

## 황산전해조에서 양극산화에 의한 다공성 알루미나 막의 제조시 첨가제의 영향

이 창 우 · 이 용 · 강 현 섭\* · 장 운 호\* · 홍 영 호\*\* · 함 영 민†

단국대학교 공과대학 화학공학과, \*인하대학교 공과대학 화학공학과, \*\*해전대학 공업화학과  
(1998년 6월 23일 접수, 1998년 8월 18일 채택)

### Effects of Additives on Preparation of Porous Alumina Membrane by Anodic Oxidation in Sulfuric Acid

Chang-Woo Lee, Yoong Lee, Hyun-Seop Kang\*, Yoon-Ho Chang\*, Young Ho Hong\*\*, and Yeong-Min Hahm†

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

\*School of Chemical, Polymer & Biological Engineering, In-Ha University, Incheon 402-751, Korea

\*\*Department of Industry & Chemical Engineering, Hye Jeon College, Hongsung 350-800, Korea

(Received June 23, 1998; accepted August 18, 1998)

요 약: 본 연구에서는 시판용 99.8% 금속알루미늄을 황산전해액에서 정전류 방식에 막을 제조하는 실험을 하였다. 반응온도 20 °C에서 150 C/cm<sup>2</sup>의 전기량으로 양극산화를 함에 있어 전해질에 의한 막의 용해작용을 저하시킬 목적으로 전해질 속에 알루미나 이온의 형태로 존재할 수 있는 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, AlPO<sub>4</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 첨가제로 사용하였다. 황산 전해질의 농도를 5, 10, 15, 20 wt %로 전류밀도를 10, 20, 30, 40, 50 mA/cm<sup>2</sup>로 조절하여 양극산화를 할 때 각 전해조에 첨가제를 각각 5, 10, 15, 20 g/L를 용해시켜 막제조에 따른 첨가제의 종류 및 양의 영향을 고찰하고자 하였다. 전해질과 공통이온으로 존재하는 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>를 첨가제로 사용하여 양극산화를 하여 막 표면에 손상이 없는 다공성 알루미나 막을 얻을 수 있었으며, 그 외 첨가제에서는 각 실험 조건에서 막의 표면이 심하게 손상되어 첨가제로서 효과를 얻을 수 없었다. 한편, 동일한 전해질의 농도, 전류밀도 조건에서 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 세공직경의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

**Abstract:** The porous alumina membrane was prepared from aluminum metal(99.8%) by anodic oxidation using DC power supply of constant current mode in an aqueous solution of sulfuric acid. To prevent the chemical dissolution of alumina membrane, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, AlPO<sub>4</sub> and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> which could be considered to supply Al<sup>3+</sup> ions were added to electrolyte solution at a reaction temperature of 20 °C and cumulative charge of 150 C/cm<sup>2</sup>. Effects of these additives on the formation of porous alumina membrane were evaluated under various electrolyte concentration(5~20 wt %) and current densities(10~50 mA/cm<sup>2</sup>). The membrane surfaces which were prepared in electrolyte solution with all the additives except Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> were damaged. However, when Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> was added to the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, a uniform surface of porous alumina was obtained. Also, it was shown that the pore size of membrane was nearly independent on the quantity of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> added at same electrolyte concentration and current density.

**Key words:** Porous Alumina Membrane, Additives, Sulfuric Acid, Anodic Oxidation

### 1. 서 론

알루미늄은 낮은 밀도, 기계적 가공성등의 금속학적 성질이 우수하며, 가격이 저렴하여 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 많은 연구가 이루어지고 있다. 일반적으로 알루미늄은 산소에 대한 화학친화력이 대단히 높아 표면에 얇고 치밀한 자연산화피막(약 10 nm) 형성하여 대기중에서의 내식이 좋으나, 이러한 피막은 공업적인 용도에 응용될 수 있을 정도의 내식성 및 우수한 표면 특성을 가질 수 없다. 따라서 강한 부식성 분위기나 경도가 요구되는 경우에는 인위적으로 자연산화피막보다 두꺼운 양질의 산화피막을 형성시켜 내식성을 증가시키고 있으며, 이러한 피막형성처리로 인하여 공업적

으로 그 응용범위가 확대되고 있는 실정이다[1-3]. 1920년대 초 알루미늄 양극산화 처리기술이 처음으로 발명된 이래로 전해액의 종류, 농도, 조성, 온도, 전압 및 전류밀도등이 피막의 성질에 미치는 영향에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다[4-10]. 다공질 피막의 형성은 용해력이 있는 전해질에서 형성된다고 보고되고 있으며, 양극산화시 용해작용에는 전기화학용해와 화학용해가 있으나, 전기화학용해는 전장에 의한 barrier 층의 용해가 일어나며, 다공성 알루미늄 막이 일정 두께 이상이 되면 전해액에 의한 절연체인 알루미늄 막에는 전장이 거의 작용하고 있지 않게 된다. 이 경우에 전해액에 의한 화학용해가 일어난다.

