

# 고온 글리세롤 전해질에서 양극산화를 이용한 나노구조 스테인리스 스틸 산화막의 형성

이재원 · 최현국 · 김문갑 · 이영세 · 이기영<sup>†</sup>

경북대학교 나노소재공학부  
(2020년 2월 28일 접수, 2020년 3월 10일 심사, 2020년 3월 24일 채택)

## Formation of Porous Oxide Layer on Stainless Steel by Anodization in Hot Glycerol Electrolyte

Jaewon Lee, Hyun-Kuk Choi, Moon Gab Kim, Yong Sei Lee, and Kiyoung Lee<sup>†</sup>

School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, 2559 Gyeongsang-daero, Sangju 37224, Korea  
(Received February 28, 2020; Revised March 10, 2020; Accepted March 24, 2020)

### 초 록

본 연구에서는 304 계열의 스테인리스 스틸을 양극산화 하여 다공성 나노구조의 스테인레스 스틸 산화막을 형성하였다. 양극산화를 위한 전해질로  $K_2HPO_4$ 가 포함되어있는 글리세롤을 사용한다. 양극산화 시 전해질의 농도, 전해질의 온도, 인가전압과 같은 다양한 변수들에 의하여 산화물의 나노구조가 제어되었다.  $K_2HPO_4$  전해질 농도에 따른 산화막 형성을 비교했을 때 10 wt%의 전해질 농도에서 산화막 형성이 가장 잘 이루어졌다. 120~180 °C 범위에서의 전해질 온도에 따른 양극산화를 비교하였을 때 160 °C에서 균일한 다공성 구조의 스테인레스 스틸 금속 산화물이 형성됨을 확인하였다. 인가전압에 따른 금속 산화물 형성은 전해질 온도에 밀접한 관계가 있음을 밝혀냈다. 본 연구를 통하여 전해질의 농도, 온도 및 인가전압에 따른 산화물의 형성과 용해 반응이 평형을 이루었을 때 가장 정렬도가 높은 다공성 구조의 스테인레스 스틸 산화막을 형성할 수 있음을 밝혔다.

### Abstract

In this study, nanoporous iron oxide layers were fabricated by the anodization of 304 series stainless steel.  $K_2HPO_4$ /glycerol solution was used as an electrolyte for anodization. We investigated the anodization behavior according to various parameters such as electrolyte concentration, reaction temperature, applied voltage, and reaction time. As a result of anodization, we confirmed that the anodic growth rate of oxide layer on 304 series stainless steel increased with increasing the electrolyte temperature and applied potential. In order to form well-ordered porous nanostructures, the electrolyte temperature was at 160 °C, and the applied potential was at 30 V in 10 wt%  $K_2HPO_4$ /glycerol electrolyte.

**Keywords:** Anodization, Stainless steel, Porous structure, Hot glycerol electrolyte,  $K_2HPO_4$

## 1. 서 론

양극산화는 전기화학적 금속의 표면처리 방법 중 하나로 금속 시편을 양극으로 하고 상대전극을 음극으로 하여 전해질 내부에서 전류를 인가함으로써 금속 표면의 산화막을 인위적으로 제어하는 방법이다 [1]. 산업 현장에서 주로 사용되는 알루미늄과 마그네슘과 같은 금속은 일반적인 대기 또는 해양 환경에서 부식에 취약한 특성을 가지고 있다. 양극산화는 이러한 금속들의 내식성을 향상시키기 위한 방법으로 사용되며, 양극산화를 통해 산화막의 두께가 조절된 금속은 표면

이 부동태화되어 부식을 방지할 수 있다. 또한, 인위적으로 두께가 제어된 산화막의 굴절률 차이를 이용하면 금속 표면에 다양한 색깔을 구현할 수 있기 때문에 염료를 사용하지 않고 금속 표면을 도색하는데 사용되기도 한다[2-4]. 현재 양극산화는 대면적 또는 복잡한 구조를 가지는 금속의 표면 처리에 용이하고, 경제적이며 반응의 제어가 비교적 쉽다는 장점으로 인해 많은 연구, 개발이 이루어지고 있다.

