

MMO(Ti/Ru) 코팅된 타이타늄의 고분자 전해질 연료전지 양극환경에서의 전기화학적 거동

허호성¹ · 김성종^{2,†}

¹목포해양대학교 대학원, 전라남도 목포시 해양대학교로 91
²목포해양대학교 기관시스템공학부, 전라남도 목포시 해양대학교로 91
(2022년 8월 25일 접수, 2022년 8월 25일 수정, 2022년 9월 08일 채택)

Electrochemical Characteristics of MMO(Ti/Ru)-Coated Titanium in a Cathode Environment of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

Ho-Seong Heo¹ and Seong-Jong Kim^{2,†}

¹Graduate school, Mokpo national maritime university, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Korea

²Division of marine engineering, Mokpo national maritime university, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Korea

(Received August 25, 2022; Revised August 25, 2022; Accepted September 08, 2022)

In this research, mixed metal oxide (TiO₂, RuO₂) coating was applied to grade 1 titanium as a bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). Electrochemical experiments were carried out in an aqueous solution of pH 3 (H₂SO₄ + 0.1 ppm HF, 80 °C) determined by DoE. The air was bubbled to simulate a cathode environment. Potentiodynamic polarization test revealed that corrosion current densities of the titanium substrate and MMO-coated specimen were 0.180 μA/cm² and 4.381 μA/cm², respectively. There was no active peak. After potentiostatic experiment, current densities of the titanium substrate and the MMO-coated specimen were 0.19 μA/cm² and 1.05 μA/cm², respectively. As a result of observing the surface before and after the potentiostatic experiment, cracked dried clay structures were observed without corrosion damage. Both the titanium substrate and the MMO-coated specimen could not satisfy the interfacial contact resistance suggested by the DoE. Thus, further research is needed before they could be applied as bipolar plates.

Keywords: PEMFC, Bipolar plate, Mixed metal oxide, Ruthenium, Titanium

1. 서론

고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 수소와 산소의 전기화학적 반응을 통해 전기에너지를 발생시킨다. 공해물질이 전혀 발생하지 않고 효율이 높아 차세대 에너지원으로 각광받고 있다 [1-3]. 이러한 고분자 전해질 연료전지는 전해질 막, 촉매, 가스 확산층, 분리판 등으로 구성되어 있다. 특히, 분리판은 고분자 전해질 연료전지의 구성품 중 가장 중요한 부품 중 하나로써 막-전극 접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA) 전면에 수소, 산소, 냉각수를 균일하게 공급하고 전기화학적 반응에 의해 생성된 전류를 수집하고 전달하는 역할을 한다 [4-6]. 따라서, 분

리판에 사용되는 재료는 우수한 전도성과 내식성, 낮은 기체 투과성 및 강성 등을 갖추어야 한다. 타이타늄은 다양한 온도에서 기계적 성능이 우수하고 내식성이 뛰어나며 비강도가 높아 경량화가 가능하기 때문에 분리판에 적용할 수 있다. 그러나, 타이타늄 표면에 형성된 TiO₂ 부동태피막으로 인해 내식성은 향상되나 전기 전도성이 저하되는 단점이 있다 [7]. 이러한 문제를 해결하기 위해 합금원소 추가, 질화, 귀금속 코팅 등을 실시한다 [8]. 귀금속 코팅에 사용되는 재료는 주로 Au, Pt, Nb, Ru 등이 있다. Ru은 백금족 원소로서 전기 전도성이 높고 내식성이 우수한 특징이 있을 뿐만 아니라 다른 귀금속에 비해 저가이므로 가격 경쟁력이 우수하다. 따라서, 타이타늄의 전기 전도성과 내식성 개선을 위해 Ru을 사용하여 혼합 금속 산화물(Mixed metal oxide, MMO) 코팅을 실시하였다. MMO 코팅은 주로 염소 및

[†]Corresponding author: ksj@mmu.ac.kr

허호성: 석사과정, 김성종: 교수

염소산염의 제조를 위한 불용성 양극(Dimensionally stable cathodes, DSA)에 적용되는 코팅으로 내식성이 우수하다 [9-11].

본 연구에서는 타이타늄 모재에 MMO 코팅을 실시하여 연료전지 환경에 적용 여부를 연구 하였으며, 미국 에너지성(Department of Energy, DoE)의 기술적 목표와 비교 연구를 수행하였다.