본 연구실에서는 여러 전해질 하에서 양극산화에 의한 다공성 알루미늄 막의 제조 조건을 제시한 바 있으나[11,12], 특히 황산 전해조에서는 상온제조에 어려움이 있었다. 이는 반응온도 20 °C에서 다른 전해질에 비해 황산 전해질에 의한 알루미늄 막의 용해작용으로 인하여 이상적인 막을 얻는데 있어 어려움이 있다. 그러므로 본 연구실에서는 반응온도를 낮춰 전해질에 의한 용해작용을 저하시킴으로서 표면의 세공에 손상이 없는 우수한 무기막을 얻을 수

† 주 저자 (e-mail: yhahm@ns.dankook.ac.kr)

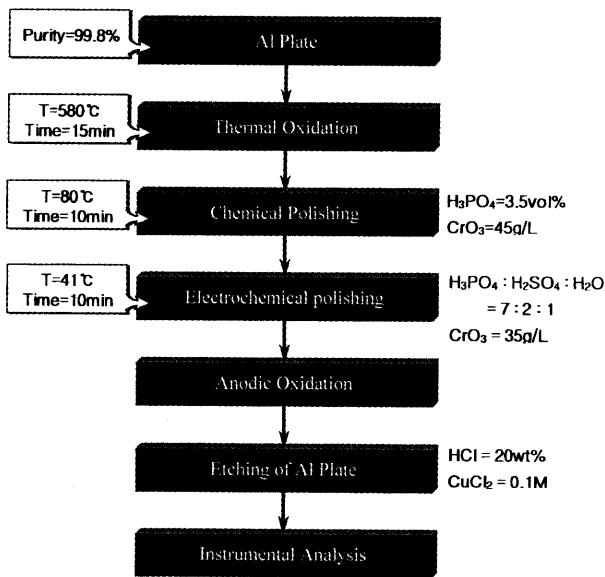


Figure 1. Schematic diagram of experimental procedure.

가 있었으나 양극산화시 반응온도를 낮추는데 따른 에너지 소모가 매우 크다는 것을 고려하여 새로운 방법을 모색하게 되었다.

따라서 본 연구에서는 반응온도 20 °C에서 150 C/cm<sup>2</sup>의 전기량으로 양극산화를 할 때 전해질에 의한 막의 용해작용을 저하시킬 목적으로 전해질 속에 알루미늄 이온의 형태로 존재할 수 있는 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, AlPO<sub>4</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 첨가제로 사용하였다. 황산 전해질의 농도를 5, 10, 15, 20 wt %로 전류밀도를 10, 20, 30, 40, 50 mA/cm<sup>2</sup>로 조절하여 양극산화를 할 때 각 전해조에 첨가제를 각각 5, 10, 15, 20 g/L를 용해시켜 막제조에 미치는 첨가제의 종류 및 양의 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 금속 알루미늄을 양극산화에 의해 다공성 알루미늄 막의 제조를 위한 전체적인 공정도는 Figure 1에 나타내었으며, 공정도에서 보는 바와 같이 전처리 공정, 양극산화 반응, 알루미늄 기관의 용해 및 barrier 층의 용해에 의하여 다공성 알루미늄 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 시료로 사용하였으며, 수용액 제조나 세척을 위해 Elga Stat사의 초순수 제조장치 UHQII에 의해 제조된 초순수를 사용하였으며, 각종 산은 덕산 또는 Junsei제 특급시약을 사용하였다.

2.2. 전처리

양극산화에 앞서 시료의 표면에 묻어있는 불순물을 제거하기 위하여 아세톤으로 닦은 후 초순수로 세척하였다. 보다 좋은 세공을 얻기 위하여 전처리 과정으로서 580 °C에서 15분간 공기분위기하에서 열산화를 실시하고 시료 자체가 가지고 있는 표면의 거칠기와 자연산화피막의 제거를 위하여 3.5 vol % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>에 45 g/L의 CrO<sub>3</sub>를 첨가한 용액중에서 80 °C로 10분간 화학연마를 실시한 후 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O(7:2:1) 용액에 35 g/L의 CrO<sub>3</sub>를 첨가한 용액에서 40 °C로 유지하면서 0.287 A/cm<sup>2</sup>의 일정한 전류밀도로 10분