양극산화 기술은 단순히 금속 산화물의 두께 조절에 국한되지 않고 금속 표면에 산화물 나노구조를 형성하는 데 사용되기도 한다. 특히, 1995년 일본의 Masuda 연구팀에서는 황산, 인산, 옥살산 조건에서 알루미늄의 양극산화를 통한 정렬도가 매우 높은 다공성 알루미늄 산화막을 형성하였으며, 이후 다양한 금속의 산화물 나노구조를 형성하기 위한 연구가 매우 활발하게 수행되어 왔다[5-7]. 양극산화를 통한 금속 산화물 나노구조 형성에 관한 연구의 대부분은 산성 전해질 조건에서의 알루미늄의 양극산화 또는 불소 이온이 포함된 전해질에서의 타이타늄의 양극산화가 주를 이루고 있다[5-7]. 1998년 Melody 연구

<sup>†</sup> Corresponding Author: Kyungpook National University,  
School of Nano & Materials Science and Engineering, 2559 Gyeongsang-daero,  
Sangju 37224, Korea  
Tel: +82-54-530-1333 e-mail: kiyoung@knu.ac.kr

**Table 1. Chemical Composition of Stainless Steel from EDX Analysis**

Element	Wt %	Atomic %
Fe	71.06	67.25
Cr	18.10	18.40
Ni	8.09	7.29
C	1.08	4.76
Mn	0.93	0.90
Si	0.38	0.71
Al	0.36	0.70
Total	100.00	100.00



**Figure 1. Schematic diagram of the instrument used in the experiment. The potential is applied by DC power source (ODA-EX300-4) and current is measured by digital multimeter (KEITHLEY 2000). The reaction temperature is controlled with a hot plate.**

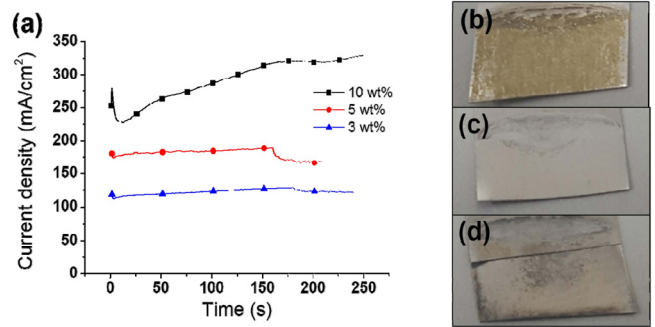
탐은 기존의 양극산화와는 다르게 증성 또는 약알칼리성의  $K_2HPO_4$  염을 글리세롤에 용해한 전해질을 활용하여 고온 조건에서 두꺼운 산화막을 형성시키는 양극산화법을 제시하였다[8]. 이와 같은 양극산화법은 높은 온도에서 반응하는 특징으로 인해 전해질의 온도에 따라 화학적 용해 속도를 조절하기가 용이하다는 장점을 가지고 있다. 이런 장점으로 인해 고온 글리세롤 전해질을 이용한 양극산화는 Al, Ti, Nb, Ta과 같은 다양한 금속의 양극산화를 통하여 나노 채널 구조(channel structure), 나노 튜브 구조(nanotube structure), 피쉬본 구조(fishbone structure), 덴드라이트 구조(dendrite structure), 꽃잎구조(petal structure)와 같은 다양한 나노구조의 산화물 형성이 가능하다[9-16].

본 연구에서, 지금까지 시도되지 않았던 스테인리스 스틸 표면에 다공성 나노구조를 형성하기 위해 고온 글리세롤 전해질에서 양극산화를 수행하였다. 양극산화를 통한 다공성 구조의 형성을 위해 전해질의 농도, 반응 온도, 인가전압, 반응 시간 등 다양한 매개변수를 조절하여 다공성 나노구조 형성을 위한 최적의 양극산화 조건을 알아냈다.

