Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 24, No. 2, 2021, 13-27
https://doi.org/10.5229/JKES.2021.24.2.13

Review Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

스테인레스 강의 수전해 전극 응용기술 동향

김문수 · 하재윤 · 김용태* · 최진섭*

인하대학교 화학·화학공학 융합학과

(2021년 3월 3일 접수 : 2021년 4월 20일 수정 : 2021년 5월 17일 채택)

Technology Trends in Stainless Steel for Water Splitting Application

Moonsu Kim, Jaeyun Ha, Yong-Tae Kim*, and Jinsub Choi*

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University 22212, 100 Inha-ro, Michuhol-gu, Incheon, Korea

(Received March 3, 2021 : Revised April 20, 2021 : Accepted May 17, 2021)

초 록

스테인레스 강은 지구상에서 가장 널리 사용되고 있는 철의 합금으로 니켈과 크롬을 포함하여 높은 내부식성을 가지고 있어 구조용 강재로 사용하기 매우 적합하다. 또한, 최근에는 스테인레스 강에 포함된 철과 니켈의 고유 특성을 이용하여 다양한 고기능성 촉매나 지지체, 또는 전극의 집전체 등으로의 응용 연구가 다양하게 이루어지고 있다. 특히, 높은 촉매 특성으로 인해 수전해 전극으로의 응용을 위한 스테인레스 강의 표면에서의 활성화 표면 처리 연구가 많이 이루어지고 있다. 이에 본 총설은 수전해 전극 응용을 위한 스테인레스 강의 수전해 전극 응용 표면처리 기술 자료를 정리 및 요약하였으며, 스테인레스 강의 표면처리 방법에 대한 특징 및 이를 통해 스테인레스 강이 저비용 고효율의 수전해 전극 활용을 위한 촉매 물질로써 응용될 수 있는 여러 방법을 제시하였다.

Abstract : Stainless steel, which includes Ni and Cr with Fe balance, is most often applied for a wide range of applications such as structure and equipment material. It is not only suitable for use in these applications due to its good corrosion resistance, but also can be applied to catalyst, supporting material, and current collector due to intrinsic properties of Ni and Fe contained in stainless steel. Therefore, in recent years, a lots of surface treatment methods have been studied to activate stainless steel, developing application of water splitting system. In this review paper, the research on the surface treatment technology of stainless steel for water splitting is summarized. It is expected to be able to propose the diverse surface treatment approaches of stainless steel for application to low-cost and highly efficient water splitting electrode.

Keywords : Stainless Steel, Surface Treatment, Electrocatalyst, Water Splitting

1. 서 론

최근 에너지 사용량이 급등함에 따라 화석 연료의 고갈, 환경 오염 및 지구 온난화 문제가 점차 심각해지고 있다. 수소 에너지는 높은 에너지밀도 (~120 MJ kg^{-1})를 가지며 연소 반응에서 공해가 발생하지 않아 재생에너지를 가장 효율적으로 저장할 수 있는 친환경적인 에너지 저장 매체로 주목받고 있다.[1, 2] 이미 수소 자동차 등 많은 분야에서 수소 에너지를 사용하려고 노력하고 있으며, 시장 규모는 매년 3.5 %씩 성장하여 2018년 기준으로 2,900억 m^3 가량에 이르

*E-mail: yongtaekim@inha.ac.kr (Y.-T. Kim),
jinsub@inha.ac.kr (J. Choi)

렀다.[3] 하지만, 현재 이용되는 대부분의 수소는 천연가스의 steam reforming 방법을 통하여 생산하고 있으며, 이는 탄소 연료의 연소와 마찬가지로 CO_2를 발생시켜 환경 오염을 유발할 뿐 아니라, 순수한 수소 뿐만 아니라 CO와 같은 불순물을 포함하여 전극 표면의 피독으로 인해 연료전지의 촉매 성능이 감소되는 문제를 가지고 있다.[4, 5] 이에 수소 발생 반응 (hydrogen evolution reaction; HER)과 산소 발생 반응 (oxygen evolution reaction; OER)을 이용한 전기화학적 수전해를 통해 공해를 발생시키지 않고 수소를 얻는 기술이 각광받고 있다.[6-8] 수전해는 이론적으로 1.23 V의 과전압을 가지며, 아래와 같은 반응을 통하여 물이 불순물 없이 순수한 수소와 산소로 분해된다.[9-11]

산성 전해질 내에서,

Anode: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4e^- + 4H^+$ (1)

Cathode: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (2)

알칼리성 전해질 내에서,

Anode: $4OH^- \rightarrow O_2 + 4e^- + 2H_2O$ (3)

Cathode: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (4)

그러나 수전해 반응은 활성화 에너지와 내부 저항 등 여러가지 요인에 의해 더 높은 과전압을 요구하게 되고, 이에 현재는 수전해 반응의 과전압이 낮은 백금, 이리듐과 루테늄 같은 귀금속 촉매를 상용으로 사용하고 있으나, 가격과 안정성 등에서 한계점이 드러나고 있는 실정이다.[12-14] 게다가, 산성 전해질에서는 강한 부식성을 견디기 위해서 귀금속을 쓸 수밖에 없는 환경이어서 상용화에 많은 어려움을 겪고 있다. 따라서, 알칼리 전해질 수전해 시스템에서 사용할 수 있는 비귀금속 촉매가 주목받고 있으며 그 중에서도 니켈과 철이 가장 높은 촉매능을 가지고 있다고 알려져 있다.[15-17] 최근에는 니켈 및 철 촉매의 이종 원소 도핑을 통하여 수소 발생에는 백금에 상응하는, 산소 발생은 루테늄과 이리듐의 성능을 상회하는 촉매들이 개발되었다. 수열합성법을 통해 Ir을 도핑 한 NiFe hydroxide는 HER에서 Pt/C보다 높은 성능을 보여주었으며 (30 mV@10 mA cm^{-2}), 간단한 침전법을 통하여 제조한 NiFe oxalate의 경우 OER 반응 시 50 mA cm^{-2}의 전류에서 낮은 과전압 203 mV를 보여주었고, Ru를 소량 도핑 한 NiFe-layered double hydroxide (LDH)는 수열 합성되어 HER과 OER 모두에서 귀금속보다 높은 성능을 보여주었다.[18-20] 하지만 연구된 철, 니켈 촉매의 경우 대부분 상용화와 대형화에 어려움이 있는 수열합성, 황화, 질화, 인화 열처리 등의 공정이 이용된다.[21-25] 이에 저비용이면서 가공 공정이 쉬운 실용적인 소재를 연구하고 있으며 특히, 철의 합금 종류인 스테인레스 강(stainless steel)이 주목받고 있는데, 이는 현재 지구상에서 가장 널리 사용되는 금속으로, 이미 많은 인프라들이 구축되었기에 저비용으로 생산이 가능하여 다양한 분야에 이용되고 있다.[4] 또한, 수전해 분야에서 앞서 언급했던 높은 촉매능 서열을 지닌 물질인 철과 니켈을 포함한 합금으로써 고촉매능 수전해용 전극 소재로 저렴한 구축 비용을 통해 수전해 시스템에 쉽게 응용이 가능하다는 장점을 가지고 있어 이와 관련된 많은 연구가 이루어지고 있다.[26,27]

이에 본 총설에서는 스테인레스 강의 수전해용 전극 응용에 대한 본 연구 그룹에서 연구하였던 내용을 기반으로 최근 연구 동향 및 최신 기술에 대해서 알아보았다. 향후 이를 바탕으로 저비용 고효율을 통해 실용화에 접근 가능한 스테인레스 강 기반의 수전해 응용 기술에 관한 연구들에 도움이 되고자 한다.

2. 스테인레스 강의 종류와 성질

스테인레스 강은 철을 기반으로 하며 기본적으로는 크롬을 합금화하여 철의 내부식성을 매우 높인 금속 소재이다. 이에 합금화가 되면 주로 austenite, ferrite 또는 martensite 계열의 구성을 가지게 되며, 실제 상품명에서도 스테인레스 강 3XX type (austenite),[26-29] 그리고 4XX type (ferrite 또는 martensite)로 많이

Table 1. Overview of chemical composition of stainless steel types.

Crystalline	Common type	Composition (Fe: balance)	Ref.
Austenite	304	2 % Mn, 10 % Ni, 20 % Cr	26), 28)
	316	1 % Si, 2 % Mn, 2 % Mo, 13 % Ni, 18 % Cr	27)
	321	1 % Si, 2 % Mn, 9 % Ni, 17 % Cr	29)
Martensite	410	12% Cr	30)
Ferrite	430	16 – 18% Cr, 1% Si	31)
	434	18% Cr	32)

