



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년10월07일  
 (11) 등록번호 10-1663390  
 (24) 등록일자 2016년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C25B 11/00** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-0194822  
 (22) 출원일자 2014년12월31일  
 심사청구일자 2014년12월31일  
 (65) 공개번호 10-2016-0083432  
 (43) 공개일자 2016년07월12일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP11006098 A\*  
 US06916414 B2\*  
 논문 : 학위논문\*  
 KR1020120042787 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**인하대학교 산학협력단**  
 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)  
 (72) 발명자  
**최진섭**  
 경기도 부천시 원미구 조마루로 212, 1202동 1202호(중동, 무지개마을 동신)  
**성미정**  
 인천광역시 부평구 원적로 361 104동 402호 (산곡동, 한화1단지아파트)  
 (74) 대리인  
**특허법인태백**

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김재중

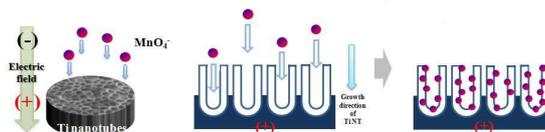
(54) 발명의 명칭 **망간이 도핑된 전극 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 혼합용액에서 타이타늄 기판을 양극산화하여 상기 타이타늄 기판 상에 산화타이타늄층을 형성하는 단계(제1단계); 및 0.001M 내지 0.02M의  $KMnO_4$ 이 용해된 전해액에 상기 산화타이타늄층이 형성된 타이타늄 기판을 담지하고 전기충격을 가하여 산화타이타늄층에 망간이온을 침투시키는 단계(제2단계)를 포함하는 망간이 도핑된 전극 제조방법을 제공한다.

따라서 전극의 활성을 증가시키기 위해 금속전구체를 사용하여 촉매를 코팅하는 별도의 공정이 필요하지 않으며, 금속산화물의 음이온을 타이타늄 기판의 산화타이타늄층에 균일하고 깊숙하게 도핑할 수 있다. 금속 음이온이 균일하게 도핑된 전극은 산소발생 전극으로 사용되는 경우 낮은 개시전위(onset potential)를 가지며, 산소 환원 반응에 있어서 매우 높은 효율을 나타낸다.

**대표도 - 도1**



이 발명을 지원한 국가연구개발사업  
과제고유번호 1415133581  
부처명 산업통상자원부  
연구관리전문기관 한국산업기술진흥원  
연구사업명 지역특화산업육성  
연구과제명 열플라즈마 환경 기술 연구 센터  
기 여 율 1/1  
주관기관 인하대학교 산학협력단  
연구기간 2013.03.01 ~ 2014.02.28

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

혼합용액에서 타이타늄 기판을 양극산화하여 상기 타이타늄 기판 상에 산화타이타늄층을 형성하는 단계(제1단계); 및

에틸렌글라이콜(ethylene glycol)에 0.006 M의  $KMnO_4$ 이 용해된 전해액에 상기 산화타이타늄층이 형성된 타이타늄 기판을 담지하고 140V의 전압으로 10초 간 전기충격을 가하여 산화타이타늄층에 망간이온을 침투시키는 단계(제2단계)를 포함하는 망간이 도핑된 전극 제조방법.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서, 상기 혼합용액은 0.9 내지 1 M의 인산( $H_3PO_4$ ), 0.9 내지 1 M의 수산화나트륨(NaOH), 및 0.5 wt% 불화수소(HF)를 탈이온수에 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는 망간이 도핑된 전극 제조방법.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서, 상기 제1단계의 양극산화는, 상기 혼합용액에 타이타늄 기판을 담지하여 20 V에서 3 내지 4 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 망간이 도핑된 전극 제조방법.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 물분해 전극의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전극의 산화물층 전체에 망간 이온이 촉매로써 분산된 전극의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 친환경 에너지원인 수소를 얻기 위한 방법으로 공업적으로 가장 많이 사용되는 것은 천연가스인 메탄을 고온, 고압에서 스팀으로 분해하는 방법( $CH_4 + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ )이다. 이 방법에 의하여 전 세계 수소 생산량의 절반 가량이 생산되나 동시에 이산화탄소가 생성되기 때문에 지구온난화에 악영향을 미친다. 물의 전기분해 방식에 의한 수소 생산 방법이 이상적이거나, 물을 전기적으로 분해하여 수소와 산소가스를 생성하기 위해서는 이론적으로 1.23 V(vs. NHE)의 전기적 에너지가 필요하며 실질적으로는 이론값 이상의 에너지가 필요하고, 전기분해 방식으로 수소를 생산하는 경우 양극에서 일어나는 산소발생 반응은 과전압이 상당히 높기 때문에 막대한 에너지 소모의 주원인이 되고 있으며, 이를 최소화하기 위하여 다양한 방법의 전극 개발연구가 진행되고 있다.