Table 1. Experimental Condition for Preparation of Anodic Alumina Membrane

Electrolyte	Sulfuric Acid
Reaction Temperature	20 °C
Electrolyte Concentration	5~20 wt %
Current Density	5~50 mA/cm <sup>2</sup>
Additives	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , AlPO <sub>4</sub> , Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Quantity of Additive	5, 10, 15, 20 g/L
Cumulative Charge	150 C/cm <sup>2</sup>

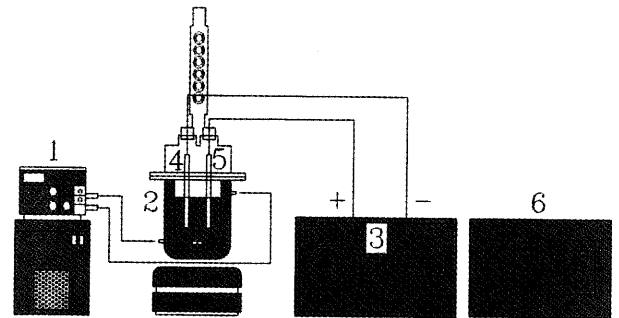


Figure 2. Experimental apparatus for anodic oxidation system.

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

간 전해연마를 하였다. 전처리 과정의 각 단계가 끝날 때마다 시료 표면에 묻어있는 용액을 제거하고자 초순수 및 아세톤으로 수회 세척하였다. 전처리과정이 끝난 시료의 한쪽면만을 양극산화시키기 위하여 시료의 한면을 silicon rubber로 sealing한 후 양극산화를 행하였다.

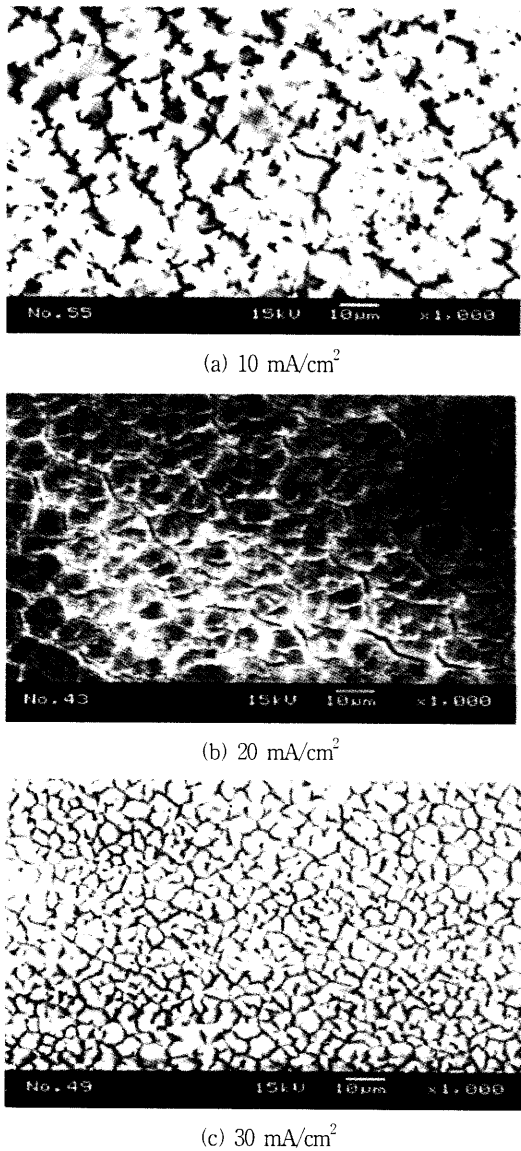
2.3. 양극산화

본 실험에서 양극산화는 정전류 방식으로 하였으며, 양극산화 반응시 전해조의 실험조건은 Table 1에 나타내었다. 또한 반응기 내의 온도를 균일하게 유지시키기 위해 circulator를 이용하여 이중관 반응기로 냉각수를 순환시켰으며, 확산에 의한 영향을 제거함과 동시에 양극산화반응시 동반되는 열을 효과적으로 제거하고자 동일한 속도로 교반 시켰다. 상대전극으로는 티타늄을 사용하였으며, 전극간의 거리는 5 cm로 유지하여 양극산화를 실시하였다. 이상과 같은 양극산화반응을 행한 실험장치는 Figure 2에 나타내었다.

