*Journal of the Korean Electrochemical Society*
*Vol. 24, No. 1, 2021, 7-12*
https://doi.org/10.5229/JKES.2021.24.1.7

**Research Paper**
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

# 피로인산 전해질에서 양극산화를 통한 알루미늄 3104 합금 나노섬유 산화물 형성

김태완[1] · 이기영[1,2]*

[1]경북대학교 미래과학기술융합학과, [2]경북대학교 나노소재공학부

(2021년 2월 3일 접수 : 2021년 2월 15일 수정 : 2021년 2월 16일 채택)

# Formation of Anodic Al Oxide Nanofibers on Al3104 Alloy Substrate in Pyrophosphoric Acid

Taewan Kim[1] and Kiyoung Lee[1,2]*

[1]*Department of Advanced Science and Technology Convergence, Kyungpook National University, 2559 Gyeonsang-daero, Sangju 37224, Korea*
[2]*School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, 2559 Gyeonsang-daero, Sangju 37224, Korea*

(Received February 3, 2021 : Revised February 15, 2021 : Accepted February 16, 2021)

## 초 록

본 연구에서는 산업에서 많이 이용되는 알루미늄 3104H18 금속을 양극산화하여 다공성 나노구조 및 나노섬유 구조의 알루미늄 산화막을 형성하였다. 양극산화를 위한 전해질은 피로인산($H_4P_2O_7$)과 증류수를 혼합하여 사용하였다. 양극산화 진행 시 전해질의 농도, 온도, 인가전압과 같은 다양한 변수를 통해 다공성 알루미늄 산화막과 나노섬유 구조를 형성할 수 있었다. 나노섬유 구조를 형성하기 위해서는 피로인산 전해질 농도가 75 wt%, 인가전압이 30 V, 20°C의 양극산화 온도가 최적 조건임을 밝혀냈다. 인가전압이 40 V 이상이 되었을 때는 산화물의 용출속도의 증가 또는 높아진 전압으로 인한 채널벽의 두께증가로 인하여 다공성 나노구조의 형태가 나타난다는 것을 확인했다. 본 연구를 통하여 전해질의 농도, 인가전압 및 온도에 따른 산화물의 형성 및 용해반응이 평형을 이루었을 때 가장 나노섬유가 잘 형성된 알루미늄 산화막을 형성할 수 있음을 밝혔다.

**Abstract :** In this study, we investigated the formation of the metal oxide nanostructure by anodization of aluminum 3104H18 alloy. The anodization was performed in pyrophosphoric acid ($H_4P_2O_7$) electrolyte. By the control of anodization condition such as concentration of electrolyte, anodization temperature and applied voltage, nanoporous or nanofiber structures were obtained. The optimal anodization condition to form nanofiber structures are 75 wt% of $H_4P_2O_7$ at 30 V and 20°C. When anodization was performed at over 40 V, nanoporous structures were formed due to accelerated dissolution reaction rate of nanofiber structures or increasing thickness of channel wall.

**Keywords :** Anodization, Nanostructures, Metal Oxide, $Al_2O_3$, Nanofiber

*E-mail: kiyoung@knu.ac.kr

**Table 1. Chemical compositions of the AA 3104 H18 Al alloy from the literature data sheet[21)]**

AA 3104 H18

| Elements | Al | Mn | Mg | Fe | Si | Cu | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| at. % | 95.1~98.4 | 0.8~1.4 | 0.8~1.3 | 0~0.8 | 0~0.6 | 0.05~0.25 | 0~0.25 |

## 1. 서 론

알루미늄에 다른 금속을 혼합하여 형성한 알루미늄 합금의 경우 순수한 알루미늄에 비해 열적, 화학적 안정성이 우수하며 비용 또한 저렴하다는 장점이 있다. 이러한 알루미늄 합금의 양극산화를 통해 제조되는 알루미늄 산화물은 우수한 기공도, 흡착성, 반응 면적, 고 내열성, 내부식성 등의 장점으로 인해 산업 현장에 많이 사용된다.