## 2. 실험

실험에 사용된 시편은 304계열의 스테인리스 스틸로 자세한 조성은 Table 1에 나타났다. 시편은 1 cm × 1 cm의 크기로 절단되었으며 자연산화막의 제거와 균일한 반응면적을 위해 1,200 grit의 연마지를 사용하여 표면을 연마하였다. 이후, 표면의 유기물질이나 오염물질을 제거하기 위해 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 각각 10 min 씩 초음파 세척을 실시하였다.

양극산화 전 전해질은 가열교반기(MaXtir 500H, Daihan)를 사용하여 200 °C에서 2 h 동안 가열시킨 뒤, 양극산화를 수행하기 위한 온도에서 1 h 동안 가열시킴으로써 전해질 속 수분을 제거하였다. 양극산



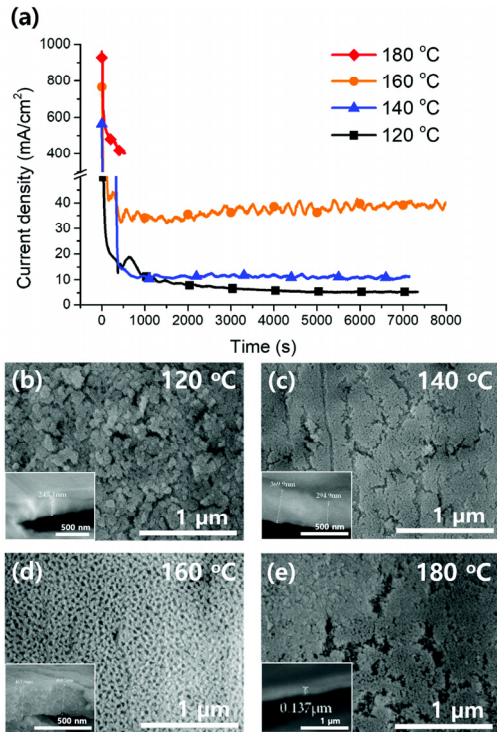
**Figure 2. (a) Current density transient during anodization at 30 V in the electrolytes with different concentration of  $K_2HPO_4$  at 180 °C. (b)~(d) Optical images of the anodized stainless steels in the different concentration of  $K_2HPO_4$  (b) 10 wt%, (c) 5 wt%, and (d) 3 wt%.**

화는 3, 5, 10 wt%의  $K_2HPO_4$  (Sigma-Aldrich)를 포함하는 글리세롤 (above 99.0%, Sigma-Aldrich) 전해질에서 120~160 °C의 온도범위에서 수행되었으며, 전압은 DC power supply (ODA EX300-4)를 사용하여 10~50 V의 다양한 전압을 인가하였으며, 전류의 측정에는 multimeter (Keithley 2000)가 사용하였다. 실험의 개략도는 Figure 1에 도식하였다. 양극산화 후 형성된 표면 산화물의 미세구조 분석에는 주사전자현미경 (FE-SEM, JSM-6701F JEOL)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