[0003] 한편  $TiO_2$ 는  $RuO_2$ ,  $IrO_2$ , Au, 및  $WO_3$ 와 같은 다양한 촉매가 도핑(doping) 또는 코팅되는 경우에 전극의 효율이 증가될 수 있으며,  $WO_3$ , Ni, 및 Co와 같은 비귀금속 촉매라도 비용 대비 우수한 효과를 보이거나, 부식이 쉬운 경향을 보이고 비교적 낮은 효율을 나타낸다. 따라서 귀금속이 여전히 주요한 도펀트(dopant)로 사용된다. 또한  $TiO_2$ 는 안정성이 뛰어나기 때문에 DSA(dimensionally stable anode)의 소재로 사용되나 순수한 금속 전극만으로는 높은 과전압을 나타내기 때문에 추가적으로 촉매를 코팅하는 공정이 필요하다.

[0004]  $RuO_2$  또는  $IrO_2$ 를 코팅하거나 도핑한  $TiO_2$  전극은 물분해 시스템과 염소-알칼리 공정에서 DSA전극으로 사용될 수

있으며, IrO<sub>2</sub>는 내구성을 증가시키고, RuO<sub>2</sub>는 산소환원반응(oxygen reduction reaction)에 있어서, 전기촉매 성능을 향상시킨다. DSA 제조를 위해 전기화학적증착, 열분해, 양극산화, 졸-겔 및 고분자 전구체 등의 다양한 방법이 연구되고 있으나, TiO<sub>2</sub> 나노튜브를 형성하고 촉매로써 비귀금속인 망간을 단시간 내에 효과적으로 도핑하는 제조방법은 전혀 개시된 바 없다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허공보 제2011-0059114호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명은 물분해용 전극의 제조시 타이타늄 기관에 양극산화를 통한 산화타이타늄층을 형성하고 연속 공정으로 금속산화물을 첨가하여 산화타이타늄층에 음이온을 균일하게 도핑하여 전극의 물분해 효율을 증가시키고 산소극에서 발생하는 과전압을 낮출 수 있는 전극의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 혼합용액에서 타이타늄 기관을 양극산화하여 상기 타이타늄 기관 상에 산화타이타늄층을 형성하는 단계(제1단계); 및 0.001 내지 0.02 M의 KMnO<sub>4</sub>이 용해된 전해액에 상기 산화타이타늄층이 형성된 타이타늄 기관을 담지하고 전기충격하여 산화타이타늄층에 망간이온을 침투시키는 단계(제2단계)를 포함하는 망간이 도핑된 전극 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한 상기 혼합용액은 0.9 내지 1 M의 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 0.9 내지 1 M의 수산화나트륨(NaOH), 및 0.5 wt% 불화수소(HF)를 탈이온수에 첨가하여 제조할 수 있다.