알루미늄 산화막을 형성하기위한 전기화학적인 금속 표면처리 방법 중 하나인 양극산화는 금속을 작업전극에 놓고 Pt와 같이 반응에 안정한 금속을 상대전극으로 하여 특정 전해질내에서 전류 또는 전압을 인가함으로써 금속 표면의 피막을 인위적으로 제어할 수 있는 기술이다.[1)] 양극산화는 금속산화물의 두께조절뿐만 아니라 산화물의 나노구조를 형성하는 방법으로도 많이 알려져있다.[2-4)] 양극산화는 다른 표면처리기술에 비하여 대면적, 복잡한 구조의 표면을 가진 금속 구조제어가 비교적 쉽고 경제적인 장점으로 인해 많은 연구와 개발이 이루어지고 있다.[5-8)] 특히 1995년 일본의 Masuda연구팀에서는 황산, 인산, 옥살산과 같은 산성 전해질에서 알루미늄의 양극산화를 통해 고도로 정렬된 1차원 구조의 다공성 알루미늄 산화막을 형성하였으며 그 이후에도 다양한 금속들을 이용하여 산화물형성 및 나노구조를 형성하기위한 연구가 매우 활발하게 수행되어왔다.[9-11)] 그 결과 Ti, Ta, Nb, W과 같은 다양한 금속의 양극산화를 통한 산화물 나노구조 형성 방법이 보고되었다.[12-17)] 양극산화의 전압, 반응온도, 전해질의 농도 등의 매개변수의 제어를 통하여 덴드라이트 구조(dendrite structure), 꽃잎구조(petal structure), 나노채널 구조(channel structure), 나노튜브 구조(nanotube structure)와 같은 산화물 나노구조를 얻을 수 있다.[12-17)]

본 연구에서는 Al 합금(Al3104 H18)의 양극산화를 통하여 다공성 구조에 비하여 더욱 넓은 표면적을 가지는 나노섬유 구조체 제조법에 대한 연구를 진행하였다.[18-21)] 다공성 구조의 산화막보다 넓은 표면적을 가지는 산화물 나노섬유 구조를 제조하기 위해 Al 3104 H18금속 시편을 피로인산($H_4P_2O_7$) 전해질 내에서 양극산화를 수행하였다. 알루미늄 합금 산화물 나노섬유 구조 형성을 위해 전해질의 농도, 인가전압 및 반응온도 등을 제어하여 최적의 양극산화 조건을 제시하였다.

## 2. 실 험

실험에 사용된 알루미늄 합금은 Al3104 H18포일로써 Table 1의 조성을 따른다.[21)] 1.5 cm × 1.5 cm의 크기로 절단된 Al3104 H18 합금 포일(thick: 0.05 mm)의 자연 산화막을 제거하고 균일한 반응 면적을 위해서 2400 grit의 연마지를 이용하여 표면을 연마하였다. 그 후 미세하게 남아 있을 자연산화막을 제거하기 위해 과염소산과 에탄올을 1:4의 비율로 섞은 전해질에서 10 V로 1분간 전해연마를 수행하였다. 전해연마 시 급격한 반응을 억제하기 위해 전해질의 온도는 5ºC로 유지하였다. 이후 전해연마 후 시편의 표면을 아세톤, 에탄올, 증류수로 각각 10분동안 초음파 세척기로 세척한 후 고순도의 질소가스로 건조시켰다.

양극산화를 위한 전해질로 40, 50, 60, 75, 90 wt% 피로인산 (assay min. 93%, JUNSEI)용액을 사용하였다. 양극산화시 알루미늄기판의 10~30ºC의 다양한 온도조건을 일정하게 하기 위하여 항온 순환식 수조(MaXircu CL-12, DAIHAN SCIENTIFIC)를 이용하였다. 양극산화는 Pt를 상대전극으로 사용한 2전극 시스템으로 수행되었으며 DC power supply (ODA EX600-4)를 이용하여 30~60 V의 다양한 전압을 인가했다. 전류밀도는 디지털 멀티미터 (KETHLEY, model 2000)로 측정하였다. 산화물의 미세구조의 분석은 주사전자현미경 (JSM-6701F, JEOL)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

피로인산 전해질에서 Al 3104 금속의 양극산화를 통한 알루미늄 산화물 나노섬유를 만들기 위해 적절한 전해질의 농도 조건을 찾는 실험을 우선적으로 수행하였다. Fig. 1은 실험온도와 인가전압을 각각 20ºC, 30 V로 고정한 후 전해질의 농도변화에 따른 양극산화 전류곡선을 나타낸다. 양극산화의 전류밀도는 전해질의 농도가 증가하면서 같이 증가하였으나 90 wt%의 고농도에서는 전류밀도 값이 떨어진다는 것을 확인할 수 있었다. 시간에 따른 전류밀도 곡선에서 40,

