

Titanium 양극산화시 TiO₂의 형상 및 특성에 미치는 전해질의 영향

최예지^{††} · 정찬영^{†,††}

동의대학교 신소재공학과, 부산광역시 부산진구 엄광로 176
(2023년 6월 13일 접수, 2023년 6월 21일 수정, 2023년 6월 22일 채택)

Influence of Electrolyte on the Shape and Characteristics of TiO₂ during Anodic Oxidation of Titanium

Yeji Choi^{††} and Chanyoung Jeong^{†,††}

Department of Advanced Materials Engineering, Dong-eui University, Busan, 47340, Korea

(Received June 13, 2023; Revised June 21, 2023; Accepted June 22, 2023)

Titanium alloy (grade-4) is commonly used in industrial and medical applications. To improve its corrosion resistance and biocompatibility for medical use, it is necessary to form a titanium oxide film. In this study, the morphology of the oxide film formed by anodizing Ti-grade 4 using different electrolytes was analyzed. Wetting properties before and after surface modification with SAM coating were also observed. Electrolytes used were categorized as A, B, and C. Electrolyte A consisted of 0.3 M oxalic acid and ethylene glycol. Electrolyte B consisted of 0.1 M NH₄F and 0.1 M H₂O in ethylene glycol. Electrolyte C consisted of 0.07 M NH₄F and 1 M H₂O in ethylene glycol. Samples B and C exhibited a porous structure, while sample A formed a thickest oxide film with a droplet-like structure. AFM analysis and contact angle measurements showed that sample A with the highest roughness exhibited the best hydrophilicity. After surface modification with SAM coating, it displayed superior hydrophobicity. Despite having the thickest oxide film, sample A showed the lowest insulation resistance due to its irregular structure. On the other hand, sample C with a thick and regular porous oxide film demonstrated the highest insulation resistance.

Keywords: Anodizing, Electrolyte, Hydrophobic, Ti Nanostructure, Corrosion

1. 서론

타이타늄(Titanium)은 1950년대부터 산업적으로 사용되기 시작했으며 고강도, 내열성, 내식성 등 우수한 물리적 성질을 가진 항공 우주 산업용 소재로 적용되어 빠른 발전이 이루어졌다 [1-4]. 타이타늄의 비중은 4.54 g/cm³로 철(Fe)보다 가벼우면서도 금속 중에서 비강도가 가장 우수해 항공기, 선박, 자동차 부품, 방탄재로 사용될 뿐만 아니라 생체학적 안전성 및 친화성으로 인해 의료기기나 체내 임플란트로의 수요가 증가하고 있다 [5-9].

타이타늄 합금에 비해 비용이 저렴한 순수 타이타늄(CP Titanium)은 질소(N), 탄소(C), 수소(H), 산소(O), 철(Fe) 등의 불순물 함량 차이에 따라 grade 1, 2, 3, 4로

나뉘며, 인장 강도나 연신율 등 기계적 특성에 차이가 있다. 그중 Ti-grade 4는 비교적 낮은 성형성을 가지지만, 강도가 가장 높고 내구성이 우수해 주로 열교환기나 수술용 하드웨어 등 산업용, 의료용 소재로 사용된다 [10-12].

산업 및 의료 소재로 사용되는 타이타늄의 최대 장점인 우수한 내식성 및 내구성은 표면에 자연적으로 형성된 산화물인 강한 부동태 피막이 존재하기 때문이며, 이는 타이타늄 표면이 손상되더라도 빠른 복구가 가능하므로 부식으로부터 강한 저항성을 보인다 [13]. 하지만 타이타늄은 철의 함량이 많은 용액이나 철과 맞닿은 곳 또는 해수 환경에서는 틈새 부식이나 공식을 피할 수 없으며, 부식에 취약한 특성을 보인다 [14-18]. 최근에는 타이타늄의 산화 피막 개질을 통해 생체 적합성을 향상시켜 골 고정판 및 외과용 생체재료로서 적용하기 위한 연구가 진행되고 있으며, 그중 높은 결합력 및 부착성을 위해 인체의 뼈와 유사한 특성을 가지는 다공성

[†]Corresponding author: cjeong@deu.ac.kr

^{††}These authors contributed equally to this work as the first author.
최예지: 석사과정, 정찬영: 교수

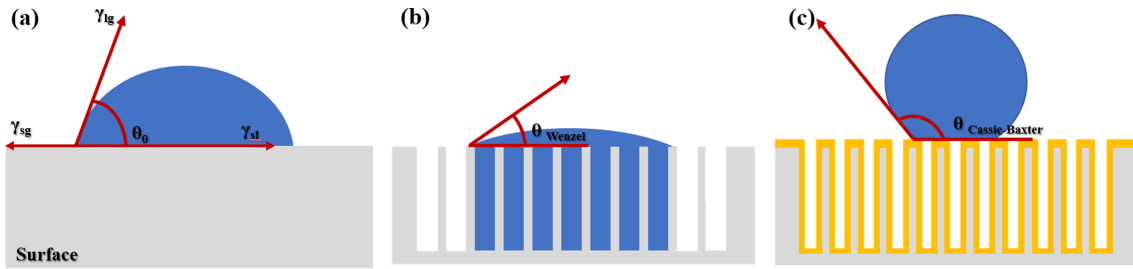


Fig. 1. (a) Bare titanium surface of contact angle (CA), wettability of roughness surface (b) Wenzel model, (c) Cassie-Baxter model

산화 피막을 형성하는 방법이 주목받고 있다. 따라서 해수와 같은 부식 환경에서 내식성을 개선하거나 의료용 소재로의 적합성을 향상하기 위해서는 타이타늄 산화 피막을 개조하는 것이 필요하다 [19-23].

