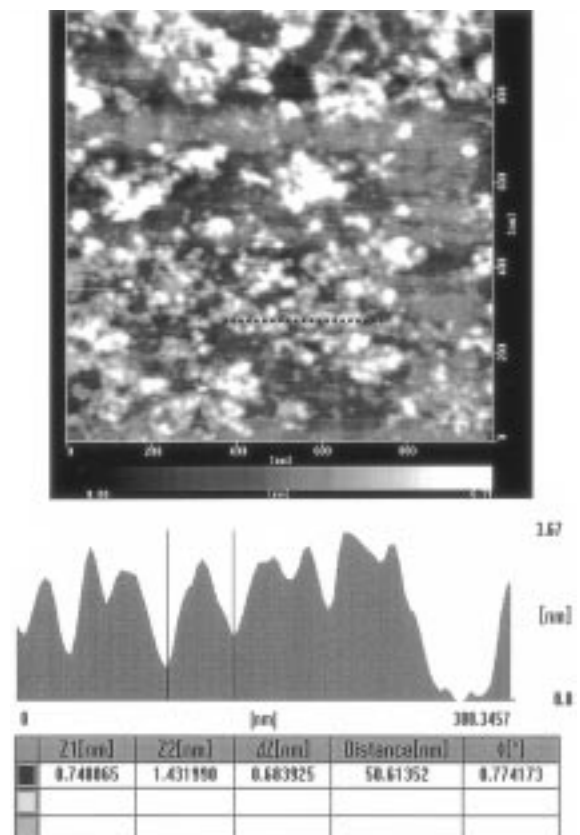


Fig. 7. Topograph of aluminum electrode after applying  $-300 \text{ mV}$  for 10 min(Scan area is  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ).

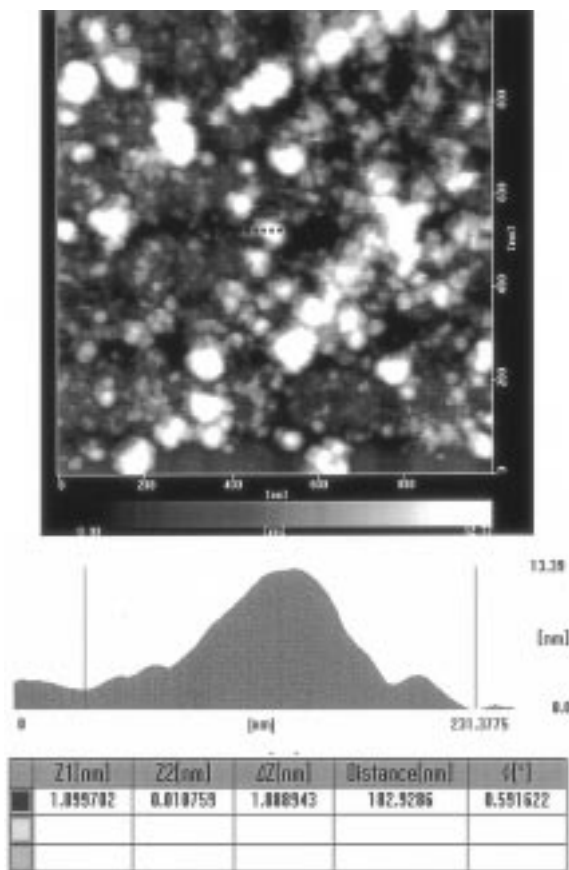


Fig. 8. Topograph of aluminum electrode after applying  $-300$  mV for 1 hr(Scan area is  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ).

어 표면 조도가 매우 큼을 알 수 있다. 따라서 이러한 차이가 곧 알루미늄 해리에 관련된 표면 형상의 변화라 유추할 수 있으며, 이는 알루미늄을 약  $200$  nm 스퍼터링하였기 때문에 백금 전극은 전기화학적 처리를 하기 전에는 관찰이 불가능하다는 것을 고려하면 이해할 수 있다. 본 실험에서 사용한 알루미늄의 순도로 인하여 Nisacioglu의 연구[19]와 같은 불순물을 포함한 알루미늄으로부터 한 부분에 국한된 부식은 관찰되지 않았다.

