

황산전해조에서 양극산화에 의한 다공성 알루미나 막의 제조

장윤호[†] · 이창우* · 함영민*

인하대학교 공과대학 화학공학과

*단국대학교 공과대학 화학공학과

(1997년 12월 1일 접수, 1998년 9월 2일 채택)

Preparation of Porous Alumina Membrane by Anodic Oxidation in Sulfuric Acid

Yoon-Ho Chang[†], Chang-Woo Lee* and Yeong-Min Hahm*

School of Chemical, Polymer & Biological Eng., In-Ha Univ., Incheon 402-751, Korea

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

(Received 1 December 1997; accepted 2 September 1998)

요 약

본 연구에서는 시판용 99.8% 금속알루미늄을 황산전해액에서 정전류 방식에 의하여 양극산화하여 다공성 알루미나 막을 제조하는 실험을 행하였다. 전기화학 반응은 표면반응으로 양극산화에 앞서 알루미늄판을 열산화, 화학연마 및 전해연마 등의 전처리를 행하였으며, 반응온도(0, 10, 20 °C), 전기량(1,000, 1,500, 2,500 C), 전해질 농도(5, 10, 15, 20 wt%) 및 전류밀도(5, 10, 20, 30 mA/cm²)의 변화에 따라 양극산화를 시행하여 형성된 다공성 알루미나 막의 세공크기와 분포, 세공밀도 및 막의 두께를 조사하였다. 양극산화에 의해 제조된 다공성 알루미나 막의 기하구조는 직선적인 원통형 세공을 가지며, 세공직경과 세공분포가 매우 균일하고 세공밀도가 높은 우수한 알루미나 막을 제조할 수 있었다. 이때 30-60 μm의 두께를 가지며, 세공직경은 20-40 nm이고, 세공밀도는 $2.1-9.2 \times 10^{10}$ 개/cm²를 갖는 막을 얻을 수 있었다.

Abstract—Porous alumina membranes were prepared by anodic oxidation using DC power supply of constant current mode in an aqueous solution of sulfuric acid. The aluminum metal plate was pretreated with thermal oxidation, chemical polishing and electropolishing before anodic oxidation. Membrane thickness, pore size and distribution were examined with several anodizing conditions; reaction temperature, cumulative charge, electrolyte concentration and current density. Scanning electron microscopy was used to determine pore size, pore density and membrane thickness. The pore size and thickness of membrane were dependent on the cumulative charge, the reaction temperature, the current density and the concentration of sulfuric acid. The membrane pores obtained uniformly had almost straight cylindrical forms having average pore diameter of 20-40 nm and thickness of 30-60 μm.

Key words : Porous Alumina Membrane, Constant Current Mode, Anodic Oxidation, Straight Cylindrical Forms

1. 서 론

알루미늄은 지각에 Si 다음으로 풍부한 금속원소로서 우수한 금속학적 성질 즉, 낮은 밀도, 기계적 가공성이 우수하여 공업적으로 대단히 유용한 금속이다. 이러한 재질상의 특성 이외에도 표면물성의 개선을 통해 공업적인 이용을 보다 폭넓게 하기 위한 알루미늄의 양극산화 피막처리는 내식성의 증가, 전자재료에의 응용 및 장식의 목적으로 100년 이상의 연구과제가 되어 오고 있는 실정이다. 일반적으로 알루미늄은 산소에 대한 화학친화력이 대단히 높아 표면에 얇고 치밀한 자연산화피막(약 10 nm) 형성하여 대기 중에서의 내식이 좋으나, 이러한 피막은 공업적인 용도에 응용될 수 있을 정도의 내식성 및 우수한 표면 특성을 가질 수 없다. 따라서 강한 부식성 분위

기나 경도가 요구되는 경우에는 인위적으로 자연산화 피막보다 두꺼운 양질의 산화피막을 형성시켜 내식성을 증가시키고 있으며, 이러한 피막형성처리로 인하여 공업적으로 그 응용범위가 확대되고 있는 실정이다[1-3]. 산화피막을 형성하는 방법으로는 양극산화법, 플라즈마에 의한 방법, CVD에 의한 산화물 coating 방법이 대표적으로 쓰이고 있다. 특히 양극산화법의 경우 피막의 두께를 쉽게 조절할 수 있으며, 처리방법이 간단하여 이 방법에 의한 공업화가 이용되고 있다. 1920년대초 알루미늄 양극산화 처리기술이 처음으로 발명된 이래로 전해액의 종류, 농도, 조성, 온도, 전압 및 전류밀도 등이 피막의 성질에 미치는 영향에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다[4-10]. 일반적으로 양극산화에 의해 생성되는 피막은 구조가 매우 치밀하며 세공이 없는 barrier 층과 세공이 잘 발달된 porous 층으로 분류될 수 있으며, 다공질 피막의 구조는 Keller's model(육각주 모델), Murphy's model(콜로이드 모델), Wood's model 등 여러 이론들로 설명되고 있

[†]E-mail : yhchang@munhak.inha.ac.kr

다[7,8].

현재 국내에서의 알루미늄 소재의 양극산화처리 기술은 barrier 층을 이용한 전해 콘덴서용 capacitor 응용기술은 연구가 활발히 진행되어 실용화되어 있으나, porous 층을 이용한 응용분야는 선진국에 못 미치는 실정이며, 주 응용범위 또한 기계류, 부품류 hard anodizing 용과 전축내장재의 내식성 및 외관을 목적으로 하는 일반용도가 주를 이루고 있으며 최근에 IC substrate용, 태양에너지 흡수관, photo-sensitive plate, EI 소자 및 촉매 분리막 등 새로운 용도로 사용할 수 있는 가능성이 밝혀졌다[11-13]. 기능성 양극산화 처리 기술은 미래 지향적인 연구분야로 양극산화피막의 물성에 따른 특성을 갖는 원소를 첨가하거나 피막물성을 개선함으로써 첨단소재로서의 이용 가능성을 극대화시키는 기술이다. 따라서 다공성 무기막의 제조는 새로운 기능 개발에 필수적으로 선행되어야 할 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 기능성 무기막의 제조를 위해 시판용 99.8% 순알루미늄판을 전기화학적 방법으로 양극산화시켜 다공성 알루미늄나 막을 제조하고자 하였다. 양극산화시 보다 좋은 세공을 얻고자 열산화, 화학연마 및 전해연마 등의 전처리 과정을 행하였으며, 황산 전해질하에서 전해조의 조건(즉 전해질 농도, 전류밀도, 전기량 및 전해조 온도)을 변화시키면서 정전류 방식에 의하여 양극산화를 시행하였다. 이들 조건의 변화에 따라 형성된 다공성 알루미늄나 막의 세공 크기, 세공 밀도 및 다공성 막의 두께 등을 조사하여 막 형성에 미치는 영향과 기능성 막의 제조조건을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 금속 알루미늄을 양극산화에 의해 다공성 알루미늄나 막의 제조를 위한 전체적인 공정도는 Fig. 1에 나타내었으며, 공정도에서 보는 바와 같이 전처리 공정, 양극산화 반응, 알루미늄 기판의 용해 및 barrier 층의 용해에 의하여 다공성 알루미늄나 막을 제조하였다.

