

하수슬러지 가용화 위한 백금족 복합 산화물 촉매 전극 개발

유재민 · 김현숙 · 박대원[†]

서울과학기술대학교 에너지환경대학원 에너지환경공학과
(2016년 2월 24일 접수; 2016년 6월 17일 수정; 2016년 6월 23일 채택)

Platinum complex oxide electrode catalyst for the solubilization of sewage sludge

Jaemin Yoo · Hyunsook Kim · Daewon pak[†]

*Graduate School of energy and Environment, Seoul National University of
Technology & Science, Seoul 139-743, Korea
(Received February 24, 2016; Revised June 17, 2016; Accepted June 23, 2016)*

요약 : 본 연구에서는 하수슬러지 가용화를 위한 불용성전극을 개발하여 전기화학적 특성을 확인하였다. 이리듐을 주촉매로 사용하여 하수슬러지 가용화에 적합한 촉매를 선정하여 내구성이 우수하고 하수슬러지 전기분해에 적합한 기능성 전극 실험을 진행하였고 다음과 같은 결과를 얻었다. 전극의 코팅 소성온도를 주 촉매인 Ir의 질량감소가 적고, 흡열반응 구간인 300°C부터 500°C까지의 범위로 선정하고 실험을 하였다. 실험결과 350°C에서 촉매의 효율성이 가장 우수하게 나왔다. 각각의 바인더 별(Ta, Sn, W) 실험에서도 350°C에서 가장 큰 촉매효율성이 나타났다. 바인더로 사용한 탄탈럼, 주석, 텅스텐 중 탄탈럼이 다른 금속보다 주 촉매의 특성을 그대로 유지시키며 전극의 효율성을 향상시키는 것을 확인하였다. 50%IrO₂ 전극의 경우 1.4 V(vs. Ag/AgCl) 약 29 mA/cm²의 전류가 발생하여 전극의 효율을 평가하였다.

주요어 : DSA 전극, 순환전위주사법, 이리듐, 탄탈럼

Abstract : The purpose of this study was to determine the electrochemical properties develop DSA electrode for sewage sludge solubilization. Using Ir as a main catalyst, the catalyst selected for the sewage sludge solubilization durability and proceeds to functional electrode suitable for sewage sludge electrolysis experiment were obtained the following results. Less mass reduction of the sintering temperature of the main catalyst, Ir coated electrodes, the endothermic reaction zone 300°C to 500°C, which was selected from a range of experiments. The efficiency of the catalyst results came up to 350 °C best. Each Binder stars (Ta, Sn, W) in this experiment was the biggest catalyst efficiency at 350°C. Used as a binder, TaCl₅, SnCl₄, WCl₆ of the Ta and without affecting the other characteristics of the main catalyst than Sn, W. For the 50% IrO₂ electrode is 1.4 V (vs.

[†]Corresponding author
(E-mail: daewon@seoultech.ac.kr)

Ag / AgCl) in a current of about 29 mA/cm² was caused to evaluate the effectiveness of the electrode.

Keywords : DSA electrode, Cyclic voltammetry, Iridium, Tantalum

1. 서론

현재 세계적인 에너지 고갈로 현재의 석유 소비추세로 멀지 않는 미래에는 화석에너지가 고갈 될 것이라는 전망이 나타나고 있는 시점이다. 화석연료의 고갈과 지구온난화는 인류가 직면한 문제로써 각국에서는 이를 해결하기 위해 대체에너지 기술개발에 총력을 기울이고 있다.⁽¹⁾ 전체 에너지 사용량의 60%를 석유에너지에 의지하고 있는 우리나라의 경우 매년 석유 소비량이 증가하고 있으며, 이에 석유에너지를 대신할 에너지 생산 기술의 개발이 필요하게 되었다.⁽²⁾

신·재생에너지는 태양에너지, 풍력에너지, 지열, 바이오매스와 같이 무공해이면서 재생이 가능한 에너지를 말한다. 신·재생에너지의 활용도를 높이고자 신·재생연료 의무할당제 (RPS ; Renewable portfolio standard)와 수송용 연료에 일정비율 이상의 신·재생에너지 연료 혼합 제도 (RFS ; Renewable fuel standard)를 추진하고 있다. 그러나 신·재생에너지의 경우 깨끗하고 고갈될 염려가 없다는 장점이 있는 반면, 에너지 밀도가 낮아 많은 양의 에너지를 필요로 하는 곳에는 실용성이 적고, 기후나 지역적 영향을 받기 때문에 보조 발전 시설이 필요하다는 점이다.⁽³⁾

재생에너지 분야 중, 안정적인 공급 및 일정한 발생량을 보이고 있는 하수슬러지를 바이오매스로 선택하였다. 하수슬러지의 경우 매년 증가하는 추세이다. 일반적으로 기존의 하수슬러지 전처리 기술은 오존처리, 초음파처리, 알칼리 처리 등의 방법이 있으나, 그 중 전기분해를 선택하였다. 전기분해 공법은 양극에서 산화반응이 일어나며, 동시에 음극에서는 환원반응이 일어나는데 이때 양극에서는 산소가 발생하며 음극에서는 수산화 이온이 발생한다. 강력한 산화력을 가지고 있는 수산화 이온은 전기적 전하 때문에 음극에서 양극으로 이동하며 슬러지 세포벽이 파괴된다.