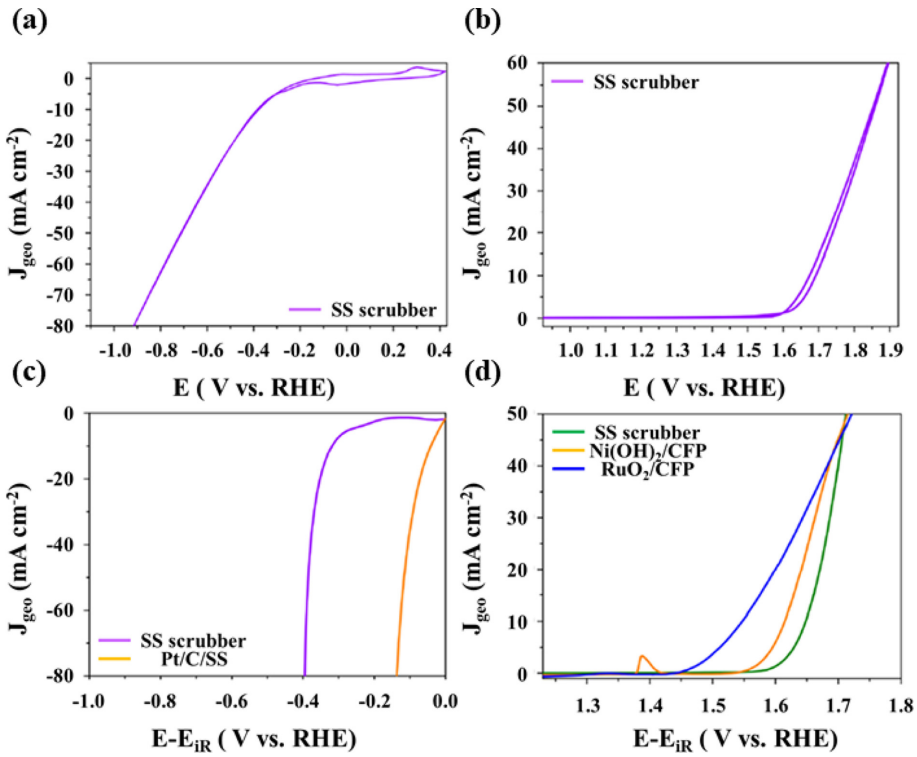

Fig. 1. Ohmic resistance-uncorrected cyclic voltammetry of SS scrubber for (a) HER and (b) OER polarization in 1 M KOH. (c) Ohmic resistance-corrected linear sweep voltammetry of SS scrubber and Pt/C/CFP for HER polarization and (d) those of SS scrubber, $Ni(OH)_2$/CFP, and RuO_2/CFP for OER polarization in 1 M KOH at scan rate of 5 mV s^{-1}. Reprinted with permission from ref. 32. Copyright 2018 American Chemical Society.

생산되고 있다.[30-32] 이 스테인레스 강에 대한 규격은 American Iron and Steel Institute (AISI)에서 규격화된 것을 사용하고 있어 주로 AISI 3XX type, 혹은 4XX type으로 명명하기도 한다.[4] Table 1은 각 스테인레스 강 종류와 구성 성분에 대한 것을 정리한 것이다. 일반적으로, ferrite나 martensite 계열인 4XX type은 철과 크롬이 주 구성 성분이며, austenite 계열인 3XX type은 4XX type에서 니켈의 농도를 10 wt% 이상으로 포함시킨 합금을 뜻한다. 4XX type은 니켈을 포함하지 않아 가격이 저렴하여 구조용 강재로 사용량이 늘어나는 추세이다. 그러나 결정 조직이 열처리에도 변하지 않아 이를 통해서 경도향상 등의 성능 변화가 이루어지지 않는 매우 안정한 상태의 합금이다. 3XX type은 니켈이 포함됨으로써, 상온에서 존재하지 않는 austenite 결정 조직을 존재하게 하며, 4XX type에 비해 용접성과 경도가 높으며 염분과 산성에 대한 내부식성이 강한 합금종이다. 또한, 3XX type은 니켈을 포함하고 있기 때문에 다른 계열의 스테인레스 강보다 좀더 수전해 전극 응용에 적합하다는 것을 알 수 있다.

3. 스테인레스 강의 수전해 응용 기술 동향

3.1 스테인레스 강의 Cr leaching 표면 처리

대개 수전해용 전극으로 주목받고 있는 강종은 니켈이 포함된 austenite 계열인 3XX type이며, 이에 대한 연구가 주로 이루어지고 있다. 스테인레스 강을 수전해에 응용할 시, 기존 귀금속을 사용한 시스템에 비하여 매우 저렴한 가격에 시스템을 구축할 수 있다. Fig. 1(a) – (d)에서는 스테인레스 강으로 이루어진 스크러버를 활용한 전극의 수소 발생과 산소 발생 성능을 나타내었다. 순수한 스테인레스 강 스크러버를 사용했을 때, HER과 OER의 과전압이 10 mA cm^{-2}에서 각각 418 mV와 360 mV 정도로 나타나는 것을 확인할 수 있다 (Fig. 1(a) and (b)). 각 상용 전극을 가지고 비교하였을 때에도 스테인레스 강의 수전해 성능이 매우 낮다는 것을 확인할 수 있다(Fig. 1(c) and (d)). 그러나 Table 2에서는 스테인레스 강과 귀금속 재료의 상대적 가격을 나타내는데, 두 가지 재료가 나타내는 수전해 성능 차이에 비해 상용 전극이나 귀금

Table 2. Comparison of relative cost of the materials.[32)]

Process	Catalyst	Relative cost of the material (US $)
HER	Stainless steel	0.00012
	Pt/C	32.52
OER	Stainless steel	0.00012
	$Ni(OH)_2$	0.58
	RuO_2	12.35

속에 비하여 스테인레스 강이 수만 분의 일 정도에 해당하는 가격 격차를 볼 수 있다.[32)] 이는 스테인레스 강은 현재 지구상에서 가장 많이 활용되는 소재로써 이미 생산 공정이나 모든 관련 기간 산업들이 최적화가 되어있기 때문으로 사료된다. 이에 스테인레스 강을 활용한 수전해 응용 기술이 많이 연구되고 있는 것이다.

그러나 스테인레스 강의 장점인 높은 내부식성은 그만큼 표면에서의 전기화학 활성도가 낮다는 의미를 지닌다. 이는 내부식성을 향상시키는 물질인 크롬에 의해서 발생하는 문제점으로 알려져 있는데, 크롬은 스테인레스 강에서 표면의 부동태(passivation layer)를 형성하여 전기화학적 활성을 방해하기도 하며, J. Park의 연구에 의하면 리튬 이차 전지 반응에서도 부동태로 작용하는 비가역적 반응을 진행하여 전기화학적 성능을 급격히 감소시키는 역할을 한다. 위 연구에서는 일반적인 스테인레스 강을 사용하였을 때 이차 전지의 성능이 떨어지는 것을 보여주며, 전처리 과정을 통해 크롬의 용출을 진행하는 표면 처리 후 사용할 시 성능이 향상되는 것을 보여주고 있다.[28)] 또한 실제 물 분해 과정에도 크롬을 제거하여 성능을 향상시킬 수 있음이 S. Anantharaj의 연구 그룹에 의해 밝혀졌다. Fig. 2에서는 스테인레스 강을 표면 처리하여 크롬은 용출시키고 철, 니켈만 표면에 남겨 활성화시키는 표면처리 과정을 거쳐 수전해 성능이 향상되는 것을 보여준다. 이 연구에 의하면 크롬은 KOH와 NaClO가 1:2로 혼합된 용액에서 수열처리 (hydrothermal)를 하게 되면 NaClO로 인해 철을 제외한 합금 원소들이 선택적으로 용출되어 철 산화물로만 이루어진 새로운 표면을 만들 수 있고, 이후 전기화학적 활성화를 통해 크롬을 제외한 철, 니켈 및 소량의 망간으로 이루어진 피막을 형성할 수 있는 것을 확인할 수 있다. 이에 Fig. 2에서는 표면 처리된 스테인레스 강이 일반적인 스테인레스 강에 비해 매우 향상된 426 mV@100 mA cm^{-2}의 수소 발생 성능을 가지는 것을 보여주고 있다.[33)] 따라서, 위 연구들은 스테인레스 강의 수전해 성능을 향상시키기 위해서 활성을 향상시키기 위한 표면 처리가 필요하다는 것을 시사하고 있다.

앞선 연구들과 같은 산세나 수열법과 같은 방법 이외에도 전해를 통한 단순 표면 처리만으로 수전해 성능을 향상시킨 연구들이 많이 진행되었다. 그 중 가장 많이 사용하는 방법은 고농도의 알칼리 전해질 내에서 양극산화 처리를 하는 것으로, 표면에 얇은 산화 피막과 나노 사이즈의 표면 식각을 형성할 수 있다. 이 때, 양극산화 메커니즘은 다음과 같이 작용한다.[34,35)]

$$Fe + 3h^+ \rightarrow Fe^{3+}\ (Fe_2O_3) \quad (5)$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \quad (6)$$

$$Fe^{3+} + 3h^+ \rightarrow FeO_4^{2-} \quad (7)$$

$$4OH^- + 4h^+ \rightarrow 2H_2O + O_2 \quad (8)$$

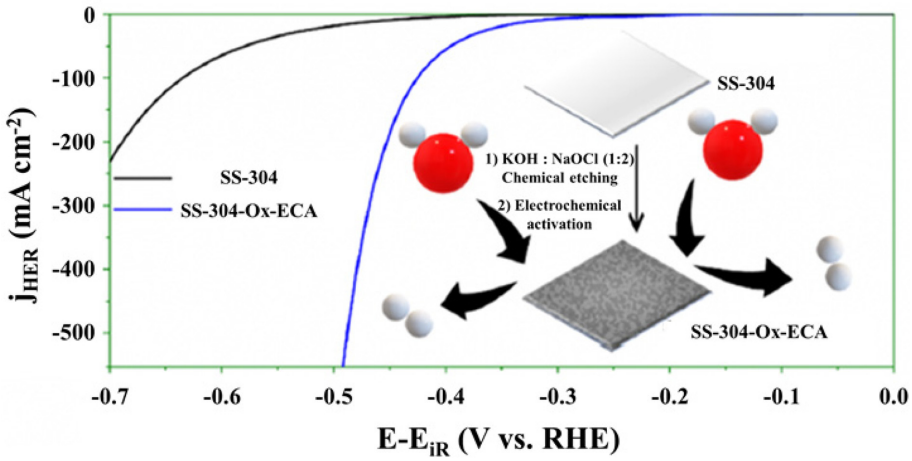

Fig. 2. HER activity of SS-304, and SS-304-Ox-ECA by linear sweep voltammetry with ohmic compensation. Reprinted with permission from ref. 33. Copyright 2018 American Chemical Society.