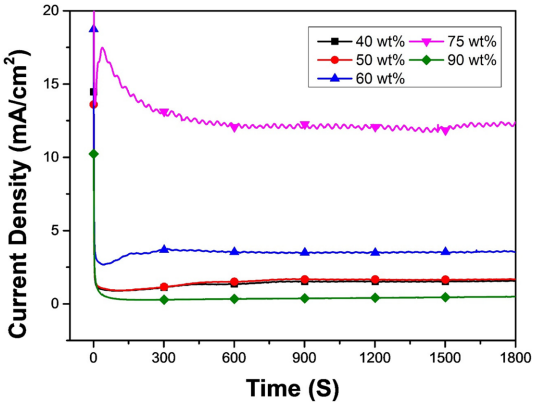


**Fig. 1. Current density transient during anodization of Al alloy with various concentration of pyrophosphoric acid electrolyte. The anodization was carried out at 30 V for 1 h at 20°C.**

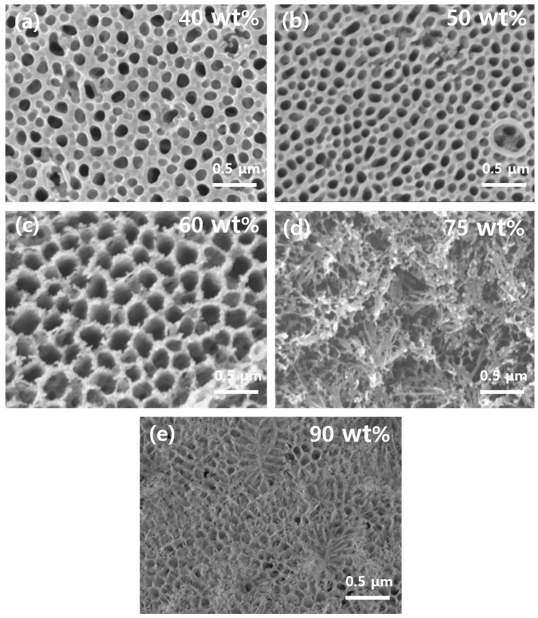


**Fig. 2. Top surface FE-SEM images of anodized Al alloy with various concentration of electrolyte. The anodization was carried out at 30 V and 20°C. for 1 h in various concentration of pyrophosphoric acid electrolyte (a) 40 wt%, (b) 50 wt%, (c) 60 wt%, (d) 75 wt%, and (e) 90 wt%.**

50 wt%의 경우 각각 1.51 mA/cm$^2$, 1.65 mA/cm$^2$으로 비슷한 양상의 전류밀도곡선을 보여준다(Fig. 1). 반면에 피로인산의 농도가 60 wt%보다 높아질 경우 전류밀도가 급격히 상승하며 60 wt%에서 3.50 mA/cm$^2$, 75 wt%에서 12.25 mA/cm$^2$의 전류밀도를 보여준다. 전해질의 농도가 60, 75 wt%인 경우 전류밀도의 주기적인 진동이 일어나는 것을 볼 수 있다. 이는 온도 조절에 의한 실험 장치의 주기적인 온도의 상승과 하강, 높은 전압과 전류 조건에서 전해질 내에서의 수소의 주기적인 발생 및 제거뿐만 아니라 다공성 나노구조에서 나노섬유가 형성되면서 생긴 표면적의 변화에 의해서 일어나는 것이라 판단된다. 90 wt% 농도일 경우 전류밀도 값이 0.31 mA/cm$^2$ 로 매우 낮게 유지되었다. Fig. 2 (a-e)는 20°C의 온도에서 30 V의 전압을 인가해주었을 때 각각의 농도조건에서 형성된 알루미늄 산화물의 주사전자현미경 이미지를 보여준다. 40, 50 wt%에서는 일반적인 다공성 산화 알루미늄이 형성되었다. 이 결과는 양극산화시 전류밀도의 비슷한 경향으로부터 비슷한 전기화학적 반응이 일어남을 알수 있다(Fig. 1). 다만 피로인산의 농도가 40 wt%에서 50 wt%로 증가하면서 공극의 밀도가 증가함을 확인할 수 있다. 이는 피로인산의 농도가 증가하면서 화학적인 용출반응이 빨라지기 때문이다(eq. 2).