2. 시험편과 실험방법

2.1 시험편 준비

고분자 전해질 연료전지용 분리판에 적용할 모재는 Grade 1 타이타늄을 선정하였으며 화학적 조성은 Table 1과 같다. 모재는 코팅층과 밀착력을 향상시키기 위해 조도를 형성하고 이물질 제거를 위해 샌드 블라스팅 공정을 실시하였다. 그 후, 염산으로 산화피막을 제거하는 에칭을 실시하여 표면에 형성된 부동태 피막을 제거하였다. 전처리 과정을 거친 모재 표면에 타이타늄과 루테튬이 혼합된 용액을 브러쉬로 코팅하였다. 그리고, 400 ~ 600 °C의 전기로에서 타이타늄과 루테튬을 산화시켜 모재에 코팅을 형성시켰다.

2.2 코팅층 분석

코팅층 두께 분석은 주사전자현미경으로 시편 측면을 촬영하였다. 그리고, 코팅층에 존재하는 상의 종류와 구조적 특성을 분석하기 위해 XRD 분석(RIGAKU, Dmax-2500/PC)을 실시하였다. XRD 분석은 $\lambda = 1.546\text{\AA}$ 인 $\text{CuK}\alpha$ 를 이용하였으며 step size는 0.02°, 스캔 시간은 1.0 sec/step, 2 θ 는 20° ~ 90°의 범위에서 측정하였다. 또한,

Table 1. Chemical compositions of grade 1 titanium (wt%)

| Fe | C | N | H | O | Ti |
|-------|-------|-------|--------|-------|-----|
| ≤0.20 | ≤0.08 | ≤0.03 | ≤0.015 | ≤0.18 | Bal |

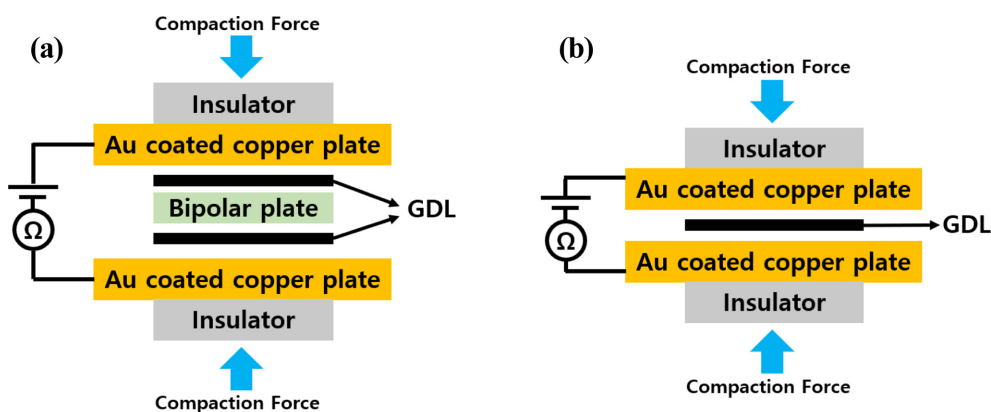


Fig. 1. Schematic diagram for measuring interfacial contact resistance; (a) R_1 , (b) R_2

EDS(INCA ENERGY)를 사용하여 코팅층의 화학적 조성을 정량적으로 분석하였다.

2.3 전기화학 실험

본 연구에서는 MMO 코팅된 타이타늄의 고분자 전해질 연료전지 양극 작동환경을 모사한 수용액에서 전기화학적 거동을 평가하기 위해 Gamry사의 US/PCI4/750을 사용하였다. 전기화학셀은 작동전극, 대극 그리고 기준전극으로 이루어진 3전극 부식 셀로 구성하였으며 작동전극은 준비된 시험편의 노출 면적을 1 cm²으로 동일하게 하기 위하여 전용 홀더를 사용하였다. 기준전극은 은/염화은(Ag/AgCl/sat. KCl) 전극을, 대극은 백금망을 사용하여 셀을 구성하였다. 전해질은 DoE에서 권장한 pH3(H₂SO₄ + 0.1ppm HF, 80 °C) 용액을 사용하였으며, 산소극 운전환경 모사를 위해 산소를 지속적으로 공급하면서 실험을 진행하였다. 동전위 분극시험은 60분의 안정화 시간을 가진 후 개로전위(Open circuit potential, OCP)를 기준으로 -0.25 V에서 1.6 V까지 1.0 mV/s의 주사속도로 실시하였다. 그리고, 동전위 분극곡선에 Tafel 외삽법을 적용하여 부식전류밀도(I_{cor})와 부식전위(E_{cor})를 산출하였다. 정전위 시험은 산소극 운전환경을 모사하기 위해 +0.6 V_{SSCE} 전위에서 24시간 동안 진행하였다. 그리고 정전위 시험 후 부식에 의한 손상 정도를 파악하기 위해 주사전자현미경(JEOL, JSM-6700F) 분석을 실시하였다. 또한, OCP 전위에서 100 kHz ~ 10 mHz의 주파수와 10 mV의 진폭 조건으로 교류 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 진행하였다.