2-1. 시료 및 시약

본 연구에 사용된 알루미늄은 시판용 99.8% 순알루미늄(1080)판을 30×70 mm (0.6 mm, thickness) 크기로 절단하여 5 ton의 압력으로 2시간 동안 압착하여 평평한 시료판을 만들어 사용하였으며, 수용액 제조나 세척을 위해 Elga Stat사의 초순수 제조장치 UHQII에 의해 제조된 초순수를 사용하였으며, 각종 산은 덕산 또는 Junsei제 특급 시약을 사용하였다.

2-2. 전처리

양극산화에 앞서 시료의 표면에 묻어 있는 불순물을 제거하기 위하여 아세톤으로 닦은 후 초순수로 세척하였다. 보다 좋은 세공을 얻기 위하여 전처리 공정으로서 580°C 에서 15분간 공기 분위기 하에서 열산화를 실시하고 시료 자체가 가지고 있는 표면의 거칠기와 자연산화피막의 제거를 위하여 3.5 vol% H_3PO_4 에 45 g/l의 CrO_3 를 첨가한 용액 중에서 80°C 로 10분간 화학연마를 실시한 후 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (7:2:1) 용액에 35 g/l의 CrO_3 를 첨가한 용액에서 40°C 로 유지하면서 2.87 A의 일정한 전류로 10분간 전해연마를 행하였다. 전처리 과정의 각 단계가 끝날 때마다 시료표면에 묻어 있는 용액을 제거하고자 초순수 및 아세톤으로 수회 세척하였다. 전처리과정이 끝난 시료의 한쪽면만을 양극산화시키기 위하여 시료의 한면을 silicone으로 sealing한 후 양극산화를 행하였다.

2-3. 양극산화

반응온도 $0\text{-}20^\circ\text{C}$, 황산 전해질의 농도 5-20 wt%, 전류밀도 5-30 mA/cm² 범위에서 전기량을 1,000-2,500 C으로 조절하여 정전류 방식에

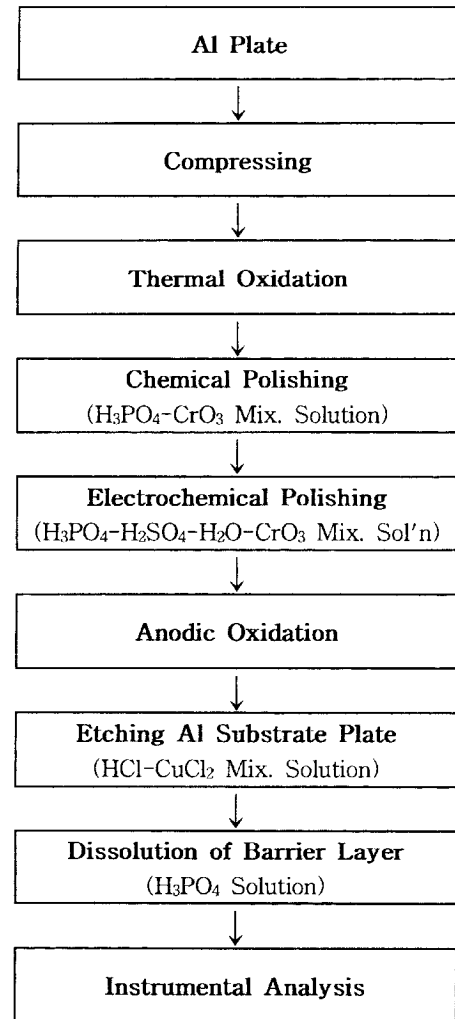


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

의하여 양극산화를 행하였다. 또한 반응기내의 온도를 균일하게 유지시키기 위해 circulator를 이용하여 이중관 반응기로 냉각수를 순환시켰으며, 확산에 의한 영향을 제거함과 동시에 양극산화반응시 동반되는 열을 효과적으로 제거하고자 동일한 속도로 교반시켰다. 상대전극으로는 티타늄을 사용하였으며, 전극간의 거리는 5 cm로 유지하여 양극산화를 실시하였다. 이상과 같은 양극산화반응을 행한 실험장치는 Fig. 2에 나타내었다.

2-4. 알루미늄판과 barrier 층의 용해

앞서 양극산화시킨 시편으로부터 다공성 알루미늄나 막만을 분리하고자 0.1 M CuCl_2 에 20 wt% HCl 을 첨가한 용액에 막의 뒷면인 알루미늄 기판을 넣고 etching하여 용출시킴으로써 막만을 얻었다. 알루미늄 기판의 용해시 상당히 큰 발열반응을 수반하므로 막의 다공층을 냉각시키면서 기판을 용해시켰다.

또한 전해액에서 양극산화에 의해 제조된 알루미늄나 막은 barrier층 위에 porous층을 갖는 이중구조를 갖고 있다. 따라서 다공성 막으로 이용하기 위해서는 세공 밑에 형성된 얇은 barrier층의 용해가 필수적이다. 이를 위하여 인산수용액으로 barrier층을 용해시켰다.