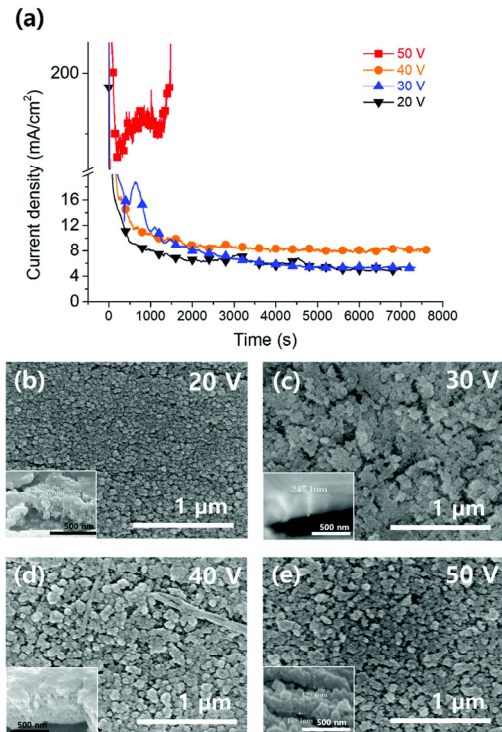
고온 글리세롤 전해질에서 스테인리스 스틸의 양극산화를 위한 최적의 조건을 찾기 위한 실험으로 우선 적절한 전해질의 농도를 찾기 위한 실험이 수행되었다. Figure 2는 전해질 온도와 인가전압을 180 °C와 20 V로 고정된 후 전해질의 농도를 변화 시켰을 때의 양극산화 전류 곡선을 나타낸 그래프와 그에 따른 스테인리스 스틸 시편의 모습을 보여준다. Figure 2 (a)에서 양극산화 전류가 전해질 농도가 증가함에 따라 상승 증가하는 것을 확인할 수 있다. 시간에 따른 전류 밀도 곡선을 보면 3과 5 wt%의 경우 일반적인 양극산화 전류 곡선과는 다르게 전류가 일정하게 유지되는 것을 통해 금속의 용출반응이 증가함을 알 수 있었다[1]. 반면, 10 wt%의 경우 초기에 일반적인 양극산화 전류 거동을 따르는 것으로 보아 산화물 형성이 잘 이루어지고 있음을 유추할 수 있으나 시간이 지남에 따라 반응열로 인하여 전류가 급격하게 상승하는 모습을 확인할 수 있다[17,18]. Figure 2 (b~d)는 각각 10, 5, 3 wt%의 양극산화 후 시편의 모습을 보여준다. 전류 곡선 그래프에서 추측한 대로 10 wt%에서 표면에 갈색계열의 산화막이 형성되어 있음을 확인하였다. 하지만 3과 5 wt%의 경우 산화막이 매우 얇게 형성되거나 금속이 용해(etching)된 모습을 볼 수 있는데 이는 산화막의 형성과 용출 반응 사이의 평형이 맞지 않고 용출 반응이 더 우세하게 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 이 실험 결과를 통하여 10 wt%의  $K_2HPO_4$ 의 농도가 스테인리스 스틸 금속 산화물 형성에 가장 알맞은 조건이라는 것을 알 수 있었다.

스테인리스 스틸의 양극산화를 위한 최적의 전해질 온도를 확인하기 위해  $K_2HPO_4$ 의 농도와 인가전압을 10 wt%와 30 V로 각각 고정된 뒤 다양한 반응 온도에서 양극산화를 수행하였다. Figure 3 (a)는 10 wt%  $K_2HPO_4$ 의 농도에서 30 V를 2 h 동안 인가했을 때 온도에 따른 전류밀도 그래프를 보여주며 Figure 3 (b~e)는 각각의 온도 조건에서 형성된 나노구조의 주사전자현미경 이미지를 보여준다. Figure 3 (a)



**Figure 3.** (a) Current density transient and (b)~(e) top surface FE-SEM images of anodized stainless steel at 30 V for 2 h in 10 wt%  $K_2HPO_4$ /glycerol electrolyte at (b) 120 °C, (c) 140 °C, (d) 160 °C, (e) 180 °C. In sets show cross-sectional SEM images of the anodic oxide layers.

