

콜로이드법으로 합성한 RuO₂ 전극촉매의 연구

박진남[†]

경일대학교 신재생에너지학부

A Study on the RuO₂ Electrode Catalyst Prepared by Colloidal Method

JIN-NAM PARK[†]

School of New & Renewable Energy, Kyungil University, 50 Gamsil-gil Gyeongsan 38428, Korea

[†]Corresponding author :
jnpark@kiu.kr

Received 29 May, 2019
Revised 18 June, 2019
Accepted 30 June, 2019

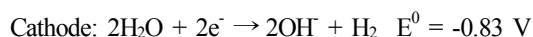
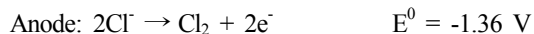
Abstract >> RuO₂, PtO₂, and various (Ru,Pt)O₂ colloidal solution were prepared using modified Watanabe method. Electrodes were manufactured by dipping of Ni mesh into the colloidal solution. Manufactured electrodes were characterized by XRD, SEM, and EDS. (Ru,Pt)O₂ electrodes showed RuO₂ crystal structure and high roughness. The hydrogen evolution reaction (HER) activities were evaluated by Linear Sweep Voltammetry. 1Ru2Pt electrode showed similar activity with commercial electrode, HER potentials are -0.9 V for both.

Key words : Chlor-alkali(염소-알칼리), Cathode(양극), HER(수소 발생 반응), RuO₂(산화루테늄), RuO₂-PtO₂(산화루테늄-산화백금)

1. 서론

대표적인 고분자 물질인 PVC는 VCM으로부터 생산되며, VCM을 생산하기 위한 염소는 Chlor-alkali 공정에서 생산된다. Chlor-alkali 공정은 소금물을 전기분해하는 공정으로 Fig. 1과 같은 구성을 가진다.

Anode와 cathode는 Nafion막으로 분리되어 있으며, anode에는 NaCl 용액이 공급되고, cathode에는 NaOH 용액이 공급된다. Anode와 cathode에서는 각각 아래와 같은 반응이 일어나며, 그 결과로 anode에서는 Cl₂, cathode에서는 H₂가 발생하게 된다.



이론적인 필요전압은 2.19 V이지만, 반응을 일으키기 위해서 1.1 V 이상의 과전압이 필요하므로 전해조의 실제 운전 전압은 3.3 V 이상이 된다. 전극촉매 또는 Nafion막과 같은 소재의 열화에 따라 과전압이 증가하며, 일정 수준의 과전압에 도달하면 전극촉매 및 Nafion막을 교체하여야 한다. Nafion막의 역할은 anode에서 발생한 Na⁺ 이온을 선택적으로 cathode로 이동시키는 것이며, Cathode는 anode로부터 넘어온 Na⁺와 anode 반응에 의해 발생한 OH⁻의 존재로 인해 NaOH 농도가 점점 높아지게 된다.

목표로 하는 생산물질은 Cl₂이지만, 동일한 몰수

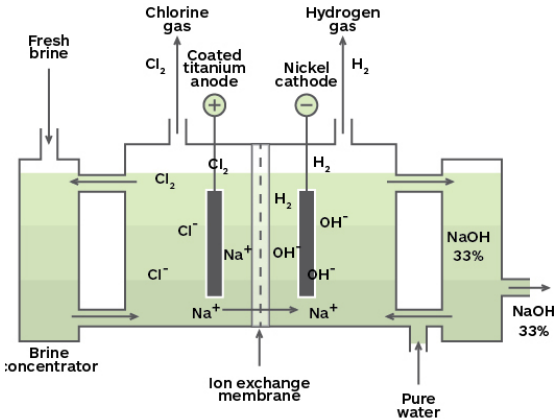


Fig. 1. Typical Chlor-alkali process¹⁾

의 H₂와 NaOH가 부산물로 생성되게 된다. Chlor-alkali 공정에서 생산되는 수소는 Chlor-alkali 공정 중 에서 확산에 의해 소량 포함되는 Cl₂만 제거해 주면, 바로 고분자 전해질 연료전지의 연료로 사용할 수 있을 정도로 고순도이다. 이 부생 수소는 정제 후 수소 전기차용 연료(순도 99.97% 이상, CO 농도 0.2 ppm 이하) 또는 고분자 전해질 연료전지용 연료로 사용하는 것이 바람직하다²⁾.