타이타늄의 물성이나 생체 적합성을 개선하기 위한 표면 처리로는 도금, 플라즈마 전해 산화법, 양극산화법 등이 있다 [24,25]. 그중 타이타늄 표면에 원하는 형상의 산화 피막을 제조하거나 내식성을 개선하기 위한 방법으로 가장 활발히 연구되고 있는 것은 양극산화법이며, 전기 화학적인 방법으로 타이타늄과 산소를 반응시켜 인위적인 산화 피막을 생성할 수 있다 [26-30]. 양극산화 전해질의 종류 및 온도, 인가 전압, 처리 시간을 조절함에 따라 표면에 나노 단위의 기공과 나노 및 마이크로 단위의 두께를 형성할 수 있으며, 나노 튜브, 나노 시트, 나노 어레이 등 형성된 구조에 따라 절연 특성이나 액체의 젖음성을 다양하게 구현할 수 있다 [31-35].

젖음이란 액체가 고체 표면과 접촉을 유지하는 능력으로, 액체 및 고체가 만났을 때 생기는 분자 간의 상호작용으로 인하여 발생한다. 산화 피막이 형성되지 않은 균일하고 매끄러운 표면의 평형상태의 접촉각은 Fig. 1a와 같으며, 이는 아래 equation (1)인 Young의 식으로 나타낼 수 있다. γ_{sg} 는 고체-기체 사이의 계면 자유 에너지, γ_{sl} 는 고체-액체 사이의 계면 자유 에너지, γ_{lg} 는 액체-기체 사이의 계면 자유 에너지, θ 는 접촉각이다.

$$\gamma_{lg} \cos \theta_0 = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (1)$$

양극산화로 인하여 생겨난 홈 또는 기공에 액적이 채워질 경우 접촉각은 Fig. 1b와 같은 형상이며, equation (2) 및 Wenzel 모델로 설명할 수 있다. 나노 구조를 갖는 표면과 액적이 접촉하는 경우, $\cos \theta_0$ 는 $\cos \theta_{Wenzel}$ 로 변환되며 여기서 γ 는 거칠기를 나타내는 인자이다. Wenzel 모델은 고체 표면의 거칠기가 거칠어질수록 액적의 흡수가 원활해지기 때문에 친수성 표면이 나타난다 [36-38]. Fig. 1c는 발수성 표면에서의 젖음성을 나타낸 이미지로, Cassie-Baxter 모델 및 equation (3)을 통하

여 설명 가능하다. Cassie-Baxter 모델은 표면이 거칠어질수록 더 높은 접촉각이 나타나며, 이와 같은 상태에서 액적의 접촉각이 높다는 의미는 액적과 고체가 맞닿는 면적이 작다는 의미이다. 여기서 나노 구조와 액적이 접촉하는 경우, $\cos \theta_0$ 는 $\cos \theta_{Cassie-Baxter}$ 로 변환되고 액적에 의해 젖은 표면을 f 라 할 때, 접촉각 $\cos \theta_{Cassie-Baxter}$ 는 $\cos^{-1}\{(f-1)(r-f)\}$ 보다 크면 액적이 표면에 닿아도 젖지 않는 표면을 가질 수 있다 [39,40]. 이러한 모델을 통하여 친수성 및 발수성을 설명할 수 있으며, Cassie-Baxter 상태의 액적이 Wenzel 상태의 액적보다 고체 표면 위에서 유동적임을 알 수 있다 [41].

$$\cos \theta_0 = \frac{\cos \theta_{Wenzel}}{\gamma} \quad (2)$$

$$\cos \theta_0 = \frac{\cos \theta_{Cassie-Baxter} + 1 - f}{\gamma f} \quad (3)$$

본 연구는 Ti-grade 4 소재에 양극산화를 실시하였으며, 전해질의 종류와 농도 변수로 실시하였으며, 그 외 조건은 모두 동일하게 하여 산화 피막을 형성하였다. 전해질의 종류 및 농도에 따라 다르게 형성된 산화 피막의 형상과 화학적 조성을 확인하고, 저항 측정을 통해 절연 특성을 비교하였다. 또한, 표면 조도 및 코팅에 의한 젖음성 차이를 관찰하기 위해 코팅 전, 거칠기 및 접촉각을 관찰하고 코팅 후의 접촉각과 비교하였다.