2-5. 기기분석

2-5-1. 표면조도의 측정

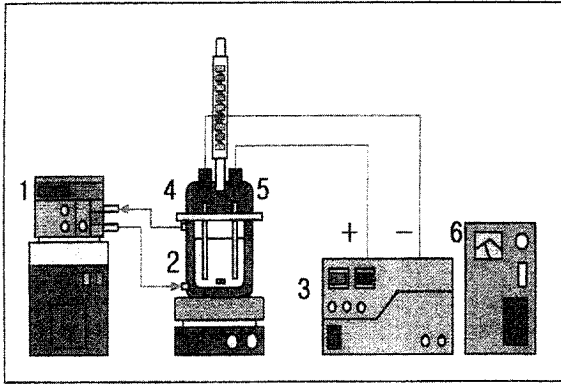


Fig. 2. Experimental apparatus for anodic oxidation system.

1. Refrig. bath circulator
2. Reactor
3. D.C. power supply
4. Cathode(Ti)
5. Anode(Al)
6. A. V. R.

Table 1. Measurement conditions of X-ray analysis

Target	Filter	Load	Start angle	End angle	Scan speed
Cu	Ni	30 kV, 15 mA	10°	80°	4°/min

알루미늄 시료의 조도를 측정하기 위하여 Kosaka(Japan) lab의 Surfcoorder SE1700을 사용하여 시료표면을 1 mm/sec의 속도로 흡입을 내어 조도를 측정하였다.

2-5-2. ICP 분석

양극산화반응이 종결된 후 전해액 중의 알루미늄 이온의 농도를 측정하고자 Perkin Elmer사의 Optima 300DV를 이용하여 알루미늄 표준용액으로 검량선을 만들어 시료를 100배 희석하여 측정하였다.

2-5-3. X선 회절(XRD) 분석

산화막의 결정구조와 특성을 규명하기 위하여 마노유발로 분쇄하여 얻어진 분말을 X선 회절 분석하였다. 본 연구에서 사용한 X선 회절 장치는 Rigaku(Japan)사의 Geiger flex Model-3A이며 측정조건은 Table 1과 같다.

2-5-4. 적외선 분광(FT-IR) 분석

양극산화반응에 의하여 생성된 막의 성분을 확인하고자 Shimadzu사의 DR-8011을 사용하여 400-1,500 cm^{-1} 파수(wave number)의 범위에서 적외선 분광 분석을 하였다. 시료와 KBr의 혼합비를 1:250으로 하여 마노유발을 이용하여 분쇄 및 혼합한 후 pellet을 제조하여 IR-spectra를 측정하였다.

2-5-5. 주사 전자 현미경(SEM) 분석

제조된 알루미늄 막의 세공크기와 분포, 막의 두께 및 기하 구조를 살펴보기 위해 JEOL사의 JSM-5800을 사용하여 주사 전자 현미경 사진을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전처리 영향

본 연구에서는 전처리과정으로 열산화, 화학연마 및 전해연마를 행하였다. 화학연마와 전해연마는 자연산화피막 및 시료가 가진 표면의 거칠기를 제거하고 표면조도를 낮춰 매끄러운 광택면이 되도록 한다. 전처리 과정을 거치지 않은 경우 양극산화반응시 자연산화 피막과 알루미늄 자체가 가지고 있는 표면 거칠기 때문에 전류밀도가 균일하게 분포되지 않아 표면에 불균일한 용해가 일어나 생성된 알루미늄 막 표면이 세공의 형태를 알아 볼 수 없게 손상된 것을 관찰하였다. Table 2는 전처리공정에 따른 시료의 조도를 5번씩 측정하

Table 2. Surface roughness according to pretreatment process

Pretreatment	Non-treated	Compressing	Thermal oxidation	Chemical polishing	Electrochemical polishing
Roughness [μm]	0.17	0.17	0.65	0.23	0.05

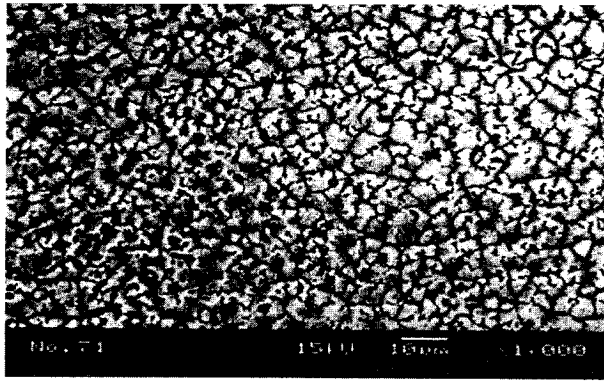
여 평균을 낸 것으로 열산화시 알루미늄 표면에 불균일한 산화막이 형성됨으로 인하여 오히려 표면조도가 커지는 것으로 보아 전처리 공정 중 가장 먼저 수행해야 될 것으로 사료되며, 화학 및 전해연마를 거친 시료의 표면조도가 전처리를 하지 않은 시료에 비하여 상대적으로 매끄러운 표면을 가짐을 알 수 있다.