전극의 특성이 전기분해 반응에서 가장 중요한 역할을 한다. 최근에는 DSA 전극에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 전기분해에 사용되는

DSA(Dimensionally stable anode)란 촉매산화물 전극 또는 불용성전극으로 부르며 최근 높은 전극 활성, 긴 전극의 수명 특성으로 수처리 분야, 연료전지 분야 등에서 다양하게 연구되어 지고 있다.⁽⁴⁾ 이러한 전극소재에 대한 연구는 앞선 연구자들에 의해 다양한 방법으로 진행되어 왔고⁽⁴⁻¹¹⁾, DSA 전극을 이용한 전해슬러지 가용화는 하수처리장 현장에서 원천적으로 사용이 가능하며, 최근 늘어나고 있는 하수슬러지 발생의 근본적인 해결방안이 될 수 있다. 그러나 기존에 DSA 전극은 Ir 또는 Ru로만 이루어진 단일 촉매 전극이 사용되고 있다. 전극 효율개선을 위한 전극소성온도 최적조건을 확립하여 DSA전극 제조를 위한 방법을 선정하고 이에 따른 최적조건을 도출하고자 하였다. 그리고 바인더(binder) 최적조건을 확립하여 모재와 주 촉매를 안정적으로 고정시킬 수 있는 방법을 도출하고, Ir을 주 촉매로 사용하여 하수슬러지 가용화에 적합한 촉매를 선정하여 내구성이 우수하고 하수슬러지 전기분해에 적합한 기능성 전극을 찾고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 DSA전극 제조를 위해 사용된 titanium 시편(purity>99.8%, thickness:1mm)은 1cm X 4cm의 크기의 시편을 사용하였다. Ti 시편은 샌드 블라스터(Sand blaster)로 연마와 에칭(Etching) 단계를 거친 후 초음파 세척을 실시하였다. 주촉매로 사용된 IrCl₃는 Pressure chemical사에서 제공받았으며, TaCl₅와 WCl₆, SnCl₄, n-부탄올은 시그마알드리치에서 구매하여 사용하였다.

2.2. 실험방법 및 분석방법

IrCl₃와 TaCl₅, WCl₆, SnCl₄을 각각 0.5M씩 제조하여 부탄올에 용해하였으며, Ir : binder = 9 : 1부터 Ir : binder = 5 : 5까지 부피비로 혼

합하여 코팅액으로 사용하였다.

DSA의 전극 제조는 brushing 코팅을 하였고, 소성조건에 경우 소성시간과 소성온도를 달리하여 실험을 진행하여 조건을 도출하였다. 소결을 수회 반복하면서 소결 전후의 산화물 무게 변화를 측정하였고, 최종적으로 약 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 산화물이 도포되었다.

DSA전극에 대한 전기화학적 특성 분석을 위한 장비는 potentiostat/galvanostat (Ametek PAR, 2273)을 이용하였다. 사용된 전극은 3전극으로 구성하였으며, 작동전극(working electrode)은 직접 제조한 DSA전극이고, 상대전극(counter electrode)은 백금전극을 이용하였으며 각 전극의 유효면적은 1cm^2 이다. 기준전극(reference electrode)은 염화백금전극(Ag/AgCl, 3.5M KCl)이고, 전해질은 $0.1\text{N} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 이었으며, 온도는 25°C 를 유지하였다.

순환전위주사의 전압 범위는 1.3V 에서 0V 까지 인가하였고, 주사속도는 $50\text{mV}/\text{sec}$ 로 실험하였다. 가속수명실험(Accelerated life test, ALT)은 충방전기(Wonatch, WBCS3000S)로 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류를 인가하여 제조된 DSA의 내구성을 실험하였다.

각 조건에 따라 제조된 DSA 전극은 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, model: TESCAN VECA3)을 이용하여 전극 표면을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소성온도 및 시간별 DSA 전극의 변화

DSA 전극 제조시 소성온도 및 소성 시간에 따라 현저하게 달라지는 것을 확인 할 수 있다. 하지만 그 용도에 따라 조성이나 조건들이 매우 다양하기 때문에 최적조건을 찾기란 쉽지 않다. 본 연구에서는 전극의 효율 및 내구성을 우수하게 제조하기 위한 조건을 찾기 위해 소성 온도 및 소성 시간별 전극 변화를 관찰해 보았다.