2. 연구방법

본 연구는 Ti-grade 4 소재의 작업 크기를 $2.5 \times 3 \times 0.1$ cm로 가공하여 실험을 진행하였으며, 표면에 잔존하는 이물질 및 불순물 제거를 위해 아세트 및 에탄올, 증류수에 침지하여 각 10분간 초음파 세척을 실시하였다. 시편 세척 후 표면의 자연산화 피막을 제거하기 위하여 과염소산(Perchloric acid, 70%)와 아세트산(Acetic acid)을 부피 비 1:5로 혼합하여 35 V 전압에서 10분간 전해연마를 진행하였다. 양극산화를 하기에 앞서 산화 피막의 형상학적 차이를 달리하기 위해 양극산화 전해질

의 종류에 변수를 두었으며, 전해질은 0.3 M 옥살산 (Oxalic acid), 에틸렌 글리콜 기반에 0.1 M NH₄F, 0.1 M H₂O를 포함한 전해질과 NH₄F 및 H₂O의 비율을 달리하여 에틸렌 글리콜 기반에 0.07 M NH₄F, 1 M H₂O를 첨가한 전해질 세 가지로 구분하여 0 °C 환경에서 40 V의 전압을 인가하여 6시간 동안 양극산화를 진행하였다. 양극산화 후 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 전해질 종류에 따라 형성된 산화 피막의 표면 형상학적 차이를 관찰하였으며, 산화 피막의 성분 및 함량을 확인하기 위하여 에너지 분산 분광법(EDS, Energy Dispersive Spectroscopy)을 사용하였다. 디지털 멀티미터(DMM, Digital Multi Meter)를 이용하여 타이타늄 무처리 시편과 각 전해질에 따른 양극산화 시편의 절연 특성을 관찰하고, 형성된 산화 피막의 거칠기를 관찰하기 위하여 원자 힘 현미경(AFM, Atomic Force Microscope)을 사용하였다. 양극산화 후 발수성 표면을 구현하기 위해 표면에너지가 낮은 물질인 FDTS(1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltrichlorosilane)를 도포하여 자가조립 단분자막(SAM, Self-Assembled Monolayer) 코팅을 실시하였으며, 코팅 전 플라즈마 장치를 사용하여 표면에 잔존하는 불순물 제거 후 양극산화된 시편을 150 °C의 가열기에서 10분간 건조하였다. 친수 및 발수 특성을 관찰하기 위하여 상온에서 3 μL의 증류수를 이용해 접촉각(Contact angle)을 각 5회씩 측정하여 평균을 구하였다. 발수 코팅한 시편에 Captive method로 전진, 후진각을 각 5회씩 측정하여 접촉 이력각(Contact hysteresis angle)을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구는 Ti-grade 4에 양극산화 전해질 차이를 두고 6시간 양극산화하여 형성된 산화 피막의 형상을 확인하고, 다공성 산화 피막이 형성되는 전해질에서 양극산화 시간에 따른 구조물의 형상 및 그에 따른 특성을 확인하고자 하였다.

Fig. 2는 양극산화 전해질에 따른 산화 피막의 형상을 이미지화 한 것이며, Fig. 3에 양극산화를 시행한 Ti-grade 4의 표면 및 단면 이미지를 나타냈다. 0.3 M 옥살산 전해질, 에틸렌 글리콜 기반에 0.1 M NH₄F, 0.1 M H₂O를 포함한 전해질, 에틸렌 글리콜 기반에 0.07 M NH₄F, 1 M H₂O를 첨가한 전해질에서 양극산화 한 시편을 각각 A, B, C 시편이라 명시하였다.

A 시편에서는 타이타늄 솔방울 나노 구조(TPS, Titanium-Pinecone nanostructure), B와 C 시편은 다공성 산화 피막이 형성되었으며 A, B, C 시편에 형성된 산화 피막의 두께는 $7.07 \pm 0.41 \mu\text{m}$, $1.51 \pm 0.05 \mu\text{m}$, $4.50 \pm 0.12 \mu\text{m}$ 로 측정되었다. A 시편에서 가장 두께가 큰

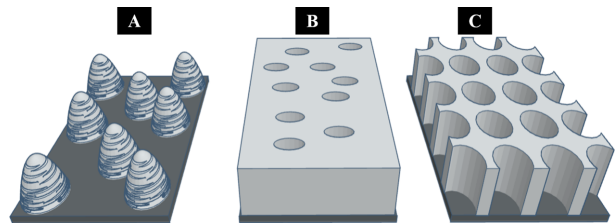


Fig. 2. A schematic diagram of oxide film morphology formed with anodizing electrolyte

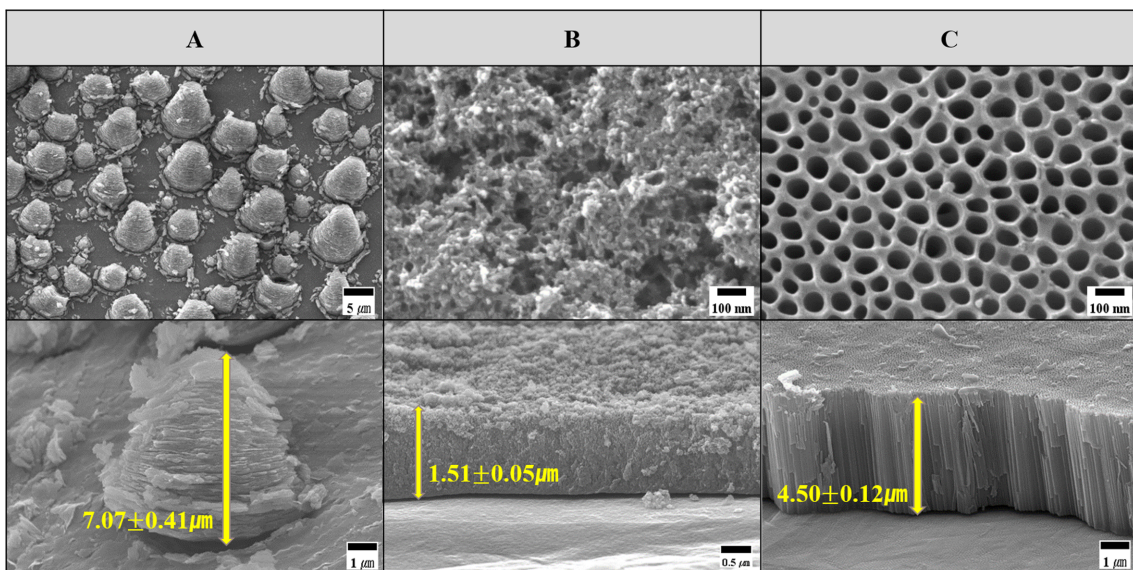


Fig. 3. FE-SEM image (top and cross view) of oxide film formed with anodizing electrolyte