에서 180 °C의 경우 30 V의 조건에서 과도한 전류밀도로 인한 반응열이 전해질의 온도를 높이고, 높아진 전해질의 온도로 인해 다시 전류밀도가 급격하게 상승하는 현상을 보여 양극산화를 긴 시간 지속할 수 없었다. 120~160 °C에서 전류밀도는 180 °C와 마찬가지로 초기에 높은 전류밀도에서 시작하여 급격히 감소하며 이후 각각의 온도에서 안정화된 전류밀도값으로 유지된다. 이때 안정화되는 전류밀도는 온도에 비례하여 증가하며 각각 120 °C에서 5 mA/cm<sup>2</sup>, 140 °C에서 12 mA/cm<sup>2</sup>, 160 °C에서 37 mA/cm<sup>2</sup>의 값을 가진다. 160 °C에서 일어나는 전류밀도의 주기적인 진동은 온도 조절을 위한 실험 장치의 주기적인 온도의 상승과 하강 및 교반에 의한 전해질의 흐름, 높은 전압 및 전류 조건에서 일어나는 기체의 주기적인 발생과 제거와 같은 다양한 요인에 의해 일어날 수 있으며 이러한 현상이 실험 결과에 미치는 영향은 미미한 것을 반복적인 실험 결과로써 확인했다. 실험 결과 모든 조건에서 표면에 나노 입자들이 응집되어 있는 형태의 산화막이 형성되었음을 주사전자현미경 이미지를 통하여 확인하였다[Figure 3 (b~e)]. 120 °C에서 표면은 불규칙한 구조의 산화막이 형성되었으며, 반응온도가 140 °C에서 160 °C로 높아질수록 표면에 형성된 기공의 정렬도가 점점 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 140 °C에서는 내경이 주사전자현미경의 측정이 불가능할 정도로 작고 표면에 균열이 많은 모습을 보였으며, 160 °C에서 상대적으로 정렬도가 높은 다공성 나노구조를 확인하였다. 180 °C의 경우, 두 가지 표면 구조를 확인할 수 있는데 산화막의 안쪽 면에서는 넓은 기공의 구조를 볼 수 있으나, 이런 구조가 반응열과 과도한 전류밀도로 인해 용해되어 덮여있는 구조 또한 볼 수 있었다. Figure 3 (b~e)의 삽입된 이미지는 생성된 산화막의 두께를 보여준다. 산화막의 두께는 각각 120 °C에서 약 200 nm,



**Figure 4.** (a) Current density transient and (b)~(e) top surface FE-SEM images of anodized stainless steel at 120 °C for 2 h in 10 wt%  $K_2HPO_4$ /glycerol electrolyte at (b) 20 V, (c) 30 V, (d) 40 V, (e) 50 V. In sets show cross-sectional SEM images of the oxide layers.

140 °C에서 약 320 nm, 160 °C에서 약 450 nm, 180 °C에서 약 100 nm로 180 °C에서의 짧은 반응시간을 고려하면 온도와 비례하여 증가하는 모습을 보여준다. 양극산화 온도의 실험 결과, 160 °C 30 V에서 2 h간 양극산화를 수행한 결과 정렬된 다공성 구조를 얻을 수 있었으며, 180 °C 미만의 온도에서 인가전압의 조절을 통한 다공성 구조 형성 가능성을 확인하였다.

Figures 4~6에서는 양극산화 시 전해질의 온도와 전압에 따른 스테인리스 스틸 금속 산화물 형성 거동을 알아보았다. Figure 4 (a)는 양극산화 시 전해질 온도를 120 °C로 고정한 후 전압을 20~50 V로 다양하게 인가하였을 때의 전류밀도를 보여준다. Figure 4 (b~e)은 Figure 4 (a)의 결과로 형성된 시편의 주사전자현미경 이미지를 보여준다. Figure 4 (a)에서 전류밀도는 전압과 비례하여 증가하는 경향을 보여준다. 50 V의 경우 높은 전압으로 인해 전류밀도가 매우 높게 흘렀으며 이는 높은 반응열로 인해 전해질의 온도가 높아지기 때문인 것으로 판단된다[18]. 20 V에서 40 V 전압범위에서 전류밀도는 인가전압이 증가함에 따라 상승하였으며 다만 20 V와 30 V의 경우는 비슷한 전류밀도를 보여준다. Figure 4 (b~d)의 주사전자현미경 이미지 분석 결과, 20과 30 V에서 산화물의 규칙적인 다공성 구조는 보이지 않았으며, 40과 50 V에서 불규칙한 미세 공극 구조가 형성됨을 확인하였다. 일반적으로 양극산화 시 높은 전해질 온도와 농도에서 빠른 용해 반응으로 내경을 넓힐 수 있지만 본 실험에서는 비교 실험에 비하여 상대적으로 낮은 온도로 인한 느린 화학적 용해 속도가 원인으로 여겨진다[19]. 또한, 삽입된 단면의 이미지에서 20과 30 V에서 형성된 산화막은 각각 200, 230 nm의 두께를 가지며 앞서 언급한대로 전류밀도가 비슷하여 두께 역시 큰 차이를 보이지 않는다. 반면 40 V에서