[0009] 또한 상기 제1단계의 양극산화는, 상기 혼합용액에 타이타늄 기관을 담지하여 20 V에서 3 내지 4시간 동안 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0010] 또한 상기 전해액은 에틸렌글라이콜(ethylene glycol), 글리세롤(glycerol), 아세토나이트릴(acetonitrile), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate) 및 다이메틸설폭사이드로(dimethyl sulfoxide)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0011] 또한 상기 전기충격은 20 내지 200 V의 전압으로 5 내지 30초간 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

**발명의 효과**

[0012] 본 발명에 따른 전기충격을 통한 전극 제조방법에 따르면, 전극의 활성을 증가시키기 위해 금속전구체를 사용하여 촉매를 코팅하는 별도의 공정이 필요하지 않으며, 금속산화물의 음이온을 타이타늄 기관의 산화타이타늄층에 균일하게 도핑할 수 있다. 금속 음이온이 균일하게 도핑된 전극은 산소발생 전극으로 사용되는 경우 낮은 개시 전위(onset potential)를 가지며, 산소 환원 반응에 있어서 매우 높은 효율을 나타낸다.

**도면의 간단한 설명**

[0013] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 망간이 도핑된 전극 제조방법을 나타낸 모식도이다.  
 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 망간이 도핑된 전극 제조방법의 공정흐름도이다.  
 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 망간이 도핑된 전극의 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이다.  
 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 망간이 도핑된 전극의 산화 타이타늄층의 에너지 분산 X-선 분광분석(energy dispersive X-ray spectroscopy; EDX) 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 망간이 도핑된 전극의 투과전자현미경(transmission electron microscope; FE-TEM) 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 망간이 도핑된 전극의 에너지 분산 X-선 분광분석(energy dispersive X-ray spectroscopy; EDX) 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 망간이 도핑된 전극의 물분해 전극으로서 효율을 측정한 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

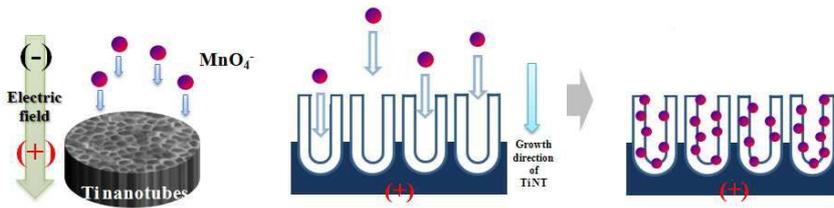
- [0014] 본 발명자는 물분해 전극으로 사용되는 타이타늄 전극의 물분해 효율의 증가 방법을 연구하던 중에 타이타늄 기판을 양극산화하여 산화타이타늄층을 형성하고, 뛰어난 물분해 효율을 보이는 망간산화물(KMnO<sub>4</sub>)을 전기충격(potential shock)을 통하여 산화타이타늄층에 균일하게 도핑하는 방법을 확인하여 본 발명을 완성하였다.
- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 혼합용액에서 타이타늄 기판을 양극산화하여 상기 타이타늄 기판 상에 산화타이타늄층을 형성하는 단계(제1단계); 및 0.001 내지 0.02 M의 KMnO<sub>4</sub>이 용해된 전해액에 상기 산화타이타늄층이 형성된 타이타늄 기판을 담지하고 전기충격을 가하여 산화타이타늄층에 망간이온을 침투시키는 단계(제2단계)를 포함하는 망간이 도핑된 전극 제조방법을 제공한다.
- [0016] 상기 타이타늄 기판은 물분해용 DSA(dimensionally stable anode)를 제조하는데 좋은 기판이 될 수 있으므로, 제조된 망간이 도핑된 전극을 물분해 전극으로 사용할 수 있다.
- [0017] 또한 상기 혼합용액은 0.9 내지 1 M의 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 0.9 내지 1 M의 수산화나트륨(NaOH), 및 0.5 wt% 불화수소(HF)를 탈이온수에 첨가하여 제조할 수 있다.
- [0018] 또한 상기 제1단계의 양극산화는, 상기 혼합용액에 타이타늄 기판을 담지하여 20 V에서 3 내지 4시간 동안 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0019] 상기 혼합용액 및 양극산화의 조건을 벗어나는 경우 타이타늄 기판 상에 나노튜브 형태로 산화타이타늄층이 균일하게 형성되기 어렵다
- [0020] 다만 수용액전해질이 아닌 에틸렌글라이콜을 전해질로 사용하기 때문에 타이타늄 기판 상에 나노튜브의 길이가 1 μm을 벗어나는 경우에도 고전압으로 인하여 금속 음이온이 산화타이타늄층으로 침투할 수 있다.
- [0021] 또한 상기 전해액은 에틸렌글라이콜(ethylene glycol), 글리세롤(glycerol), 아세토나이트릴(acetonitrile), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate) 및 디메틸설폭사이드로(dimethyl sulfoxide)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0022] 상기 전해액에서 금속산화물인 KMnO<sub>4</sub>이 용해되어 금속음이온인 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>가 생성될 수 있다.
- [0023] 상기 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>가 전기충격에 의해 상기 산화타이타늄층에 단시간에 효과적으로 도핑될 수 있으며, 그 외의 금속음이온은 효율적으로 도핑할 수 없다.
- [0024] 또한 상기 전기충격은 20 내지 200 V의 전압으로 5 내지 30 초간 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0025] 상기 전기충격에 의해 산화타이타늄층에 (+)전하로 대전되며 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>가 전기장에 의해 산화타이타늄층에 침투될 수 있다.
- [0026] 상기 전기충격이 조건을 벗어나는 경우에는 산화타이타늄층 전체에 균일하게 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>을 도핑할 수 없다.
- [0027] 이하, 본 발명에 따른 공정 조건을 다양하게 하여 전기충격을 통한 전극 제조방법에 따라 제조한 실시예들을 도면을 참조하여 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0028] <실시예 1> 전극 제조

