

## ESD 코팅법에 의한 $ZrO_2/Ti$ 전극의 제조 및 전기화학적 특성

김한주 · 홍경미<sup>†</sup> · 성보경<sup>\*\*</sup> · 박수길<sup>\*</sup>

충북대 에너지저장연구센터, <sup>†</sup>(주)퓨리켄 기술연구소, <sup>\*\*</sup>MaDenTech 기술연구소

(2008년 3월 13일 접수 : 2008년 5월 15일 채택)

## Preparation and Electrochemical Characterization of $ZrO_2/Ti$ Electrode by ESD Coating Method

Han-Joo Kim, Kyeong-Mi Hong<sup>†</sup>, Bo-Kyung Sung<sup>\*\*</sup>, and Soo-Gil Park<sup>\*</sup>

Energy Storage of Research Center, Chungbuk Nat'l. Univ.

<sup>†</sup>R&D Center, PureEChem. Co. Ltd.

<sup>\*\*</sup>R&D Center, MaDenTech. Co.

(Received March 13, 2008 : Accepted May 15, 2008)

### 초 록

본 연구에서는 ESD(Electrostatic spray deposition) 코팅법을 이용하여 지르코늄 산화물을 티타늄에 코팅한 전극을 제조하였다. 전처리과정에서 티타늄 기판의 에칭 방법 효율과 에칭된 티타늄 기판에 지르코늄 산화물 막의 제조 및 전기화학적 특성에 대하여 연구하였다. 염산 에칭은 티타늄 기판에 가늘고 균일한 홈이 생성된다. 강력한 산화제로 사용되는 오존과 차아염소산을 생성하는 효과적인 금속 산화물 전극의 제작과 물질의 특성에 대해 고찰하였고 참고문헌을 통해 지르코늄 산화물에 초점을 맞추었다. 지르코늄 산화물 전극의 제작의 재현성을 향상시키기 위한 코팅 방법으로 지르코늄옥시클로라이드로 ESD 코팅법을 사용하였다. 티타늄 기판 위에 지르코늄 산화물 막의 형성에 대한 테스트로 SEM, XRD, Cyclic voltammetry를 수행하였다.

**Abstract :** This study has made the electrode that is coated zirconium oxide on the titanium by ESD(Electrostatic spray deposition) coating method. It has investigated the effects of the etching method of a Ti substrate as the preparation, making of zirconium oxide film and electrochemical characteristics of the electrode that is etched on the titanium. The HCl etching develops a fine and homogeneous roughness on the Ti substrate. Fabrication and material properties of the metal oxide electrode, which is known to be so effective to generate ozone and hypochlorous acid (HOCl) as power oxidant, were studied. A proper metal oxide material is focus zirconium oxide through reference. A coating method to enhance the fabrication reproducibility of the zirconium oxide electrode was used ESD coating method by zirconium oxychloride. Zirconium oxide films on the Ti substrate were tested using SEM, XRD, Cyclic voltammetry.

**Keywords :** Zirconium oxide, HCl etching method, ESD (Electrostatic spray deposition) coating method.

### 1. 서 론

산업화에 따른 폐수의 증가는 수질 오염의 주요 원인이 되고 있어 이에 대한 효과적인 처리기술의 필요성이 중요하게 부각되면서 수 처리를 위해 다양한 방법이 연구 되고 있다. 이러한 방법들에는 불용성 축매성 산화물전극을 폐수에서 직접 전기화학적으로 유기물을 분해하는 방법이나 오존이나 차아염소산과 같은 강한 산화제를 사용하여 살균, 탈취 등의 효과를 보는 경우가 있다. 강력한 산화제를 사용하는 방법은 수 처리에서 사용될 수뿐만 아니라 반도체 세척, 음식물 세척이나 의료용 등으로 여러 분야에서 활용 될 수 있다.