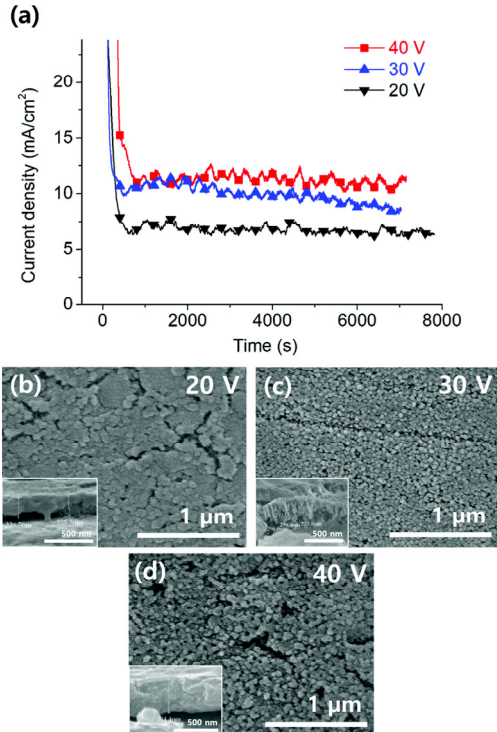


Figure 5. (a) Current density transient and (b)~(d) top surface FE-SEM images of anodized stainless steel at 140 °C for 2 h in 10 wt% K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/ glycerol electrolyte at (b) 20 V, (c) 30 V, (d) 40 V. In sets show cross-sectional SEM images of the anodic oxide layers.

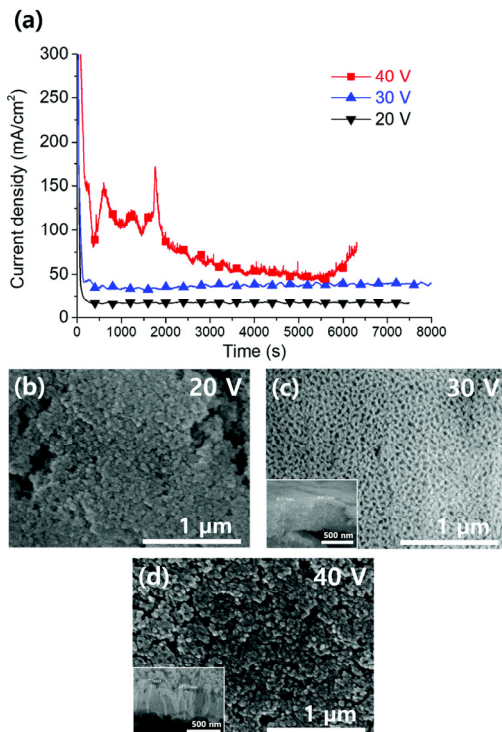


Figure 6. (a) Current density transient and (b)~(d) top surface FE-SEM images of anodized stainless steel at 160 °C for 2 h in 10 wt% K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/ glycerol electrolyte at (b) 20 V, (c) 30 V, (d) 40 V. In sets show cross-sectional SEM images of the anodic oxide layers.

형성된 산화막의 두께가 400 nm로 전류밀도에 가 상승함에 따라 증가한 것을 볼 수 있다.

Figure 5 (a)는 140 °C에서 전압에 따른 양극산화 전류밀도 그래프를 보여주며 Figure 5 (b~d)은 생성된 산화막의 주사전자현미경 이미지를 보여준다. Figure 5 (a)의 전류밀도는 앞서 위에 언급한 경우와 같이 전압이 증가함에 따라 상승하는 경향을 보였다. Figure 5 (b~d)의 주사전자현미경 이미지 분석 결과, 20과 30 V에서 미세한 다공성 구조를 확인하였으며 40 V에서 정렬된 다공성 구조를 확인할 수 있었다. 또한, 단면의 두께는 20 V에서 220 nm, 30 V에서 280 nm, 40 V에서 360 nm로 7 nm/V의 기울기로 전압에 비례하여 일정하게 증가하는 경향을 보였다. 140 °C, 40 V의 조건과 120 °C, 40 V의 조건에서 전류밀도는 거의 비슷하며 이에 따라 산화막의 두께 또한 비슷하지만 140 °C, 40 V의 조건이 더 빠른 화학적 용해 속도를 가짐으로 보다 더 정렬된 표면 구조를 얻을 수 있었다.