2.4. 알루미늄판과 barrier 층의 용해

앞서 양극산화시킨 시편으로부터 다공성 알루미늄 막만을 분리하고자 0.1 M CuCl<sub>2</sub>에 20 wt % HCl을 첨가한 용액에 막의 뒷면인 알루미늄 기관을 넣고 etching하여 용출시킴으로써 막만을 얻었다. 알루미늄 기관의 용해시 상당히 큰 발열반응을 수반하므로 etching 용액을 냉각시키는 한편 막의 다공층을 공냉식으로 냉각시키면서 기관을 용해시켰다.

또한 전해액에서 양극산화에 의해 제조된 알루미늄 막은 barrier 층 위에 porous 층을 갖는 이중구조를 갖고 있다. 따라서 다공성 막으로 이용하기 위해서는 세공 밑에 형성된 얇은 barrier 층의 용해가 필수적이다. 이를 위하여 5 vol %의 인산수용액으로 barrier 층을 용해시켰다.



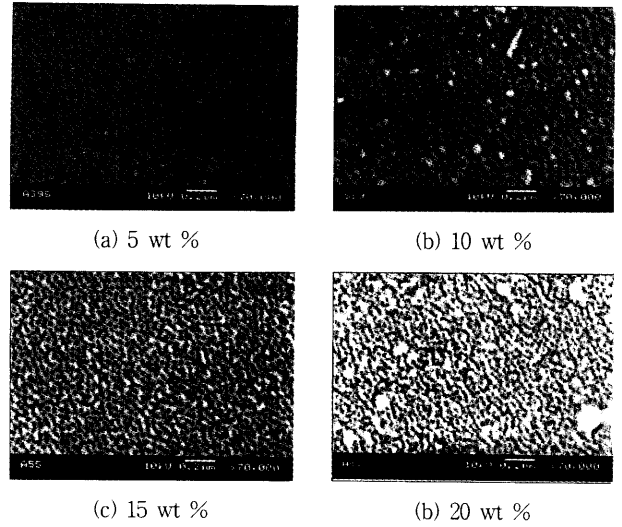
**Figure 3.** SEM photographs of alumina membrane prepared. [Temp. = 20 °C, Conc. = 10 wt %, Cumulative charge = 150 C/cm<sup>2</sup>]

제조된 알루미늄 막의 세공크기와 분포, 막의 두께 및 기하 구조를 살펴보기 위해 JEOL 사의 JSM-5800을 사용하여 주사 전자 현미경으로 관찰하였다.

**3. 결과 및 고찰**

양극산화 반응에 의한 산화막의 형성시 다공성(porous) 막은 용해력이 있는 전해액에서 생성된다고 알려져 있다. 그러나 동일한 전해질이라도 전해액의 온도에 따라 용해력에 큰 차이를 보이고 있다는 사실을 이미 본 연구실에서는 황산 전해액에서 알루미늄 막의 제조에 관한 연구를 하여 발표한 바 있다[11-13]. 본 연구는 앞서 20 °C의 황산 전해액에서 표면이 매끄러운 양질의 알루미늄 막을 제조하지 못하였는 바, 첨가제를 사용하여 이를 해결하고자 하였다.

Figure 3은 황산 전해액의 농도 10 wt %로 고정하고 반응온도 20 °C에서 전류밀도를 변화시키며 양극산화를 하여 얻은 알루미늄

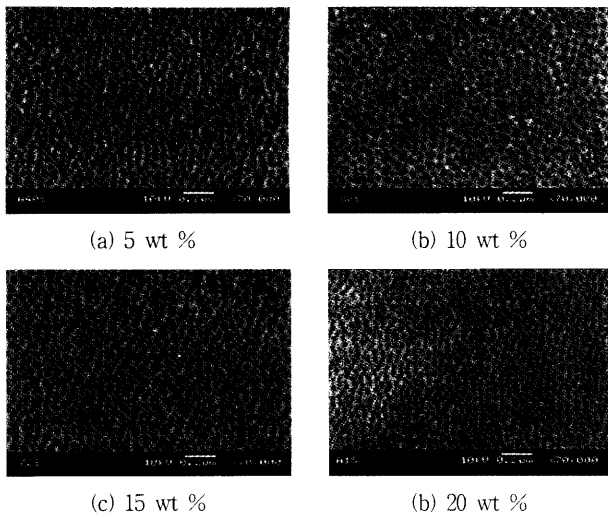


**Figure 4.** SEM photographs of alumina membrane prepared at different electrolyte concentration. [Temp. = 20 °C, Current density = 30 mA/cm<sup>2</sup>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> = 10 g/L, Cumulative charge = 150 C/cm<sup>2</sup>]

막의 표면 SEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 전류밀도를 조절하여도 표면에 세공이 존재하는 균일한 다공성 막을 얻을 수가 없었다. 농도 조건을 달리하여도 유사한 표면구조의 막이 얻어졌는데, 이는 양극산화 반응에 의하여 다공성 알루미늄 막이 일정 두께 이상이 되면 전해액에 의한 절연체인 알루미늄 막에는 전장이 거의 작용하지 못하고 용해력이 있는 전해액에 의한 화학용해가 일어나기 때문이다. 황산 전해액의 경우 20 °C에서 용해력이 커 생성된 알루미늄 막의 표면을 용해시켜 표면구조의 손상이 일어난다.