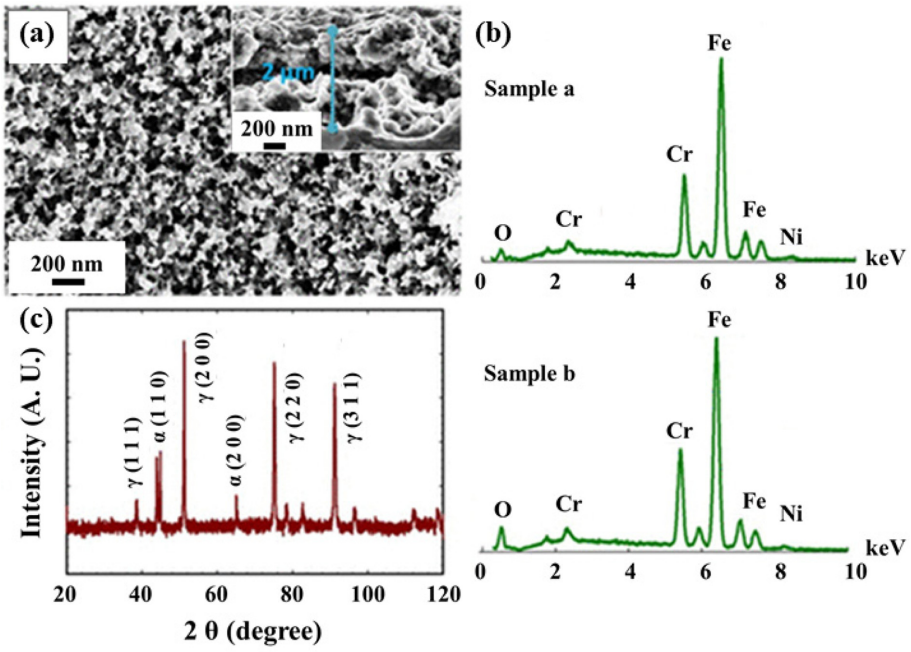

Fig. 3. (a) Top-view SEM image of NASS316L (a cross sectional view is shown as inlet), (b) energy dispersive spectroscopy (EDS) spectra for sample a (SS316L) and b (NASS316L), and (c) XRD pattern of NASS316L. Reprinted with permission from ref. 34. Copyright 2018 American Chemical Society.

또한, 양극산화는 기본적으로 식 (8)같은 산소 발생 반응을 수반하는데, 알칼리 전해질을 사용하면 reversible hydrogen potential (RHE) 값에 의해 과전압이 낮아져 더 높은 비율로 산소 발생 반응이 수반된다. J. S. Sagu의 연구에 의하면 10 M NaOH를 통해 양극산화를 했을 때, sponge-like 구조를 얻었는데, 양극산화 시간이 길어질수록 피막이 불안정해져 용해되는 것으로 알려져 있으며, 기계적 강도의 저하도 수반하여 갈라짐 현상이 많이 발생하는 것 또한 확인할 수 있었다.[35] 이에 알칼리 양극산화를 통한 표면 처리는 피막을 적절히 제조할 수 있는 기술이 필요하며, H. H. Farrag 연구 그룹에서는 에틸렌 글리콜, 메탄올, 물과 황산의 혼합 용액에서 표면처리를 진행하여 sponge-like Fe_2O_3의 안정적인 산화막을 얻었고, EDX 분석을 통해 표면처리를 진행했을 때, 표면의 구성이 스테인레스 강 대비 거의 변하지 않으나 산소 포함량이 증가하였음을 알 수 있다 (Fig. 3(b)). 이 때, 표면은 α상과 γ상의 Fe_2O_3임을 알 수 있고, 다양한 방법으로 스테인레스 강의 표면처리를 최적화할 수 있다. (Fig. 3(c)).[34] H. Schäfer의 연구에서는 이와 같은 단순한 표면처리의 최적화를 통해 산소 발생 성능을 매우 높게 향상시킨 연구 결과를 보여주었다. 7.2 M NaOH를 50°C 전해욕 하에서 양극산화를 진행하게 되면 그렇지 않은 스테인레스 강보다 200 mV가량의 과전압이 감소하는 것을 볼 수 있다. Fig. 4(a)에서는 성능 지표와 함께 철과 니켈의 함량을 표시하고 있는데, 기존 스테인레스 강이 갖는 70 %Fe 와 10 %Ni에 비해 알칼리 양극산화를 하게 되면 그 비율이 변하는 것을 볼 수 있다. 가장 최적화된 비율에 의하면 Fe:Ni이 1:2 정도로 변화하며, 산소 발생 반응에서 약 270 mV의 낮은 과전압을 갖게 된다 (Fig. 4(b)). 또한 Tafel 도시에서도 38.3 mV dec^{-1}을 보여주며 귀금속계 산소 발생 촉매에 가까운 활성을 나타내는 것을 알 수 있다 (Fig. 4(c)). 이 연구에 의하면 이는 전하이동(electromigration)이라는 현상에 의해서 표면의 상태가 변화하며, 고농도의 NaOH 전해질을 이용하여 스테인레스 강의 양극산화를 진행할 때 금속 원자가 고체 전해질인 금속 내에서 표면으로 이동하는 현상을 보이는 것으로 이외에도 여러 스테인레스 및 철 합금 강종에 대해서 적용할 수 있는 것을 알아내었다 (Fig. 4(d)).[36] M. Kim의 연구에서는 이와 같은 알칼리 양극산화를 이용한 표면 처리에 의해서 발생된 전하 이동 현상이 수소 발생 성능에도 영향을 미치는 것을 확인하였다. Fig. 5(a)-(c)에서는 25 wt% NaOH 전해질에서

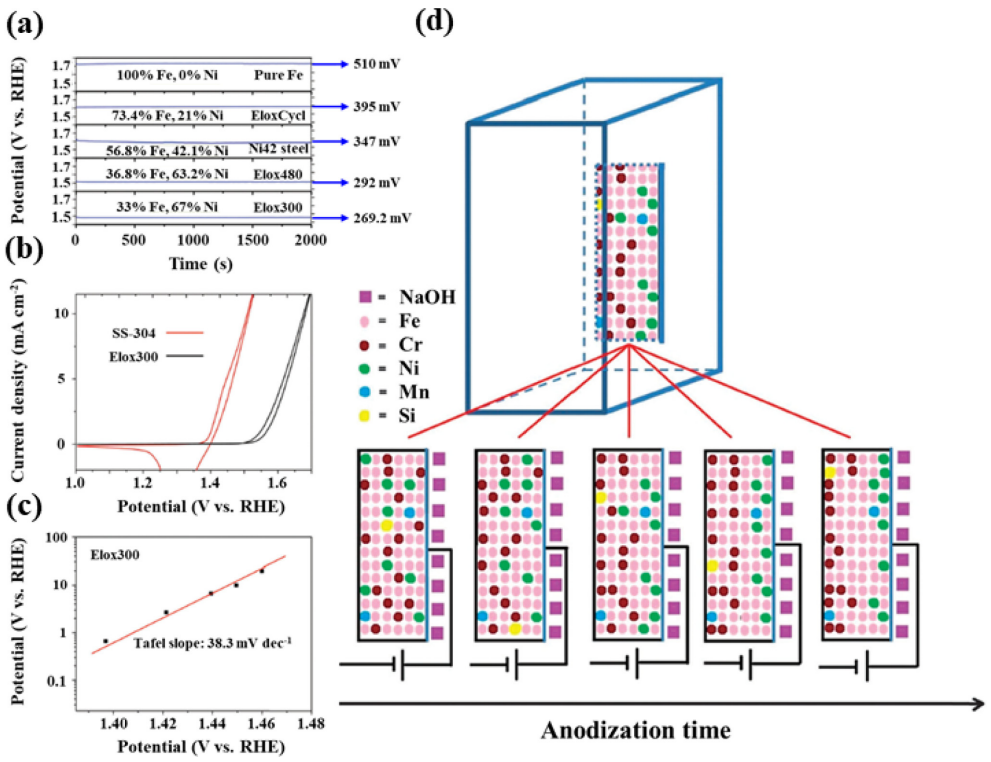

Fig. 4. (a) The dependence of the electrocatalytic oxygen evolution properties of the Ni : Fe relation using Fe and the other FeNi alloys. Blue arrows indicate the overpotential value for each sample. (b) A comparison of cyclic voltammetry of Elox300 and SS304. (c) Tafel plot of Elox300 in 5 M KOH. (d) Illustration of the enrichment of nickel on the surface of electro-oxidized SS304 steel under harsh conditions. Published by The Royal Society of Chemistry.[36)]

양극산화 처리된 스테인레스 강의 표면 SEM image이다. 양극산화 된 표면은 양극산화에 의해 거칠기가 증가한 것 이외에는 큰 변화가 관찰되지 않으며, Fig. 6(d)에서 확인할 수 있는 것처럼 비정질의 형태로 되어, 이로 인해 XRD에서는 기판인 스테인레스 강이 가지고 있는 austenite (JCPDS card: #33-0397)만이 검출된다. 하지만 Fig. 5(e)에서는 양극산화 시간에 따라 수소 발생 성능이 변화하는 것을 관찰할 수 있으며, Fig. 5(f)에서 Tafel 기울기에서도 극명한 차이를 보여 반응속도가 변화하였음을 알 수 있다. 이에 Fig. 5(g)에서 측정된 EIS는 수소 발생 과전압에서의 저항 차이가 극명하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Table 3에서는 각 표면 처리된 스테인레스 강의 표면 성분을 XPS로 확인한 at%이다. 이 때, 양극산화의 시간이 증가할