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \quad (1)$$

$$Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O \quad (2)$$

피로인산의 농도가 60 wt%로 증가하면서 화학적인 에칭반응은 더욱 활발하게 이루어져 공극의 벽이 얇아지고 작은 기공들이 합쳐서 기공의 재 조직화를 통해 더욱 정렬된 구조의 다공성 구조를 볼 수 있다(Fig. 2 (c)). 75 wt%의 피로인산 농도에서 나노섬유 형태의 알루미늄 산화막이 형성됨을 확인할 수 있었다(Fig. 2 (d)). 이 결과는 피로인산의 농도가 높아질수록 금속의 용출반응은 빨라지게 되며 산화막의 표면이 점점 섬유의 형태로 나타나는 것을 확인하였다.[22] 그러나 75 wt% 보다 더 높은 농도인 90 wt%의 피로인산에서 양극산화를 수행했을 경우 0.31 mA/cm$^2$의 매우 낮은 전류밀도와(Fig. 1) 다공성의 나노구조도 제대로 형성되지 않았다는 것을 확인할 수 있는데(Fig. 2 (e)) 이는 전해질 내 $H_2O$의 양이 작기 때문에 알루미늄 산화막을 형성하기 위한 전기화학적 반응이 일어나기 어렵기 때문이다(eq. 2).[23] 이 실험결과를 통하여 75 wt%의 피로인산 농도가 나노섬유형태의 나노구조를 형성하기에 가장 적합한 조건임을 확인했다.

알루미늄 합금 산화막의 나노섬유 구조를 형성하기 위한 양극산화의 최적 인가전압 조건을 확인하기 위하여 75 wt%의 피로인산과 20°C의 전해질 온도에서 20~60 V의 다양한 전압으로 양극산화를 수행하였다.

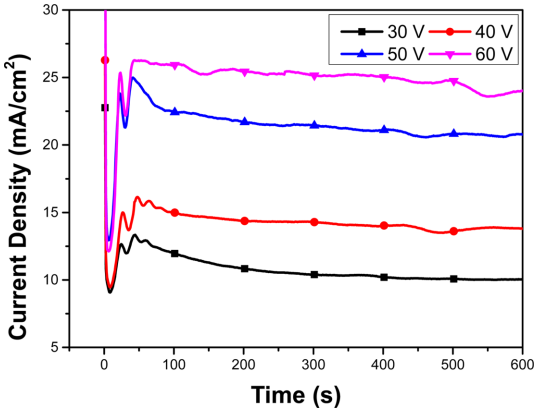


**Fig. 3. Current density transient during anodization of Al alloy with various applied voltage. The anodization was carried out in 75 wt% pyrophosphoric acid for 1 h at 20°C.**

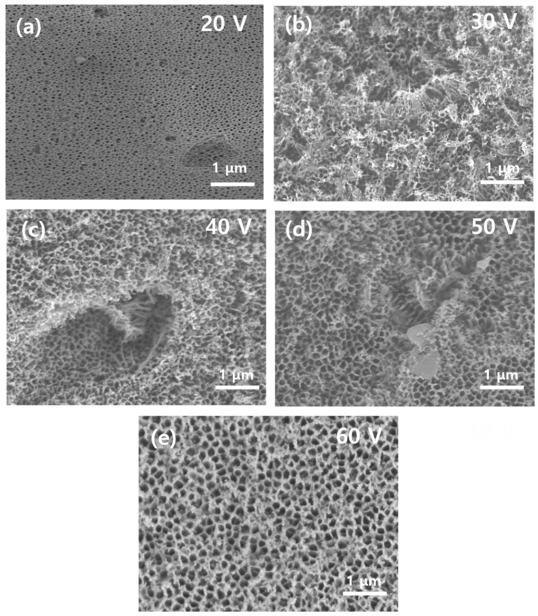


**Fig. 4. Top surface FE-SEM images of anodized Al alloy with various applied voltage. The anodization was carried out in 75 wt% pyrophosphoric acid for 1h at 20°C, and various applied voltage (a) 20 V, (b) 30 V, (c) 40 V, (d) 50 V and (e) 60 V.**