2.4 계면접촉저항(Interfacial contact resistance, ICR) 측정

MMO 코팅된 타이타늄의 계면접촉저항은 Wang의 방법을 참조하여 Fig. 1과 같은 방식으로 측정하였다 [12].

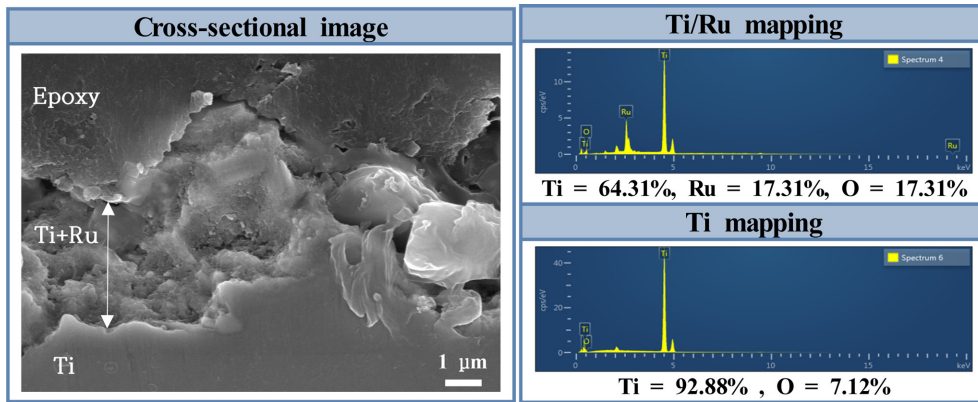


Fig. 2. Cross-sectional images of MMO coated specimen and EDS analysis

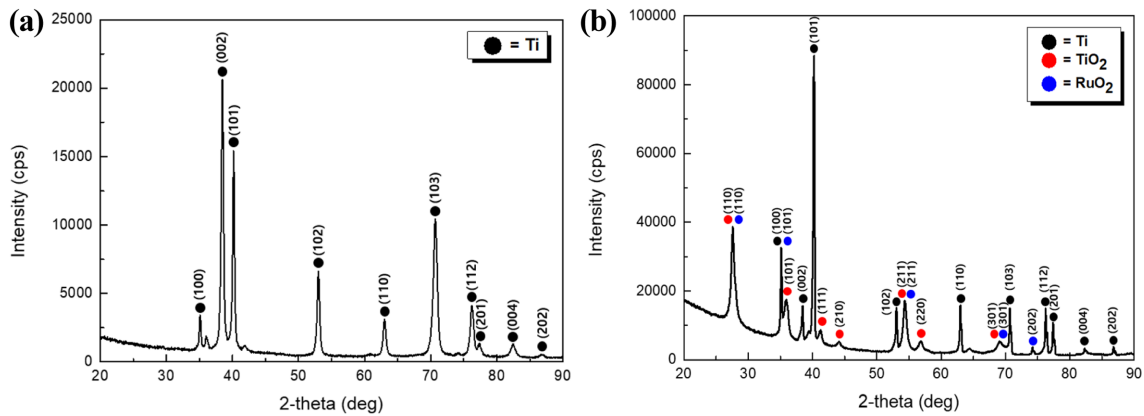


Fig. 3. XRD patterns of titanium substrate and MMO coated specimen; (a) Ti substrate, (b) MMO coated specimen

계면접촉저항을 정확하게 측정하기 위해 MMO 코팅을 양면에 실시하였고 시험편은 금으로 코팅된 구리판과 가스확산층(Gas diffusion layer, GDL)인 전도성 탄소종이(Toray TGPH-090) 사이에 위치시킨 후 압축응력을 0.2 MPa에서 1.8 MPa까지 0.2 MPa씩 증가(R&B, VDS-1200)시키면서 10초의 안정화 시간 후 저항값을 측정(Agilent, 34461A)하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 코팅층 분석

Fig. 2는 MMO 코팅된 타이타늄의 측면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 코팅층의 두께는 약 1 ~ 3 μm으로 균일하지 않게 계측되었고 이는 샌드 블라스팅으로 인해 형성된 표면의 조도로 인해 발생한 결과로 사료된다. 모재와 코팅층을 EDS로 분석한 결과 모재는 Ti=92.88%, O=7.12%, 코팅층은 Ti=64.41%, Ru=18.27%, O=17.31%의 조성을 나타내었다.