3-2. 반응온도의 영향

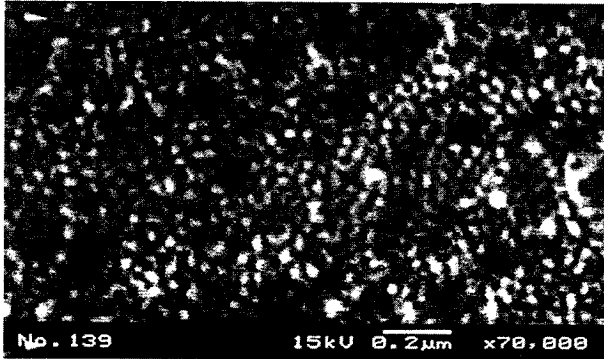
양극산화에 의한 산화 막의 형성시 porous 막은 용해력이 있는 전해액에서 생성된다고 알려져 있다. 그러나 동일한 전해액이라도 전해액의 온도에 따라 용해력에 큰 차이를 보일 것으로 사료되어 본 연구에서는 알루미늄 막 형성시 전해액 온도에 대한 영향을 조사하기 위하여 0, 10, 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 변화시키면서 양극산화를 행하였다. Fig. 3은 황산 전해액의 농도가 5 wt%, 전류밀도가 20 mA/cm^2 , 전기량 2,500 C인 조건에서 전해액의 온도에 따라 제조된 알루미늄 막의 표면을 나타낸 SEM 사진이다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 전해액의 온도가 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 전해액에 의한 막의 용해작용이 크게 상승하여 막의 표면이 손상되어 알루미늄 막의 세공형성이 균일하지 않은 거친 표면을 갖는 알루미늄 막이 형성됨을 알 수 있다. Fig. 3(b)는 전해액의 온도를 10 $^{\circ}\text{C}$ 로 양극산화시켜 얻은 알루미늄 막의 표면사진으로 세공이 형성됨을 관찰할 수 있으나, 표면의 부분적인 용해작용으로 인해 세공과 세공사이의 벽이 용해된 것을 볼 수 있다. 반면 Fig. 3(c)에서와 같이 전해액의 온도가 0 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 전해액의 용해속도가 저하되어 매끄러운 표면을 갖고 있으며, 균일한 세공직경과 분포를 가지는 알루미늄 막이 얻어짐을 볼 수 있다.

3-3. 전기량의 영향

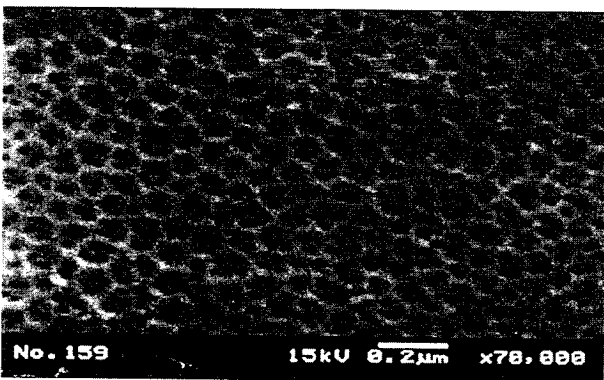
전기화학반응은 Faraday 법칙에 의하여 가해진 전기량에 비례하여 생성되는 막의 두께가 결정된다. 전해액의 온도 0 $^{\circ}\text{C}$, 전류밀도 30 mA/cm^2 , 황산 전해액의 농도 5, 20 wt%의 전해조건에서 전기량의 변화에 따른 생성된 막의 두께를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 본 연구에서 가해진 전기량 1,500 C까지 직선적인 변화를 보이고 있으며, 1,500-2,500 C 사이의 전기량에서 막의 두께는 Faraday 법칙을 따르고 있지 않다. 이는 산화반응이 진행됨에 따라 알루미늄 막의 두께가 두꺼워짐에 따라 세공을 통한 음이온의 전이가 느려짐으로서 알루미늄 막의 생성속도가 감소하고, 아울러 생성된 알루미늄 막이 절연체로 일정 두께 이상이 되면 표면까지 전장이 작용하지 않아 전해액내에 산화물을 넣어둔 것과 같은 효과가 발생하여 표면으로부터 전해액에 의한 화학용해 속도가 증대되기 때문이다. 따라서 양극산화에 의해 얻을 수 있는 산화 막의 두께에는 한계가 있으며, 이때를 한계두께라 한다. 전기량 1,000 C 부근에서 막의 두께가 막분리 공정에 응용하기 좋은 30-60 μm 정도를 보이고 있다. 또한 Fig. 5는 전해액의 온도 0 $^{\circ}\text{C}$, 전류밀도 5 mA/cm^2 의 전해조건에서 전기량을 1,000, 2,500 C 가했을 때의 알루미늄 막 표면의 SEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 전기량의 변화에 따라 막의 표면에는 전해액의 온도 조건에서와 같은 큰 영향을 미치고 있지 않으며, 단지 2,500 C의 전기량을 가했을 경우 1,000 C의 전기량으로 양극산화를 행한 경우 세공직경이 미소하게 확대된 것을 관찰할 수 있다. 이는 2,500 C의 전기량으로 양극산화를 행할 경우 1,000 C으로 실험한 경우에 비하여 상대적으로 긴 반응시간이 요구되어 생성된 막이



(a) 20 °C



(b) 10 °C



(c) 0 °C

Fig. 3. SEM photograph of alumina membrane at various temperature.

[Conc. : 15 wt%, Current density : 20 mA/cm², Cumulative charge : 2,500 C]

전해액 중에 오랜 시간 노출되어 세공의 벽이 미소하게 용해되는 세공확대(pore widening) 현상이 발생된 것이다. 따라서 본 연구에서는 이후 막으로서의 응용성이 높은 막의 두께가 30-60 µm 정도를 보이는 전기량 1,000 C를 동일하게 가하여 양극산화를 행하였다.

3-4. 전류밀도의 영향

전기화학반응의 양극산화법에 의한 알루미늄 막 형성과정은 용액 내의 이온들의 종류와 그 농도에 따라서 변한다. 전기량 1,000 C, 전해액의 온도 0 °C에서 황산 전해액의 농도별 전류밀도에 따른 세공 직경을 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 황산 전해액의 농도가 5 wt% 조건을 제외한 농도조건에서 전류밀도가 증가함에 따라 세공직경도 약간 커지는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 세