산화 피막이 구현되었으며, C, B 시편 순서로 두께가 작아지는 것을 확인하였다. 이를 통해 동일한 전압 및 시간 조건에서도 전해질의 종류에 따라 산화 피막의 형상 및 두께가 다르게 형성된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 에너지 분산 X선 분광법을 이용해 타이타늄 양극산화 공정 전, 후 원소 함량 변화를 나타낸 그래프이다. 양극산화 후 산소(O)와 타이타늄(Ti)이 주성분으로 나타났으며, 그 이외에 플루오린(F)이 검출되었다. 플루오린은 양극산화 용액에 첨가된 NH₄F의 영향을 받아 B, C 시편에서만 검출된 것으로 사료된다. Table 1은 EDS로 관찰된 성분을 정량 분석한 수치로, 타이타늄과 산소의 함량은 무처리 타이타늄 Ti-grade 4 시편에서 92.95 wt%, 4.11 wt%, A 시편에서 65.47 wt%, 34.53 wt%, B 시편에서 58.36 wt%, 27.53 wt%, C 시편에서

59.66 wt%, 30.89 wt%로, 양극산화 후 모든 시편의 타이타늄 함량은 감소하고 산소 함량은 증가한 것을 보아 타이타늄 일부가 산화 피막으로 변환된 것으로 판단된다.

타이타늄 양극산화 피막 구조별 절연 저항 측정 결과를 Table 2에 나타냈으며, C 시편의 저항 값이 $5.269 \times 10^4 \text{ K}\Omega$ 로 가장 크며, 시편 B, A 순서로 각각 $1.035 \times 10^4 \text{ K}\Omega$, $1.35 \text{ K}\Omega$ 로 낮은 저항 값이 측정되었다. A 시편에서 가장 두꺼운 산화 피막이 형성되었지만, 불규칙하게 형성된 나노 구조 주변의 대부분은 타이타늄 모재가 쉽게 관찰되므로 가장 낮은 저항 값이 측정된 것으로 판단된다. 또한, 다공성 산화 피막이 형성된 B, C 시편을 비교하였을 때, C 시편이 B 시편보다 약 3배 두꺼운 산화 피막을 가지므로 모재를 보호하는 역할이 우수해 저항이 가장 크게 측정된 것으로 사료된다.

Fig. 5는 원자 힘 현미경을 통하여 전해질에 따른 양

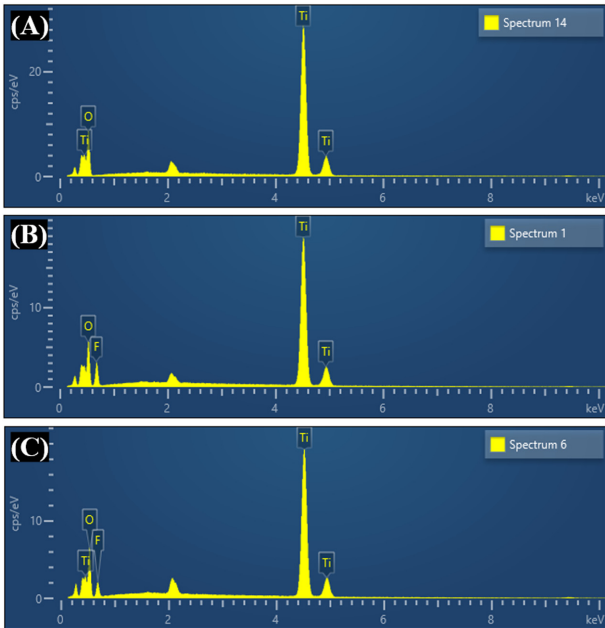


Fig. 4. Result of EDS component analysis of oxide film formed with anodizing electrolyte

Table 1. As a result of eds component analysis, the element content of the oxide film formed with anodizing electrolyte ('Bare' is untreated titanium)

Electrolyte	Element (wt%)		
	Ti K	O K	F K
Bare	92.95	4.11	-
A	65.47	34.53	-
B	58.36	27.53	14.11
C	59.66	30.89	9.44

Table 2. Insulation resistance measurement results, resistance values of untreated titanium and oxide films formed by different types of anodizing electrolytes

	Resistance value [KΩ]
Bare Titanium	0.0002 ± 0.06
A	1.35 ± 0.67
B	$1.035 \times 10^4 \pm 0.04$
C	$5.269 \times 10^4 \pm 0.03$