Anode 전극촉매로는 DSA 전극(Dimensionally Stable Anodes, Metal oxide coated Ti)이 널리 사용되며, 금속산화물로는 Ir, Ru, Pt, Rh, Ta 등의 산화물이 사용된다. DSA 전극은 지난 50년간 염소 발생 전극으로 널리 사용되어 왔으며, 열적, 화학적으로 안정하고 저항이 작으며 산소 및 염소 발생 반응에 대한 과전압이 낮다^{3,4)}.

Cathode 전극촉매로는 최초에는 Ni mesh가 사용되었으나 보다 우수한 전극 성능을 가지는 RuO₂ coated Ni mesh로 개선되었으며, 최근에는 전극의 내구성을 향상시키기 위하여 RuO₂와 CeO₂가 같이 코팅된 Ni mesh가 사용되고 있다^{5,6)}.

일반적으로 전극을 제작할 때, 전기화학 도금이 유리할 것으로 생각하지만, 상용 cathode 전극촉매는 전극의 전기화학 반응 면적을 높이기 위해 표면의 roughness가 보다 커지는 열분해법(thermal decomposition)을 이용하여 제조한다. 상세하게는 Ni mesh

의 표면에 대해 산 처리 또는 sand blasting을 수행하여 Ni mesh의 표면 roughness를 크게 한 후, 이를 Ru 전구체가 녹아 있는 용액에 담갔다 꺼낸 후 100℃ 이상에서 건조 후 300℃ 정도에서 열처리를 한다. 담그기, 건조, 열처리 과정을 수회 반복하여 원하는 양만큼 담지시킨 이후에는 450℃ 이상의 온도에서 최종 열처리를 하여 전극촉매를 완성한다. 상용 RuO₂ coated Ni mesh 전극촉매는 Roughness가 높으며 높은 전극 표면적을 가진다.

Cathode 전극의 활성성분은 Ru oxide이며, 전극촉매로서 가장 우수한 활성을 보이는 Ru의 상태는 partially hydrated Ru oxide로서 RuO₂와는 차이가 있다. 이는 새 전극촉매를 장착하였을 경우 초기에는 높은 과전압을 보이다가 1주일 정도 사용한 이후에 보다 낮은 과전압에서 안정되는 것으로부터 유추할 수 있으며, 실제로 전극의 표면을 XRD 또는 SEM으로 분석하였을 경우에, RuO₂가 hydrated 상태로 변화하는 것이 확인된 바 있다⁶⁾.

Cathode 전극촉매의 비활성화는 두 가지 원인으로 나누어진다. 첫 번째는 화학적 열화로써 수소가 발생하는 환원 분위기에 지속적으로 노출됨에 의해 RuO₂가 활성이 낮은 Ru metal로 환원되는 것이다. 두 번째는 물리적 열화로써 Ni mesh에 코팅된 Ru 성분이 장시간의 사용에 의하여 코팅층 내의 crack 발생 등에 의해 전극촉매 표면층에서 떨어지게 되는 것이다.

기존의 cathode 전극촉매는 RuO₂의 코팅을 위해 열분해법 또는 플라즈마 용사법(plasma-spray method)을 사용하여 제작되었으며, 최종적인 고온열처리를 통해 코팅된 Ru 성분을 RuO₂로 완전히 전환시킨다. 이 전극촉매는 공정에서 사용에 따라 RuO₂가 활성화 상태로 전환되어 정상적인 활성을 보이게 된다.