Table 3. Comparing composition of SS, HA-60, and HA-300.[37)]

Element	SS		HA-60		HA-300	
	at%	Normalized Contribution	at%	Normalized Contribution	at%	Normalized Contribution
O K	45.3	-	52.91	-	49.36	-
Fe K	7.23	0.73	7.43	0.42	5.06	0.27
Cr K	1.75	0.18	0.76	0.04	2.32	0.12
Ni K	0.92	0.09	9.6	0.54	11.61	0.61
Fe:Ni	$Fe_{0.89}Ni_{0.11}$		$Fe_{0.44}Ni_{0.56}$		$Fe_{0.3}Ni_{0.7}$	
(Fe+Ni):Cr	$(Fe, Ni)_{0.82}Cr_{0.18}$		$(Fe, Ni)_{0.96}Cr_{0.04}$		$(Fe, Ni)_{0.88}Cr_{0.12}$	

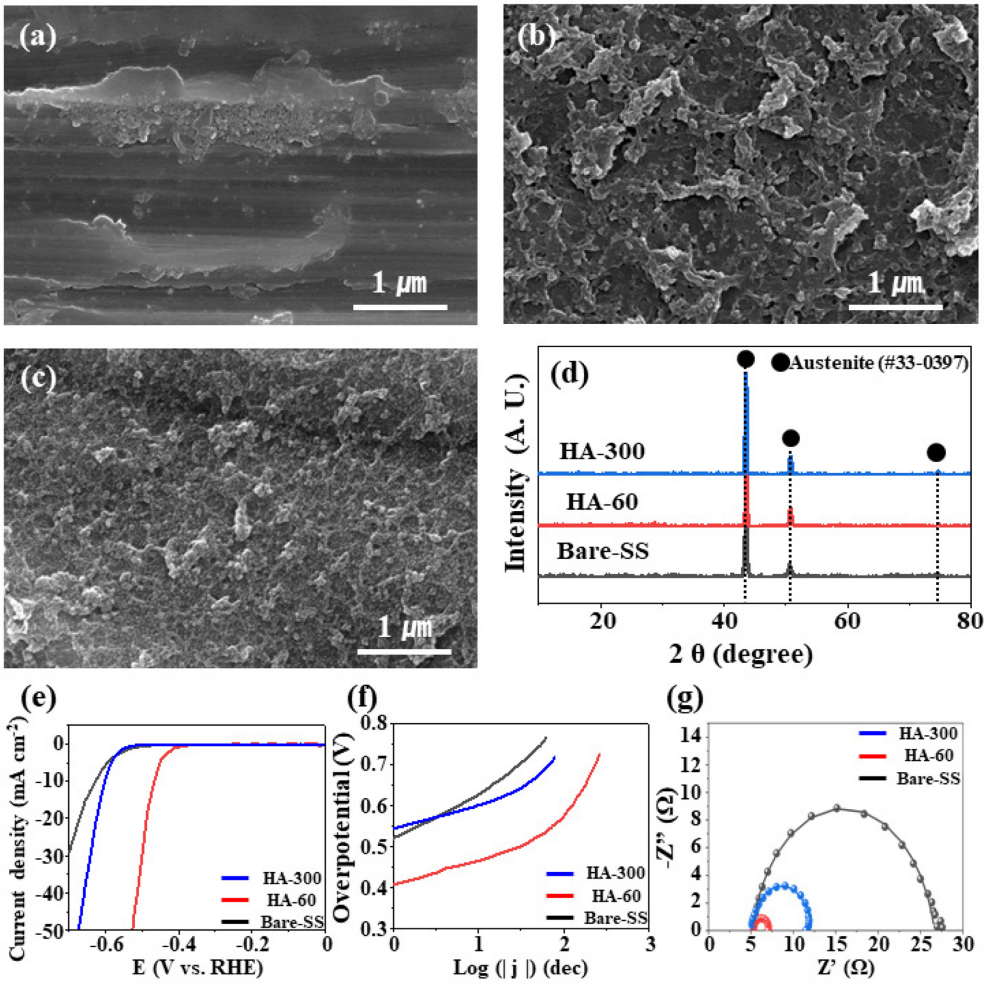

Fig. 5. Top-view SEM images of (a) Bare-SS, (b) HA-60, (c) HA-300. (d) XRD patterns, (e) linear sweep voltammetry curves, (f) corresponding Tafel slopes, and (g) EIS shown as Nyquist plots for the samples. All the electrochemical measurements were carried out with 1 M KOH. Reprinted with permission from ref 37. Copyright 2020 Elsevier.

수록 니켈의 농도가 증가하여 수소 발생 성능이 향상된 것으로 예상할 수 있다. 그러나, 양극산화 시간이 길어지면 니켈의 농도가 증가하였음에도 불구하고, 하지만 이를 통해 나중에는 크롬의 농도도 증가하는 현상이 발생하는 것을 밝혀냈으며, 함께 늘어난 크롬의 농도 때문에 비활성도도 증가하여 수소 발생 전극 성능의 최적점이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.[37] 이는 전하이동을 하는 니켈과 크롬이 유체역학 현상에 의해 전하이동 시 발생하는 항력(drag force)의 크기가 다르게 작용되기 때문에 발생하는 것으로 알려졌다. 위와 같이 단순한 표면 구성을 변화시키는 기법으로 높은 성능 향상을 이루어 냈으나, 반응이 지속될수록 크롬 농도의 증가에 의해 전극의 성능을 감소시킴으로 이를 극복할 방법이 새로이 요구된다.

3.2 산화물 코팅 표면 처리

스테인레스 강의 단순한 Cr leaching 표면처리에서는 넓은 표면적을 얻는 것이 어려웠으며, 차후에는 기판의 Cr로 인해 degradation이 일어날 가능성이 크다는 단점을 가지고 있다. 그리하여 M. Kim의 연구에서는 스테인레스 강에 비교적 치밀하고 넓은 표면적을 가지는 다공성 피막을 제조하기 위한 전통적인 방식의 양극산화법을 고안하게 되었다.[38] 스테인레스 강의 원 금속인 철의 양극산화는, 불소 이온을 포함한

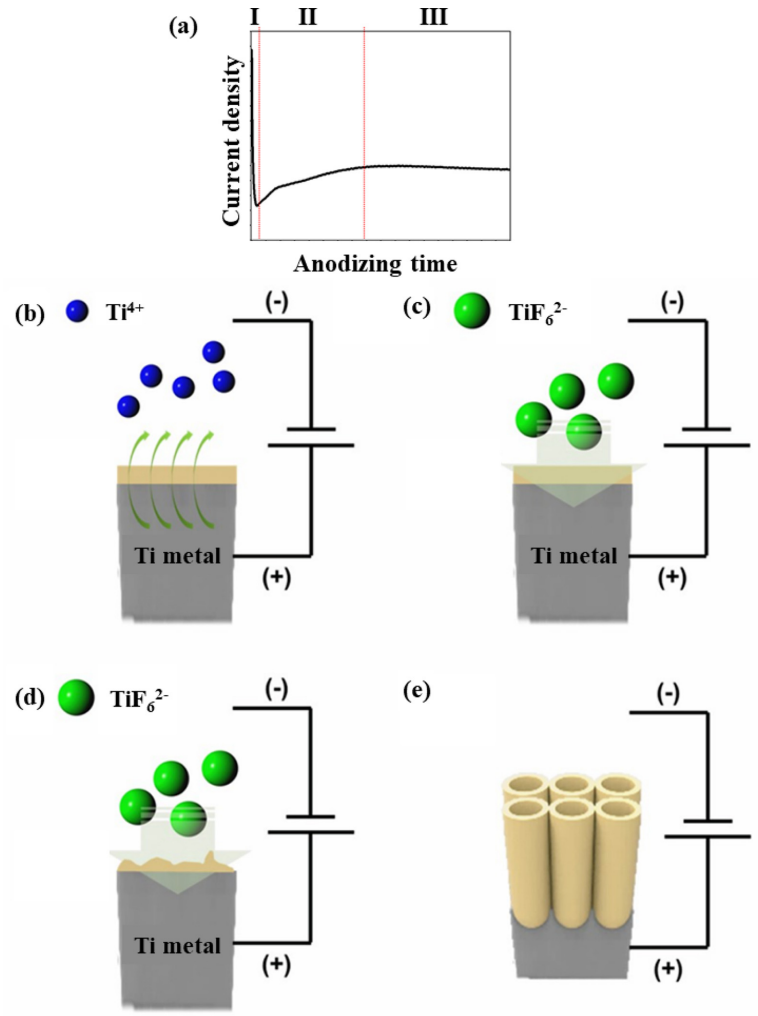

Fig. 6. (a) Time-current density curve of general anodizing process. (b) – (e) Schematic illustration of anodizing process with fluoride ion, generally represented by Ti anodization. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.[38)]

에틸렌 글리콜 전해질 기반의 타이타늄 양극산화와 유사한 메커니즘으로 양극산화를 할 수 있다. 그리하여 스테인레스 강도 이와 같은 메커니즘을 따르며, 양극산화를 진행할 때, 화학적으로 다음과 같은 반응식에 의해 생성과 용출이 발생한다.[39)]

$$2Fe \rightarrow 2Fe^{3+} + 6e^- \quad (9)$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \quad (10)$$