살균과 탈취 및 수질 정화의 기능을 가지는 차아염소산과 이에 따른 오존 발생에 대한 연구와 사용되는 과전위 전극의 개발이 활발히 진행 되고 있다. 과전위 전극은 과전위에서도 견딜 수 있는 전극을 뜻하며, BDD(boron-doped diamond)전극을 예들 들 수 있다. 다이아몬드(diamond)는 절연체로써 저항이 큰 탄소 구조를 가지는 탄소화합물이지만, BDD전극은 이 화합물에 붕소를 도핑함으로써 전자홀이 생겨 저항이 작아져 전기를 잘 통하게 하는 전극을 말한다. 이는 다이아몬드의 특성상 물리·화학적으로 안정적이고 전극으로서도 과전위에서 잘 견딜 수 있는 강한 전극 물질이다. 하지만 고가인 단점으로 인해 산업적으로는 널리 이용되지 못하고 있다.

현재 산업적으로 차아염소산 발생을 위해 사용되는 전극은 고가인 BDD 전극보다 저렴한  $RuO_2/Ti$ 이나  $IrO_2/Ti$ 이 많이 이용

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

되고 있으나 루테튬이나 이리듐 산화물이 귀금속류 금속산화물이기 때문에 고가이고 장시간 사용 시 코팅 전극의 코팅 물질 자체가 용해되는 문제 때문에 영구적으로 사용할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 따라서 가격적인 면에서 저렴하면서 성능이 뛰어나고, 수명이 긴 전극 개발이 요구되고 있다.

과전위 신소재 전극은 과전위에서도 견딜 수 있으며 기존 전극물질이 고가인 단점을 고려하여 저렴한 가격과 긴 수명으로 공업적 이용을 가능하게 하는 전극물질이 필요하다. 이를 위해서 Kinoshida,<sup>1)</sup> Trasatti<sup>2)</sup>는 다양한 재료들에 대한 물질 고유의 전위창을 고찰해보았고 그 결과, 지르코늄 산화물이 5.0 V의 넓은 전위창을 가지는 것을 확인하였다. 또한 이러한 지르코늄 산화물은 높은 경도와 높은 전기적 저항에서 견딜 수 있는 물리·화학적 안정성을 가지고 있기 때문에 과전위 신소재 전극 물질로서 적합하게 사용 될 수 있다.

본 연구에서는 티타늄 지지체 위에 지르코늄 산화물을 ESD 코팅법으로 제조하였고 이에 대한 전기화학적 특성에 대해 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 재료

본 연구에서 지르코늄 산화물을 제조하기 위해 아래와 같은 전처리 후 ESD 코팅법으로 이루어졌다.

시약은 액상 코팅 시약을 만들기 위해 ZrOCl(Aldrich.Co)을 사용하였으며, 용매로서 무수에탄올을 사용하였다. 또한 용액을 만들거나 Ti 지지체를 세척하기 위한 물은 18.2 MΩcm인 초순수를 사용하였다. 불용성 전극의 지지체로는 공업용 Ti mesh를 사용하였다.

### 2.2 전극 전처리

Ti 지지체 표면의 오염은 재현성 있는 전극을 제작하는데 있어 많은 영향을 준다는 것이 기초 실험을 통해 확인되었기 때문에 산화물 코팅 전까지 Ti 지지체는 여러 단계에 거쳐 전처리 되었다. 초기 시편은 세정액을 함유한 80°C의 초음파 세척기에서 30분간 세척, 아세톤 용액에 의한 세척, 증류수로 수회 세척된 후, Trichloroethylene에서 24시간 이상 탈지되었다. 세척이 이루어진 후 Ti 지지체는 온도를 조절할 수 있는 이중 재킷 비커에 넣어져 에칭이 수행되었다. Ti 지지체 에칭은 Ti 지지체를 60°C에서 35% 염산에 1시간 동안 담가 수행하였다. 염산에칭은 sand paper를 이용한 에칭이나 옥살산 에칭보다 균일한 에칭 면을 얻음으로써 균일한 코팅을 수행할 수 있다. 에칭 후에는 다시 Ti 지지체를 초순수에 의해 3회 이상의 세척과 약 1시간 정도의 초음파 세척기에 의해 다시 세척하였다. 에칭 후 세척이 철저히 이루어지지 않아 불순물이 표면에 존재하는 경우 소결 시 전극의 모양이 매우 불규칙한 색을 갖게 되었다.<sup>3)</sup>