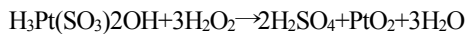
앞에서 설명했듯이 대부분의 RuO₂ 전극촉매 제조는 Ru 전구체를 담지한 후, 이를 소성하여 제조한다. 본 연구에서는 콜로이드법을 이용하여 수용액 상에 RuO₂ 나노입자를 직접 합성하고, 이를 Ni mesh에 코팅하여 새로운 전극촉매를 제조하고 이의 성능을 평가하고자 한다. 또한 Pt와 Ru 합금의 산화물 또한 수용액상의 나노입자로 합성하여 Ni mesh에 코팅한 후

전기화학적 성능을 평가하고자 한다.

2. 실험

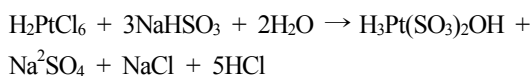
2.1 (Ru,Pt)O₂ 콜로이드의 합성 및 전극제조

백금 전극촉매의 제조에 PtO₂ 콜로이드를 이용하는 제조법은 Petrow와 Allen에 의해 출원되었으며, 이는 균일하면서 3 nm 이하의 작은 크기를 가지는 PtO₂ 입자의 합성이 가능하다⁷⁾. PtO₂ 콜로이드는 전구체인 Platinum sulfite acid (H₃Pt(SO₃)₂OH, PSA)와 산화제인 H₂O₂와의 반응에 의해 생성되며, 그 반응식은 다음과 같다.



반응이 진행됨에 따라 황산이 생성되면서 pH가 점점 낮아지므로, PtO₂로의 전환율을 높이기 위해서는 생성물인 황산의 농도를 줄이기 위해 NaOH와 같은 pH 조절물질의 첨가가 필요하다. 이와 같이 PtO₂ 콜로이드를 제조하면 2-3 nm 크기의 균일한 크기를 가지는 백금입자를 용이하게 합성할 수 있다.

PtO₂ 콜로이드의 제조에 사용되는 PSA는 +2가 상태의 백금을 포함하는 전구체로서 그 제조 과정이 복잡하며 가격이 매우 고가이다. 보편적으로 사용되는 저가의 백금 전구체는 +4가 상태의 백금을 가지는 Chloroplatinic acid (H₂PtCl₆, CPA)로서 이를 이용한 PtO₂ 콜로이드의 제조도 가능하다. +4가의 백금을 가지는 CPA를 +2가의 백금을 가지는 PSA 형태로 전환하기 위해서는 NaHSO₃와 같은 환원제의 첨가가 필요하며, CPA 수용액에 NaHSO₃를 첨가한 후, 이를 가열하면 아래의 반응에 의해 PSA 형태의 백금 전구체가 얻어지게 된다.



PtO₂ sol을 합성하는 과정은 Fig. 2와 같다. 염화백

금산 수용액은 노란색을 띠는데, 이에 NaHSO₃를 첨가한 후 70°C에서 중탕을 하면 PSA로 전환되면서 무색 투명한 용액이 된다.

Watanabe는 PtO₂ 콜로이드 합성법을 응용하여 (Ru,Pt)O₂ 콜로이드를 합성하는 방법을 제시하였으며, Ru:Pt=1:1(atomic)인 80 m²/g의 BET 표면적을 가지는 PtRu 나노입자를 합성한 바 있다⁸⁾. 본 연구에서는 Fig. 3과 같이 Watanabe법을 일부 수정한 (Ru,Pt)O₂ 콜로이드 합성법을 이용하였다.

(Ru,Pt)O₂ 콜로이드를 합성할 경우에는 전체 금속의 몰수가 동일하도록 하였으며, Ru와 Pt의 전구체 원자비를 달리하여 Ru:Pt = 2:1, 1:1, 1:2의 3가지를 합성하였다. NaHSO₃는 Pt를 PSA로 만들기 위해 첨가하는 첨가제이므로 Pt의 사용량에 맞추어 첨가량