전위금속에 열적특성을 평가하기 위하여 열중량 분석기를 이용하여 TGA 곡선을 분석하였다.

Fig. 1의 결과 각각의 전위금속마다 질량감소구간이 차이가 나는 것을 확인하였다. 이를 통해 전극의 코팅 소성온도를 주 촉매인 Ir의 질량감소가 적고, 흡열반응 구간인 300°C 부터 500°C 까지의 범위로 선정하고 실험을 하였다.

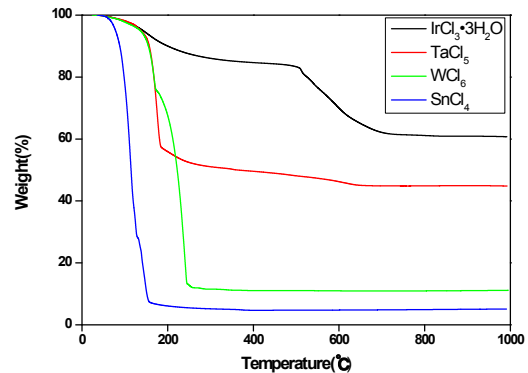


Fig. 1. TGA graph of Electric potential metal.

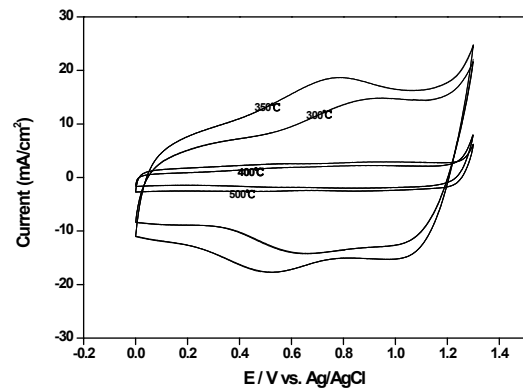


Fig. 2. Cyclic Voltammetry of different temperature $50\% \text{IrO}_2 + 50\% \text{TaO}_5/\text{Ti}$.

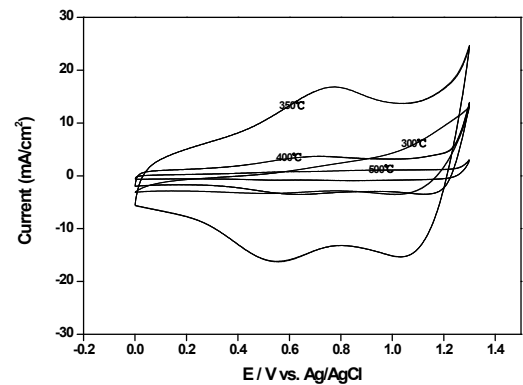


Fig. 3. Cyclic Voltammetry of different temperature $50\% \text{IrO}_2 + 50\% \text{SnO}_2/\text{Ti}$.

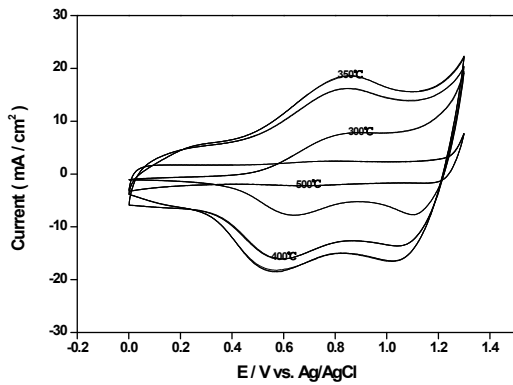


Fig. 4. Cyclic Voltammetry of different temperature 50% IrO₂ + 50% WO₃/Ti.

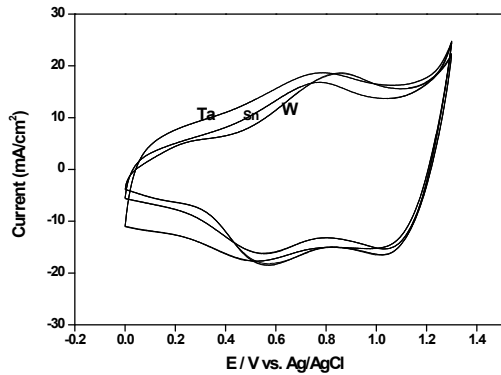


Fig. 5. Cyclic Voltammetry of different binder (binder ; Ta, Sn, W)