### 2.3 전극 제조

지르코늄 옥시 클로라이드(ZrOCl)를 무수에탄올에 첨가하여 1시간 동안 50~70°C에서 교반시킨 후 3일 동안 30°C에서 숙성시켜 코팅 용액을 생성한다.<sup>4)</sup> 그 후, ESD 장비를 이용해 20 kV를 가해주면서 electrostatic spray deposition 코팅법을 실시한다. ESD 코팅법은 기존 코팅법과 다르게 spray로 코팅 용액을 분사하면서 강한 전압을 가해주는 방법으로, 코팅 용액의 손실량을 줄여 줄 수 있고, 흡착력이 뛰어나 전극 내구성과 수명을 연장할 수

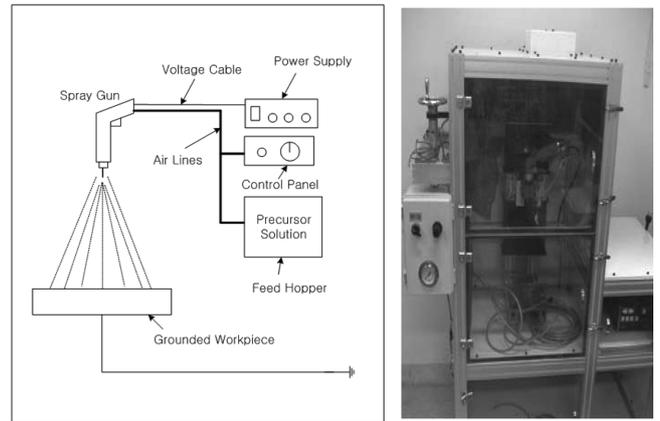


Fig. 1. The process and real picture of Electrostatic spray deposition (ESD).

있다. 기존 불용성 전극은 전극의 내구성 및 성능을 향상시키기 위해 Pt 전해코팅과정을 한 후, 필요한 물질을 코팅하는 과정을 거쳐야 하는데 반해, ESD 코팅법은 Pt 전해코팅과정을 거치지 않기 때문에 저렴하게 전극제작이 가능하고 성능면에서도 항상효과를 볼 수 있다. Fig. 1에 ESD 코팅법 및 장치 사진이 나타나 있다.

한번 코팅한 기판은 400°C에서 5분 동안 소성시킨다. 이러한 코팅과 소성의 과정을 반복하면서 코팅 두께를 조절한다. 그리고 마지막으로 600°C에서 소결시키면 지르코늄 산화물이 코팅된 전극이 제조된다.

전극 표면의 상태를 알아보기 위해 scanning electron microscopy (SEM)을 측정하고, 코팅 물질이 지르코늄 산화물 인지를 확인하기 위해 X-ray diffraction(XRD)를 측정한다. 지르코늄 산화물이 코팅된 전극의 전기화학적 성질을 알아보기 위해 Cyclic voltammetry를 측정한다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 에칭 효과

에칭 조건에 따라 전극의 조도가 달라지고 이에 따라 Ti 지지체 표면의 코팅되는 금속 산화물의 양과 산화물의 표면 형태가 달라지며 또한 산화물의 정착 강도가 달라진다. 지지체 표면에 존재하는 산화물의 양과 표면 상태는 전극의 활성과 전극 수명에 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서는 먼저 Ti 지지체를 염산

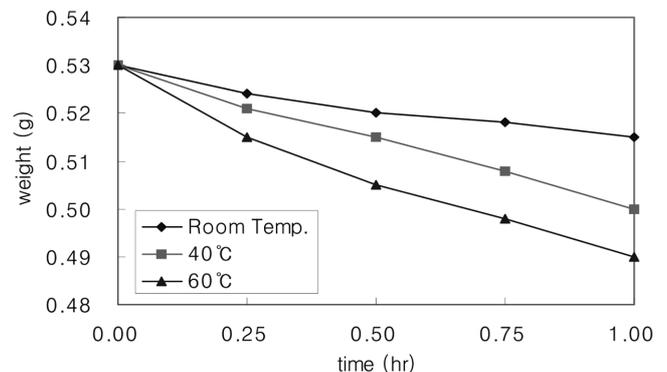


Fig. 2. Weight loss of Ti substrate by etching temperature; room temperature, 40°C, 60°C.