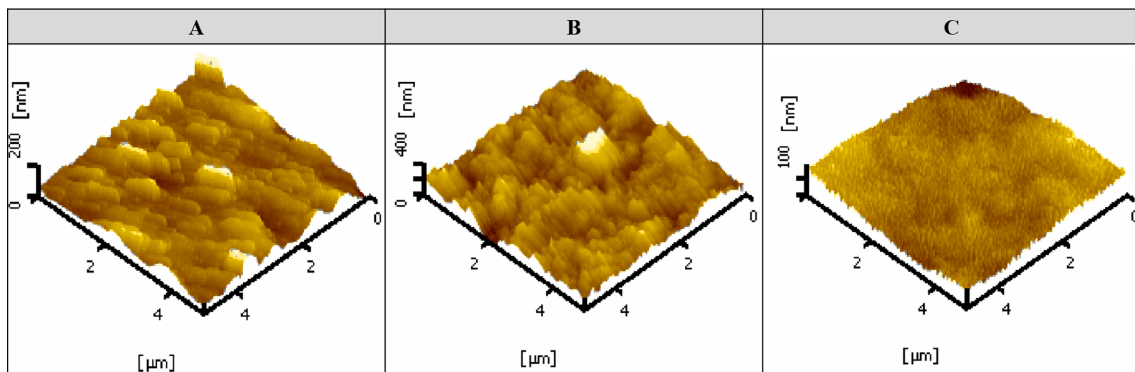


Fig. 5. Surface roughness of oxide films formed with anodizing electrolyte

Table 3. R_a Values depending on the surface roughness of oxide film

	A	B	C
R _a	20.02 nm	39.39 nm	15.86 nm

극산화 후 산화 피막의 거칠기를 나타낸 이미지이며, 기준 면부터 지정 면까지의 평균 면 거칠기 R_a 값을 Table 3에 나타냈다. B 시편의 거칠기가 39.39 nm로 가장 높은 값을 가지며, A 시편은 20.02 nm, C 시편은 15.86 nm로 측정되었다. 이는 Fig. 3의 이미지를 통해 관찰할 수 있듯, A 시편은 구조물 간의 간격이 넓고, C 시편은 규칙적인 기공 구조를 가져 B 시편에 비해 거칠기가 낮은 것으로 판단된다. B 시편은 A, C 시편에 비해 산화 피막이 비교적 치밀하고 불균일한 기공 구조를 가져 높은 거칠기를 가진 것으로 사료된다.

양극산화 후 타이타늄 표면에 SAM 코팅 수행 전, 후의 접촉각 사진을 Fig. 6에 나타냈다. 이를 통해 대략적인 양극산화 전해질별 젖음성을 확인할 수 있으며, Table 4에 접촉각 및 접촉 이력각을 표기하였다. 코팅 전, A 시편은 액적이 빠르게 퍼져 접촉각이 측정되지 않았으

며, B 시편은 8.67 ± 2.08°, C 시편은 8.89 ± 2.82°로 측정되어 A, B, C 시편 모두 초친수성이 관찰되었다. A 시편에서 형성된 솔방울 형상 구조물의 간격이 넓고 불균일하게 분포되어 액적이 모래까지 쉽게 스며든 것으로 판단되며, B 시편은 비교적 치밀한 산화 피막이 형성되어 접촉각은 A 시편보다 높지만, 표면에 형성된 거칠기 및 불규칙한 기공으로 인해 친수성이 관찰된 것으로 사료된다. C 시편은 B 시편에 비해 낮은 거칠기를 가지지만 표면의 규칙적인 기공 구조 내부로 액적이 흡수되어 B 시편과 유사한 친수 접촉각이 관찰되었다. 코팅 후 A, B, C 시편 순서로 발수 접촉각은 178.99 ± 1.31°, 131.91 ± 5.97°, 136.97 ± 2.31°로 측정되었으며, 접촉이력각은 각각 2.34 ± 1.25°, 14.68 ± 3.45°, 7.39 ± 2.11°로 측정되었다. 코팅 후, 나노 구조물과 액적이 맞는 표면적에 의한 물방울의 형상을 Fig. 7에 이미지화 하였다. Fig. 7a, b와 같이 양극산화를 통해 구조물을 형성하고 표면에너지가 낮은 물질로 코팅하면, 구조물 사이에 갇힌 공기가 액적을 떠받드는 역할을 하여 발수성이 나타난다. 또한 Fig. 7a에 형성된 구조물은 액적과 맞는 표면적이 Fig. 7b보다 작아 더 높은 발수