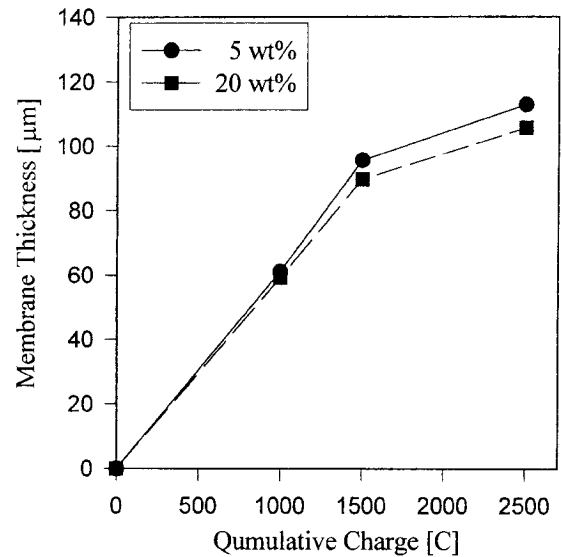
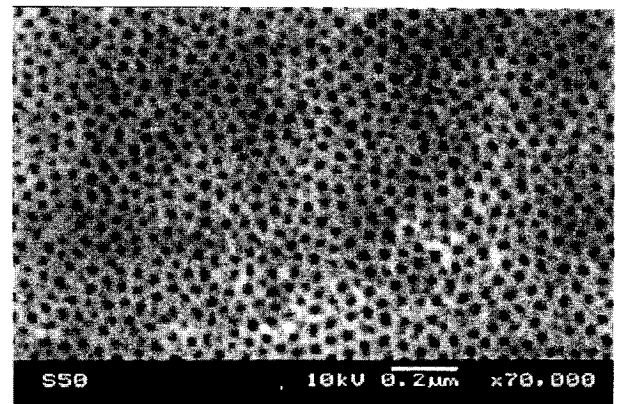
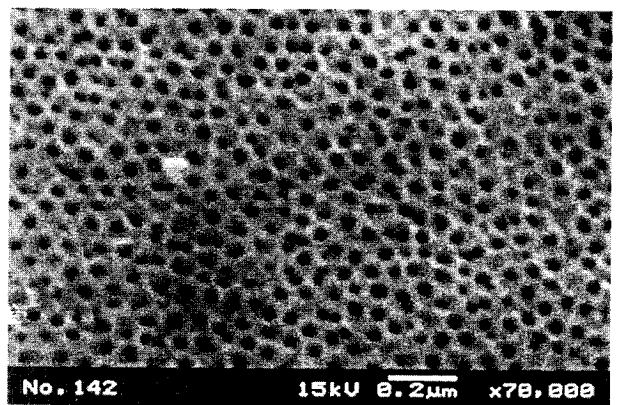


Fig. 4. Membrane thickness vs. cumulative charge.
[Temp. : 0 °C, Current density : 30 mA/cm²]



(a) 1,000 C



(b) 2,500 C

Fig. 5. SEM photograph of alumina membrane according to cumulative charge.

[Temp. : 0 °C, Electrolyte conc. : 5 wt%, Current density : 5 mA/cm²]

공형성 과정에서 알 수 있는 바와 같이 반응 초기에 전해액 중의 음이온에 의한 barrier층의 파괴가 일어난 점에서 산화물의 두께가 감소하게 되고 산화물의 두께 감소에 대한 역작용으로 전류가 산화층

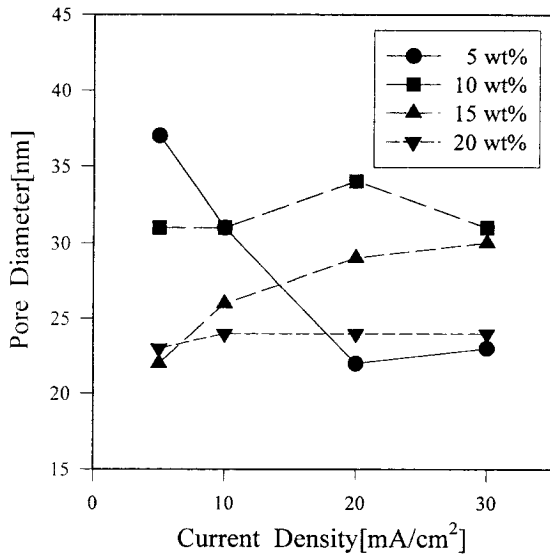


Fig. 6. Pore diameter vs. current density at various electrolyte concentration.
[Temp.: 0 °C, Cumulative charge : 1,000 C]

을 복원시키기 위해 전류의 집중현상이 발생하여 이곳의 온도 상승이 발생하며, 온도상승으로 인한 전해질의 활성증가로 용해작용이 증가하여 산화물의 용해는 더욱 크게 발생한다. 이러한 연쇄반응에 의하여 porous층이 성장하게 되는데 동일한 농도 조건에서 전류밀도가 증가할수록 전류가 집중되는 양이 많아지고, 온도가 많이 상승하여 전해액의 활성이 그만큼 증가하게 된다. 따라서 세공직경이 크게 형성되는 것이다. 또한 동일한 농도 조건에서 전류밀도가 증가함에 따라 이온전도 효과가 증가하여 양극산화반응 초기에 산화 막의 생성속도가 증가함으로써 barrier층을 두껍게 생성시키는 동시에 전극과 전해액 사이의 이온층을 두껍게 형성하여 전압의 상승을 가져오게 된다. 한편, 황산전해액의 농도가 5 wt%의 저농도에서 전류밀도가 낮은 경우 세공이 커지는 경향이 있는데 이는 저농도 조건에서 전류밀도가 낮게 되면 반응시간이 길어져 생성된 막이 오랜 시간 전해액에 노출되어 세공 주변으로의 용해가 일어나 세공확대 현상이 발생했기 때문으로 생각된다.

3-5. 전해액 농도의 영향

Fig. 7은 전기량 1,000 C, 전해액의 온도 0 °C에서 각 전류밀도별 황산 전해질의 농도에 따른 세공직경을 도시한 것이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 저농도, 저전류밀도 조건을 제외한 각 전류밀도에서 황산 전해액의 농도가 10 wt% 조건에서 세공직경은 가장 크며, 이 농도 이상의 황산 전해액의 농도가 증가할수록 오히려 세공직경이 감소하고 있다. 이는 동일한 전류밀도 즉 동일한 이온전도 효과에서 황산 전해질의 농도가 증가할수록 전해액에 의한 용해력의 증대로 초기에 형성되는 barrier층이 상대적으로 얇아져 초기 전해전압이 감소하게 된다. 따라서 황산 전해질의 농도가 증가할수록 더 많은 세공을 형성할 수 있게 되고 실제로 동일한 전류밀도에서 전해액의 농도가 증가할수록 세공밀도는 커지고 있다. 한편, 저농도에서는 전류밀도가 낮을수록 세공이 커지는 것을 볼 수 있는데 이는 앞서 설명한 바와 같이 반응시간이 길어져 생성된 막이 오랜 시간 전해액에 노출되어 세공 주변으로의 용해가 일어나 세공확대 현상이 발생했기 때문이다.