그리고, 코팅층의 결정구조를 분석한 XRD 결과는 Fig.

3에 나타내었다. Fig. 3a의 Ti 모재의 경우 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) 면 등에서 강한 회절 피크를 나타내었으며 이는 α-타이타늄의 XRD 회절 분석과 일치한 결과를 나타냈다 [13,14]. Fig. 3b의 MMO 코팅층은 Ti, TiO₂, RuO₂ 회절 피크가 모두 관찰되었으며, 이는 타이타늄과 루테튬이 모두 열처리 공정을 통해 TiO₂와 RuO₂로 산화되었기 때문으로 사료된다. TiO₂와 RuO₂는 (110), (211), (301) 면에서 회절 피크 값이 비슷한 경향을 나타내었다. 이는 RuO₂와 TiO₂가 모두 유사한 정방정계 단위 셀을 갖는 루틸(Rutile) 구조로 이루어져 있기 때문이다 [15]. 그리고 타이타늄과 루테튬을 혼합하여 MMO 코팅 적용 시 그 성분비와 열처리(Annealing) 온도 변화에 따라 회절 피크 값이 이동(Shift)하거나 완만(Broaden)하게 변하는 결과로 해석할 수 있다 [16,17].

3.2 동전위 분극 & 정전위 실험

Fig. 4는 모재와 MMO 코팅된 시험편을 pH3(H₂SO₄ + 0.1 ppm HF, 80 °C)의 용액에서 산소를 주입시키며

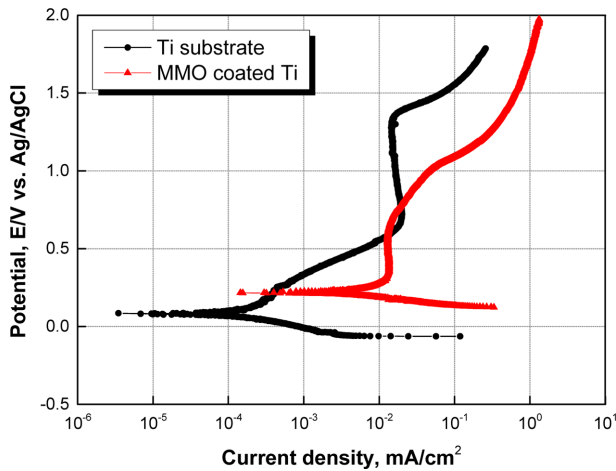


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of titanium substrate and MMO coated specimen in the simulated PEMFC cathode environment

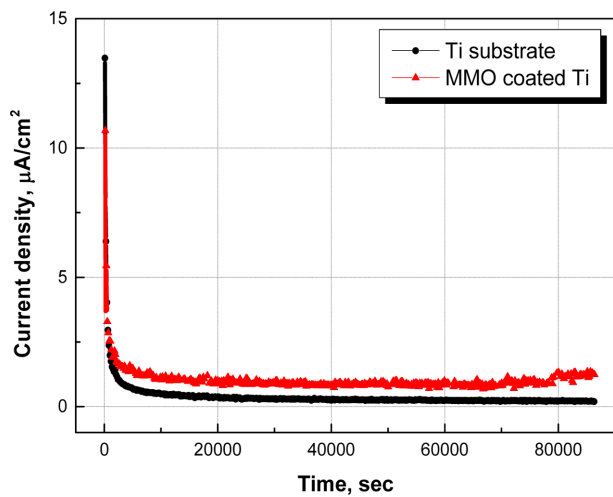


Fig. 5. I-t curves after potentiostatic experiment of titanium substrate and MMO coated specimen in the simulated PEMFC cathode environment

수행한 동전위분극 실험 결과를 나타낸 그래프이다. 이때 타이타늄 기재의 부식전위(E_{corr})와 부식전류밀도(I_{corr})는 0.082 V, 0.180 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이며 MMO 코팅된 시험편의 경우 0.216 V, 4.381 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내었다. 산소를 주입시킨 양극 환경에서 MMO 코팅된 시험편은 타이타늄 기재보다 더 높은 부식전류밀도 값을 나타내어 DoE 기술목표인 부식전류밀도 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하의 값을 충족시키지 못하였다. 그러나, 두 시험편 모두 양극 용해반응에 의한 급격한 전류밀도상승(Active peak)은 관찰되지 않았다.