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 6H_2O \quad (11)$$

$$Fe_2O_3 + 12F^- + 6H^+ \rightarrow 2FeF_6^{3-} + 3H_2O \quad (12)$$

$$Fe(OH)_3 + 6F^- \rightarrow FeF_6^{3-} + 3OH^- \quad (13)$$

$$Fe^{3+} + 6F^- \rightarrow FeF_6^{3-} \quad (14)$$

이와 같은 생성과 용출 반응의 메커니즘은 Fig. 6(a)의 시간-전류밀도 그래프로 보여지고 있다.[40)] 메커니즘을 살펴보면 전기장이 가해질 때, 장벽층의 산화물이 먼저 생성되기 때문에, 초기에 전류밀도가 급격히 하강한다 (stage I). 이후에는 전류밀도가 소폭 상승하게 되는데 이는 표면에서 깊이 방향으로 용출이 발생하며, 산화막에서 기판에 가까워지기 때문에 저항이 감소하기 때문이다 (stage II). 이후, equilibrium에 의한 steady-state가 되면서 용출과 생성이 반복되며

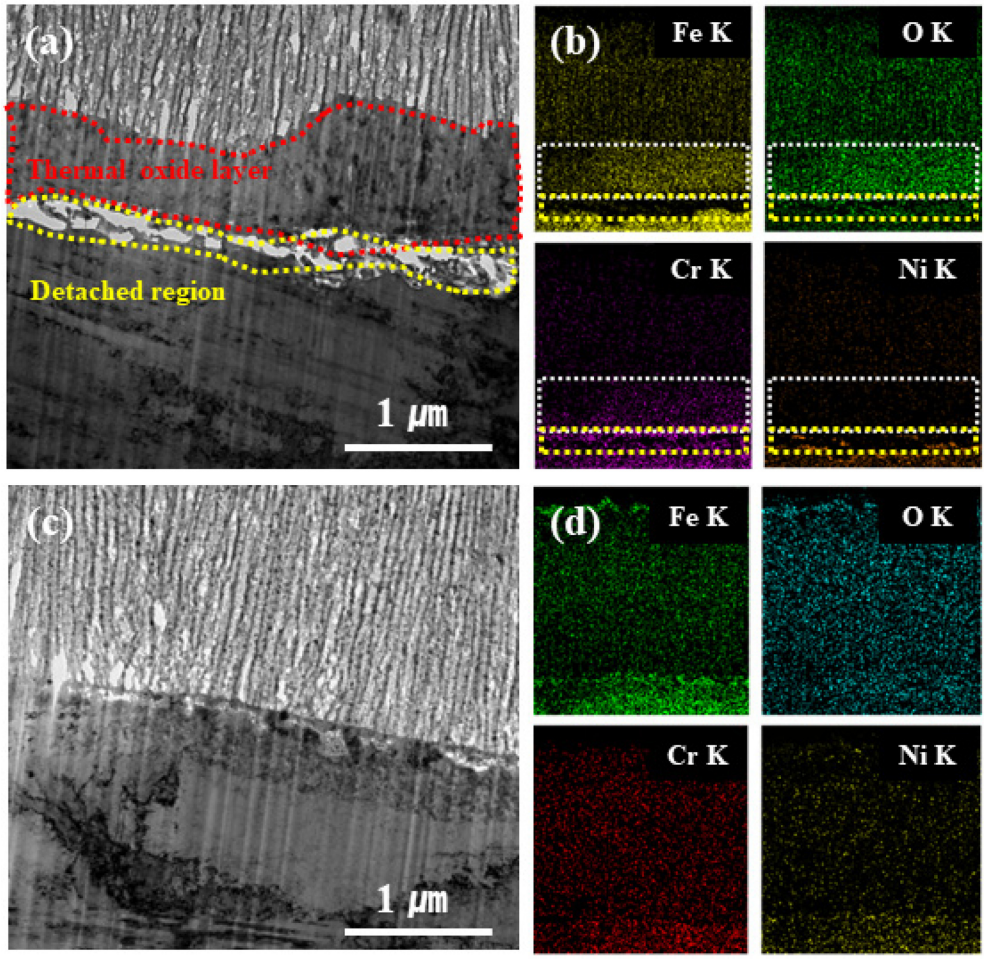

Fig. 7. TEM images and EDS-mapping of (a) and (b) EASS-air; (c) and (d) EASS-Ar/H_2. Reprinted with permission from ref 38. Copyright 2020 Elsevier.

성장하게 된다.[40-43] Fig. 6(b)-(e)에서는 이와 같은 메커니즘을 잘 나타내고 있으며,[43] 생성된 양극산화 피막은 Fig. 6(e)에서 그려진 것과 같은 튜브 형태의 나노 구조를 갖는다.[43] 이와 같은 양극산화 기법은 알칼리 전해 등과 같은 방법에 비해 균일하고 치밀한 철 산화물 나노 구조를 만들어 모제를 충분히 보호할 수 있으며, 촉매인 동시에 지지체로 작용할 수 있다는 장점을 가지고 있다.[44,45]

일반적으로 합금의 양극산화를 진행하였을 때, 피막에는 합금 성분의 일부가 남아있게 된다.[46,47] Fig. 7에서는 스테인레스 강을 양극산화하여 만든 피막의 cross-sectional view의 EDS mapping profile을 보여준다. 이 때, 양극산화 피막 내에 합금 성분인 크롬과 니켈도 함께 남아 있는 것을 확인할 수 있다.[38] 이는 일반적으로 합금의 양극산화에도 기본적인 주재료 금속의 양극산화 기법을 따라가기 때문으로 알려져있다. 그러나 이와 같은 스테인레스 강의 양극산화에서는 니켈의 농도가 매우 낮은 것을 확인할 수 있는데, Y. Wang의 연구에 의하면 양극산화 메커니즘이 진행되면서, 산화물 내에 크롬은 남아있게 되나, 니켈의 경우에는 용출속도가 빠르기 때문에 농도가 더 낮게 나타나는 것이다.[48] 그리고 양극산화 피막의 응용에서 중요한 것은 열처리 환경에 따른 차이가 발생하는 점이다. Fig. 7(a)를 보면 air에서 열처리를 진행했을 때 양극산화 피막과 모제 사이에 두꺼운 산화 피막이 발생한 것을 알 수 있다. 이는 공기 중의 산소 확산에 의해 발생하며, 대부분의 양극산화 피막을 열처리를 할 때 발생하게 된다. 특히, 철 또는 스테인레스 강의

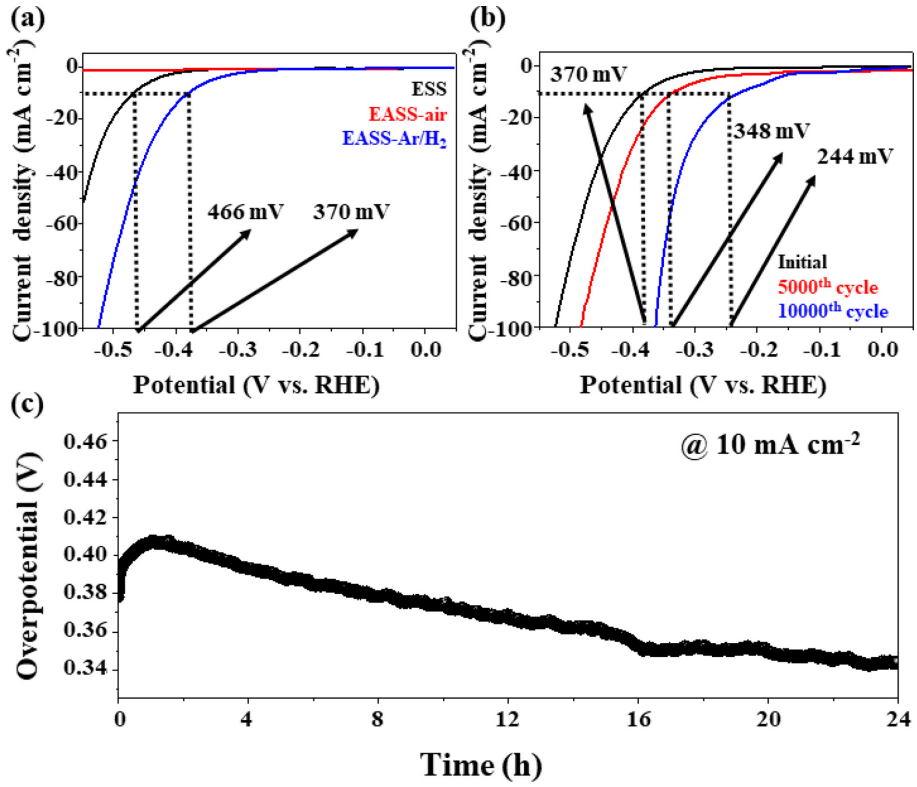

Fig. 8. (a) polarization curves of ESS, EASS-air, and EASS-Ar/H_2, (b) polarization curves of EASS-Ar/H_2 before and after linear sweep voltammetry for 10,000 cycles. (c) Long-term stability test as measured by chronopotentiometry for 24 h at 10 mA cm^{-2}. All the electrochemical measurement were carried out with 1 M KOH. Reprinted with permission from ref 38. Copyright 2020 Elsevier.