각 전류밀도와 전해질의 농도 조건에 따라 전해액의 온도 0 °C, 전기량 1,000 C으로 양극산화반응을 종결한 후 전해액 중의 알루미늄

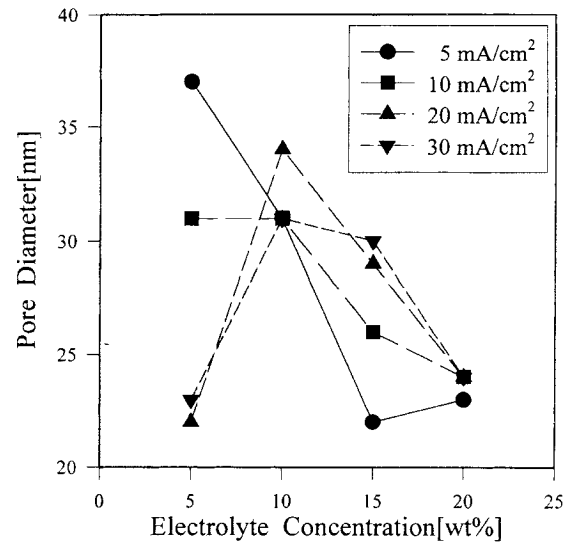


Fig. 7. Pore diameter vs. electrolyte concentration at various current density.
[Temp.: 0 °C, Cumulative charge : 1,000 C]

이온 농도를 ICP로 분석하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 전해액의 농도가 증가할수록 전해액 중의 알루미늄 이온은 증가하고 있으며, 전류밀도가 낮을수록 역시 전해액 중의 알루미늄 이온은 증가하고 있다. 특히 전류밀도 5 mA/cm²의 경우 농도에 따른 영향이 크게 나타나고 있다. 이는 낮은 전류밀도로 양극산화를 행할 경우 반응시간이 상대적으로 길어져 전해액 중에 막의 노출시간이 길어 용해가 많이 일어났기 때문이다.

3-6. 막의 성분

황산 전해액으로 양극산화에 의해 제조된 알루미늄 막의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 행한 결과 무정형의 알루미늄임을 확인하였으며, 제조된 막의 성분을 확인하기 위하여 FT-IR 분석은 행한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 1,150

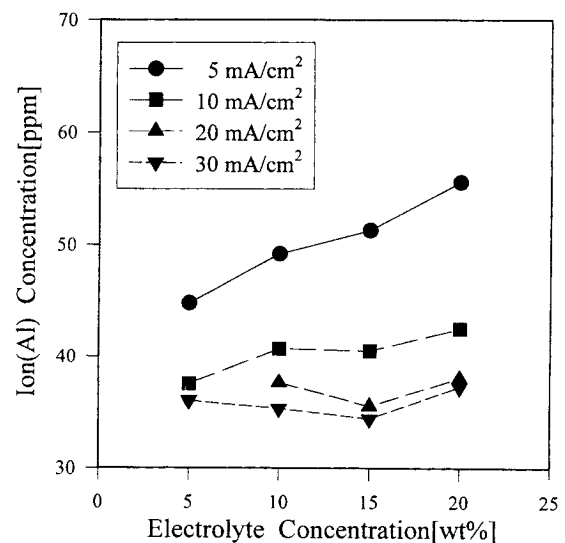


Fig. 8. Ion concentration vs. electrolyte concentration at various current density.
[Temp.: 0 °C, Cumulative charge : 1,000 C]

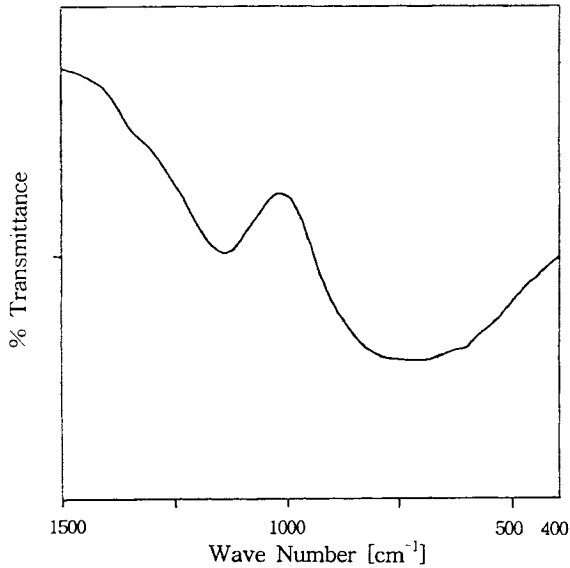


Fig. 9. FT-IR spectra of alumina membrane.

cm^{-1} 부근에서 약한 Al-O 결합과 $550\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 Al-O 결합 (750 cm^{-1} 부근에서 tetrahedral Al-O bond, 550 cm^{-1} 부근에서 octahedral Al-O bond) 특성 peak를 보이고 있다. 이는 선행 연구자[14]에 의한 Al_2O_3 의 FT-IR 분석 결과와 일치하고 있는 것으로 보아 양극산화에 의한 제조된 산화막의 성분은 알루미늄을 알 수 있다.