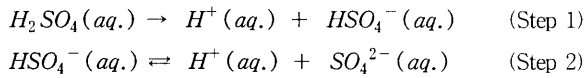
본 연구에서는 반응온도 20 °C에서 150 C/cm<sup>2</sup>의 전기량으로 각 전해액의 농도와 전류밀도를 조절하여 양극산화를 할 때 전해질에 의한 막의 용해작용을 저하시킬 목적으로 전해질 속에 알루미늄 이온의 형태로 존재할 수 있는 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, AlPO<sub>4</sub> 및 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 첨가제로 사용함으로써 전해질에 대한 알루미늄 용해도를 저하시키고자 하였다. 그러나, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>를 첨가제로 사용한 경우만 표면이 매끄러운 막을 얻을 수 있었다. 한편, AlPO<sub>4</sub>나 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 첨가제로 사용한 경우에는 황산전해액에 의한 용해작용을 억제할 수 없었으며, 특히 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 첨가했을 경우 양질의 양극산화 막을 얻을 수가 없었다. 이로부터 양극산화 반응시 전해액에 의한 용해작용은 양이온인 알루미늄 이온의 양에 좌우되는 것이 아니라 음이온의 영향이기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 4는 반응온도 20 °C, 전류밀도 30 mA/cm<sup>2</sup>, 150 C/cm<sup>2</sup>의 전기량으로 황산 전해액의 농도가 각각 5, 10, 15 및 20 wt % 조건에서 양극산화를 할 때 첨가제로서 황산 전해액 1 L당 10 g의 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>를 첨가제로 사용한 경우 얻어진 알루미늄 막 표면을 SEM으로 관찰한 사진으로 첨가제가 없을 때와는 달리 표면에 세공이 용해되지 않은 것을 볼 수가 있다. 그러나, 황산 전해액의 농도가 증가할수록 용해작용의 억제효과가 크지 않아 세공과 세공사이의 벽이 무너져 세공이 합쳐진 현상을 관찰할 수가 있었다. Figure 5는 Figure 4에서와 동일한 제조조건으로 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 양을 전해액 1 L당 15 g을 첨가하여 제조된 알루미늄 막 표면을 SEM 사진이다. 첨가제의 양이 증가함에 따라 황산 전해액의 농도가 증가하여도 용해에 의한 세공이 손상된 현상을 볼 수가 없다. 따라서 황산 전해액의 농도가 증가할수록 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 첨가량을 증가시켜야 할 것으로 생각된다. 본 실험의 황산 전해액의 농도조건에서는



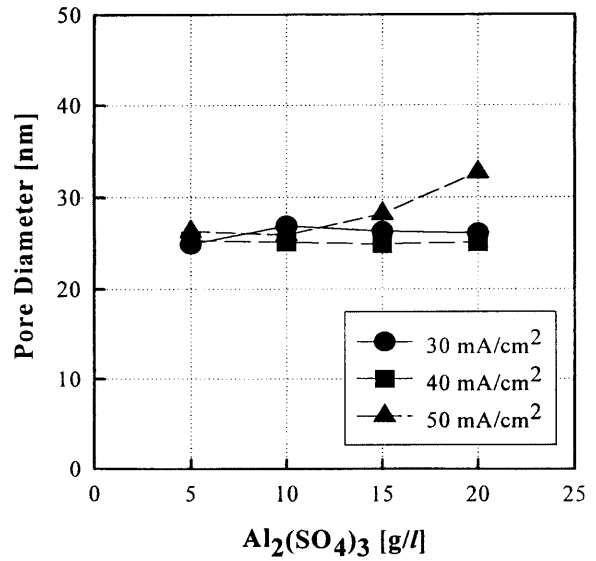
**Figure 5.** SEM photographs of alumina membrane prepared at different electrolyte concentration. [Temp. = 20 °C, Current density = 30 mA/cm<sup>2</sup>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> = 15 g/L, Cumulative charge = 150 C/cm<sup>2</sup>]

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 첨가량은 황산 전해액 1 L당 15 g이 적당하였다. 이러한 이유로는 황산이 수용액중에 이온화되는 현상으로부터 생각할 수가 있다. 황산은 이양자성 산으로서 수용액에서 이온화되는 반응은 다음과 같다.