양극산화에서는 Fig. 7(a)의 detached region처럼 부착성이 낮아지는 문제점이 발생하고 전기전도도를 저하시키는 역할을 한다. 그리하여 Fig. 7(c)와 같이 아르곤이나 Ar/H_2와 같은 혼합 가스를 사용하여 열처리를 하게 되면 산소 결함의 발생을 통해 전기전도성을 높이고 촉매 자리를 제공함과 더불어 모제와의 부착성을 높이고 두꺼운 열 산화막의 발생을 억제한다는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 8(a)에서는 양극산화 피막에 대한 수소 발생 성능을 확인하였고, 양극산화 표면처리 이후 비활성 가스에서 열처리되었을 때 모제인 스테인레스 강 금속보다 향상된 수소 발생 성능을 보여주는 것으로 확인되었다. 아울러, 내구성 테스트를 진행하였을 때, 성능이 오히려 향상되는 결과값을 보여주었다 (Fig. 8(b)-(c)). 이는 Fig. 9(a)-(d)의 XPS 결과에서 확인된 것처럼 수소 발생 반응이 진행되면서 산소 결함이 증가하며, 일부 산화물이 수산화물로 변화하면서 시너지효과를 일으키는 것으로 확인되었다. 그리하여 고전류밀도에서도 수소 발생 성능을 지속적으로 유지하며 전극이 작동되는 것을 확인하였다.[38]

3.3 산화물 코팅의 성능 향상을 위한 기타 표면 처리 기술

양극산화 피막을 전기화학적으로 응용하기 위해서 얇은 다공성 피막을 형성하는 것이 중요하다. 이는 산화물과 산화물 grain 사이에 전도성이 좋지 않기 때문인데, 접착제와 전도성 물질을 쓰지 않는다는 장점인 동시에 단점이 되는 부분이다. 이에 H. Asoh의 연구에서는 황산과 과산화수소 전해질을 이용하여 매우 얇은 다공성 피막을 구현할 수 있었다. 하지만 이 방법은 피막에 크롬의 농도가 매우 높게 남아있어 수전해 기술에 응용하기 위한 새로운 방법이 필요할 것으로 생각된다.[49] 다른 방법으로 J. Lee 연구 그룹에서는 고온 글리세롤 기반의 불소를 포함하지 않는 전해질에서도 양극산화가 가능한 것을 보여주었다. V.

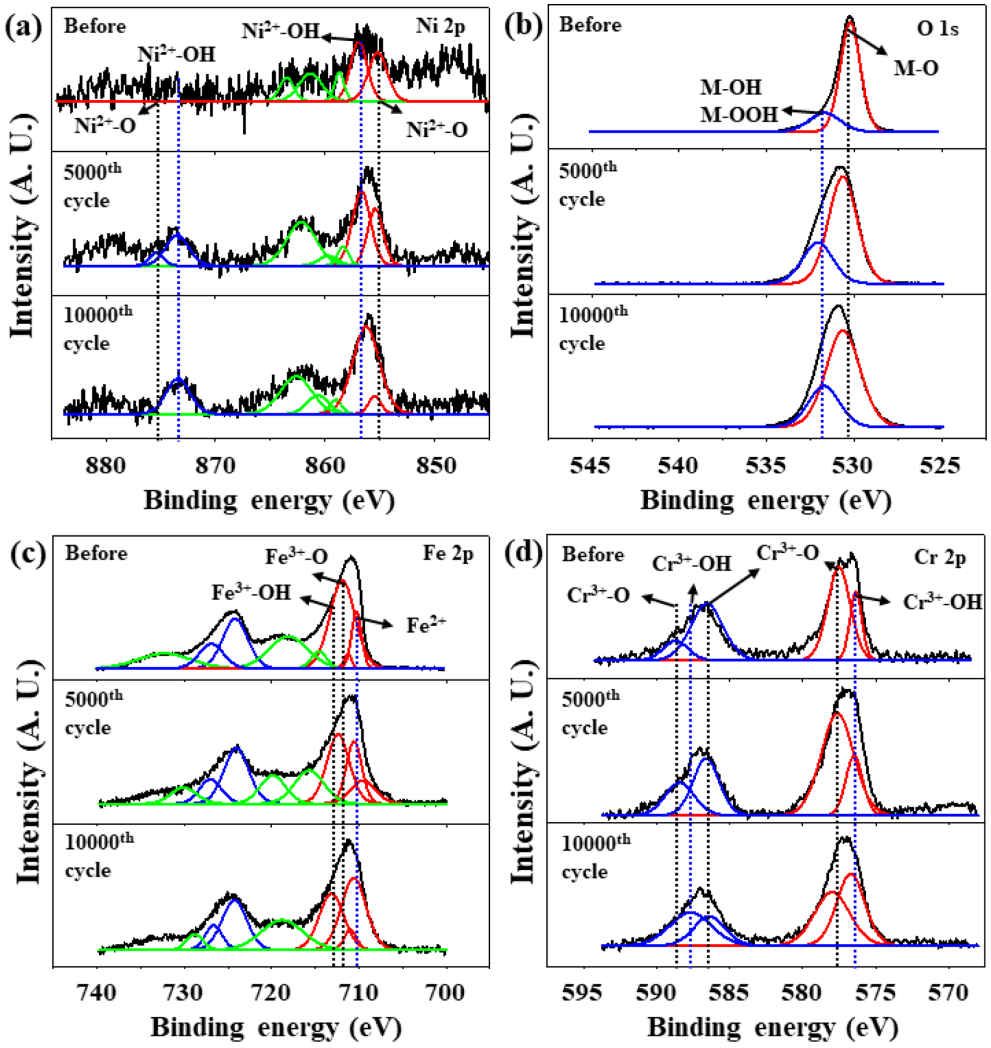

Fig. 9. XPS spectrums of EASS-Ar/H_2 by different number of operating cycle. (a) Ni2p, (b) O1s, (c) Fe2p, and (d) Cr2p. Reprinted with permission from ref 38. Copyright 2020 Elsevier.

Klimas의 연구는 글리세롤과 같은 높은 점도의 전해질은 이온 전도도가 매우 낮은데,[50,51] 고온을 통해서 이를 활성화하여 양극산화로 나노 구조를 만들 수 있었다. 특히 주목할 만한 점은 다른 양극산화 기법에 비해 두께가 얇은 피막을 형성하여 계면 반응 응용 기술에서 큰 장점을 가지는 것을 예상할 수 있다.

또는 양극산화 피막에 다른 물질을 도핑하여 성능을 향상시키기도 한다. 실제로, H. Yoo의 연구에서는 타이타늄에 루테늄과 이리듐 등을 도핑하여 내구성을 매우 향상시킨 DSA를 연구하였다. 타이타늄의 양극산화에 루테늄과 이리듐의 단일공정 양극산화 기술을 도입하여 Fig. 10(a)-(d)에 나타나는 것처럼 타이타니아 나노튜브 내에 루테늄과 이리듐을 각각 1.12, 0.53 at%가량 도핑하였다. 특히, 이리듐의 경우에는 음이온 전구체가 존재하지 않는데, 이를 나노 입자화하여 전하를 띠게 함으로써 단일공정 양극산화가 적용되게 하였으며, Fig. 10(e)와 (f)를 보면 일반 양극산화된 타이타늄 전극에 비해 매우 높은 산소 발생 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 단일공정 양극산화는 앞선 연구 이외에도 음이온 전구체를 이용하여 양극산화 시에 도핑이 되게 하는 방법으로 다양한 연구결과가 제시되어 있다.[52,53] M. Kim의 연구에서는 앞

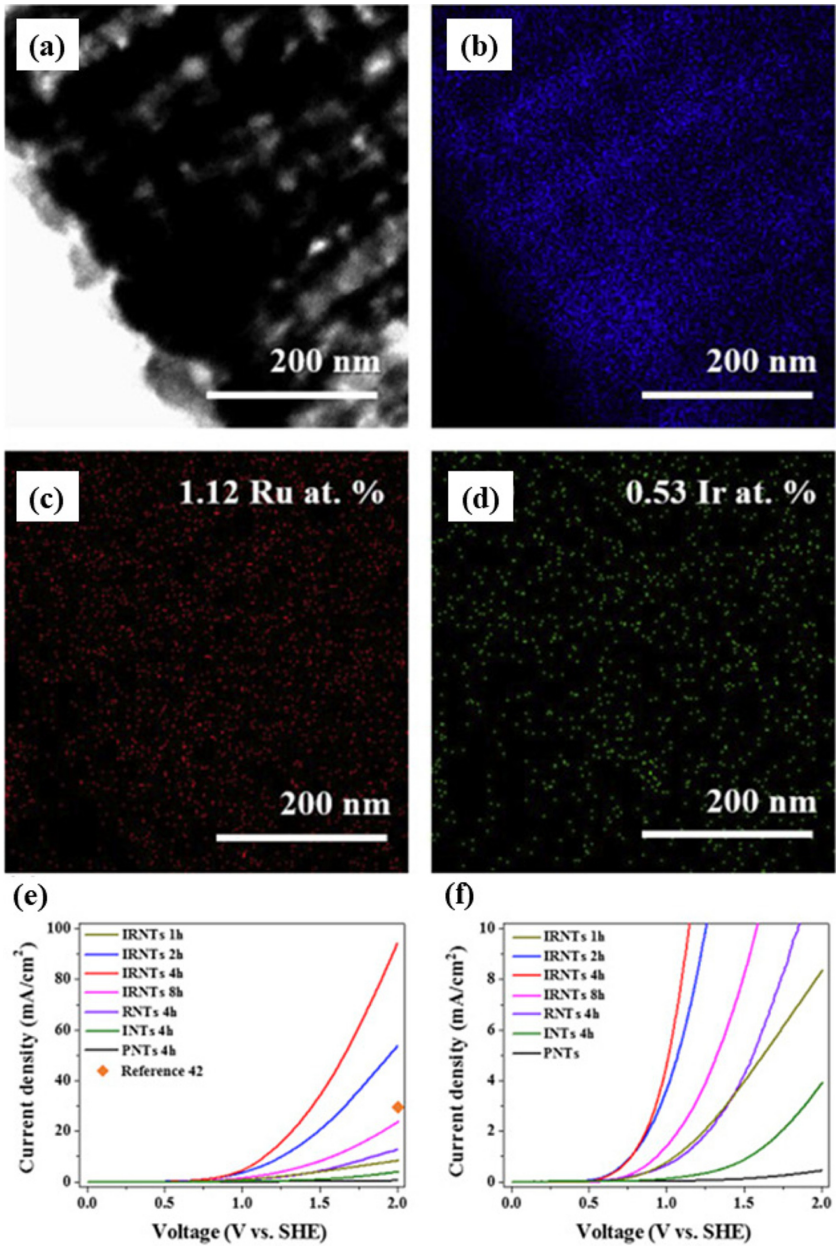

Fig. 10. The results of TEM-EDS mapping for IRNTs. Ti, Ru, and Ir are marked as blue (b), red (c), and green (d) spots, respectively. (e) and (f) The results for OER activity, where f is a high magnification of e near overpotential region. Reprinted with permission from ref 53. Copyright 2017 Elsevier.