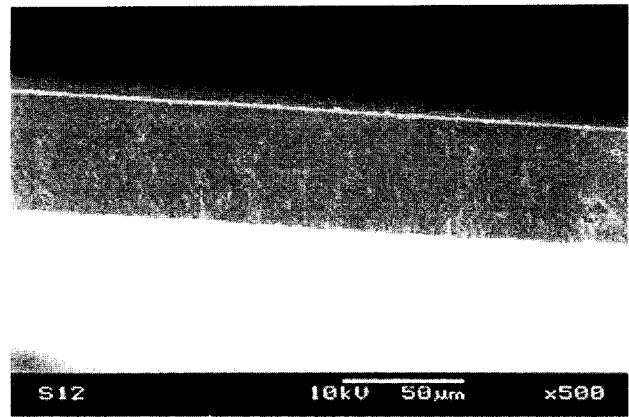
3-7. 막의 두께 및 기하구조

Fig. 10은 전해액의 온도 0°C , 황산 전해질의 농도 20 wt%, 전류밀도 20 mA/cm^2 , 전기량 1,000 C의 조건으로 양극산화를 행하여 제조된 알루미늄 막의 단면을 나타낸 SEM 사진이다. Fig. 10(a)에서 나타난 바와 같이 막의 표면과 두께가 매우 균일한 막이 형성됨을 알 수 있으며, Fig. 10(b)는 다공층 막의 단면을 확대하여 보인 것으로 직선적인 세공구조가 잘 발달되어 있음을 확인할 수 있다.

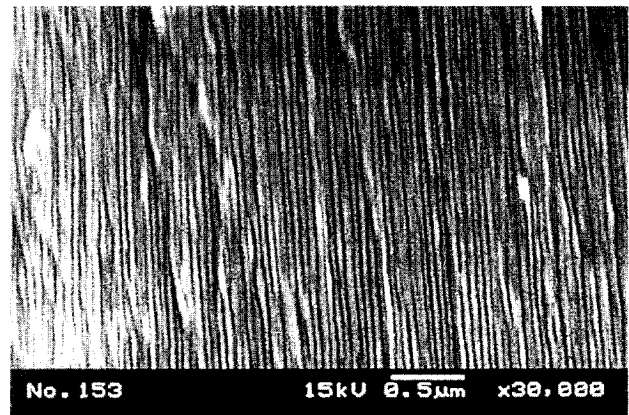
Fig. 11은 1,000 C의 전기량으로 양극산화를 행한 경우 본 연구에서 행한 전해질 농도조건에서 전류밀도별 온도에 따른 알루미늄 막의 두께를 비교한 결과로 전해액의 온도가 증가함에 따라 용해속도가 증가하여 생성된 알루미늄 막의 두께가 현저하게 얇아짐을 알 수 있다. 이는 온도가 높을수록 전해용액에 의한 표면으로부터의 용해작용이 활발하여 표면이 손상을 입어 세공을 관찰할 수 없음을 뒷받침해 주고 있음을 시사하고 있다. 또한 전류밀도가 낮을수록 이온전이가 느려져 산화막의 생성속도가 둔화되며 저전류밀도에서 상대적으로 반응시간이 상대적으로 길어져 전해액에 의한 용해가 많이 일어나 막이 얇아지는 것으로 사료된다.

Fig. 12는 전해액의 온도 0°C , 황산 전해질의 농도 15 wt%, 전류밀도 5 mA/cm^2 , 전기량 1,000 C의 조건으로 양극산화를 행하여 제조된 알루미늄 막의 뒷면을 나타낸 SEM 사진이다. Fig. 12(a)에서 보는 바와 같이 양극산화 초기에 생성된 barrier 막의 경우 세공이 존재하지 않으며, 육각주 모델(Keller model)과 유사한 막이 형성됨을 알 수 있다. Fig. 12(b)는 황산 전해액에서 양극산화시 생성된 barrier 막을 인산수용액으로 녹여낸 후의 알루미늄 막의 사진이다.

본 연구에서의 각 전해조건에 따른 세공직경과 세공밀도를 Table 3에 나타내었다. 반응온도가 높아짐에 따라, 일정온도에서 황산 전해액의 농도가 높아짐에 따라 전해액에 의한 용해작용이 활발하여 표면에 세공이 손상을 입어 다공성 막으로서의 이용이 어려우며, 반응 온도 10°C 에서 보는 바와 같이 전해질의 농도가 낮으면 전류밀도를



(a)



(b)

Fig. 10. SEM photograph of alumina membrane cross-section.

[Temp.: 0°C , Electrolyte conc.: 20 wt%, Current density: 20 mA/cm^2 , Cumulative charge: 1,000 C]

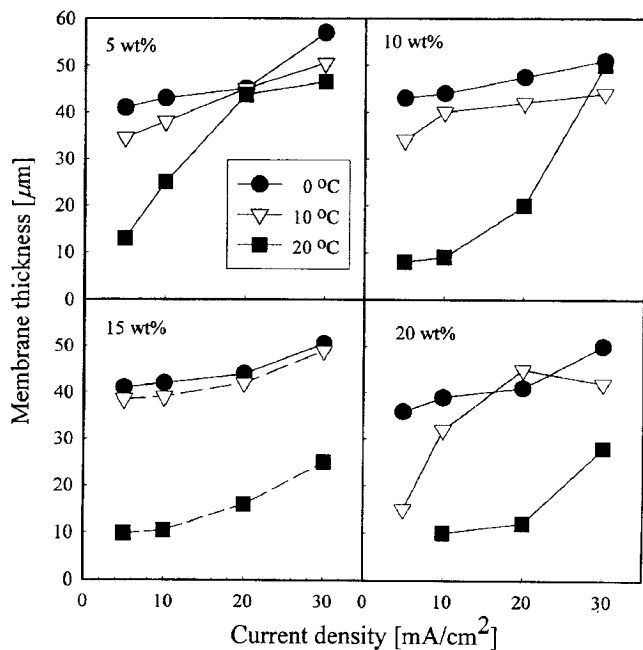
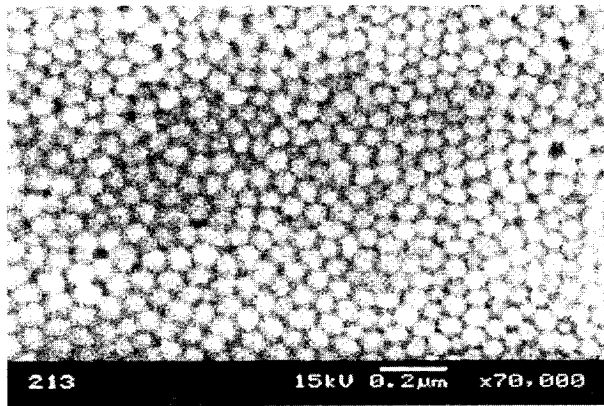
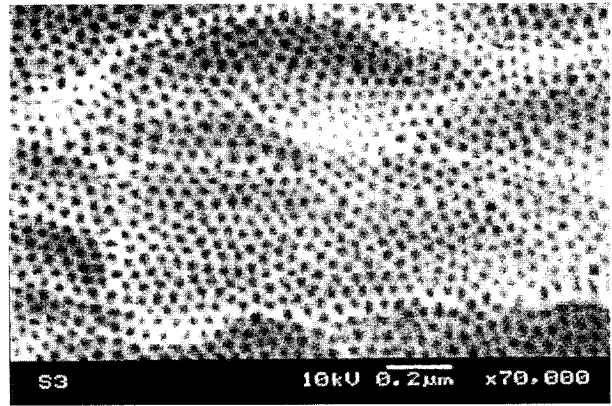


Fig. 11. Membrane thickness vs. current density.