소성온도별 각각 다른 조성을 사용하여 제조한 DSA전극(50% IrO₂+ 50% TaO₅ /Ti, 50% IrO₂ + 50% SnO₂ / Ti, 50% IrO₂ + 50% WO₃/Ti)의 산화 및 환원 반응의 경향성 분석과 전극의 효율성을 측정하기 위해 순환전위주사법을 실시하였다. Fig. 2는 50% IrO₂+ 50% TaO₅ /Ti의 소성온도별 비교 결과로써, 소결온도 350°C에서 가장 좋은 효율을 보였다. Fig. 3, 4는 50% IrO₂ + 50% SnO₂ / Ti, 50% IrO₂ + 50% WO₃/Ti의 비교결과로, 앞선 결과와 같이 350°C에서 전극 효율이 우수함을 확인하였다. 이는 이리듐 산화물이 IrO₂로 변화하는 온도는 500°C에서 60 0°C사이인데⁽¹²⁾, 주촉매인 이리듐과 바인더가 혼합되면서 낮은 소결온도에서도 산화 환원반응이 일어난 것으로 사료되어진다. Fig.5는 소결온도 350°C온도에서 바인더 별로 나타낸 결과로 Ta를 바인더로 사용하였을 때 전극의 효율이 우수하게 나타났다. 이는 탄탈륨이 다른 바인더들 보다 질량감소 온도가 높아 주 촉매와의 반응이 우수한 것으로 판단된다.

Fig. 6은 1N HCl에서 0.3A/cm² 인가 시 소성온도별 가속수명실험을 한 결과이다. 50% IrO₂+ 50% TaO₅ /Ti 전극이 다른 바인더를 사용한 전극보다 수명이 오래갔다. 그리고 50% IrO₂+ 50% TaO₅ /Ti 전극의 경우 소결온도 350°C에서 전극의 내구성이 높게 평가되었다. 내구성 면에서는 Ta의 바인더 사용이 바람직한 것으로 사료된다. 이는 W,Sn을 바인더로 사용한 전극의 부식전위가 낮아 쉽게 부식이 일어나 내구성에 영향을 미친 것으로 사료된다. Morimitsu 등은, IrO₂전극에 바인더로 Ta와 Sn을 같이 사용하여 가속수

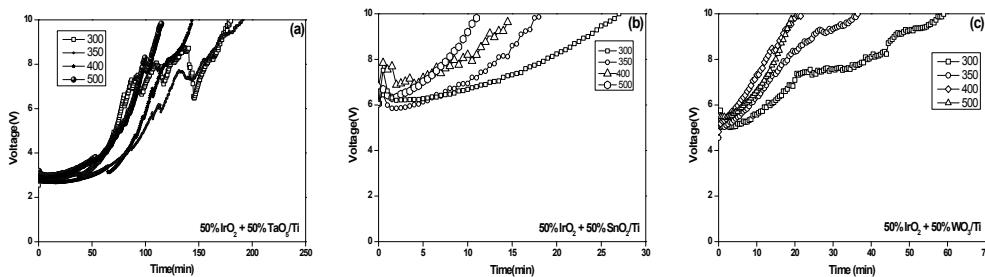


Fig. 6. Accelerated life test of different temperature in 1N-HCl at 0.3 A/cm²
 (a) : 50% IrO₂ + 50% TaO₅/Ti
 (b) : 50% IrO₂ + 50% SnO₂/Ti
 (c) : 50% IrO₂ + 50% WO₃/Ti

명실험을 하여 약 180 시간의 전극수명을 가지는 것으로 나타나, ⁽¹³⁾Ir전극의 내구성을 위해서는 W와 Sn은 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 소성시간별 순환전위주사법을 한 결과이다. 결과로 보아 50% IrO₂+ 50% TaO₅ /Ti의 경우 소성시간을 기존 실험에 비해 두 배로 증가한 결과 촉매의 활성도가 높아졌다.

반면에 50% IrO₂ + 50% SnO₂ / Ti, 50% IrO₂ + 50% WO₃/ Ti 두 전극은 활성도가 낮아졌다. 이는 위와 동일하게 바인더들의 질량감소구간에 따른 변화로써 판단할 수 있다.

Fig. 8은 소성시간별 전극의 수명실험을 한 결과로, 소성시간을 두 배로 늘렸을 때 내구성이 증가하였다.