**Table 1. Weight loss of Ti substrate by etching temperature**

Time (hr)	Temp (°C)		
	Room Temp	40	60
0.0	0.53	0.53	0.53
0.5	0.52	0.51	0.50
1.0	0.51	0.50	0.49
Weight loss (%)	2.83	5.66	7.55

에서 온도를 달리하여 에칭 후 이들의 질량 감소량에 대해 알아보았다.

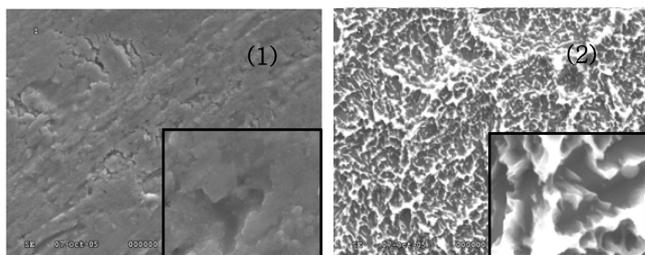
35% 염산에 각각 실온(25°C), 40°C, 60°C에서 1시간 에칭 후 초순수로 수차례 세척 후 1시간 동안 초음파 세척을 하여 에칭 과정을 거쳤고 에칭에 따른 질량 감소량을 10회 이상 수행하여 얻은 평균값을 표시하여 Fig. 2에 나타냈다. 온도가 높아짐에 따라 질량 감소량이 더욱 커지고 따라서 에칭 효율이 높아짐을 알 수 있었다. 이는 온도가 높아짐에 따라 염산의 활성이 활발해지면서 표면에서 많은 양을 부식시키기 때문으로 보인다.

하지만 더 이상 온도(60°C)를 높이면 염산 기체에 의해 외부에 해로운 영향을 미칠 수 있다. 따라서 에칭 후 전극 표면 상태가 고르게 보이는 온도로서 에칭 효율이 뛰어난 60°C를 최적의 에칭 온도로 보았다.

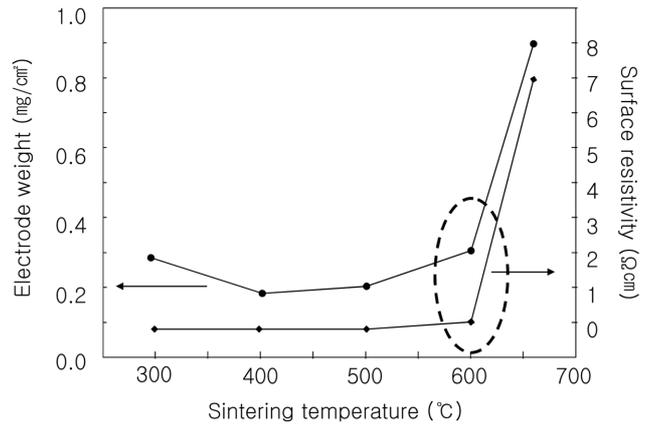
Table 1에서는 질량 감소량을 수식과 전체 질량을 기준으로 감소된 질량에 대한 %값을 나타내었다. Table 1에서 에칭온도에 따라 실온에서 0.015 g(15 mg), 40°C에서는 0.03 g(30 mg), 60°C에서는 0.04 g(40 mg)의 평균 질량감소량을 보인다. 이를 면적 4 cm<sup>2</sup>로 나누어 보면, 면적당 시간당 질량 감소량은 실온에서는 3.75 mg/cm<sup>2</sup>hr, 40°C에서는 7.5 mg/cm<sup>2</sup>hr, 60°C에서는 10 mg/cm<sup>2</sup>hr을 보인다. 이에 따라 60°C에서의 에칭이 가장 높은 효율을 얻는 것을 수식으로 나타내어 확인 할 수 있다.