[Cumulative charge: 1,000 C]



(a) Barrier layer



(b) Dissolved barrier layer

Fig. 12. SEM photograph of back side of alumina membrane.

[Temp.: 0 °C, Electrolyte conc.: 15 wt%, Current density: 5 mA/cm², Cumulative charge: 1,000 C]

Table 3. Pore diameter and pore density according to experimental condition

Temp. [°C]		20		10		0	
Conc. [wt%]	Current density [mA/cm ²]	Pore density [peace/cm ²]	Pore diameter [nm]	Pore density [peace/cm ²]	Pore diameter [nm]	Pore density [peace/cm ²]	Pore diameter [nm]
5	5	9.2×10^{10}	20	2.1×10^{10}	38	2.4×10^{10}	37
	10	3.8×10^{10}	33.3	3.7×10^{10}	30.8	3.2×10^{10}	31
	20	4.3×10^{10}	30.8	3.9×10^{10}	29.2	5.9×10^{10}	22
	30	4.6×10^{10}	31	3.8×10^{10}	32.6	3.8×10^{10}	23
10	5	-	-	-	-	4.0×10^{10}	31
	10	-	-	3.4×10^{10}	30.8	5.4×10^{10}	31
	20	-	-	3.6×10^{10}	30.8	4.0×10^{10}	34
	30	-	-	4.1×10^{10}	30.8	3.5×10^{10}	31
15	5	-	-	-	-	5.0×10^{10}	22
	10	-	-	-	-	3.6×10^{10}	26
	20	-	-	4.7×10^{10}	28	3.9×10^{10}	29
	30	-	-	-	-	3.8×10^{10}	30
20	5	-	-	-	-	5.5×10^{10}	23
	10	-	-	-	-	3.5×10^{10}	24
	20	-	-	-	-	5.5×10^{10}	24
	30	-	-	-	-	4.8×10^{10}	24

* -: The pores were not seen by surface dissolution.

낮게, 농도가 높으면 전류밀도를 함께 높여야 표면에 손상이 없는 매끄러운 다공성 알루미나 막을 얻을 수 있었다. 본 실험조건에서는 세공직경은 20-40 nm 범위이고 세공밀도는 세공직경에 반비례하여 $2.1-9.2 \times 10^{10}$ 개/cm² 범위를 갖는 다공성 알루미나 막을 제조할 수 있었다.

4. 결 론

전기화학적 방법의 하나인 양극산화법을 이용하여 다공성 알루미나 막을 제조하는 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 전기량의 조절로 막의 두께를 쉽게 조절할 수 있었으며, 전해질의 농도가 낮을수록, 전류밀도가 증가할수록 막의 두께는 증가하였다.

(2) 반응온도가 낮을수록 전해질에 의한 용해력의 감소로 막의 두께는 두꺼워지며, 막의 표면에 세공이 손상을 입지 않은 우수한 다공성 알루미나 막을 얻을 수가 있었다.

(3) 전해질의 농도가 낮으면 전류밀도를 낮게, 농도가 높으면 전류

밀도를 함께 높여야 매끄러운 표면의 알루미나 막을 얻을 수 있었다.

(4) 황산전해액에서 양극산화에 의해 생성된 산화막은 기하구조 면에서 육각주 모델(Keller model)과 유사한 원통형 직선구조를 갖는 무정형의 알루미나 막이 얻어짐을 확인할 수 있었다.

(5) 전류밀도 및 전해액의 농도 변화로 세공직경을 조절할 수 있으며, 세공직경이 일정하며 세공분포가 균일하고 직선적인 세공을 가지는 다공성 알루미나 막의 제조가 가능하다. 이때 세공직경은 20-40 nm이고, 세공밀도는 $2.1-9.2 \times 10^{10}$ 개/cm²의 범위를 갖는 막을 얻을 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초 연구비(96-05-02-04-01-3) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Wernick, S. and Pinner, R.: "The Surface Treatment of Alumi-

- num and Its Alloys", 4th Ed. Robert Draper Ltd., Teddington (1972).
2. Franklin, R. W. and Stirland, D. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 262 (1963).
3. Zahavi, J. and Metzer, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1479(1972).
4. Thomas, A. W. and Whitehead, T. H.: *J. Phys. Chem.*, **35**, 27 (1931).
5. Tayer, C. S. and Tucker, J. D.: *Trans. J. Electrochem. Soc.*, **88**, 325 (1945).
6. Dorsey, G. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 466(1969).
7. Keller, F., Hunter, M. S. and Robinson, D. L.: *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411(1953).
8. O'Sullivan, J. P. and Wood, G. C.: *Proc. Royal Soc. London, A* **317**, 511(1970).
9. Smith, A. W.: *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1068(1973).
10. Jensen, K. F.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 923(1987).
11. Itaya, K., Sugawara, S., Arai, K. and Saito, S.: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **17**, 514(1984).
12. Dalvie, Sandeep, K., Baltus and Ruth, E.: *J. Membrane Sci.*, **71**, 247(1992).
13. Itoh, N., Kato, K., Tsuji, T. and Hongo, M.: *J. Membrane Sci.*, **117**, 189(1996).
14. Nyquist, R. A. and Kagel, R. O.: "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", Academic Press, Inc., p. 208(1996).