선 타이타늄 양극산화에 사용하는 단일공정 양극산화법을 스테인레스 강의 양극산화에 적용하여 텅스텐을 도핑하는 방법을 고안하였다.[44] Fig. 11(b)-(d)에서는 텅스텐이 도핑된 양극산화 피막에 대한 profile을 보여준다. 이 때, 텅스텐은 양극산화 피막 내에 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있고, 전압의 증가에 따라 더 많은 도핑이 이루어짐을 알 수 있다 (Fig. 11(a)).[44] 이와 같은 기술들은 향후에도 스테인레스 강

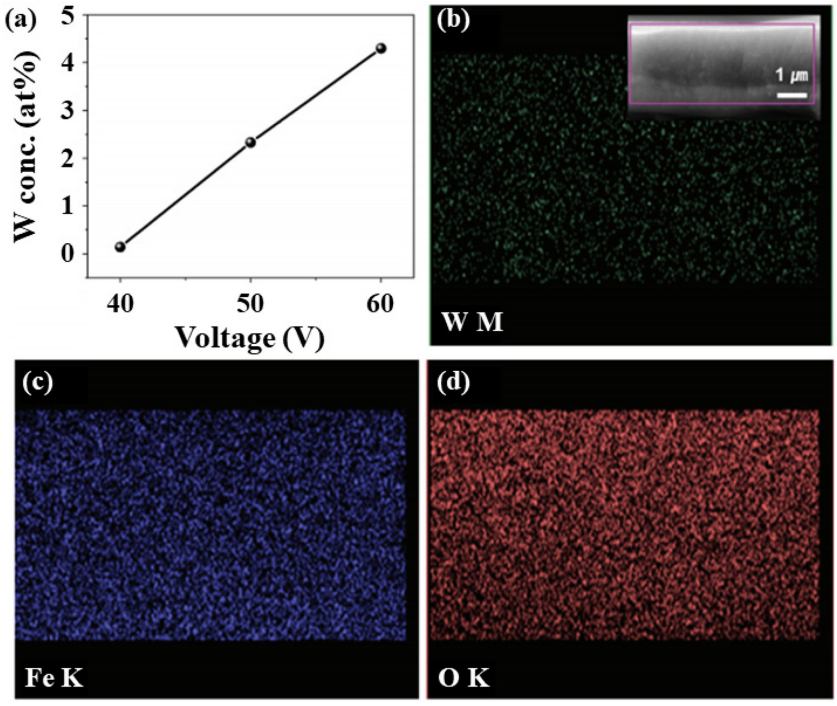

Fig. 11. (a) Linear relation between anodizing voltage and atomic % concentration of tungsten. EDS mapping images of tungsten incorporated anodic film on the stainless steel anodized at 60 V, (b) W–M, (c) Fe–K, (d) O–K, respectively. Reprinted with permission from ref 44. Copyright 2020 The Korean Institute of Surface Engineering.

의 양극산화나 다른 표면 처리에서 수전해 성능을 향상할 수 있는 기술로 충분히 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

스테인레스 강은 저비용의 수전해용 소재로서 다시금 각광받고 있으며, 이에 관련한 연구도 꾸준히 진행되고 있다. 또한, 스테인레스 강의 수전해 성능을 향상시켜서 실용화에 도달하기 위한 표면 처리 기술도 꾸준히 발전하고 있으며, 보다 더 나은 응용 기술을 위한 다양한 시도들이 이루어지고 있다. 그러나 현재 양극산화 또는 표면 처리 기술이 가진 한계를 극복하지 못하여 다른 수전해용 촉매 물질들에 비해 높은 성능을 나타내지 못하고 실용화에도 어려움을 가지고 있다. 이에 본 연구진을 비롯한 많은 연구진들이 스테인레스 강을 통한 수전해 촉매 연구에 있어서 실용 가능성에 초점을 맞추고 연구를 진행하고 있다. 또한, 스테인레스 강은 표면 처리뿐만 아니라 다른 모제의 성질만으로 실용 가능성이 매우 높은 수전해 전극을 개발해낼 수 있는 잠재력을 충분히 가지고 있으며, 이에 관한 특성을 규명하고 적용하기 위한 많은 공동연구들이 필요할 것으로 보인다.

감사의 글

"이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2020R1I1A1A01064020)."

References

1. X. Zou, and Y. Zhang, 'Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting' *Chemical Society Review*, **44**, 5148-5180 (2015).
2. N. Armaroli, and V. Balzani, 'The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities' *Angewante Chemie International Edition*, **46**, 52-66 (2007).
3. 권용근, 조은애, '수전해 기술 동향 및 전망', 재료마당, *대한금속재료학회*, **28**, 4-12 (2015)
4. H. Schäfer, and M. Chatenet, 'Steel: The Resurrection of a Forgotten Water-Splitting Catalyst' *ACS Energy Letter*, **3**, 574-591 (2018).
5. D. Chen, R. Lu, Z. Pu, J. Zhu, H. -W. Li, F. Liu, S. Hu,

X. Luo, J. Wu, Y. Zhao, and S. Mu, 'Ru-doped 3D flower-like bimetallic phosphide with a climbing effect on overall water splitting' *Applied Catalysis B – Environmental*, **279**, 119396 (2020).
6. S. Anantharaj, S. R. Ede, K. Sakthikumar, K. Karthick, S. Mishra, and S. Kundu, 'Recent Trends and Perspectives in Electrochemical Water Splitting with an Emphasis on Sulfide, Selenide, and Phosphide Catalysts of Fe, Co, and Ni: A Review' *ACS Catalysts*, **6**, 4660-4672 (2016).
7. K. Honda, and A. Fujishima, 'Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode' *Nature*, **238**, 37-38 (1972).
8. W. Han, K. Kuepper, P. Hou, W. Akram, H. Eickmeier, J. Hardege, M. Steinhart, and H. Schäfer, 'Free-Sustaining Three-Dimensional S235 Steel-Based Porous Electrocatalyst for Highly Efficient and Durable Oxygen Evolution' *Chem. Sus. Chem.*, **11**, 3661-3671 (2018).
9. T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, and K. Takanabe, 'Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion' *Scientific Report*, **5**, 13801 (2015).
10. X. Rong, J. Parolin, and A. M. Kolpak, 'A Fundamental Relationship between Reaction Mechanism and Stability in Metal Oxide Catalysts for Oxygen Evolution' *ACS Catalysts*, **6**, 1153-1158 (2016).
11. Y. -F. Li, and A. Selloni, 'Mechanism and Activity of Water Oxidation on Selected Surfaces of Pure and Fe-Doped NiO_x' *ACS Catalysts*, **4**, 1148-1153 (2014).
12. W. Zhou, H. Liu, J. Wang, D. Liu, G. Du, and J. Cui, 'Ag_2O/TiO_2 Nanobelts Heterostructure with Enhanced Ultraviolet and Visible Photocatalytic Activity' *ACS Applied Materials and Interfaces*, **2**, 2385-2392 (2010).
13. L. Jiang, G. Zhou, J. Mi, and Z. Wu, 'Fabrication of visible-light-driven one-dimensional anatase TiO_2/Ag heterojunction plasmonic photocatalyst' *Catalysis Communication*, **24**, 48-51 (2012).
14. J. Creus, J. De Tovar, N. Romero, J. Gracia-Anton, K. Philippot, R. Bofill, and X. Sala, 'Ruthenium Nanoparticles for Catalytic Water Splitting' *Chem. Sus. Chem.*, **12**, 2493-2514 (2019).
15. A. Singh, S. L. Y. Chang, R. K. Hocking, U. Bach, and L. Spiccia, 'Highly active nickel oxide water oxidation catalysts deposited from molecular complexes' *Energy and Environmental Science*, **2**, 579-586 (2013).
16. R. D. Smith, M. S. Prévot, R. D. Fagan, S. Trudel, and C. P. Berlinquette, 'Water Oxidation Catalysis: Electrocatalytic Response to Metal Stoichiometry in Amorphous Metal Oxide Films Containing Iron, Cobalt, and Nickel' *Journal of American Chemical Society*, **135**, 11580-11586 (2013).
17. J. J. Fillol, Z. Codolà, I. Garcia-Bosch, L. Gómez, J. J. Pla, and M. Costas, 'Efficient water oxidation catalysts based on readily available iron coordination complexes' *Nature Chemistry*, **3**, 807-813 (2011).
18. Q. –Q. Chen, C. –C. Hou, C. –J. Wang, X. Yang, R. Shi, and Y. Chen, 'Ir^{4+}-Doped NiFe LDH to expedite hydrogen evolution kinetics as a Pt-like electrocatalyst for water splitting' *Chemical Communication*, **54**, 6400-6403 (2018).
19. X. Gao, D. Chen, J. Qi, F. Li, Y. Song, W. Zhang, and R. Cao, 'NiFe Oxalate Nanomesh Array with Homogenous Doping of Fe for Electrocatalytic Water Oxidation' *Small*, **15**, 1904579 (2019).
20. G. Chen, T. Wang, J. Zhang, P. Liu, H. Sun, X. Zhuang, M. Chen, and X. Feng, 'Accelerated Hydrogen Evolution Kinetics on NiFe-Layered Double Hydroxide Electrocatalysts by Tailoring Water Dissociation Active Sites' *Advanced Materials*, **30**, 1706279 (2018).
21. Y. Li, S. Guo, T. Jin, Y. Wang, F. Cheng, and L. Jiao, 'Promoted synergy in core-branch CoP@NiFe–OH nanohybrids for efficient electrochemical-/ photovoltage-driven overall water splitting' *Nano Energy*, **63**, 103821 (2019).
22. M. Qu, Y. Jiang, M. Yang, S. Liu, Q. Guo, W. Shen, M. Li, and R. He, 'Regulating electron density of NiFe-P nanosheets electrocatalysts by a trifle of Ru for high-efficient overall water splitting' *Applied Catalysis B – Environmental*, **263**, 118324 (2020).
23. J. Li, P. Xu, R. Zhou, R. Li, L. Qiu, S. P. Jiang, and D. Yuan, 'Co_9S_8–Ni_3S_2 heterointerfaced nanotubes on Ni foam as highly efficient and flexible bifunctional electrodes for water splitting' *Electrochimica Acta*, **299**, 152-162 (2019).
24. M. Lee, M. S. Jee, S. Y. Lee, M. K. Cho, J. –P. Ahn, H. –S. Oh, W. Kim, Y. J. Hwang, and B. K. Min, 'Sloughing a Precursor Layer to Expose Active Stainless Steel Catalyst for Water Oxidation' *ACS Applied Materials and Interfaces*, **10**, 24499-24507 (2018).
25. M. –S. Balogun, W. Qiu, Y. Huang, H. Y. Yang, R. Xu, W. Zhao, G. –R. Li, H. Ji, and Y. Tong, 'Cost-effective alkaline water electrolysis based on nitrogen- and phosphorus-doped self-supportive electrocatalysts' *Advanced Materials*, **29**, 1702095 (2017).
26. B. C. M. Martindale, and E. Reisner, 'Bi-Functional iron-only electrodes for efficient water splitting with enhanced stability through in situ electrochemical regeneration' *Advanced Energy Materials*, **6**, 1502095 (2016).
27. X. Liu, B. You, and Y. Sun, 'Facile Surface Modification of Ubiquitous Stainless Steel Led to Competent Electrocatalysts for Overall Water Splitting' *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **5**, 4778-4784 (2017).
28. J. Park, H. Yoo, and J. Choi, '3D ant-nest network of α-Fe_2O_3 on stainless steel for all-in-one anode for Li-ion battery' *Journal of Power Sources*, **431**, 25-30 (2019).
29. S. K. Tiwari, A. K. L. Singh, and R. N. Singh, 'Studies on the electrocatalytic properties of some austenitic stainless steels for oxygen evolution in an alkaline medium' *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **319**, 263-274 (1991).
30. L. P. Bicelli, C. Romagnani, and M. T. Rosania,