Fig. 5는 기재와 MMO 코팅된 시험편을 pH3(H_2SO_4 + 0.1 ppm HF, 80 °C)의 용액에서 산소를 주입하면서 실시한 양극환경(+0.6V_{SSCE})에서 타이타늄 기재와 MMO 코팅된 시험편의 정전위 실험 결과를 나타낸 그래프이다. 실험 24시간 후 타이타늄 기재와 MMO 코팅된 시험편의 전류밀도는 각각 0.19 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 1.05 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내었다. MMO 코팅된 시험편은 정전위 실험 중 0.90 ~ 1.05 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도 범위를 나타내어 타이타늄 기재(0.35 ~ 0.19 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)에 비해 높은 값을 나타내었다. DoE 기술 목표치는 정전위 실험 24시간 후 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하의 전류밀도를 권장하고 있으나 MMO 코팅 시험편의 경우 이 기준을 충족시키지 못하였음을 알 수 있다. Fig. 4의 동전위 분극실험과 Fig. 5의 정전위 시험에서 MMO 코팅된 시험편은 타이타늄 기재에 비해 높은 전류밀도를 나타냈다. 이는 주사전자현미경 관찰결과로 설명할 수 있다.

Fig. 6은 정전위 실험 전, 후 MMO 코팅된 시험편 표면의 주사전자 현미경 관찰 결과이다. MMO 코팅된 시험편의 미세구조는 건조 과정에서 갈라진 점토구조(Cracked dried clay)형태의 크랙이 관찰되었다. 이러한 크랙은 주로 활성 표면적을 증가시키며 산소를 확산시키는 채널 및 타이타늄 기판을 비활성화하는 채널의 역

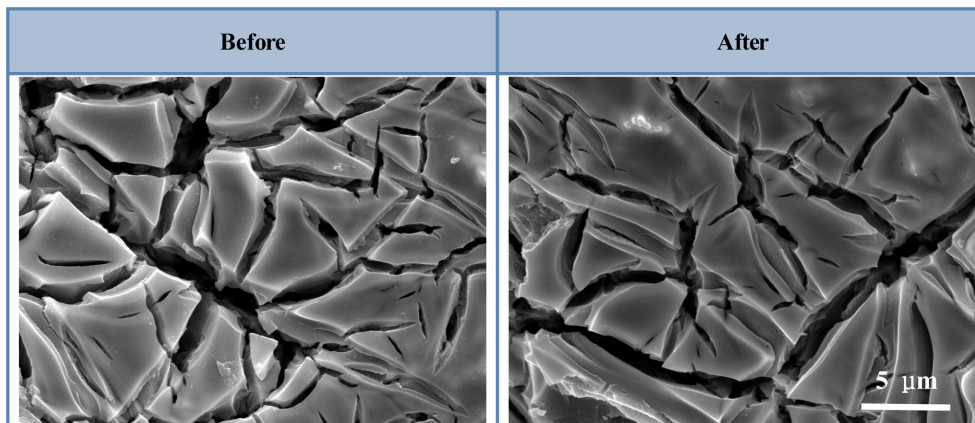


Fig. 6. Surface microstructures of MMO coated specimen before and after potentiostatic experiment in the simulated PEMFC cathode environment

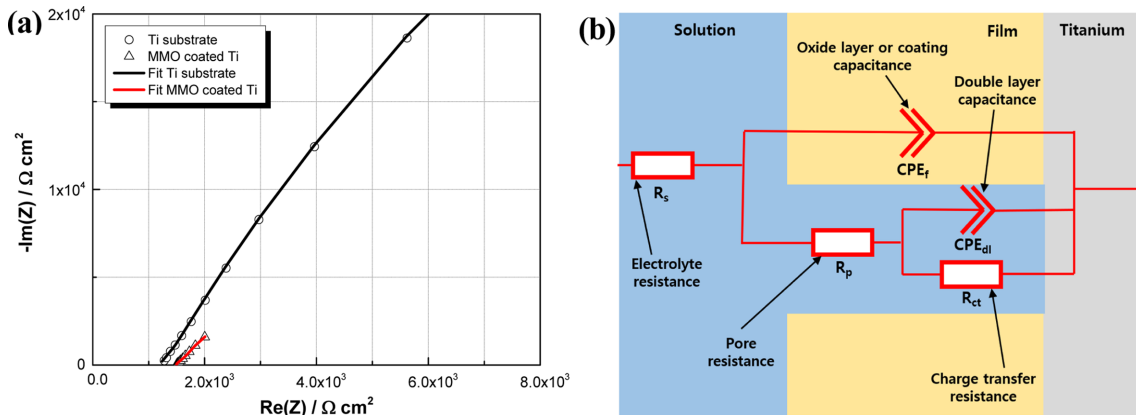


Fig. 7. Nyquist plot and equivalent circuit of titanium substrate and MMO coated specimen in the simulated PEMFC cathode environment; (a) Nyquist plot, (b) Equivalent circuit