황산은 강산이므로 step 1에서 양성자 1개가 완전히 해리되며, 남아있는 황산수소이온 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>는 step 2에서와 같이 평형에 도달할 때까지 두번째 양성자를 잃을 수 있다. 앞서 본 연구실에서 연구한 황산전해질하에서 반응온도를 낮춰 양극산화를 함으로서 전해액에 의한 용해력을 저하시켜 표면에 손상을 입지 않은 알루미늄 막을 얻은 바 있으며[12], 이는 Van't Hoff eq.[14]에서 알 수 있듯이 황산의 경우 반응온도가 낮아질수록 step 2 반응의 정반응 속도가 감소하게 된다. 즉 황산의 두번째 이온화 상수가 작아져 용해력을 감소시킨다고 볼 수 있다. 따라서, step 2에서의 이온화 정도는 온도에 따라 다르며 물속에 이온화되어 존재하는 1가의 음이온, 즉 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>가 양극산화 반응에 관여하고 2가의 음이온인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 용해반응에 관여하는 것으로 사료된다. 한편, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>를 첨가제로 사용했을 경우 전해액 중의 공통이온으로서 2가의 음이온인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>를 가함으로서 step 2에서의 평형상태를 왼쪽으로 이동시켜 즉, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>의 이온화를 억제시켜 전해액 중에 다량 존재하게 된다. 따라서 양극산화 반응에 관여하는 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>의 이온이 상대적으로 많아 양극산화 반응을 촉진시킴과 동시에 전해액에 의한 용해작용을 억제하게 되어 표면이 손상되지 않은 이상적인 알루미늄 막의 생성이 가능하다.

반응온도 20 °C, 전류밀도를 30 mA/cm<sup>2</sup>의 조건에서 150 C/cm<sup>2</sup>의 전기량으로 각 황산 전해액의 농도별 전해액 1 L당 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>를 5, 10, 15, 20 g으로 첨가하여 양극산화를 한 결과 첨가량에 따른 제조된 알루미늄 막 표면의 세공직경의 변화를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 각 황산 전해액의 농도 조건에서 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 세공직경의 변화는 매우 적다는 것을 알 수 있으며, 황산 전해액의 농도가 증가할수록 세공직경의 크기

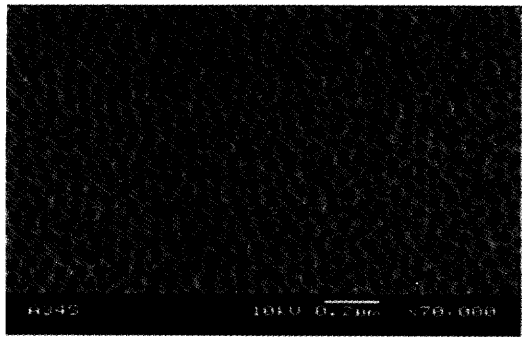


**Figure 6.** Effect of additive content on pore diameter of alumina membrane prepared at various electrolyte concentration. [Temp. = 20 °C, Current density = 30 mA/cm<sup>2</sup>, Cumulative charge = 150 C/cm<sup>2</sup>]

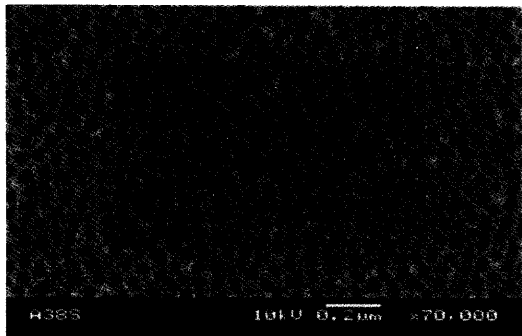
가 감소하고 있다. 또한, 다른 전류밀도 조건에서도 동일한 결과를 보이고 있다. 이러한 결과는 앞서 본 연구실에서 발표한 전보[11, 12]에서 반응온도를 0 °C로 하여 제조시와 동일한 결과이나, 첨가제를 사용함으로써 황산 전해액의 농도에 따른 세공직경의 감소현상은 둔화되었다.