에칭 전 Ti 기판과 유관 상 비교하면, 에칭 전 Ti은 유관의 은색 빛을 띠었으나 에칭 후에는 무광의 회색이 고루 띠었다. 또한 염산 에칭 후 표면색은 에칭 용액 부피 대비 Ti 지지체의 면적 비에 따라 다소 변화됨을 관찰 할 수 있었다. 이것은 염산 에칭 시 용해되어 생성된 Ti 이온이 수소이온과 반응하여 titanium hydride(TiH<sub>2</sub>)가 표면에 형성되기 때문으로 사료된다.<sup>4)</sup> Fig. 3는 SEM 이미지로 에칭전과 에칭후의 전극 표면의 변화를 확인한 것이다.

SEM 이미지로 표면 확인 결과, Ti 지지체가 염산에칭을 통하여 조도가 달라짐을 알 수 있었고 Ti 전체에서 결정 입계가 모호해지며 표면이 보다 균일하게 잘 도포됨을 관찰 할 수 있었다. 이는 에칭된 Ti 지지체에 precursor 용액을 칠할 때, 미세한 흠이 많아 용액이 모세관 현상에 의해 용액의 표면에 대한



**Fig. 3. SEM image of before etching (1) and after etching (2).**



**Fig. 4. Change of zirconium oxide weight on the Ti substrate and surface resistivities with sintering temperature.**

wet ability가 좋아져 균일하게 도포되었기 때문으로 생각된다.

**3.2 소결 온도에 따른 산화코팅 무게변화와 표면저항**

Fig. 4에서 염산에서 1시간 에칭 후 zirconium oxychloride 용액에 1회 코팅 한 후 여러 소결 온도에 따른 전극의 질량 변화량과 표면 저항(multi meter 이용하여 10회 측정 후 평균값 계산)에 대해 나타나 있다.

소결온도에 따라 Ti 지지체의 표면 저항은 600°C 전까지는 0.1 Ωcm 이하의 값을 보이나, 650°C 이상부터 급격히 증가하여 700°C에서는 거의 절연체가 됨을 볼 수 있다. 반면에 600°C에서는 작은 저항으로 표면 전도성이 좋음을 볼 수 있다.

산화물 전극이 활성을 갖기 위해서는 산화층 내에 소량이지만 산화물의 비양론율이 존재하여야 한다고 알려져 있다.<sup>5)</sup> 정량적인 양에 대한 것은 언급하고 있지 않지만 이러한 산화물 내에 혼합 산화 상태가 필요하다고 알려져 있다. 산화층의 비양론은 소결온도에 영향을 받는다. 이러한 이유로는 소결 온도 600°C 이전까지는 코팅 용액 속의 zirconium oxychloride가 완전히 지르코늄 산화물로 산화되지 못해 금속이온과 산소가 비양론적 산화물 상태로 결합되기 때문으로 생각된다. 또한 잔여하는 Cl<sup>-</sup> 이온이 산소이온을 치환하여 존재하면서 전기 전도성을 높이는 역할을 하는 것으로 생각된다.<sup>6)</sup>

650°C 이후로 저항이 급격히 증가하는 것은 산화물층이 과잉으로 생성되는 원인과 고온 산화로 인해 코팅 물질층 뿐만 아니라 Ti 지지체 자체도 절연체인 TiO<sub>2</sub>로 산화되기 때문으로 생각된다.<sup>7)</sup>

소결온도가 400°C까지는 전극의 질량이 감소하다가 400°C에서 최저가 된 후 온도에 따라 무게가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 코팅물질로 사용하는 zirconium oxychloride이 소결 온도가 증가함에 따라 분해되어 산화물이 되는 과정에서 무게가 감소하다 점차 양론적으로 금속 산화물로 됨에 따라 다시 무게가 증가하는 것으로 설명될 수 있다. 즉, 다시 말해 zirconium oxychloride 용액에서 이온(Cl<sup>-</sup>)이 증발, 탈리되면서 질량이 감소되다가 소결온도가 높아짐에 따라 산화가 진행되고 산소이온(O<sup>2-</sup>)이 부착되어 지르코늄 산화물로 변화되면서 전극의 질량이 증가되는 것을 보인다.