Table 2. Fitting parameters of titanium substrate and MMO coated specimen from Fig. 7a Nyquist plot

| | R_s ($k\Omega\text{ cm}^2$) | CPE_f ($\times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ s}^n$) | n_f | R_p ($\Omega\text{ cm}^2$) | R_{ct} ($k\Omega\text{ cm}^2$) | CPE_{dl} ($\times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ s}^n$) | n_{dl} |
|---------------|------------------------------------|---|-------|-----------------------------------|---------------------------------------|--|----------|
| Ti substrate | 1.252 | 0.102 | 0.92 | 965.4 | 380.0 | 0.075 | 0.85 |
| MMO coated Ti | 1.297 | 4.919 | 0.98 | 736.8 | 15.1 | 3.241 | 0.86 |

할을 한다 [18-20]. 이러한 크랙으로 표면적이 증가하여 동전위 분극과 정전위 실험 모두 전류밀도는 크게 상승하였으나 부식에 의한 손상을 발견되지 않았다.

3.3 교류 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)

Fig. 7은 타이타늄 모재와 MMO 코팅된 시험편을 pH3(H₂SO₄ + 0.1 ppm HF, 80 °C)의 용액에서 24시간 침지시킨 후 얻은 나이퀴스트 선도와 데이터 피팅에 사용한 등가회로이다. 등가회로에서 R_s 는 수용액과 작동 전극 사이의 저항, R_p 는 코팅층 기공에 의한 저항, R_{ct} 모재와 코팅 계면에서의 전하 이동저항을 나타낸다. 그리고, C_p 는 코팅층의 커패시턴스, C_{dl} 은 모재와 코팅 계면에 있어서 전기이중층 커패시턴스를 나타낸다. 피팅 절차에 있어 산화피막, 코팅층의 결함 및 표면 불균일성을 고려하여 커패시턴스는 주로 CPE(Constant phase element)로 대체하여 사용하며 아래와 같은 식으로 나타내었다 [21].

$$Z_{CPE} = [C(j\omega)^n]^{-1} \quad (1)$$

여기서, ω 는 각주파수, j 는 $\sqrt{-1}$, C 는 CPE 상수를 의미한다. 그리고, n 은 CPE 지수로써 그 값이 0일 경우 저항을 의미하며 이상적인 커패시턴스의 경우 1의 값을

가진다. 이와같이 피팅된 값들을 Table 2에 제시하였고 타이타늄 모재와 MMO 코팅된 시험편의 전하이동저항은 각각 380 $k\Omega\text{ cm}^2$, 15.1 $k\Omega\text{ cm}^2$ 를 나타내어 MMO 코팅된 시험편의 표면에서 활발한 전하이동이 가능함을 알 수 있다.

3.4 계면접촉저항(Interfacial contact resistance, ICR) 계측

MMO 코팅된 시험편의 계면접촉저항의 측정은 Fig. 1의 R_1 과 R_2 를 측정하여 계산하였다. Fig. 1a의 전체 저항 R_1 은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$R_1 = R_{ss} + 2R_{cp} + 2R_{cu} + 2R_{cp/coating} + 2R_{cp/cu} \quad (2)$$

여기서 R_{ss} , R_{cp} 그리고 R_{cu} 는 각각 시험편, 탄소종이, 금 코팅된 구리판의 저항을 나타낸다. 그리고, $R_{cp/coating}$ 과 $R_{cp/cu}$ 는 각각 탄소종이와 MMO 코팅층의 접촉저항, 탄소종이와 금 코팅된 구리판의 접촉저항을 나타낸다. 그리고, Fig. 1b에서 탄소 종이와 금 코팅된 구리판 사이의 접촉저항 R_2 는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$R_2 = R_{cp} + 2R_{cp/cu} + 2R_{cu} \quad (3)$$

가스확산층과 시험편과의 접촉저항은 위와 같이 계측

| | R_s (k Ω cm 2) | CPE_f ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{s}^n$) | n_f | R_p (Ω cm 2) | R_{ct} (k Ω cm 2) | CPE_{dl} ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{s}^n$) | n_{dl} |
|---------------|--------------------------------|--|-------|-------------------------------|-----------------------------------|---|----------|
| Ti substrate | 1.252 | 0.102 | 0.92 | 965.4 | 380.0 | 0.075 | 0.85 |
| MMO coated Ti | 1.297 | 4.919 | 0.98 | 736.8 | 15.1 | 3.241 | 0.86 |