Figure 7은 반응온도 20 °C, 황산 전해액의 농도 5 wt %, 전해액 1 L당 10 g의 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>를 첨가하여 150 C/cm<sup>2</sup>의 전기량으로 전류밀도를 10, 30 및 50 mA/cm<sup>2</sup>로 조절하여 양극산화를 한 결과 제조된 알루미늄 막 표면의 SEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 전류밀도에 따라 막표면의 세공직경에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 황산 전해조 하에서 전해액의 온도를 0 °C로 낮춰 알루미늄 막을 제조시 전류밀도가 증가함에 따라 이온전도 효과가 증가하여 세공직경이 약간 커지는 경향을 보이고 있는 연구결과와는 차이를 보이고 있다[12]. 한편, Figure 8은 반응온도 20 °C, 황산 전해액의 농도 15 wt %, 전류밀도 30 mA/cm<sup>2</sup>의 조건에서 150 C/cm<sup>2</sup>의 전기량으로 전해액 1 L당 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>를 5, 10, 15, 20 g으로 첨가하여 전류밀도를 변화시켜 양극산화를 한 결과 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 첨가량을 달리하여 제조된 알루미늄 막 표면의 세공직경과의 관계를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 각 전류밀도에서 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 세공직경의 변화는 매우 적다는 것을 알 수 있으며, 또한 전류밀도의 영향도 매우 적다는 것을 볼 수 있다. 다른 전해액의 농도조건에서도 동일한 결과를 보이고 있다. 이러한 현상은 앞서 설명한 바와 같이 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>가 첨가되면서 양극산화 반응에 관여하는 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>의 이온이 전해질 내에 상대적으로 많아져 용해작용이 억제되어 나타난 현상으로 사료된다.

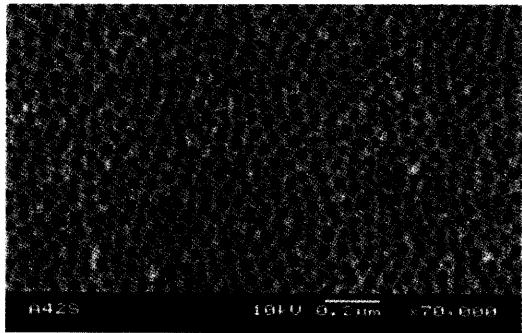
Figure 9은 전해액의 온도 20 °C, 황산 전해액의 농도 10 wt %, 전류밀도 10 mA/cm<sup>2</sup>, 전기량 150 C/cm<sup>2</sup>의 조건으로 양극산화를 할 때 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 경우와 황산 전해액 1 L당 10 g의 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>를 첨가했을 때 제조된 알루미늄 막의 단면을 나타낸 SEM 사진이다. Figure 9(a), (b)에서 보는 바와 같이 동일한 전기량을 가했음에도 불구하고 첨가제의 유·무에 따라 막의 두께가 현저하게 차이가 나고 있다. 또한, Figure 9(a) 사진에서 단면의 윗쪽을 보면 막의 표면쪽이 균일하지 않은 것을 볼 수가 있다. 이는



(a) 10 mA/cm<sup>2</sup>



(b) 30 mA/cm<sup>2</sup>



(c) 50 mA/cm<sup>2</sup>

Figure 7. SEM photographs of alumina membrane prepared at different current density. [Temp. = 20 °C, Conc. = 5 wt %, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> = 10 g/L, Cumulative charge = 150 C/cm<sup>2</sup>]

앞서 설명한 양극산화 반응시 전해액에 의한 용해작용 때문인 것으로 판단되며, 이러한 경우 막의 표면은 Figure 3과 같이 표면이 손상된 것을 볼 수 있으나, Figure 9(b)에서와 같이 첨가제를 사용했을 경우 용해작용을 억제하여 균일한 표면과 두께가 더 두꺼운 양호한 막이 형성됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

황산전해조하에서 알루미늄을 양극산화하여 다공성 알루미늄 막의 상온 제조를 목적으로 첨가제를 사용한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 황산전해조하에서 알루미늄을 양극산화하여 다공성 알루미늄 막의 제조시 황산 알루미늄을 첨가제로 이용함으로써 전해액에 의한 용해작용을 억제하여 상온 제조가 가능하였다.
- 2) 본 실험에서 사용한 첨가제로서 인산 알루미늄 및 질산 알루