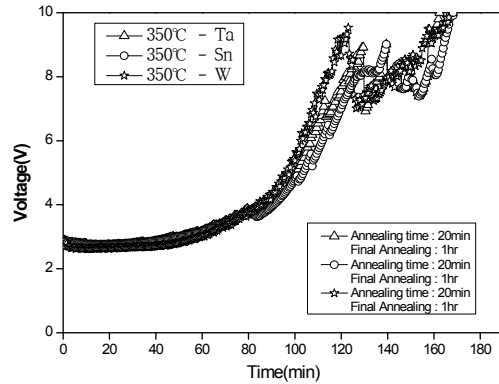


Fig. 8. Accelerated life test of different time in 1N-HCl at 0.3 A/cm² (Temperature : 350°C)

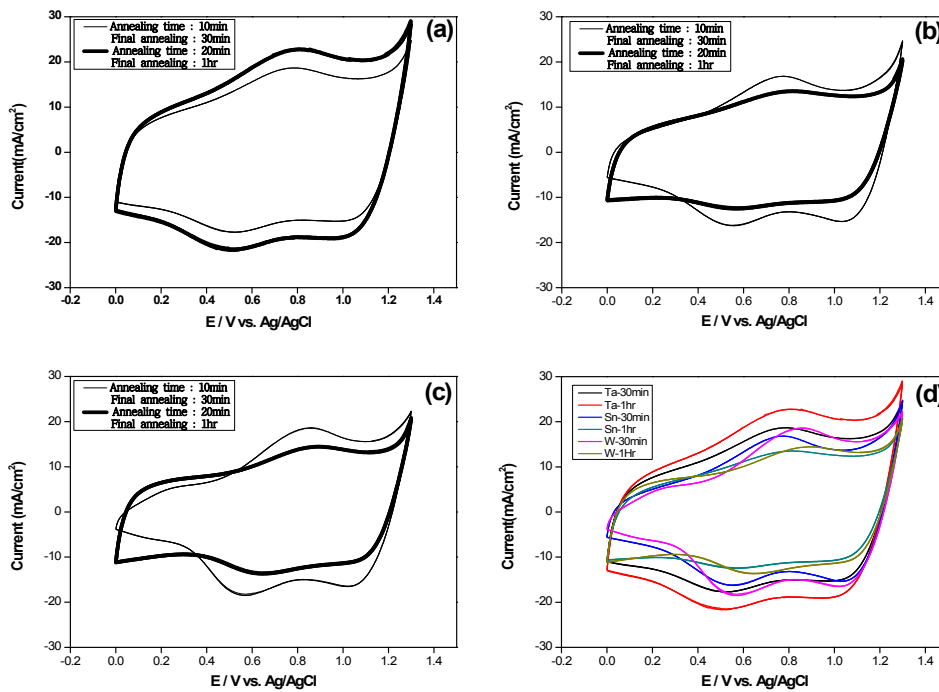


Fig. 7. Cyclic Voltammetry of different time (Temperature : 350°C)

- (a): 50% IrO₂ + 50% TaO₅/Ti
- (b): 50% IrO₂ + 50% SnO₂/Ti
- (c): 50% IrO₂ + 50% WO₃/Ti
- (d): 50% IrO₂ + 50% binder/Ti

3.2. $\text{IrO}_2 + \text{TaO}_5/\text{Ti}$ 전극의 전기화학적 특성

$\text{IrO}_2 + \text{TaO}_5/\text{Ti}$ 전극을 9 : 1, 7 : 3, 5 : 5 부피비로 혼합한 용액을 바탕으로 제조하여 비율별 전기화학적 특성을 분석하였다. 코팅된 시편은 이전 실험에서 조건을 도출한 방법대로 350°C 에서 20분 소결을 하고 최종 열분해는 350°C 에서 1시간 실시하였다.

Fig. 9는 제조된 DSA의 SEM 결과이며, 90% $\text{IrO}_2 + 10\%\text{TaO}_5/\text{Ti}$ 전극, 70% $\text{IrO}_2 + 30\%\text{TaO}_5/\text{Ti}$ 전극, 50% $\text{IrO}_2 + 50\%\text{TaO}_5/\text{Ti}$ 전극에 대한 결과이다. 열 소성을 통해 전극 성분을 코팅할 때 발생하는 mud crack은 모든 전극 전반적으로 잘 발달된 것을 확인 할 수 있었다.⁽⁴⁾

생성된 mud crack의 간격을 살펴보면 90% $\text{IrO}_2 + 10\%\text{TaO}_5/\text{Ti}$ 전극에서는 약 $1.934\mu\text{m} \sim 2.236\mu\text{m}$ 이고, 70% $\text{IrO}_2 + 30\%\text{TaO}_5/\text{Ti}$ 전극

에선 약 $1.558\mu\text{m} \sim 1.948\mu\text{m}$, 50% $\text{IrO}_2 + 50\%\text{TaO}_5/\text{Ti}$ 전극은 약 $1.245\mu\text{m} \sim 1.575\mu\text{m}$ 의 mud crack이 발생하였다. Ir의 양이 많을수록 mud crack의 간격이 커지는 것을 확인하였다. Chirkov 등은 가스 버블 발생시 25°C , 1 bar에서 버블의 지름은 약 $1\mu\text{m}$ 라고 하였다.⁽¹⁴⁾ 즉 mud crack의 간격이 $1\mu\text{m}$ 이상이 되어야 발생하는 Cl_2 또는 O_2 등의 가스가 전극 표면에서 잘 떨어 나갈 것으로 사료된다.