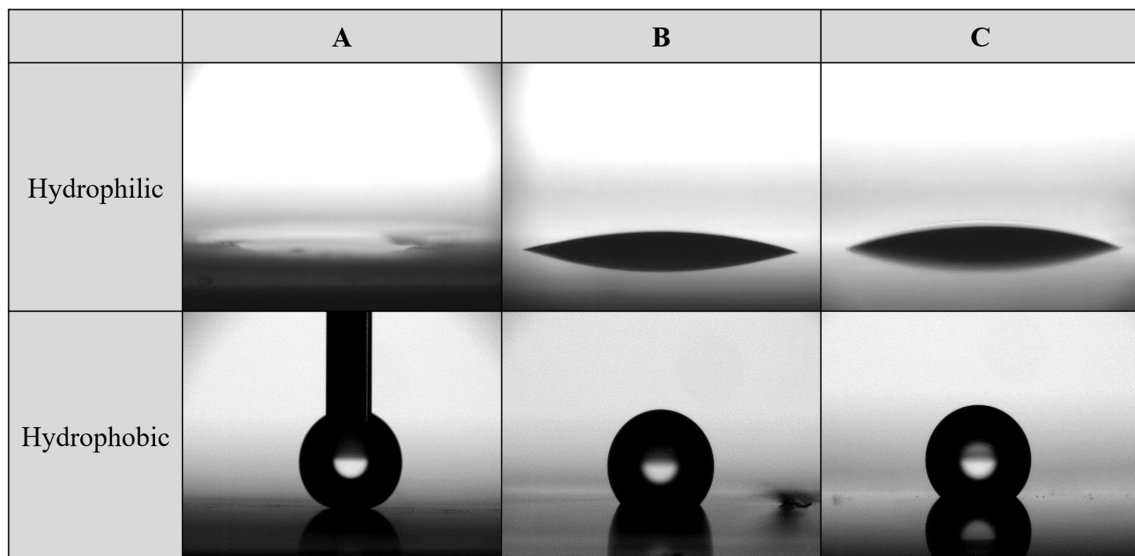


Fig. 6. Water contact angle on untreated titanium (Bare) and oxide films formed by different types of anodizing electrolytes before and after coating

Table 4. Contact angle and contact hysteresis angle of water on untreated titanium and oxide films formed by different types of anodizing electrolytes before and after coating

		A	B	C
Contact angle	Hydrophilic	None	8.67 ± 2.08°	8.89 ± 2.82°
	Hydrophobic	178.99 ± 1.31°	131.91 ± 5.97°	136.97 ± 2.31°
Contact angle hysteresis		2.34 ± 1.25°	14.68 ± 3.45°	7.39 ± 2.11°

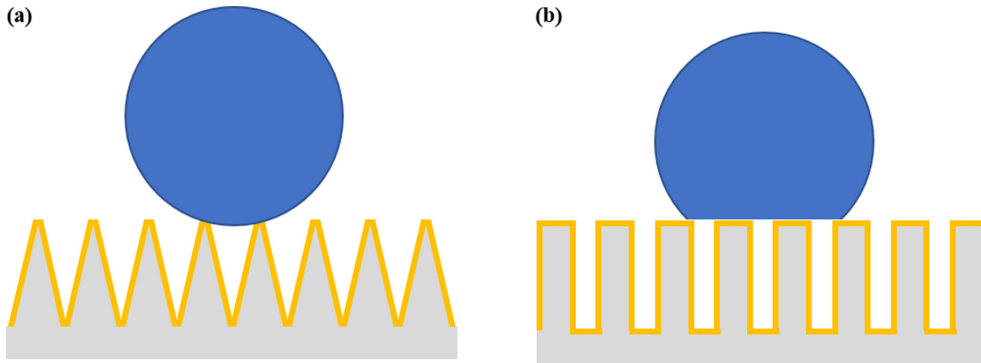


Fig. 7. Shape of pores depending on the surface area of oxide film

성이 나타나며, 이는 equation (3)과 같은 Cassie-Baxter model로 설명할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 양극산화 전해질 종류 및 농도에 차이를 두고 Ti-grade 4 소재에 양극산화를 실시하였다. 표면에 구현된 산화 피막 형상과 화학적 조성 및 함량을 확인하고, 그에 따른 거칠기, 코팅 전, 후의 젖음, 저항 특성을 비교하고자 하였다. B, C 시편의 산화 피막 형상은 다공성 나노 구조로 관찰되었으며, A 시편에서는 타이타늄 솔방울 구조로 가장 두꺼운 피막이 형성됨을 확인하였다. 이는 동일한 전압 및 시간 조건에서도 전해질 종류에 따라 산화 피막의 형상이 다르게 형성된다는 것을 의미하며, EDS 분석을 통하여 타이타늄 함량은 감소하고 산소 함량은 증가한 것을 보아 타이타늄 일부가 산화 피막으로 변환된 것으로 판단된다.

절연 저항 측정 결과, A 시편에서 가장 두꺼운 산화 피막이 형성되었지만, 불규칙하게 형성된 산화 피막으로 인하여 가장 낮은 저항 값이 측정된 것으로 판단된다. 다공성 산화 피막이 형성된 B, C 시편을 비교시 C 시편의 두께가 B 시편보다 약 3배 두꺼운 산화 피막을 가져 우수한 저항 값이 나타난 것으로 사료된다. AFM 분석 결과, C 시편은 규칙적인 기공 구조를 가져 가장 낮은 거칠기 값이 도출되었으며, B 시편은 A, C 시편에 비해 산화 피막이 비교적 치밀하고 불규칙한 기공 구조를 가져 높은 거칠기 값이 도출된 것으로 사료된다.

양극산화 후 접촉각 측정시 A 시편에서 형성된 솔방울 형상 구조물의 간격이 넓고 불균일하게 분포되어 액적이 모재까지 쉽게 스며들어 초친수성이 가장 우수한 것으로 판단되었다. 양극산화 공정 후 낮은 표면에너지를 갖는 물질인 FDTS를 이용하여 SAM 코팅시 A 전해질을 통해 형성된 나노 구조물이 액적과 맞닿는 면적이 세 시편 중 가장 작으며, 내부의 많은 공기가 액적

을 떠받드는 형상을 가진 것으로 판단되며, 이는 거칠기 및 Cassie-Baxter 모델을 통하여 증명하였다.