600°C 이후는 Ti 지지체 표면의 금속 산화의 단위 면적당 산화물 무게가 크게 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이것은 Ti 지지체 자체가 고온 산화되면서 무게가 증가하는 것으로 생각된다.<sup>7)</sup>

소결온도는 소결 시 코팅 한 후, 초기시편은 400°C에서 소성

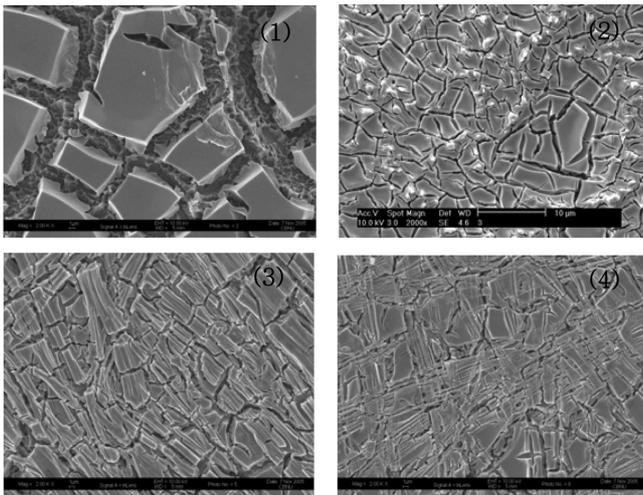


Fig. 5. SEM image of ZrO<sub>2</sub>/Ti by ESD coating with coated layers; 1 layer (1), 2 layer (2), 3 layer (3), 4 layer (4)

하여 chloride 이온을 제거한 뒤, 최종으로 600°C에서 소결하여 산화물을 생성한다.

**3.3 코팅 횟수에 따른 질량 변화량과 전극 표면 관찰과 코팅 물질 분석**

Fig. 5는 앞선 소결온도에 대한 실험을 통해 400°C 소결 후 600°C를 최종소결온도로 하여 코팅 횟수에 따른 전극 표면을 관찰하였다(이하 실험은 모두 동일한 소결온도).

코팅 횟수가 1회 일 때의 크랙이 크게 나타나 있다. 이러한 크랙은 코팅 한 후, 소결 시 코팅 표면에 남아있는 에탄올의 증발에 따라 이뤄진 것으로 보인다. 용매로 사용하는 에탄올은 코팅 시 흡착력은 뛰어나나 증발 속도가 빠르기 때문에 다양한 크랙을 보였고, 이러한 크랙은 전극 표면이 균일하지 못하게 하는 원인이 되었다. 따라서 전극 표면이 완전히 코팅되게 하기 위해 4회 반복 코팅을 시도했다. 2회 코팅 시 전극 표면의 크랙이 더 좁게 나타는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 1회 코팅 보다는 크랙의 범위가 좁아졌지만 0.5 μm 크기의 크랙을 보인다.

3회 코팅 후부터는 크랙이 잘 보이지 않고 겹겹이 코팅 물질이 쌓여짐을 알 수 있다. 이를 통해 적어도 3회 이상의 코팅

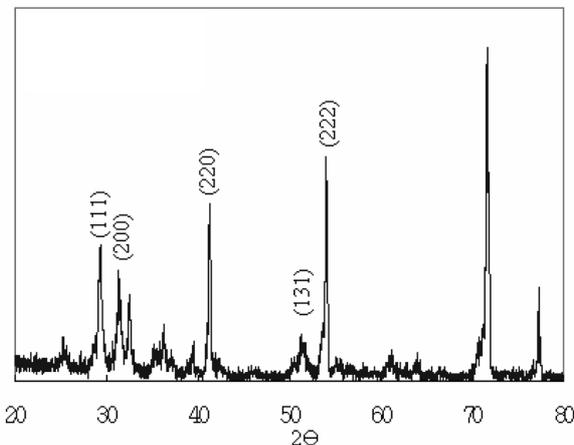


Fig. 6. XRD of ZrO<sub>2</sub>/Ti by ESD coating.