또한 Comninells 등은 DSA 표면에서 조약돌 모양은 비결정질 상(amorphous phase)에 영향을 미친다고 하였다.⁽¹⁵⁾ 비결정질이란 원자나 분자가 규칙적으로 배열된 결정질과 달리 체계적이고 규칙적인 원자배열이 존재하지 않는 고체를 말한다. 이런 비결정질이 형성될 경우 기계적 성질이 제고되어 전극 표면의 산화물 층이 더욱 단단해진

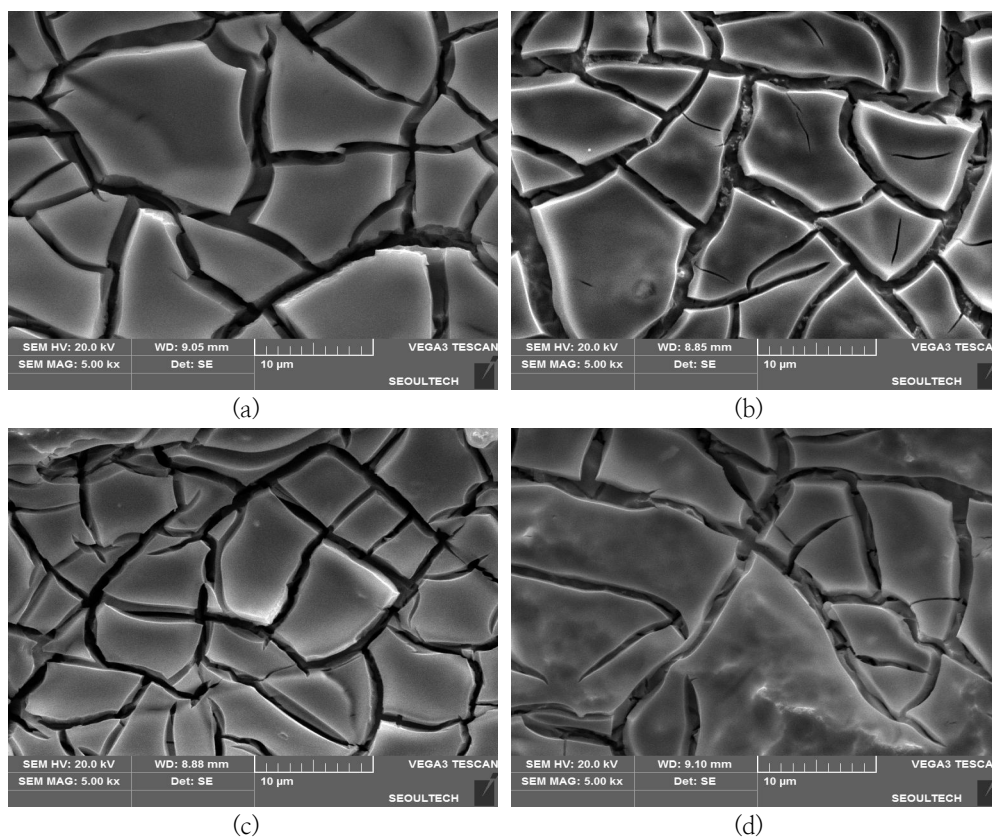


Fig. 9. SEM with different IrO_2 and TaO_5 components : (a) 100% IrO_2 (b) 90% $\text{IrO}_2 + 10\% \text{TaO}_5 / \text{Ti}$ (c) 70% $\text{IrO}_2 + 30\% \text{TaO}_5 / \text{Ti}$ (d) 50% $\text{IrO}_2 + 50\% \text{TaO}_5 / \text{Ti}$

것을 의미하므로 향후 실험에서 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.⁽⁴⁾

각각의 다른 조성을 사용하여 제조한 IrO₂ + TaO₅/Ti의 전극의 산화 및 환원 반응의 경향성 분석과 촉매의 효율성을 평가하기 위해 순환전위 주사법을 실시하였으며 결과는 다음 Fig. 10과 같다. 50%IrO₂ + 50%TaO₅/Ti 전극이 1.3V(vs. Ag/AgCl)에서 약 29 mA/cm²의 전류가 발생하여 가장 효율이 좋았다. 같은 전압에서 더 높은 전류가 흐르기 위해서는 저항이 낮아야 하는데⁽⁴⁾ 이와 같은 효율은 향후 전기화학적 인퍼던스 실험에서 낮은 저항 값이 나올 것이라 사료된다.