따라서 적절한 양극산화 조건 및 코팅 공정을 적용함으로써 친수 및 발수 특성을 갖는 표면을 구현하여 각 산업이 요구하는 특성에 맞게 제작할 수 있으며, 이러한 공정을 응용하면 공정 상용 개발이 더욱 유리하다고 볼 수 있다. 또한 친환경적이며 경제적인 양극산화 법이 널리 적용될 수 있도록 공정 조건 변수에 대한 연구가 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2023학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(202301330001).

References

1. C. Yao and T. J. Webster, Anodization: A Promising Nano-Modification Technique of Titanium Implants for Orthopedic Applications, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, **6**, 2682 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.447>
2. F. R. Nowruz, R. Imani, and S. Faghihi, Effect of Electrochemical Oxidation and Drug Loading on the Antibacterial Properties and Cell Biocompatibility of Titanium Substrates, *Scientific Reports*, **12**, 1 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-12332-z>
3. Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self-organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation, *Journal of Materials Research*, **20**, 230 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0020>
4. M. Kocabas, Effect of Surface Finish on the Colour Anodising of Ti-6Al-4V at Various Voltages, *Transactions of the IMF*, **101**, 6 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1080/>

00202967.2022.2111121

5. C. C. Chen, W. D. Jehng, L. L. Li, and E. W. G. Diau, Enhanced Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Using Anodic Titanium Oxide Nanotube Arrays, *Journal of the Electrochemical Society*, **156**, C304 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.3153288>
6. G. X. Xiang, S. Y. Li, H. Song, and Y. G. Nan, Fabrication of Modifier-free Superhydrophobic Surfaces with Anticicing and Self-cleaning Properties on Ti Substrate by Anodization Method, *Microelectronic Engineering*, **233**, 111430 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111430>
7. J. Zhao, X. Wang, R. Chen, and L. Li, Fabrication of Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation, *Solid State Communications*, **134**, 705 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.02.028>
8. Y. Liu, Y. Zhang, L. Wang, G. Yang, F. Shen, S. Deng, X. Zhang, Y. He, Y. Hu, and X. Chen, Fast and Large-scale Anodizing Synthesis of Pine-cone TiO₂ for Solar-driven Photocatalysis, *Catalysts*, **7**, 229 (2017). Doi: <https://doi.org/10.3390/catal7080229>
9. Y. Park and C. Jeong, Surface Modification of Functional Titanium Oxide to Improve Corrosion Resistance, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 256 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.5.256>
10. Y. Kim, J. Youk, and J. Choi, Inverse-direction Growth of TiO₂ Microcones by Subsequent Anodization in HClO₄ for Increased Performance of Lithium-Ion Batteries, *ChemElectroChem*, **7**, 1248 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1002/celec.202000114>
11. A. Bartkowiak, A. Zarzycki, S. Kac, M. Perzanowski, and M. Marszalek, Mechanical Properties of Different Nanopatterned TiO₂ Substrates and their Effect on Hydrothermally Synthesized Bioactive Hydroxyapatite Coatings, *Materials*, **13**, 5290 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma13225290>
12. M. Izmir and B. Ercan, Anodization of Titanium Alloys for Orthopedic Applications, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, **13**, 28 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1759-y>
13. J. Hlinka, K. Dostalova, K. Cabanoca, R. Madeja, K. Frydrysek, J. Koutecky, Z. Rybkova, K. Malachova, and O. Umezawa, Electrochemical, Biological, and Technological Properties of Anodized Titanium for Color Coded Implants, *Materials*, **16**, 632 (2023). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma16020632>
14. C. C. Chen, H. W. Chung, C. H. Chen, H. P. Lu, C. M. Lan, S. F. Chen, L. Luo, C. S. Hung, E. G. W. Diau, Fabrication and Characterization of Anodic Titanium Oxide Nanotube Arrays of Controlled Length for Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 19151 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1021/jp806281r>
15. M. Michalska-Domańska, K. Prabucka, and M. Czerwiński, Modification of Anodic Titanium Oxide Band-gap Energy by Incorporation of Tungsten, Molybdenum, and Manganese In Situ during Anodization, *Materials*, **16**, 2707 (2023). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma16072707>
16. T. Guo, N. A. T. Oztug, P. Han S. Ivaniski, and K. Gulati, Old is gold: Electrolyte aging Influences the Topography, Chemistry, and Bioactivity of Anodized TiO₂ Nanopores, *ACS applied materials & interfaces*, **13**, 7897 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c19569>
17. J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, A. Ghicov, and P. Schmuki, Self-organized Nanotubular Oxide Layers on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by Anodization in NH₄F Solutions, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **75**, 928 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30501>
18. Y. Choi and C. Jeong, Growth Behavior and Corrosion Damage of Oxide Film According to Anodizing Time of Aluminum 1050 Alloy, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 282(2022). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2022.21.4.282>
19. H. Kim, K. Kee, D. Lee, S. Park, and K. Lee, Surface Characteristics of Oxide Film Prepared on CP Ti and Ti-10Ta-10Nb Alloy by Anodizing, *Korean Journal of Materials*, **17**, 6 (2007). Doi: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2007.17.1.006>
20. W. Jeon and A. Han, Surface Modification of Ti-6Al-4V Alloy by Anodic Oxidation and Cyclic Precalcification Treatment. *Korean Journal of Dental Materials* **43**, 1 (2016). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma12193231>
21. L. Bouchama, Y. Bouznit, N. Boukmouche, and S. Irki, Two-step vs. Single-Step Electrochemical Anodizing Process Regarding Anti-Corrosion Properties of Titanium, *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, **15**, 264 (2023). Doi: <https://doi.org/10.22034/ABEC.2023.704566>
22. D. Gong, C. Grimes, O. Varghese, W. Hu, R. Singh, W. Chen, and E. Dickey, Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation, *Journal of Materials Research*, **16**, 3331 (2001). Doi: <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0457>
23. S. Yoo and H. Park, Effect of Anodic Oxidation Process Parameters on TiO₂ Nanotube Formation in Ti-6Al-4V