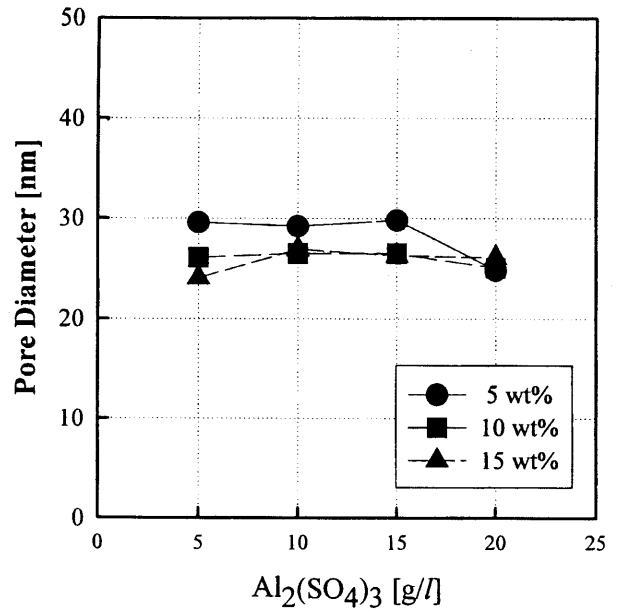
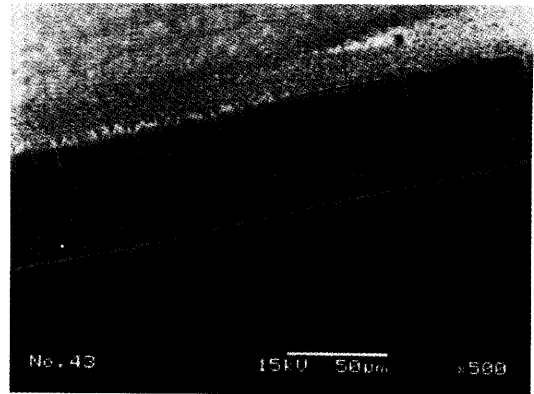
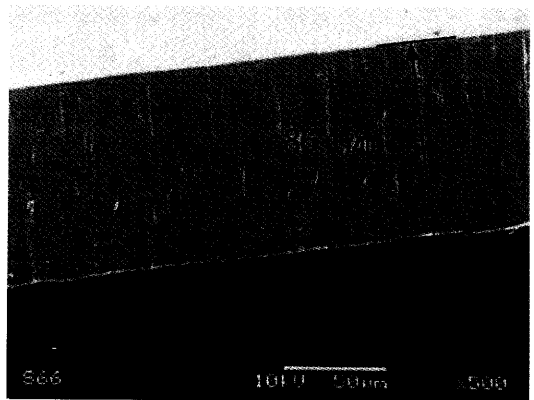


Figure 8. Effect of additive content on pore diameter of alumina membrane prepared at various current density. [Temp. = 20 °C, Conc. = 15 wt %, Cumulative charge = 150 C/cm<sup>2</sup>]



(a) No additive



(b) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> = 10 g/L

Figure 9. SEM photographs of cross-section of alumina membrane. [Temp. = 20 °C, Conc. = 10 wt %, Current density = 10 mA/cm<sup>2</sup>, Cumulative charge = 150 C/cm<sup>2</sup>]

미늄은 황산 전해액에 의한 용해작용을 억제하는 첨가제로서의 효과는 없었다.

3) 황산 전해액의 농도가 증가하면 첨가제인 황산 알루미늄의 양을 증가시켜야 양호한 다공성 알루미늄 막의 제조가 가능하였으며, 본 실험에서의 전해액의 농도조건에서 첨가제의 양은 전해액 1 L당 15 g 정도가 적당하였다.

4) 동일한 전류밀도, 전해액의 농도조건에서 첨가제의 양에 따른 막의 세공 직경은 변화가 없었다.

5) 황산 전해조에서 다공성 알루미늄 막을 제조시 황산 알루미늄을 첨가제로 사용함으로써 세공직경에 대한 전류밀도의 영향이 둔화되었다.

## 감 사

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

## 참 고 문 헌

1. S. Wernick and R. Pinner, "The Surface Treatment of Aluminum and its Alloys", 4th Ed. Robert Draper Ltd., Teddington(1972).
2. R. W. Franklin and D. J. Stirland, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 262(1963).
3. J. Zahavi and M. Metzger, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1479 (1972).
4. A. W. Thomas and T. H. Whitehead, *J. Phys. Chem.*, **35**, 27(1931).
5. C. S. Taylor, C. M. Tucker and J. D. Edwards, *Trans. J. Electrochem. Soc.*, **88**, 325(1945).
6. G. A. Dorsey, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 466(1969).
7. F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411(1953).
8. J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, *Proc. Royal Soc. London*, **A317**, 511(1970).
9. A. W. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1068(1973).
10. K. F. Jensen, *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 923(1987).
11. H. Kim, Y. M. Hahm and Y. H. Jang, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**, 756(1997).
12. C. H. Lee, Y. H. Jang and Y. M. Hahm, *HWAHAK KOONGHAK*, **36**, 653(1998).
13. C. H. Lee, H. Y. Hong, Y. H. Jang and Y. M. Hahm, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**, 536(1998).
14. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 4th ed., 219(1989).