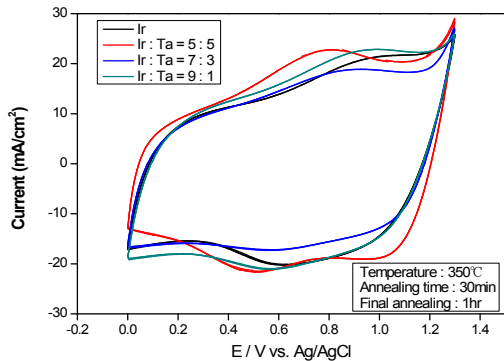


Fig. 10. Cyclic Voltammety of different IrO₂ and TaO₅ components.

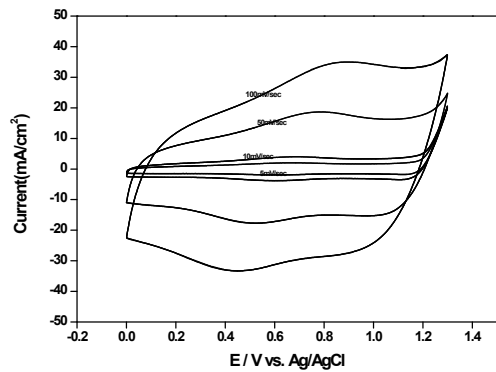


Fig. 11. Cyclic Voltammety of 50%IrO₂ + 50%TaO₅/Ti electrode in 0.1N H₂SO₄ at 25°C with various scan rates 5, 10, 50, 100 mV/sec

한편 50%IrO₂ + 50%TaO₅/Ti 전극의 순환전위 주사 곡선을 주사속도별로 찍은 결과는 Fig.

11과 같으며, 약 0.8V(vs. Ag/AgCl)에서 피크가 관찰되는데, 이는 전극표면의 Ir₃⁺/Ir₄⁺의 산화-환원 전이(redox transient)에 의한 것으로 이 반응은 가역반응(reversibility)을 의미하면서 전극 표면의 전기화학적 특성은 IrO₂에 기인한 것으로 사료된다.⁽¹⁶⁾

각각의 다른 조성을 사용하여 제조한 IrO₂ + TaO₅/Ti전극의 가속수명실험의 결과는 다음 Fig. 12와 같다. 90% IrO₂ + 10% TaO₅/Ti 전극에 경우 약 180분 정도 지속되었고, 50% IrO₂ + 50% TaO₅/Ti Li 전극은 약 165분 지속되었다. 이를 통해 DSA 전극의 내구성 측면에서 볼 경우 주촉매만을 사용하는 것 보다 Ta의 바인더 사용이 바람직한 것으로 사료된다. Li 등의 연구결과에서는 Ta를 바인더로 하여 70% IrO₂ 전극에서 약 630시간 전극수명이 지속되는 것을 알 수 있다.⁽¹⁶⁾ 이들의 전극수명이 오래 지속된 이유는 Hu 등의 연구결과에서 확인하였다. Hu 등은 실험을 진행하면서 XRF(X-ray fluorescent)로 전극표면의 촉매 량의 변화를 살펴보았다.⁽¹⁷⁾ 이들은 전극가속실험 결과, 전압이 갑자기 올라가는 시점에서 전극표면에 있는 주촉매와 바인더의 량이 급속히 감소되는 것을 확인하였다. 즉 전극표면에 코팅되어 있는 Ir, Ta등의 촉매가 떨어져 나가게 되어 전극으로의 기능을 잃게 되는 것이다. Li 등의 연구에서 코팅된 촉매의 량은 약 15 g/m²로,⁽¹⁶⁾본 연구에서 도포된 량보다 많아 전극의 내구성이 우수했던 것으로 사료된다.

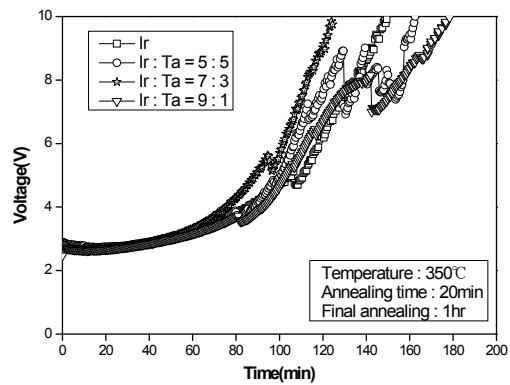


Fig. 12. Accelerated life test of different IrO₂ and TaO₅ components in 1N-HCl at 0.3 A/cm²

4. 결론

본 연구는 통해서 전극 효율개선을 위한 전극 소성온도 최적조건을 확립하여 DSA전극 제조를 위한 방법을 선정하고 이에 따른 최적조건을 도출하고 자 하였다. Ir을 주 촉매로 사용하여 하수 슬러지 가용화에 적합한 촉매를 선정하여 내구성이 우수하고 하수슬러지 전기분해에 적합한 기능성 전극 실험을 진행하였고 다음과 같은 결과를 얻었다.