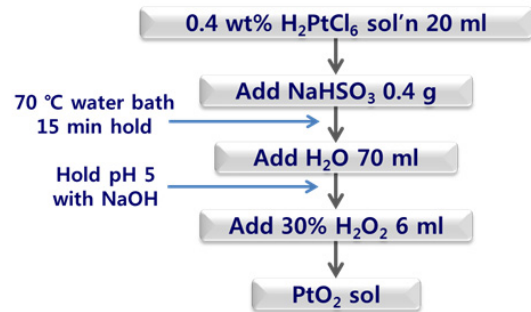


Fig. 2. Preparation of PtO₂ colloid



Fig. 3. Preparation of (Ru,Pt)O₂ colloid

을 조절하였다. 수용액의 pH가 낮아지면 생성된 PSA가 CPA로 되돌아가는 부반응이 일어나므로, 이를 막기 위해 PSA가 관여된 반응에서는 NaOH를 이용하여 pH가 5 이상이 되도록 유지한다⁷⁾.

RuO₂ 콜로이드의 합성은 적절한 농도의 RuCl₃ 수용액에 산화제인 H₂O₂를 첨가하면 산화반응에 의해 RuO₂ 콜로이드가 생성되게 되며, 그 합성법은 Fig. 4에 나타내었다. RuO₂ 콜로이드의 합성에서는 별도로 pH를 조절하지 않았다.

실험에 사용한 백금의 전구체는 0.4 wt%-H₂PtCl₆ (0.5 wt%-H₂PtCl₆·6H₂O) 수용액을 준비하여 사용하였다. 루테늄의 전구체는 0.08 wt%-RuCl₃ (0.1 wt%-RuCl₃·3H₂O) 수용액을 준비하여 사용하였다. 합성 과정 중의 온도 70°C는 물중탕으로 유지하였으며, 용액은 계속 교반하였다. 용액의 pH는 pH 페이퍼를 이용하여 측정하였으며, pH 값이 5 이상을 유지하도록 1 M NaOH 용액을 이용하여 조절하였다.

합성된 금속산화물 콜로이드는 별도로 회수하지 않았으며, 합성된 콜로이드 용액 상태에서 그대로 Ni mesh에 코팅하였다.

Ni mesh는 Strem사의 Nickel wire cloth 34×34 mesh (wire diameter: 0.13 mm)를 구입하여 사용하였으며, 금속산화물 콜로이드의 코팅은 합성한 금속산화물 콜로이드에 용액에 2×4 cm Ni mesh를 30분간 담갔다가 꺼낸 후 heat gun을 이용하여 건조하였다. 한 번의 코팅으로는 충분한 양의 금속산화물이 담지되지 않으므로, 10초간 담갔다가 꺼낸 후 heat gun으로 건조하는 과정을 30회 반복하여 코팅하였다. 금속 산화

물 코팅이 완료된 전극은 80°C에서 건조하였다. 제조한 5가지 전극은 Table 1에 나타내었다.

2.2 (Ru,Pt)O₂ 전극의 특성 분석

표면에 코팅된 금속산화물의 결정구조 분석을 위해서 XRD (Rigaku, MiniFlex 600)를 이용하였다. Ni mesh 상에 코팅된 금속 산화물의 XRD 측정기기에 샘플의 노출 면적이 작아서 신호가 매우 약하게 검출되었는데, 매 시료마다 10회 XRD를 측정한 후 결과값을 합성하여 S/N 비가 개선된 XRD 결과를 얻을 수 있었다.

물리적인 형상과 화학적 조성은 HR FE-SEM (JEOL, JSM-7401F)과 이에 장착된 energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)를 이용하여 분석하였다. 시편의 전기 전도성이 우수하므로 시편 상태 그대로 SEM/EDS 분석을 수행하였으며, SEM 분석은 5 kV, EDS 분석은 15 kV 조건에서 측정하였다.

2.3 (Ru,Pt)O₂ 전극의 성능 평가

전극의 전기화학적 활성평가는 Potentiostat (CHI705E, CH Instruments)를 이용하여 수행하였다. 전극의 수소 발생 반응 성능은 iinear sweep voltammetry (LSV) 방법으로 평가하였으며, 전압 범위는 -2.0~0.0 V, scan rate는 0.1 V/s를 사용하였다.