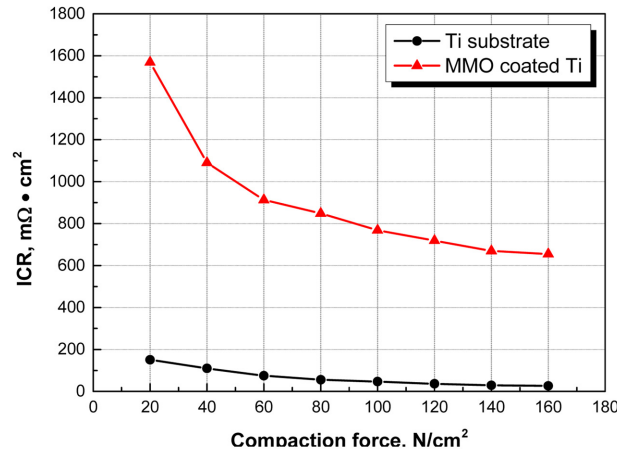


Fig. 8. Interfacial contact resistance of titanium substrate and MMO coated specimen with different compaction force

된 R_1 과 R_2 를 사용하여 식(4)과 같이 계산할 수 있다.

$$R - LSUBIR_2 = R_{ss} + 2R_{cp} + 2R_{cp/coating} \approx 2R_{cp/coating} \quad (4)$$

탄소종이와 코팅층간의 접촉저항($R_{cp/coating}$)에 비해 매우 작은 값을 가지는 시험편 저항(R_{ss})과 탄소종이의 저항(R_{cp})으로 인해 위와 같은 방식으로 계면접촉저항을 계측하였다. DoE는 140 N/cm 2 의 압축력이 작용할 때 10 m Ω ·cm 2 이하 계면접촉저항을 권장하고 있으며 140 N/cm 2 의 압축력은 일반적으로 연료전지 셀 내부에서 분리판이 받는 압력을 고려한 값이다 [22]. 실험결과를 Fig. 8에 나타내었으며 MMO 코팅된 시험편의 접촉저항은 140 N/cm 2 의 압축력이 작용할 때 669.8 m Ω ·cm 2 의 값을 나타내어 29.3 m Ω ·cm 2 인 타이타늄 모재보다 월등히 높은 수치를 나타내었다. 이는 모재와의 접촉을 향상시키기 위해 Ru과 함께 적용한 Ti이 열처리 과정 중 산화되면서 TiO $_2$ 를 형성한 결과로 판단된다. TiO $_2$ 는 반도체 또는 절연체 역할을 함으로써 전기전도성을 낮추는 역할을 하기 때문이다 [23].

4. 결론

MMO (Ti/Ru) 코팅된 타이타늄의 고분자 전해질 연료전지 양극환경에서의 전기화학적 거동에 관한 연구

결과는 다음과 같다.

1. 주사전자현미경 관찰결과, 1 ~ 3 μm 두께의 코팅층이 형성되었으며 미세구조는 건조과정에서 형성된 마이크로 크랙이 관찰되었다.
2. XRD 분석결과, MMO 코팅층은 Ti, TiO $_2$, RuO $_2$ 의 피크가 모두 나타났으며, RuO $_2$ 와 TiO $_2$ 는 유사한 정방정계 단위 셀을 갖는 루틸(Rutile) 구조로 회절 피크 값이 유사하게 나타났다.
3. 전기화학적 반응이 발생할 수 있는 크랙에 의해 표면적이 증가되어 동전위 분극실험과 정전위 실험 모두 MMO 코팅된 시험편이 타이타늄 모재보다 높은 전류 밀도를 나타내었다.
4. MMO 코팅된 시험편은 140 N/cm 2 의 압축력에서 669.8 m Ω ·cm 2 의 계면접촉저항 값을 나타내었고 DoE의 기술목표를 충족시키지 못하였다.

MMO 코팅의 경우 마이크로 크랙에 대한 봉공처리와 전도성 개선을 위한 추가 연구가 필요하다.

References

1. Y. Wang, D. F. R. Diaz, K. S. Chen, Z. Wang and X. C. Adroher, Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review, *Materials Today*, **32**, 178 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.005>