Fig. 3, 4는 20°C의 온도에서 75 wt%의 피로인산 전해질에서 인가 전압에 따른 전류밀도의 그래프와 표면 나노구조의 주사전자현미경 이미지를 보여준다. Fig. 3에 따르면 인가전압이 상승함에 따라 전류밀도도 같이 상승함을 보였다. 30 와 40 V의 인가 전압에서의 전류밀도는 전류값의 크기 차이는 있지만 유사한 거동을 보여준다. 전압에 따른 나노섬유 구조 형성은 30 V에서 가장 많은 나노섬유가 형성되었으며, 40 V에서는 나노섬유가 상대적으로 적게 형성된다 (Fig. 4 (b, c)). 40 V보다 높은 인가전압이 가해졌을 표면의 나노섬유들이 사라지고 다시 다공성 구조가 나타나기 시작하여 60 V에서는 나노섬유 구조가 모두 사라지고 다공성 구조만이 형성되었음을 확인할 수 있다(Fig. 4 (d, e)). 이는 40 V 보다 높은 인가 전압에 따른 산화물 공극의 벽이 두꺼워지고, 두꺼워진 산화물 벽의 화학적 에칭속도가 나노섬유가 형성되기에 충분한 시간이 아니기 때문인 것으로 판단된다.[23] 다만 30 V이하의 인가전압에서는 너무 낮은 인가전압으로 인해 나노 섬유의 구조가 아닌 작은 내경을 가진 다공성의 구조가 형성되었다(Fig. 4 (a)). 적정 인가전압 조건을 찾는 실험을 통해 20°C, 75 wt%의 전해질 환경에서 1 h동안 양극산화 했을 시 40 V이하의 인가전압에서 나노섬유가 형성됨을 확인하였다.

알루미늄 산화막의 나노섬유 형성을 위한 최적의 온도를 확인하기 위해 75 wt%의 피로인산 농도, 30 V의 인가전압에서 다양한 온도에서 양극산화를 수행하였다. Fig. 5, 6은 각각 10, 20, 30°C의 온도조건에서 형성된 나노구조의 전류밀도 그래프와 알루미늄 합금

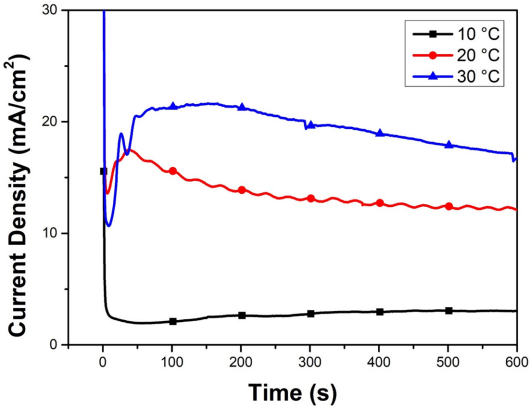


**Fig. 5. Current density transient during anodization of Al alloy in 75 wt% pyrophosphoric acid for 1 h at 30 V and various temperatures.**

산화막의 표면 및 단면 이미지를 보여준다. Fig. 5에서 전류밀도의 거동은 모든 온도 조건에서 전류밀도의 급격한 감소 후에 안정화된 전류밀도로 전형적인 다공성 알루미늄 산화막이 형성함을 알 수 있었다. 10°C 이하의 낮은 양극산화 온도에서는 화학적 용출