전해질 용액으로는 1몰 NaOH 용액을 사용하였으며, 전기화학 셀은 water jacket이 부착된 것을 사용



Fig. 4. Preparation of RuO₂ colloid

Table 1. Notation of electrode

Notation	Content
Ru	RuO ₂ coated Ni mesh
2Ru1Pt	(Ru,Pt)O ₂ coated Ni mesh, Ru:Pt=2:1 (Precursor atomic)
1Ru1Pt	(Ru,Pt)O ₂ coated Ni mesh, Ru:Pt=1:1 (Precursor atomic)
1Ru2Pt	(Ru,Pt)O ₂ coated Ni mesh, Ru:Pt=1:2 (Precursor atomic)
Pt	PtO ₂ coated Ni mesh

하였으며, 실험시 셀의 온도는 25°C로 유지하였다. Reference electrode로는 알칼리 조건에서 안정한 (Hg/HgO in 1 M NaOH) 전극($E^0=+0.140$ V)을 사용하였으며, counter electrode로는 Pt coil (23 cm)을 사용하였다. Working electrode로는 제작한 전극을 1×2 cm로 잘라서 사용하였으며, 전해질에 잠긴 면적이 1×1 cm가 되도록 전극을 설치하였다. 잠긴 1×1 cm 부분의 위쪽은 테플론 테이프로 감싸서 전기화학 반응면적의 변화가 최소화되도록 하였으며, potentiostat와 각각의 전극은 악어집게 전선을 이용하여 연결하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 (Ru,Pt)O₂가 코팅된 전극의 특성 분석

3.1.1 XRD 분석

제조한 전극에 대한 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 모든 전극에서 공통적으로 Ni 금속의 특징적인 피크가 관찰되었으며, Ru의 분율이 증가함에 따라 41° 부근의 RuO₂(111) 피크가 자라는 것을 볼 수 있었으며, PtO₂의 피크는 관찰되지 않았다^{9,10}. 이로부터 콜로이드 나노 입자에 Ru와 Pt가 같이 존재함을 유추할 수 있었다. 또한 Pt가 없이 제조된 Ru의 경우에 RuO₂의 41° 부근의 피크가 다시 사라졌는데, 이는 산화된 Ru의 상태가 비정질임을 뜻한다. 이로

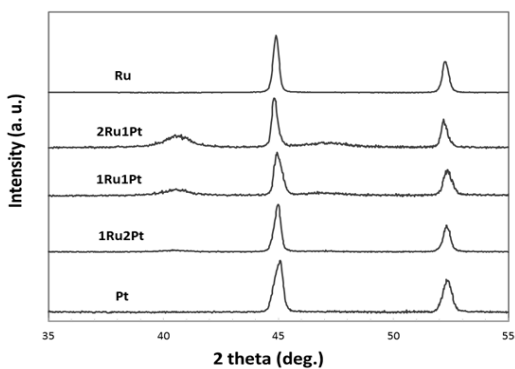


Fig. 5. XRD spectra of Ru, 2Ru1Pt, 1Ru1Pt, 1Ru2Pt, and Pt

부터 PtO₂ 콜로이드의 존재가 결정성 RuO₂ 나노 입자의 형성에 필요함을 알 수 있다.

3.1.2 SEM/EDS 분석

제조한 전극에 대한 SEM 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 오른쪽 고배율 사진에서 검은색으로 보이는 부분은 코팅되지 않은 Ni 표면이며, 위에 덮여 있는 부분은 코팅된 부분으로 판단된다.

Ru 전극은 표면에 코팅은 되었으나, 입자 형태가 선명하지 않고, 비정질 형태로 코팅된 것으로 보인다.