Figure 6 (a)는 160 °C에서 전압에 따른 전류밀도 그래프를 보여주며 Figure 6 (b~d)는 생성된 산화막의 주사전자현미경 이미지를 보여준다. 160 °C 조건에서는 Figure 4 (a)와 Figure 5 (a)에 비해 전류밀도가 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 높은 온도와 전압에 의한 용해반응속도가 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 전압별 전류밀도를 비교하면 20 V에서 약 20 mA/cm<sup>2</sup>, 30 V에서 약 40 mA/cm<sup>2</sup>로 안정된 전류밀도 그래프를 보여준다. 하지만 40 V에서는 매우 높은 전류밀도의 범위(100 mA/cm<sup>2</sup>)에서 전류의 상승과 하강이 불규칙적으로 일어났음을 확인했다. 이는 높은 전류밀도로 인한 기체 생성과 혹독한 전압 조건에 의한 산화막의 생성과 용해 반응이 매우 빠르게 일어나기 때문인 것으로 보인다. 3,000 s 이후에는 산화막의 생성이 안정되어 전류밀도가 차츰 감소하는 모습을 보여준다. 하지만, 5,500 s 이후에는 산화막에 의한 저항열로 전류가 다시 상승하고 산화막의 용해가 일어난다. Figure 6 (b~d)의 주사전자현미경 이미지 분석 결과, 20 V에서는 산화막의 형성이 화학적 용해속도보다 느려 표면이 불규칙하게 형성된 것을 확인할 수 있었으며 두께 또한 빠른 용해로 인해 산화막이 너무 얇아 측정할 수 없었다. 30 V에서는 매우 잘 정렬된 다공성 나노구조를 형성할 수 있었으며 450 nm의 두께를 가진다. 50 V 조건에서는 가혹한 양극산화 조건에 의하여 산화막의 용해반응이 일어났음을 확인할 수 있다. 이로 인해 산화막의 두께가 약 400 nm로 40 V에 비해 낮아진 것을 확인하였다.

### 4. 결 론

이번 연구에서, 고온 글리세롤에서 스테인리스 스틸의 양극산화를 통한 다공성 구조의 형성에 대한 연구가 수행되었다. 양극산화를 통한 금속 산화물 나노구조 형성을 위한 최적 조건을 찾기 위해 전해질의 농도, 반응 온도, 인가전압, 반응 시간 등 다양한 변수들을 조절하였다. 양극산화 결과 10 wt%의 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 농도에서 160 °C, 30 V의 인가전압에서 스테인리스 스틸 표면에 잘 정렬된 다공성 나노구조 산화물을 얻을 수 있었다. 160 °C보다 더 낮거나 높은 온도범위, 30 V보다 낮거나 높은 전압범위에서는 다공성 구조가 형성되지 않았다. 또한, 120~160 °C의 온도 범위에서 양극산화를 통해 전압에 의한 전류밀도는 온도에 민감하게 반응한다는 사실을 밝혀냈다. 120 °C보다 낮은 온도에서는 50 V 이상의 전압을 인가하였을 때 전류밀도를 증가시켜 반응을 빠르게 할 수는 있지만 다공성 구조가 형성될 수 없음을 알 수 있었다. 앞으로, 본 연구결과를 토대로 적철석(hematite, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 나노구조 또는 자철석(magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 나노구조를 통한 광전기화학

적, 전기학적 수소생산의 활용에 관한 연구를 수행할 것이다. 본 연구 결과를 통해 형성된 철 기반 금속 산화물은 기존의 순수한 철을 기반으로 한 철 산화물 나노구조에 비하여 경제적 가치가 높을 것으로 여겨진다.