- [0029] 1. 산화타이타늄층 형성
- [0030] 산화 타이타늄층을 형성하기 위하여 우선 타이타늄 기관(두께 0.127 mm, 순도 99.7%, 15 mm × 15 mm, Sigma-Aldrich)을 에탄올, 아세톤, 및 증류수를 사용하여 15 분간 초음파로 세척하고 60 °C에서 15분간 건조하였다. 양극산화는 직류전원장치(DC power supply, Source meter 2400, Keithley)를 사용하여 20 V에서 4 시간 동안 수행되었으며, 두 개의 전극 중에서 타이타늄을 포함하는 전기화학 셀은 작업전극으로 사용하였으며, 플래티늄 메쉬를 카운터 전극으로 사용하였다. 용매로 1 M 인산(Aldrich) 및 1 M 수산화나트륨(Daejung, South Korea)을 사용하고 플루오르 이온 공급원으로 0.5 wt% 불산(Aldrich)을 첨가하여 혼합용액을 제조하였다.
- [0031] 상기 양극산화를 통하여 타이타늄 기관에 나노튜브 형태의 산화타이타늄층을 형성하였다.
- [0032] 2. 망간 도핑
- [0033] 용매인 에틸렌글라이콜에 과망간산칼륨(potassium permanganate,  $\text{KMnO}_4$ , Sigma Aldrich)을 전해질로 하여 전해액을 제조하였다.
- [0034] 상기 과망간산칼륨은 용해되어  $\text{MnO}_4^-$ 가 생성되고 망간의 공급원이 된다.
- [0035] 상온에서 상기 산화타이타늄층이 형성된 타이타늄 기관을 0.006 M 과망간산칼륨이 첨가된 전해액에서 140 V의 전기충격을 10 초간 인가하였다.
- [0036] 제조된 망간이 도핑된 전극의 산화환원전위를 확인하기 위해 산화타이타늄층을 경화하기 위하여 450 °C에서 1시간 동안 공기가열로에서 어닐링(thermal annealing)하였다.
- [0037] **<실험예 1> 전극의 물성**
- [0038] 1. 전극의 형태
- [0039] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 망간이 도핑된 전극 제조방법을 타나낸 모식도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 망간이 도핑된 전극 제조방법의 공정흐름도이다.
- [0040] 도 1을 참조하면 1차적으로 수용액인 혼합용액에서 제조된 산화타이타늄층은 나노튜브 형태로 형성되며, 에틸렌글라이콜에 용해된  $\text{KMnO}_4$  전해질을 이용하여 높은 전압을 가하면  $\text{KMnO}_4$ 의 이온화 형태인  $\text{MnO}_4^-$ 가 양극으로 이동하게 되는데 이 과정에서 양극쪽에 배치된 산화타이타늄층 내부로 침투되어 망간이 도핑될 수 있다.
- [0041] 한편 상기 제2단계  $\text{KMnO}_4$ 를 수용액이 아닌 에틸렌글라이콜에 녹여 전해질로 사용하는 것이 바람직하며, 수용액 전해질 하에 전기충격을 가하게 되면 매우 높은 전류가 흐르게 되어 정전류가 방전되어  $\text{MnO}_4^-$ 가 균일하게 침투되지 못한다.
- [0042] 실시예 1에서 제조된 망간이 도핑된 전극의 형태를 주사전자현미경(scanning electron microscope; 이하'SEM', 4300S, Hitachi, Japan)을 사용하여 확인하였다.
- [0043] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 망간이 도핑된 전극의 주사전자현미경 사진이다.
- [0044] 도 3을 참조하면 타이타늄 기관을 양극산화하여 타이타늄 기관 상에 나노튜브 형태의 산화타이타늄층이 형성된 것을 확인하였고, 제1단계의 양극산화 및 제2단계의 전기충격 이후에도 양극산화 시 형성된 나노튜브 형태가 그대로 유지되는 것을 확인하였다.
- [0045] 상기 산화타이타늄층에  $\text{MnO}_4^-$ 가 도핑된 것은 에너지 분산형 X-선 분석기(energy disperse X-ray spectroscopy; EDX, 4300S, Hitachi, Japan)를 사용하여 산화타이타늄층의 상부 및 하부의 형태와 원소의 조성을 확인하였다.
- [0046] 또한 망간이 도핑된 산화타이타늄층의 형태를 확인하기 위해 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM)으로 관찰하였다.
- [0047] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 망간이 도핑된 전극의 산화 타이타늄층의 EDX분석 그래프이다.