Fig. 7과 8에는 파과 전위보다 큰  $-300$  mV에서 정전위 주사시 10분과 1시간에서의 표면 형상의 변화를 나타내었다. Fig. 7에서 처음으로 얻어진 정밀한 입자들은 용해되고, 파과 전위의 작용에 의해 Fig. 8에서 큰 구멍이 보여진다. 따라서 Fig. 3의 공진저항의 변화는 표면의 조도 변화를 설명한다. 구멍의 깊이가 증가함에 따라 표면 공진에 따라 에너지 손실이 증가하여 공진저항이 증가한다.

Fig. 9와 10에  $-300$  mV의 전위를 1시간 그리고  $-1,000$  mV의 전위를 1시간 공급한 후 EDX 표면 성분 분석의 결과를 나타내었다. 두 결과의 비교는 결국 서로 다른 전위 처리후의 표면상의 알루미늄량의 차이를 알 수 있다. 같은 처리 시간으로 두 번째 실험(Fig. 10)이 첫 번째 실험(Fig. 9)에서 보다 적은 알루미늄량이 함유되어 있음을 알 수 있다. Fig. 6과 8의 형상은 그 차이를 시사하고 이는 공진주파수 변화가 알루미늄 막의 분해에 의한 것임을 의미한다. 또한 인가하는 전위의 크기에 의한 응답은, 특히 전류 응답은 다르지만 공진주파수의 응답은 비슷하고 이에 상응하는 EDX분석이 일치하므로 알루미늄 부식 해석에 있어서 공진주파수의 측정이 매우 유용함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

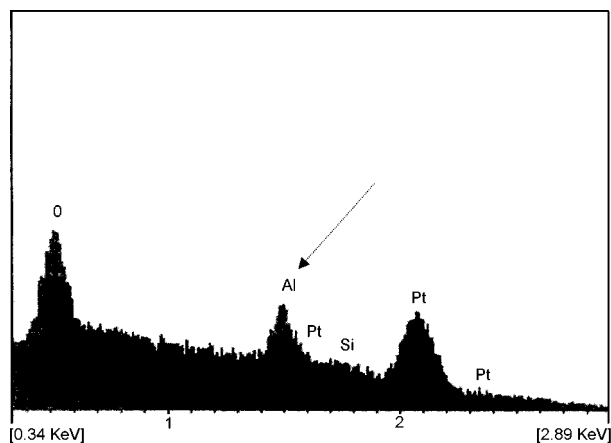


Fig. 9. An energy dispersive spectrum of aluminum electrode after applying  $-1,000$  mV for 1 hr.

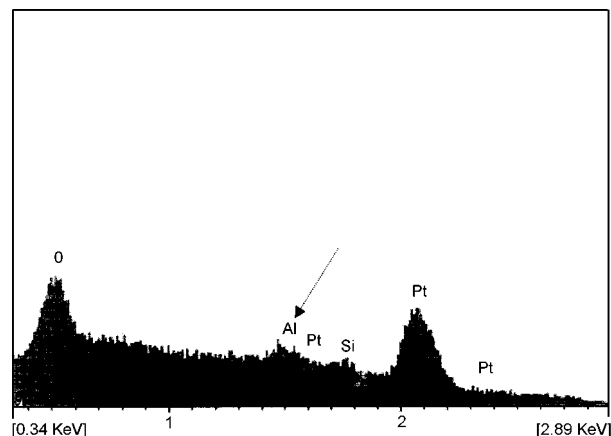


Fig. 10. An energy dispersive spectrum of aluminum electrode after applying  $-300$  mV for 1 hr.