## 감 사

This research was supported by the National Research Foundation of Korea Grant funded by the Korean Government (NRF-2019R111A-3A01041454) and the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (NRF-2018R1A6A1A03024962).

## References

1. K. Lee, A. Mazare, and P. Schmuk, One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanotubes, *Chem. Rev.*, **114**, 9385-9454 (2014).
2. I. Chang, D. Jung, and J. Gook, Corrosion characteristics of the sulfuric acid anodized film formed on Al6070 alloy in nitric acid vapor environment, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **45**, 198-205 (2012).
3. A. Ghasemi, V. S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, and K. U. Kainer, Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy, *Surf. Coat.*, **202**, 3513-3518 (2008).
4. L. Yisen, C. Yi, L. Zhiyuan, H. Xing, and L. Yi, Structural coloring of aluminum, *Electrochem. Commun.*, **13**, 1336-1339 (2011).
5. H. Masuda and K. Fukuda, Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina, *Science*, **268**, 1466 (1995).
6. H. Masuda, F. Hasegawa, and S. Ono, Self ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127 (1997).
7. T. Kikuchi, D. Nakajima, O. Nishinaga, S. Natsui, and R. O. Suzuki, Porous aluminum oxide formed by anodizing in various electrolyte species, *Curr. Nanosci.*, **11**, 560-571 (2015).
8. B. Melody, T. Kinard, and P. Lessnerm The non-thickness-limited growth of anodic oxide films on valve metals, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 126 (1998).
9. T. N. Nguyen, D. Kim, D. Jeong, M. Kim, and J. Kim, Formation behavior of nanoporous anodic aluminum oxide films in hot glycerol/phosphate electrolyte, *Electrochim. Acta*, **83**, 288-293 (2012).
10. K. Lee, Y. Yang, M. Yang, and P. Schmuki, Formation of highly ordered nanochannel Nb oxide by self-organizing anodization, *Chem. Eur. J.*, **18**, 9521-9524 (2012).
11. H. Habazaki, M. Teraoka, Y. Aoki, P. Skeldon, and G. E. Thompson, Formation of porous anodic titanium oxide films in hot phosphate/glycerol electrolyte, *Electrochim. Acta*, **55**, 3939-3943 (2010).
12. S. Yang, Y. Aoki, P. Skeldon, and G. E. Thompson, Growth of porous anodic alumina films in hot phosphate-glycerol electrolyte, *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 689-696 (2011).
13. K. Lee, D. Kim, and P. Schmuki, Highly self-ordered nanochannel TiO<sub>2</sub> structures by anodization in a hot glycerol electrolyte, *Chem. Commun.*, **47**, 5789-5791 (2011).
14. Q. Lu, G. Alcal, P. Skeldon, G. E. Thompson, M. J. Graham, D. Mashedier, K. Shimizu, and H. Habazaki, Porous tantalum and alumina films from non-thickness limited anodising in phosphate/glycerol electrolyte, *Electrochim. Acta*, **48**, 37-42 (2002).
15. K. Lee and P. Schmuk, Highly ordered nanoporous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formed by anodization of Ta at high temperatures in a glycerol/phosphate electrolyte, *Electrochem. Commun.*, **13**, 542-545 (2011).
16. J. Lee, S. Jung, V. S. Kumbhar, S. Uhm, H. Kim, and K. Lee, Formation of aluminum oxide nanostructures via anodization of Al 3104 alloy and their wettability behavior for self-cleaning application, *Catal. Today.*, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.062>
17. S. Moon, Anodic oxidation treatment methods of metals, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **51**, 1-10 (2018).
18. S. Theohari and C. Kontogeorgou, Effect of temperature on the anodizing process of aluminum alloy AA 5052, *Appl. Surf. Sci.*, **284**, 611-618 (2013).
19. H. Lee, V. S. Kumbhar, J. Lee, H. Oh, and K. Lee, Boosted photocatalytic hydrogen evolution by tuning inner pore size and co-catalyst thickness of the anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Catal. Today.*, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.062>.