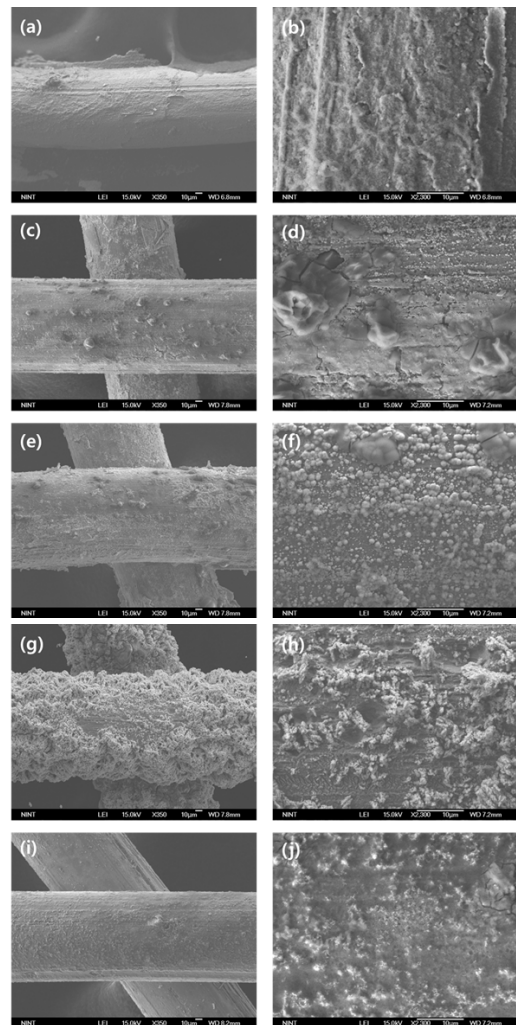


Fig. 6. SEM images of Ru (a, b), 2Ru1Pt (c, d), 1Ru1Pt (e, f), 1Ru2Pt (g, h), and Pt (i, j) (left: ×350, right: ×2,300)

다. Pt 전극은 코팅된 두께가 매우 얇은 것을 볼 수 있으며, 코팅된 입자의 크기도 매우 작은 것으로 보인다. 1Ru2Pt가 표면 거칠기 및 코팅 두께 측면에서 가장 우수한 것으로 판단되며, 1Ru1Pt는 코팅 두께는 많이 두껍지 않으나 나노 입자들이 표면에 잘 분사되어 코팅된 것으로 판단된다. 2Ru1Pt 역시 코팅 두께가 두껍지 않으며, 코팅된 형태도 Ru의 경우처럼 비정질 형태의 덩어리들이 존재하는 것이 보인다. SEM 사진으로 판단할 때 1Ru1Pt 또는 1Ru2Pt의 코팅 상태가 우수한 것으로 판단된다.

코팅된 부분의 조성을 확인하기 위하여 EDS 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Pt의 경우 4.0 atomic %로 코팅된 양이 매우 적음을 확인할 수 있었다. Ru는 코팅량은 많았으나 산소의 함량이 지나치게 많아, RuO₂가 아닌 더 hydrated 형태의 RuO₂일 것으로 추정된다. Ru와 Pt가 공존하는 시료의 경우에는 전구체의 비율보다 많은 양의 Pt가

Table 2. EDS Results of Ru, 2Ru1Pt, 1Ru1Pt, 1Ru2Pt, and Pt

Sample	Atomic %			
	Ru	Pt	O	Ni
Ru	26.4	-	70.8	2.8
2Ru1Pt	12.5	39.8	36.4	11.3
1Ru1Pt	11.3	41.5	39.0	8.2
1Ru2Pt	4.7	23.3	53.0	19.0
Pt	-	4.0	89.3	6.7

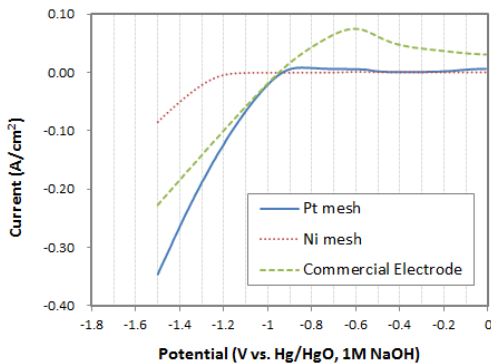


Fig. 7. Polarization curves of Pt mesh, Ni mesh, and commercial electrode

존재하였다.