수정진동자를 사용하여 전류, 공진주파수 그리고 공진저항을 연속적인 측정함으로 수정진동자에 부착시킨 알루미늄 부식의 특징을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

알루미늄의 파과 전위보다 낮은 전위( $-1,000$  mV)와 높은 전위( $-300$  mV)를 각각 인가하였을 때 나타난 시간에 따른 공진주파수와 공진저항의 변화를 통하여 인가한 전위에 따라 알루미늄의 부식 과정을 모니터링할 수 있었다. 이렇게 모니터링된 데이터로부터 유추한 표면 형상 구조의 변화는 AFM으로 확인하였고, EDX로 표면 성분을 분석하여 부식 거동을 확인함으로써 공진주파수와 공진저항의 측정으로 부식 과정의 모니터링과 표면 형상 구조 변화에 대한 정보를 유추할 수 있었다. 따라서 본 실험을 통하여 수정진동자를 이용한 부식성 평가에 유효함을 알았고, 수정진동자를 이용한 알루미늄 부식 거동의 기초 데이터를 얻을 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 한국과학재단지정 동아대학교 지능형통합 향만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### 참고문헌

1. Lossew, W. W.: *Electrochimica Acta.*, **8**, 387(1963).
2. Kivel, J.: *Isotope and Radiation Technology*, **5**, 112(1967-68).

3. Borie, B. S., Sparks, C. J. and Cathcart, J. V.: *Acta. Metall.*, **10**, 691(1962).
4. Aoyama, Y.: *Sci. Pap. I. P. C. R.*, **60**, 69(1966).
5. "Handbook of Metal Anticorrosion Technology," Gijeonyeongusa, 59 (1993).
6. Kim, J. M., Chang, S. M., Suda, Y. and Muramatsu, H.: *Sensors and Actuators part A*, **72**(2), 140(1999).
7. Shons, H., Dorman, F. and Najarian, J.: *J. Biomed. Res.*, **6**, 565(1972).
8. Muramatsu, H., Dicks, J. M., Tamiya, E. and Karube, I.: *Anal. Chem.*, **59**, 2760(1987).
9. Chang, S. M., Kim, J. M., Muramatsu, H., Ataka, T., Cho, W. J. and Ha, C. S.: *Polymer*, **37**(16), 3757(1996).
10. Kim, J. M., Chang, S. M. and Muramatsu, H.: *Polymer*, **40**(12), 3291 (1999).
11. Kim, J. M., Chang, S. M., Lee, H. W., Kwon, Y. S. and Oh, Y. H.: *Synthetic metals*, **85**, 1371(1997).
12. Bruckenstein, S. and Shay, M.: *J. Electroanal. Chem.*, **188**, 131(1985).
13. Kim, J. M., Jang, S. M. and Muramatsu, H.: *Applied Physics Letters*, **74**(3), In-Print(1999).
14. Nomura, T. and Iijima, M.: *Anal. Chim. Acta.*, **131**, 97(1981).
15. Muramatsu, H., Suda, M., Ataka, T., Seki, A., Tamiya, E. and Karube, I.: *Sensors and Actuators*, **A21-23**, 362(1990).
16. Ye, X., Muramatsu, H., Kimura, K., Sakuhara, T. and Ataka, T.: *J. Electroanal. Chem.*, **314**, 279(1991).
17. Muramatsu, H., Tamiya, E. and Karube, I.: *Anal. Chim. Acta.*, **251**, 135(1991).
18. Muramatsu, H., Ye, X., Suda, M., Sakuhara, T. and Ataka, T.: *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 311(1992).
19. Nisancioglu, K., Danvanger, K. Y. and Strandmyr, O.: *Electrochem. Sci. Tech.*, **128**, 1523(1981).
20. Davis, G. D., Shaw, B. A., Rees, B. J., Principle, E. L., Pecile, C. A. and Iyengar, A. S.: Tech. rep., Martin Marietta Lab., MML TR **94-04**(1993).
21. Kanazawa, K. K. and Gordon, J. G.: *Anal. Chim. Acta.*, **175**, 99(1985).
22. Muramatsu, H., Tamiya, E. and Karube, I.: *Anal. Chem.*, **60**, 2142 (1988).
23. Naoi, K. and Mori, M.: *DENKI KAGAKU*, **65**, 4(1997).