'Hydrogen Evolution Reaction on Martensitic Stainless Steel' *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **73**, 783-786 (1976).
31. L. P. Bicelli, C. Romagnani, and M. T. Rosania, 'Hydrogen Evolution reaction on Ferritic Stainless Steel *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **74**, 529-532 (1977).
32. S. Anantharaj, S. Chatterjee, K. C. Swaathini, T. S. Amarnath, E. Subhashini, D. K. Pattanayak, and S. Kundu, 'Stainless Steel Scrubber: A Cost Efficient Catalytic Electrode for Full Water Splitting in Alkaline Medium' *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **6**, 2498-2509 (2018).
33. S. Anantharaj, H. Sugime, and S. Noda, 'Chemical Leaching of Inactive Cr and Subsequent Electrochemical Resurfacing of Catalytically Active Sites in Stainless Steel for High-Rate Alkaline Hydrogen Evolution Reaction' *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 12596-12606 (2020).
34. H. H. Farrag, A. A. Abbas, S. Y. Sayed, H. H. Alalawy, B. E. El-Anadouli, A. M. Mohammad, and N. K. Allam, 'From Rusting to Solar Power Plants: A Successful Nano-Pattering of Stainless Steel 316L for Visible Light-Induced Photoelectrocatalytic Water Splitting' *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **6**, 17352-17358 (2018).
35. J. S. Sagu, K. G. U. Wijayantha, M. Bohm, S. Bohm, and T. K. Rout, 'Anodized Steel Electrodes for Supercapacitors' *ACS Applied Materials and Interfaces*, **8**, 6277-6285 (2016).
36. H. Schäfer, S. Sadaf, L. Walder, K. Kuepper, S. Dinklage, J. Wollschläger, L. Schneider, M. Steinhart, J. Hardege, and D. Daum, 'Stainless steel made to rust: a robust water-splitting catalyst with benchmark characteristics' *Energy Environmental Science*, **8**, 2685-2697 (2015).
37. M. Kim, Y.-T. Kim, and J. Choi, 'Controlled contribution of Ni and Cr cations to stainless steel 304 electrode: Effect of electrochemical oxidation on electrocatalytic properties' *Electrochemistry Communications*, **117**, 106770 (2020).
38. M. Kim, J. Ha, N. Shin, Y. -T. Kim, and J. Choi, 'Self-activated anodic nanoporous stainless steel electrocatalysts with high durability for the hydrogen evolution reaction' *Electrochimica Acta*, **364**, 137315 (2020).
39. B. Sarma, A. L. Jurovitzki, R. S. Ray, Y. R. Smith, S. K. Mohanty, and M. Misra, 'Electrochemical capacitance of iron oxide nanotube (Fe-NT): effect of annealing atmospheres' *Nanotechnology*, **26**, 265401 (2015).
40. K. Xie, M. Guo, H. Huang, and Y. Liu, 'Fabrication of iron oxide nanotube arrays by electrochemical anodization' *Corrosion Science*, **88**, 66-75 (2014).
41. K. Lee, 'Principle of Anodic TiO_2 Nanotube Formations' *Applied Chemistry for Engineering*, **28**, 601-606 (2017).
42. K. Lee, A. Mazare, and P. Schmuki, 'One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes' *Chemical Review*, **114**, 9385-9454 (2014).
43. M. Kim, J. Lee, M. Je, B. Heo, H. Yoo, H. Choi, J. Choi, and K. Lee, 'Electric field-driven one-step formation of vertical p–n junction TiO_2 nanotubes exhibiting strong photocatalytic hydrogen production' *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 2239-2247 (2021).
44. M. Kim, J. Lee, K. Lee, Y. -T. Kim, and J. Choi, 'Preparation of Anodic Iron Oxide Composite Incorporated with WO_3 on the Stainless Steel Type-304 Substrate Through a Single-step Anodization' *Journal of Korean Industrial Surface Engineering*, **53**, 257-264 (2020).
45. J. Choi, J. K. Lee, J. H. Lim, and S. J. Kim, 'Technology Trends in Fabrication of Nanostructures of Metal Oxides by Anodization and Their Applications' *Journal of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, **19**, 249-258 (2008).
46. K. Kure, Y. Konno, E. Tsuji, P. Skeldon, G. E. Thompson, and H. Habazaki, 'Formation of self-organized nanoporous anodic films on Type 304 stainless steel' *Electrochemistry Communications*, **21**, 1-4 (2012).
47. H. Habazaki, K. Shahzad, T. Hiraga, E. Tsuji, Y. Aoki, 'Formation of Self-Organized Porous Anodic Films on Iron and Stainless Steels' *ECS Transactions*, **69**, 211-223 (2015).
48. Y. Wang, G. Li, K. Wang, and X. Chen, 'Fabrication and formation mechanisms of ultra-thick porous anodic oxides film with controllable morphology on type-304 stainless steel' *Applied Surface Science*, **505**, 144497 (2020).
49. H. Asoh, M. Nakatani, and S. Ono, 'Fabrication of thick nanoporous oxide films on stainless steel via DC anodization and subsequent biofunctionalization' *Surface and Coatings Technology*, **307**, 441-451 (2016).
50. V. Klimas, V. Pakštas, I. Vrublevsky, K. Chernyakova, and A. Jagminas, 'Fabrication and Characterization of Anodic Films onto the Type-304 Stainless Steel in Glycerol Electrolyte' *Journal of Physical Chemistry C,* **117**, 20730-20737 (2013).
51. J. Lee, H. -K. Choi, M. G. Kim, Y. S. Lee, and K. Lee, 'Formation of porous oxide layer on stainless steel by anodization in hot glycerol electrolyte' *Applied Chemistry for Engineering*, **31**, 215-219 (2020).
52. H. Yoo, Y. –W. Choi, and J. Choi, 'TiO_2 nanotubes with a doping of ruthenium oxide by single-step anodization for water oxidation applications' *ChemCatChem*, **7**, 643-647 (2015).
53. H. Yoo, K. Oh, Y. R. Lee, K. H. Row, G. Lee, and J. Choi, 'Simultaneous co-doping of RuO_2 and IrO_2 into anodic TiO_2 nanotubes: A binary catalyst for electrochemical water splitting' *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 6657-6664 (2017).