횟수를 가져야 함을 알 수 있었다. 그러나 코팅 횟수 및 코팅 층이 많아짐에 따라 저항 증가나 공업적 생산 시 생산비 증가 등의 문제를 가지기 때문에 3회 코팅을 최적으로 보았다.

Fig. 6에서는 지르코늄 산화물을 티타늄 지지체에 3회 코팅 후 X선 회절 피크에 대해서 나타내었다. 기본 자료를 토대로 다음과 같은 피크는 티타늄 고유의 피크와 29°(111), 31°(200), 32°(220), 41°(220), 51°(131), 54°(222) 지르코늄 산화물 고유의 피크를 나타냄을 알 수 있었다. 또한 Cl<sup>-</sup>이온의 피크가 발견되지 않는 것으로 보아 Cl<sup>-</sup>이 소결 후 완전히 증발되는 것을 확인 할 수 있다. 이것은 앞서 SEM 사진에서 Ti 지지체 위에 코팅 된 물질이 ZrO<sub>2</sub>임을 알 수 있다.<sup>8,9)</sup>

**3.4 지르코늄 산화물이 코팅된 전극의 전기화학적 성질**

산화물 전극은 차아염소산이나 오존 발생 시, 과전위에서도 견딜 수 있어야 한다. 따라서 지르코늄 산화물이 코팅된 전극의 전기화학적 성질을 알아보기 위해 전위창을 측정하여 비교해보았다.

Fig. 7에서는 Ti, RuO<sub>2</sub>/Ti, SnO<sub>2</sub>/Ti, ZrO<sub>2</sub>/Ti(제조조건 동일)에

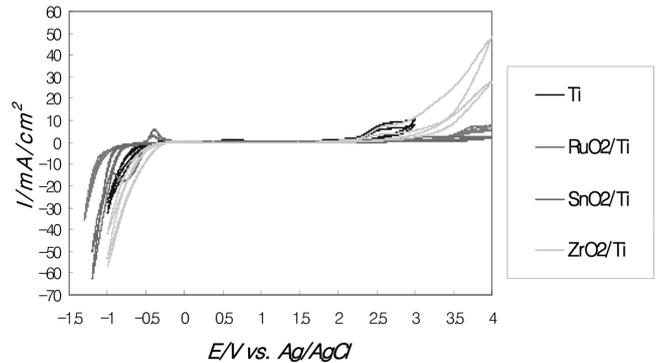


Fig. 7. Cyclic voltammetry to compare potential window of materials.

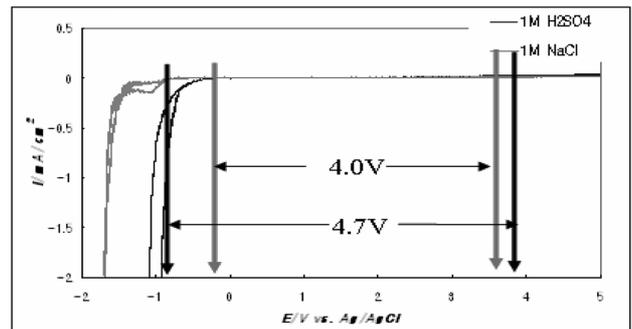


Fig. 8. Cyclic voltammetry of Ti, ZrO<sub>2</sub>/Ti by ESD coating; electrolyte 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 1 M NaCl.