3.2 (Ru,Pt)O₂가 코팅된 전극의 전기화학적 성능 평가

제조한 전극에 대하여 수소 발생 반응에 대한 활성을 LSV 실험을 통하여 평가하였다. Fig. 7을 보면, Pt mesh의 경우 -0.9 V 정도에서 수소 발생이 일어나며, Ni mesh는 전극활성이 낮아 -1.2 V 이하에서 수소 발생이 일어남을 확인하였다. 상업용 전극 역시 -0.9 V에서 수소가 발생하며, 0.6 V에서 특징적인 산화전류를 보인다.

제조한 전극에 대한 실험 결과는 Fig. 8에 나타내었다.

Pt 전극은 -1.15 v 정도에서 수소 발생 반응이 일어나는 것을 볼 수 있으며, 이는 Ni mesh의 경우와 거의 유사한 값이다. 이는 PtO₂의 수소 발생 반응에 대한 전극활성이 낮거나, Ni mesh 상에 PtO₂의 코팅량이 부족한 것에 기인한다. 육안으로 보았을 때, Pt 전극은 Ni mesh와 광택이 유사하였으며, SEM 사진에서도 코팅량이 많지 않았다. 이를 고려하면 Pt 전극의 경우에 콜로이드 용액에 담그는 것만으로는 PtO₂의 코팅이 제대로 되지 않았음을 알 수 있다. Ru 전극은 -1.0 V 이하에서 수소 발생 반응이 일어났으며 전류량 또한 적었다. 이로부터 콜로이드법으로 제조한 RuO₂를 코팅한 전극의 경우에는 건조만으로는

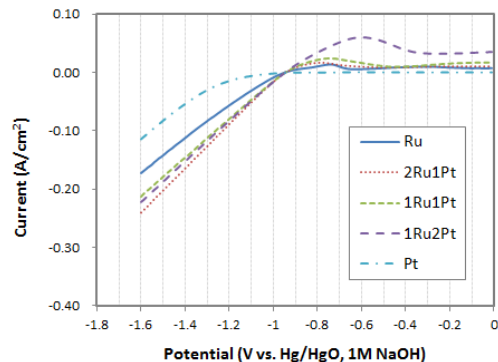


Fig. 8. Polarization curves of Ru, 2Ru1Pt, 1Ru1Pt, 1Ru2Pt, and Pt

hydrated 상태의 활성화된 RuO_2 가 생성되지 않음을 알 수 있다.

2Ru1Pt, 1Ru1Pt, 1Ru2Pt의 경우는 모두 -0.9 V 정도에서 수소 발생 반응이 일어남을 볼 수 있으며, 이로부터 이들 전극은 Pt mesh에 버금가는 낮은 과전압을 가짐을 알 수 있다. 또한 전류량이 많았는데, 이로부터 PtO_2 와 RuO_2 가 공존하는 것이 활성화 반응면적의 확보에 더욱 효과적임을 알 수 있었다. PtO_2 와 RuO_2 가 공존하는 세 전극의 경우, 과전압 거동 및 전류량은 유사한 특성을 보였으며, 1Ru2Pt의 경우에는 상업용 촉매인 CA 전극과 거의 유사한 곡선을 보임을 알 수 있었다. CA 전극 및 1Ru2Pt 전극에서만 특이하게 -0.6 V 전후에서 산화전류가 흐르는 현상이 관찰되었는데, 이에 대한 해석은 불분명하다.

우수한 전극 활성을 보이는 RuO_2/Ni mesh 전극을 만들기 위해서는 PtO_2 나노입자 콜로이드의 존재가 필요하며, 이는 결정성 RuO_2 나노 입자 형성의 핵 역할을 하는 것으로 생각된다. 따라서 PtO_2 나노 입자 콜로이드의 존재가 상용 전극과 동일한 활성을 가지는 RuO_2 전극을 액상에서 제작하는데 있어 중요한 것으로 생각된다. 또한 나노 입자들이 Ni mesh 상에 코팅되므로 표면의 거칠기도 높은 수준을 유지할 수 있다.