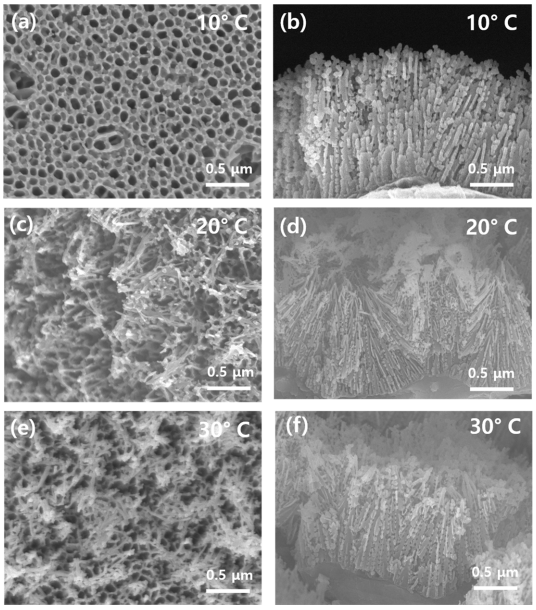


**Fig. 6. Top and cross-sectional FE-SEM images of anodized Al alloy with various anodization temperatures. The anodization was carried out in 75 wt% pyrophosphoric acid for 1 h at 30 V and various temperatures (a-b) 10°C, (c-d) 20°C and (e-f) 30°C.**

속도가 상대적으로 느려 다공성 구조의 산화막을 형성하였다(Fig. 6 (a)).[24] 반응속도를 증가시키게 되면 평형상태에서의 전류밀도는 상승된 온도에 따라 증가하는 모습을 보여준다. 30°C의 조건에서는 초기의 전류밀도는 급격히 하강하고 점점 상승하는 거동은 비슷했으나 과도한 전류밀도로 인한 높은 반응열이 전해질의 온도를 높여 산화막의 용출속도가 산화막 형성속도에 비하여 빨라져 나노섬유가 용해되어 하부의 나노섬유에 덮여 뭉쳐있는 구조를 확인하였다(Fig. 6 (e)).

Fig. 6의 (b), (d), (f)는 다양한 온도조건에서 형성된 알루미늄 산화물 단면의 형상을 보여준다. 10°C에서 양극산화시 낮은 전류밀도로 느린 반응속도에 따른 얇은 산화막이 형성됨을 알 수 있었다(Fig. 6 (b)). 특이한 점은 다공성 구조 외벽 용출에 의해 다수의 결함이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 30°C의 경우 단면의 상부 부분에 나노 섬유가 자라났지만 세밀한 섬유가 아닌 두께가 두꺼운 섬유가 자라난 것을 확인할 수 있었다. 이는 위에서 언급한 바와 같이 산화물의 빠른 용출로 인한 나노섬유의 용해에 의해 응집된 것으로 판단된다(Fig. 6 (f)). 20°C의 조건에서 형성된 산화물은 하부에서는 10°C에서 형성된 산화물 나노구조와 비슷한 형상을 띄고 있으나 상부로 갈수록 얇고 세밀한 나노섬유가 자라나는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 6(d)).

본 연구결과 산화 알루미늄 나노섬유 형성반응은 기판의 온도, 전해질의 농도, 인가 전압 등의 매개변수가 주요하게 작용함을 밝혔다. 또한 양극산화를 통한 알루미늄 합금 나노섬유 산화물의 나노구조 형성을 위한 최적조건으로는 75 wt%의 피로인산에서 20°C의 온도, 30 V의 인가 전압임을 밝혀냈다. 알루미늄 합금을 이용하여 형성한 나노섬유의 형태가 기존에 보고된 순수한 알루미늄을 사용해서 만든 나노섬유와 형태가 다른 이유는 알루미늄 합금안에 존재하는 여러가지 금속원소가 피로인산 전해질에 의해 용출되거나 탈리되기 때문인 것으로 판단된다(Table 1).[23,24]

## 4. 결 론

본 연구에서는 산업에서 많이 사용하는 Al3104 H18 알루미늄 합금을 피로인산 전해질 하에서의 양극산화시 실험 조건에 따라 다양한 형태의 산화물 나노구조가 형성됨을 밝혔다. 전해질의 농도에 따른 양극산화 실험 결과 75 wt%의 피로인산 전해질에서 알루미늄 합금 산화물이 나노섬유의 형태로 자라나는 것을 확인할 수 있었다. 전해질의 농도가 50 wt%보다 낮을때는 일반적인 다공성 구조가 나타났으며 60 wt% 이상부터 산화 알루미늄이 다공성 구조에서 나노섬유의 형태로 자라나는 것을 확인하였다. 전압의 영향에 따른 실험결과, 30 V보다 높은 인가 전압에서는 두꺼워진 다공 구조 벽의 느린 산화물 용해반응이 나타난다는 사실을 알 수 있었다. 또한 반응온도에 대한 양극산화 실험결과, 10°C보다 낮은 온도에서는 느린 반응속도로 인해 나노섬유가 형성되지 않고 다공성 구조가 형성되며 30°C보다 높은 온도에서는 나노섬유가 용해되어 서로 응집되는 모습을 확인할 수 있었다. 또한 양극산화로 형성된 알루미늄 합금 산화물의 나노섬유 구조는 다공성구조 상부에 주로 형성됨을 밝혀냈다.