소성온도 중에서 순환전위주사 실험을 통해 350°C에서 촉매의 효율성이 가장 우수하게 나왔다. 각각의 binder 별(Ta, Sn, W) 실험에서도 350°C에서 가장 큰 촉매효율성이 나타났다. 소성온도별 가속수명실험에서는 50% IrO₂ + 50% TaO₅/Ti 전극은 350°C에서 다른 전극들 보다 지속되었다. 반면에 50% IrO₂ + 50% SnO₂/Ti 전극과 50% IrO₂ + 50% WO₃/Ti 전극의 경우 350°C에서 짧은 시간 지속되었다.

소성시간 조건 실험은 온도는 350°C로 고정하고 annealing시간 10분, final annealing 30분과 annealing시간 20분, final annealing 시간 1시간과 비교실험을 진행결과, annealing 시간 20분, final annealing 시간 1시간 조건으로 진행한 촉매전극 효율이 증가하고 전체적으로 전극의 내구성이 증가하였다.

혼합비율별로 제조한 전극의 표면 SEM으로 관찰한 결과, 50%이상의 1 μ m 이상의 간격을 가지는 mud crack이 발생하였다. x%IrO₂ + x%TaO₅/Ti 혼합비율별로 제조한 전극의 순환전위주사 실험결과 50%IrO₂에서 약 29 mA/cm²의 전류가 발생하였다. 가속수명실험결과 90%IrO₂에서 약 180분 지속되었다.

References

1. I. Dincer, "Renewable energy and sustainable development: a crucial review", *Renewable and sustainable energy reviews*, 4, (2000).
2. Hye yun Jeon, Comparison of sludge solubilization and CH₄ production by electrode type, Seoul National University of Science and Technology Master's Thesis (2013).
3. Korea Energy Agency, 2014 Renewable Energy White Paper (2014).
4. Jun Cheol Lee, Development of Energy Saving DSA and Electrochemical Sensor for Water Treatment, Seoul National University of Science and Technology doctor's Thesis (2014).
5. R. Subbaraman, D. Tripkovic, K. Chang, D. Strmcnik, A.P. Paulikas, P. Hirunsit, Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M (Ni, Co, Fe, Mn) hydr(oxy)oxide catalysts, *Nature Material*, 11, (2012).
6. J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandelov, "Trends in the exchange current for hydrogen evolution", *J Electrochem Soc*, 152, (2005).
7. E. Santos, P. Quaino, W. Schmickler, "Theory of electrocatalysis: hydrogen evolution and more", *Phys Chem Chem Phys*, 14, (2012).
8. M. Wang, L. Chen, L. Sun, "Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts", *Energy Environ Sci*, 5, (2012).
9. N. Marquet, F. Gärtner, S. Losse, M. Pohl, H. Junge, M. Beller, "Simple and efficient iridium (III)-catalyzed water oxidations", *ChemSusChem*, 4, (2011).
10. F. M. Toma, A. Sartorel, M. Iurlo, M. Carraro, S. Rapino, L. Hooper-Burkhardt, "Tailored functionalization of carbon nanotubes for electrocatalytic water splitting and sustainable energy applications", *ChemSusChem*, 4, (2011).
11. M. Mavrikakis, "Computational methods: a search engine for catalysts", *Nature Material*, 5, (2006).
12. Yasushi murakami, Preparation of ultrafine IrO₂ - Ta₂O₅ binary oxide particles by a sol-gel process, Faculty of Textile Science and Technology, *Electrochimica acta*, (1994).

13. Morimitsu M., Tamura H., Matsunaga M. and Otagawa R., "Polarization behaviour and lifetime of $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SnO}_2/\text{Ti}$ anodes in p-phenolsulfonic acid solutions for tin plating," *J Appl Electrochem.*, (2000).
14. Chrikov T. G., Rostokin V.I. and Pshenichnikov A.G., "The influence of the porous Electrode Structure on the Gas Generation Modes," *Russ J Electronchem.*, 32(9), (1996).
15. Comninellis CH., Vercesi G.P., "Characterization of DSA-Type oxygen evolving electrodes: choice of a coating," *J Appl Electrochem.*, 21, (1991).
16. Li B. S., Lin A. and Gan F.X., "Preparation and electrocatalytic properties of $\text{Ti}/\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ anodes for oxygen evolution", *Trans Nonferrous Met Soc.*, 16, (2006).
17. Hu J. M., Meng H. M. Zhng J. Q. and Cao C. N., "Degradation mechanism of long service life $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ oxide anodes in sulphuric acid", *Corrosion Sci.*, 44, (2002).