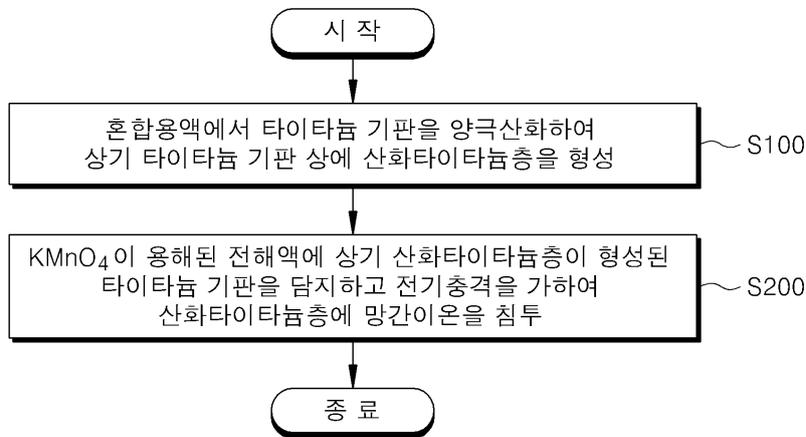
- [0048] 도 4(a)에서 실시예 1의 산화타이타늄층의 상부면 EDX 분석을 나타내었고, 도 4(b)에서 산화타이타늄층의 하부면의 EDX 분석을 나타내었다.
- [0049] 도면을 참조하면, 망간은 상부면에 0.36 at%가 분포되어 형성된 나노튜브에 망간이 도핑된 것으로 확인하였고, 하부면에서도 0.9 at%로 분포한 것으로 확인되어  $\text{KMnO}_4$ 이 용해된 전해액에서 전기충격을 가하는 경우에 망간이 온이 상기 산화타이타늄층에 침투되는 것을 확인하였다.
- [0050] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 망간이 도핑된 전극의 투과전자현미경 사진이다.
- [0051] 도 5를 참조하면 산화타이타늄층이 나노튜브형태이고, 망간이 균일하게 침투되었으며, 제1단계의 양극산화 및 제2단계의 전기충격 이후에도 나노튜브형태가 그대로 유지되는 것을 확인하였다.
- [0052]  $\text{KMnO}_4$ 이 용해된 전해액에서  $\text{MnO}_4^-$ 이 침투되어 산화타이타늄층에 전체에 균일하게 도핑되는지 확인하여 EDX 분석을 실시하였다.
- [0053] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 망간이 도핑된 전극의 에너지 분산형 X-선 분석 그래프이다.
- [0054] 도 6를 참조하면 TEM 촬영시 전자빔을 투과하여 나노튜브 내부에 함유된 원소들의 정량 및 정성분석을 실시하였으며, 특히 산화타이타늄층 측면 부분을 분석하면 망간이 0.91 at%로 포함된 것으로 확인되어 상부, 하부 및 측면에서도 망간이 나노튜브 깊은 곳까지 균일하게 침투된 것을 확인하였다.
- [0055] 따라서  $\text{KMnO}_4$ 이 용해된 전해액에서  $\text{KMnO}_4$ 는  $\text{K}^+$  양이온과  $\text{MnO}_4^-$  음이온으로 쉽게 해리되었으며, 금속음이온인  $\text{MnO}_4^-$ 가 전기충격으로 (+) 전하로 대전된 산화타이타늄층에 균일하게 도핑된 것을 확인하였다.
- [0056] 또한 망간 성분이 침투된 정확한 양을 확인하기 위해 유도결합플라즈마분석(inductivity coupled plasma; ICP-MS)을 실시하였다.
- [0057] 실시예 1에서 제조된 망간이 도핑된 전극 0.1287 g에 대해 망간의 함량은 21.77 ppm으로 확인되었다.
- [0058] 2. 물분해 전극 성능
- [0059] 물분해 전극으로 성능을 확인하기 망간이 도핑된 전극의 전기화학적 촉매 성능을 측정하였다.
- [0060] 실시예 1에서 제조된 전극을 450 °C에서 1 시간 동안 열처리하고, 산소환원반응을 측정하기 위해 3개의 전극을 가지는 정전류기(galvanostatic system, Autolab, PGSTAT302N, Netherlands)을 사용하여 선형 훔음 전압-전류법(Linear sweep voltammetry; 이하 LSV)을 1 M의 수산화 칼륨(KOH)용액에서 -0.5 V에서 2.0 V 까지 범위에서 20 mV/s 주사율로 측정하였다.
- [0061] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 망간이 도핑된 전극의 물분해 전극으로서 효율을 측정한 그래프이다.
- [0062] 1 M KOH 용액에서 20 mV/s 주사속도로 LSV를 측정하였다.
- [0063] 망간을 도핑시키지 않은 Bare 시료, 전기충격이 이루어지는 과정 없이 1차 양극산화 과정에서 전해질에  $\text{KMnO}_4$ 를 첨가하여 단일공정으로 망간도핑을 시도한 1step 시료 및 본 발명의 실시예에 따른 망간이 도핑된 전극 제조방법으로 제조한 2step 시료를 LSV 분석하였다. 2step 시료가 나머지 두 샘플에 비하여 더 낮은 개시전위를 가지며 같은 전위에서 더 높은 전류밀도를 가지고 있어 물분해 시 더 좋은 효율을 나타내는 것을 확인하였다.
- [0064] 140 V의 전기충격을 수행한 전극이 가장 낮은 개시 전위를 나타내었으며, 고정 전위에서 가장 높은 전류 밀도를 나타내었다. 물분해 전극에 사용되기 위한 최적의 전기충격 조건을 확인하였다.
- [0065] 본 발명은 한정된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