## Acknowledgments

This research was supported by the National Research Foundation of Korea Grant funded by the Korean Government (NRF-2019R1I1A3A01041454) and the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (NRF-2018R1A6A1A03024962).

## References


1. [1] K. Lee, A. Mazare, and P. Schmuki, *Chem. Rev.*, 2014, 114, 9385-9454.
2. [2] V. Zwilling, M. Aucouturier, and E. Darque-Ceretti, *Electrochim. Acta*., 1999, 45, 921-929.
3. [3] S. Li, G. Zhang, D. Guo, L. Yu, and W. Zhang, *J. Phys. Chem. C*., 2009, 113, 12759-12765.
4. [4] J. M. Macak, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed*., 2005, 44, 2100- 2102.
5. [5]. A. Ghasemi, V. S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, and K. U. Kainer, *Surf. Coat*., 2008, 202, 3513-3518.
6. [6] J. Lee, H. Choi, M. Kim, Y. Lee, and K. Lee, *Appl. Chem. Eng*., 2020, 31, 215-219.
7. [7]. L. Yisen, C. Yi, L. Zhiyuan, H. Xing, and Y. Li, *Electrochem. Commun*., 2011, 13, 1336-1339.
8. [8] I. Chang, D. Jung, and J. Gook, *J. Kor. Inst. Surf. Eng*., 2012, 45, 198-205.
9. [9] H. Masuda and K. Fukuda, *Science.*, 1995, 268, 1466.
10. [10] T. Kikuchi, D. Nakajima, O. Nishinaga, S. Natsui, and R. O. Suzuki, *Curr. Nanosci*., 2015, 11, 560-571.
11. [11] H. Masuda, F. Hasegawa, and S. Ono, *J. Electrochem. Soc*., 1997, 144, L127.
12. [12] K. Lee, Y. Yang, M. Yang, and P. Schmuki, *Chem. Eur. J*., 2012, 18, 9521-9524.
13. [13] K. Lee, D. Kim, and P. Schmuki, *Chem. Commun*., 2011, 47, 5789-5791.
14. [14] K. Lee and P. Schmuki, *Electrochem. Commun*., 2011, 13, 542-545.
15. [15] S. Yang, Y. Aoki, P. Skeldon, and G. E. Thompson, *J. Solid. State. Electrochem*., 2011, 15, 689-696.
16. [16] H. Habazaki, M. Teraoka, Y. Aoki, P. Skeldon, and G. E. Thompson, *Electrochim. Acta*., 2010, 55, 3939-3943.
17. [17] K. Lee, *J. Kor. Inst. Surf. Eng*., 2016, 6, 486-489.
18. [18] M. Ozawa, *J. Alloys. Compd*., 2006, 408-412, 1090-1095.
19. [19] M. Mardkhe, B. Huang, C. H. Bartholomew, T. M. Alam and B. F. Woodfield, *J. Porous. Mater*., 2016, 23, 475–487.
20. [20] D. Han, X. Li, Y. Wang, Z. Yan, and S. Liu, *Microporous. Mesoporous. Mater*., 2012, 158, 1-6.
21. [21] J. Lee, S. Jung, V. S. Kumbhar, S. Uhm, H. Kim, and K. Lee, *Catal. Today*., 2021, 359, 50-56.
22. [22] T. Kikuchi, O. Nishinaga, D. Nakajima, J. Nakajima, S. Natsui, N. Sakaguchi, and R. O. Suzuki, *Sci. Rep*., 2014, 4, 7411.
23. [23] S. Yang, Y. Sun, Z. Jia, P. Ren, C. Liu, Q. Yang, and G. Zhao, *Ceram. Int.,* 2019, 45, 12727-12733.
24. [24] S. Theohari and C. Kontogeorgou, *Appl. Surf. Sci*., 2013, 284, 611-618.