- Alloys, *Korean Journal of Metals And Materials*, **51**, 521 (2019). Doi: <https://doi.org/10.3365/KJMM.2019.57.8.521>
24. J. Kim and C. Jeong, A Study on the Surface Properties and Corrosion Behavior of Functional Aluminum 3003 Alloy using Anodization Method, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 290 (2022). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2022.21.4.290>
 25. J. Choi, R. B. Wehspohn, J. Lee, and U. Gosele, Anodization of Nanoimprinted Titanium: A Comparison with Formation of Porous Alumina, *Electrochimica Acta*, **49**, 2645 (2004). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.02.015>
 26. Y. Kim and W. Kim, Enhancing the Surface Hydrophilicity of an Aluminum Alloy Using Two-Step Anodizing and the Effect on Inkjet Printing Characteristics, *Coatings*, **13**, 232 (2023). Doi: <https://doi.org/10.3390/coatings13020232>
 27. T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, and R. O. Suzuki, Fabrication of Self-ordered Porous Alumina via Etidronic Acid Anodizing and Structural Color Generation from Submicrometer-scale Dimple Array, *Electrochimica Acta*, **156**, 235 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.171>
 28. Y. K. Erdogan and B. Ercan, Anodized Nanostructured 316L Stainless Steel Enhances Osteoblast Functions and Exhibits Anti-Fouling Properties, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, **9**, 693 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsbmaterials.2c01072>
 29. A. B. Tesler, M. Altomare, and P. Schmuki, Morphology and Optical Properties of Highly Ordered TiO₂ Nanotubes Grown in NH₄F/O-H₃PO₄ Electrolytes in View of Light-harvesting and Catalytic Applications, *ACS Applied Nano Materials*, **3**, 10646 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01859>
 30. F. Raffin, J. Echouard, and P. Volovitch, Influence of the Anodizing Time on the Microstructure and Immersion Stability of Tartaric-Sulfuric Acid Anodized Aluminum Alloys, *Metals*, **13**, 993 (2023). Doi: <https://doi.org/10.3390/met13050993>
 31. F. Martin, D. Del Frari, J. Cousty, and C. Bataillon. Self-organisation of Nanoscaled Pores in Anodic Oxide Overlay on Stainless Steels, *Electrochimica Acta*, **54**, 3086 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.11.062>
 32. H. Ji and C. Jeong, Fabrication of Superhydrophobic Aluminum Alloy Surface with Hierarchical Pore Nanostructure for Anti-Corrosion, *Corrosion Science and Technology*, **18**, 228 (2019). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2019.18.6.228>
 33. C. Jeong, A Study on functional Hydrophobic Stainless Steel 316L Using Single-Step Anodization and a Self-Assembled Monolayer Coating to Improve Corrosion Resistance, *Coatings*, **12**, 395 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3390/coatings12030395>
 34. C. Jeong, J. Jung, K. Sheppard, and C. H. Choi, Control of the Nanopore Architecture of Anodic Alumina via Stepwise Anodization with Voltage Modulation and Pore Widening, *Nanomaterials*, **13**, 342 (2023). Doi: <https://doi.org/10.3390/nano13020342>
 35. C. Jeong, J. Lee, K. Sheppard, and C. Choi, Air-impregnated Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Layers for Enhancing the Corrosion Resistance of Aluminum, *Langmuir*, **31**, 11040 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02392>
 36. H. Ji and C. Jeong, Study on Corrosion and Oxide Growth Behavior of Anodized Aluminum 5052 Alloy, *Journal of the Korean institute of surface engineering*, **51**, 372 (2018). Doi: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2018.51.6.372>
 37. J. Li, F. Du, X. Liu, Z. Jiang, and L. Ren, Superhydrophobicity of Bionic Alumina Surfaces Fabricated by Hard Anodizing, *Journal of Bionic Engineering*, **8**, 369 (2011). Doi: [https://doi.org/10.1016/S1672-6529\(11\)60042-5](https://doi.org/10.1016/S1672-6529(11)60042-5)
 38. H. Ji and C. Jeong, Systematic Control of Anodic Aluminum Oxide Nanostructures for Enhancing the Superhydrophobicity of 5052 Aluminum Alloy, *Materials*, **12**, 3231 (2019). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma12193231>
 39. J. Lee, S. Shin, Y. Jiang, C. Jeong, H. Stone, and C. Choi, Oil-impregnated Nanoporous Oxide Layer for Corrosion Protection with Self-healing, *Advanced Functional Materials*, **27**, 1606040 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201606040>
 40. C. Jeong and C. Choi, Jeong, Single-step Direct Fabrication of Pillar-on-pore Hybrid Nanostructures in Anodizing Aluminum for Superior Superhydrophobic Efficiency, *ACS applied materials & interfaces*, **4**, 842 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1021/am201514n>
 41. R. Kim and C. Jeong, Anti-Icing Characteristics of Aluminum 6061 Alloys According to Surface Nanostructure, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 476(2022), Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2022.21.6.476>