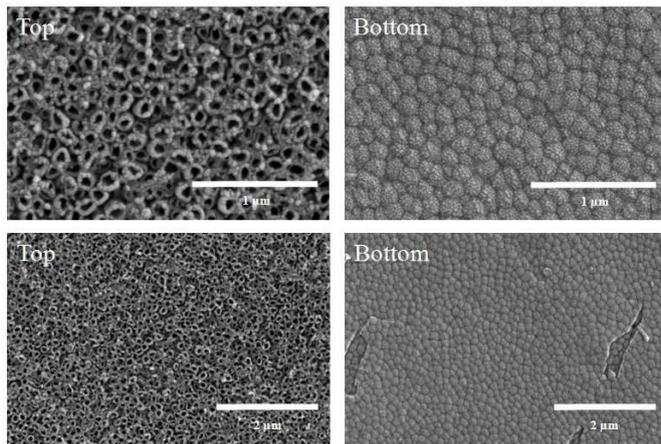
도면1



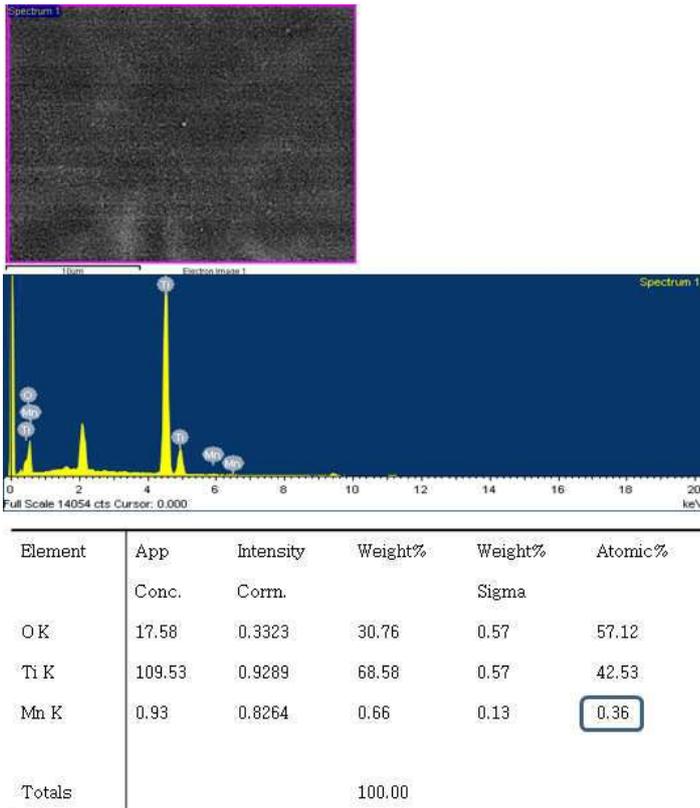
도면2



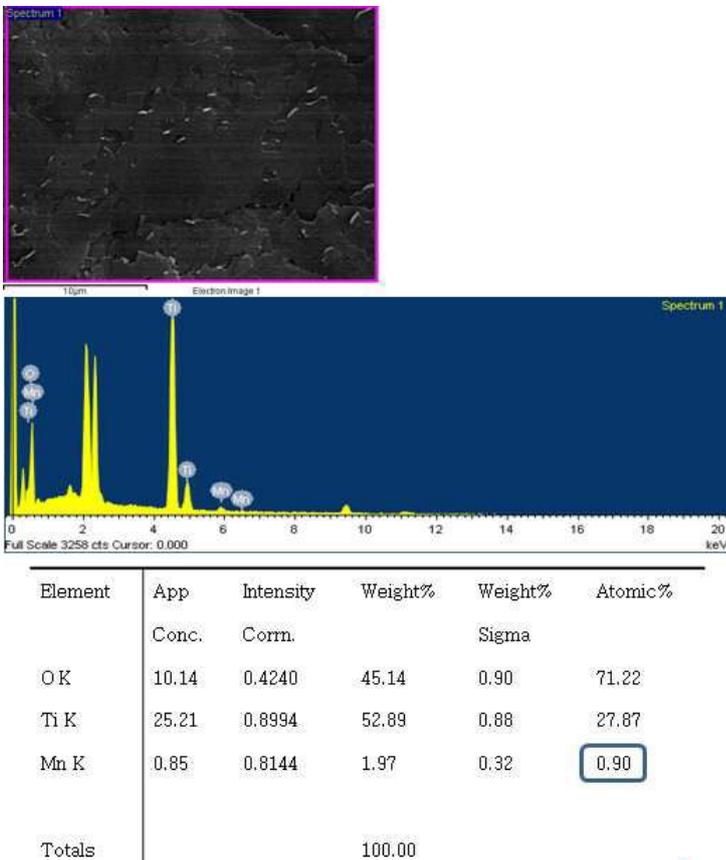
도면3



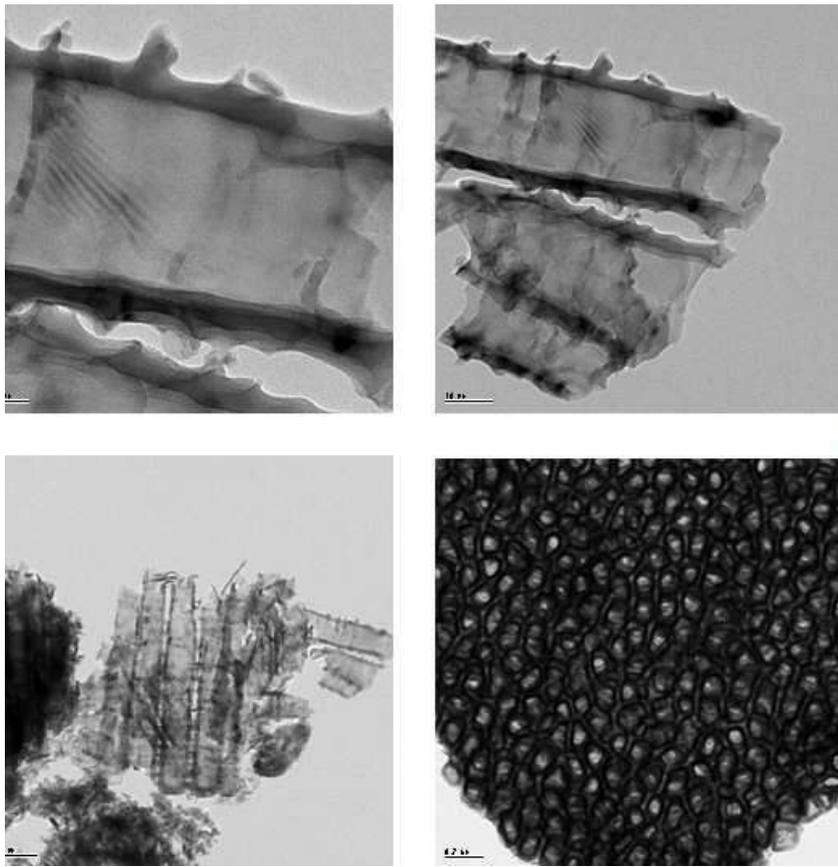
도면4a



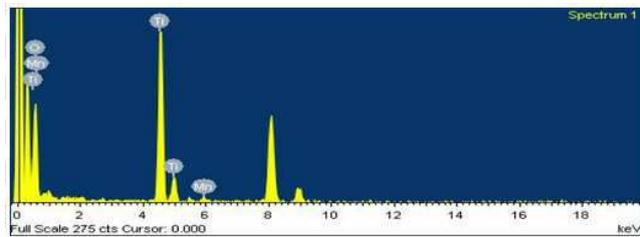
도면4b



도면5



도면6



Element	Weight%	Atomic%
O K	24.10	48.81
Ti K	74.35	50.28
Mn K	1.55	0.91
Totals	100.00	

도면7