Table 2. Potential window of materials

Material (Electrolyte)	potential window
Boron-doped diamond (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	3.0 V
Ti (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2.0 V
RuO <sub>2</sub> /Ti (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2.5 V
SnO <sub>2</sub> /Ti (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	3.5 V
ZrO <sub>2</sub> /Ti (1 M NaCl)	4.0 V
ZrO <sub>2</sub> /Ti (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	4.7 V

대해 1 M 황산에서 scan rate 50 mV/s으로 cyclic voltammetry를 나타내었다. 또한 Fig. 8에서  $ZrO_2/Ti$ 에서 전해질을 1 M 황산과 1 M 염화나트륨에서 전위창을 측정하여 나타내었다. Table 2에서는 실험에서 얻어진 여러 물질들의 전위창을 나타낸 것이다.

앞서 언급한 바와 같이 과전위 전극은 3.0 V 이상 넓은 전위창을 가져야 한다. 순수 티타늄의 전위창이 2.0 V일 때, 기존의 루테늄 산화물이 코팅된 전극은 넓어진 2.5 V의 전위창을 확인할 수 있었다. 이는 루테늄 산화물이 Ti 지지체에 완전히 코팅되면서 보다 넓은 전위창을 가지므로 안정적인 과전위 전극으로 사용됨을 알 수 있었다.

Ti 지지체에  $SnO_2$ 이 코팅된 전극은 3.5 V의 기존의 루테늄 산화물 전극보다 더 넓은 전위창을 가지는 것을 확인할 수 있었고,  $ZrO_2$ 이 코팅된 전극은 4.7 V의 가장 넓은 전위창을 가지는 것을 알 수 있었다. 5.0 V의 넓은 전위창을 가지는 지르코늄 산화물을 사용하여 코팅된 전극이 가장 넓은 전위창을 가지기 때문에 현재 공업적으로 사용되고 있는  $RuO_2$  전극보다 우수한 성능을 가질 것으로 예측되어진다.

#### 4. 결 론

오존수와 차아염소산수를 발생시키기 위한 전극에서는 높은 전위에서도 견딜 수 있는 과전위 전극이 필요로 한다. 넓은 전위창을 가지는 다양한 novel 물질을 ESD 코팅법을 통해 제조 후 전기화학적 성질을 평가해 보았다. 코팅물질은 다른 물질보다 지르코늄산화물이 비교적 정확한 XRD 패턴을 보이고 넓은 전위창을 가짐을 보임으로써 지르코늄 산화물 전극이 우수함을 알 수 있었다. 또한, 전극코팅에 이용한 ESD 코팅은 산업적 전극 제조에 적합하다.

지르코늄 산화물의 전위창을 다른 전극과 비교하여 알아본 결과 기존 루테늄 산화물은 2.5 V 정도의 전위창을 보이지만 지

르코늄 산화물은 4.7 V(1 M 황산)의 넓은 전위창을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 과전위 전극으로 사용하기에 적합한 것으로 보인다. 앞으로 더욱 넓은 전위창을 나타내게 하기 위해서는 다양한 방법이 강구 되어야 할 것이다. 또한 이런 전극을 사용하여 그 실험 목적인 차아염소산 발생에 대한 연구도 추가적으로 이루어져야 할 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 2007년도 중소기업청의 기업부설연구소 설치지원 사업에 의해 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. Kinoshida, "Electrochemical Oxygen Technology", John Willey & Sons, Inc., New York (1992).
2. Trasatti, "Electrode of Conductive Metallic Oxides", Part A, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam (1980).
3. K. W Kim, "Effect of an Etching Ti Substrate on a Catalytic Oxide Electrode", *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (2001).
4. J. Krysa, and R. Marz, *Electrochimica Acta*, **40** (12), 1997 (1995)
5. S. Trasatti, "Electrode of Conductive Metallic Oxide", Part A, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam (1980).
6. K. Kim, H. Lee, and S. W. Shin, D. W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (4), 915 (1994).
7. K. Rajeshwar and J. G. Ibanez, "Environmental Electrochemistry", Academic Press Inc., London (1997).
8. K. Y. Shioh, "Mechanism of Electrolytic  $ZrO_2$  Coating on Commercial Pure Titanium", *Materials Chemistry and Physics*, 63 (2000).
9. Weimin Liu, "Preparation and Characterization of Doped Sol-gel Zirconia Films", *Ceramics International*, 28 (2002).