2. D. H. Shin and S. J. Kim, Electrochemical Characteristics and Damage Behavior in Cathode Operating Conditions of 316L Stainless Steel with Test Time and Applied Potential in Metallic Bipolar Plates for PEMFC, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 451 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.6.451>
3. J. B. Lee and I. H. Oh, Corrosion characteristics and interfacial contact resistances of TiN and CrN coatings deposited by PVD on 316L stainless steel for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates, *Corrosion Science and Technology*, **12**, 171 (2013). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2013.12.4.171>
4. T. Wilberforce, J. Thompson, and A. G. Olabi, Bipolar Plate Materials, *Encyclopedia of Smart Materials*, **2**, 273 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11757-6>
5. T. Wilberforce, O. Ijaodola, E. Ogungbemi, F. N. Khatib, T. Leslie, Z. E. Hassan, J. Thomposon, and A. G. Olabi, Technical evaluation of proton exchange membrane (PEM) fuel cell performance – A review of the effects of bipolar plates coating, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **113**, 109286 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109286>
6. B. Paul, and J. Andrews, PEM unitised reversible/regenerative hydrogen fuel cell systems: State of the art and technical challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **79**, 585 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.112>
7. Y. Wang and D. O. Northwood, An investigation on metallic bipolar plate corrosion in simulated cathode and cathode environments of PEM fuel cells using potential-pH diagrams, *International Journal of Electrochemical Science*, **1**, 447 (2006). Doi: <http://www.electrochemsci.org/papers/1080447.pdf>
8. H. Tawfik, Y. Hung and D. Mahajan, Metal bipolar plates for PEM fuel cell-A review, *Journal of Power Sources*, **163**, 755 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.088>
9. W. R. Jacob, 4.20 – Impressed-current cathodes, *Shreir's Corrosion*, **4**, 2781 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00154-2>
10. W. Wu, Z. H. Huang and T. T. Lim, Recent development of mixed metal oxide cathodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water, *Applied Catalysis A: General*, **480**, 58 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.035>
11. D. Y. Chang , S. G. Kang, Preparation and Characterization of Insoluble cathodes for Electrodeposition of Ni-W Alloys in Ammoniacal Citrate Bath, *Journal of Surface Science and Engineering*, **32**, 686 (1999). Doi: <https://www.dbpia.co.kr/journal/voisDetail?voisId=VOIS00048055>
12. H. Wang, M. A. Sweikart, and J. A. Turner, Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **115**, 243 (2003). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00023-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00023-5)
13. M. K. Han, M. J. Hwang, D. H. Won, Y. Soo. Kim, H. J. Song and Y. J. Park, Massive Transformation in Titanium-Silver Alloys and Its Effect on Their Mechanical Properties and Corrosion Behavior, *Materials (Basel)*, **7**, 6194 (2014). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma7096194>
14. M. K. Han, J. B. Im, M. J. Hwang, B. J. Kim, H. Y. Kim and Y. J. Park, Effect of Indium Content on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Titanium Alloys, *Metals*, **5**, 850 (2015). Doi: <https://doi.org/10.3390/met5020850>
15. K. T. Jacob and R. Subramanian, Phase Diagram for the System RuO₂-TiO₂ in Air, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **29**, 136 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9236-1>
16. W. A. Gerrard and B. C. H. Steele, Microstructural investigations on mixed RuO₂-TiO₂ coatings, *Journal of Applied Electrochemistry*, **8**, 417 (1978). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF00615837>
17. H. H. Pham, N. P. Nguyen, C. L. Do and B. T. Le, Nano-sized Ir_xRu_{1-x}O₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzer, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, **6**, 025015 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/2/025015>
18. M. Goudarzi , M. Ghorbani, The effect of layer number on the nanostructural Ternary Mixed Oxide containing Ti, Ru and Ir on titanium, *Advanced Materials Research*, **829**, 638 (2014). Doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.829.638>
19. C. L. P. S. Zanta, A. R. D. Andrade and J. F. C. Boodts, Electrochemical behaviour of olefins: oxidation at ruthenium–titanium dioxide and iridium–titanium dioxide coated electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, 467 (2000). Doi: <https://doi.org/10.1023/A:1003942411733>
20. L. D. Burke, O. J. Murphy, The electrochemical behaviour of RuO₂-based mixed-oxide cathodes in base, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **109**, 199 (1980). Doi: <https://doi.org/>

10.1016/S0022-0728(80)80119-7

21. C. A. D. Rodrigues, R. M. Bandeira, B. B. Duarte, G. T. Filho, V. Roche, and A. M. Jorge Jr, Effect of titanium nitride(TiN) on the corrosion behavior of a supermartensitic stainless steel, *Materials and Corrosion*, **70**, 28 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1002/maco.201810289>
22. J. Bi, J. Yang, X. Liu, D. Wang, Z. Yang, G. Liu and X. Wang, Development and evaluation of nitride coated titanium bipolar plates for PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 1144 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.217>
23. M. Goudarzi , M. Ghorbani, A study on ternary mixed oxide coatings containing Ti, Ru, Ir by sol–gel method on titanium, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **73**, 332 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3537-8>