4. 결론

1) PtO_2 콜로이드 제조법을 이용하여 $(\text{Ru,Pt})\text{O}_2$ 콜로이드의 합성이 가능하였으며, 이는 용액 중에서의 흡착을 이용하여 Ni mesh상에 코팅 가능하였다.

2) XRD 분석을 통하여, Ru와 Pt가 공존하는 경우에 Ni 표면에 결정성을 가지는 $(\text{Ru,Pt})\text{O}_2$ 가 생성됨을 확인하였으며, Ru나 Pt 단독의 경우에는 XRD 피크가 나타나지 않았다.

3) SEM 분석을 통해 1Ru1Pt와 1Ru2Pt는 코팅 두께와 표면 거칠기가 우수함을 확인하였다.

4) Ru와 Pt가 공존하는 전극들은 모두 Pt mesh와 동일하게 -0.9 V 정도에서 수소 발생 반응이 일어났으며, 1Ru2Pt는 상업용 전극 촉매와 동일한 거동을

보였다.

5) 액상 콜로이드를 이용하여 $(\text{Ru,Pt})\text{O}_2/\text{Ni}$ mesh 전극을 제조할 수 있었으며, 이는 열분해법으로 제조한 전극과 동등한 수소 발생 반응에 대한 활성을 가짐을 확인하였다.

후 기

이 논문은 2017학년도 경일대학교 교원연구년제와 (주)LG화학의 지원으로 연구되었다.

References

1. Y. P. Khalil, "Changing Regulations and Energy Costs Impact the Global Chlor-alkali Industry", 2015. Retrieved from <http://insights.globalspec.com/article/855/changing-regulations-and-energy-costs-impact-the-global-chlor-alkali-industry>.
2. "Hydrogen fuel - Product specification - Part 2: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles", ISO 14687-2, 2012, p. 3. Retrieved from <https://www.iso.org/standard/55083.html>.
3. A. Kariman and A. T. Marshall, "Improving the Stability of DSA Electrodes by the Addition of TiO_2 Nanoparticles", J. of The Electrochem. Soc., Vol. 166, No. 8, 2019, pp. E248-E251, doi: <https://doi.org/10.1149/2.0761908jes>.
4. J. Kim, C. Kim, S. Kim, and J. Yoon, "A Review of Chlorine Evolution Mechanism on Dimensionally Stable Anode", Korean. Chem. Eng. Res., Vol. 53, No. 5, 2015, pp. 531-539, doi: <https://doi.org/10.9713/kcer.2015.53.5.531>.
5. G. K. Chandler, J. D. Gender, and D. Pletcher, "Electrode Based on Noble Metals", Platinum Metals. Rev., Vol. 41, No. 2, 1997, pp. 54-63. Retrieved from <https://www.technology.matthey.com/article/41/2/54-63/>.
6. T. Hachiya, T. Sasaki, K. Tsuchida, and H. Houda, "Ruthenium Oxide Cathodes for Chlor-Alkali Electrolysis", ECS Transactions, Vol. 16, No. 39, 2009, pp. 31-39, doi: <https://doi.org/10.1149/1.3104645>.
7. H. G. Petrow and R. J. Allen, "Finely Particulated Colloidal Platinum Compound and Sol for Producing the Same, and Method of Preparation of Fuel Cell Electrodes and the Like Employing the Same", US Patent 4,044,193, 1977. Retrieved from <https://patents.google.com/patent/US4044193A/en>.
8. M. Watanabe, M. Uchida, and S. Motoo, "Preparation of highly dispersed Pt + Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol", J. Electroanal. Chem. &

- Interfacial Chem., Vol. 229, No. 1-2, 1987, pp. 395-406, doi: <https://doi.org/10.1002/chin.198744026>.
9. Z. Petrovic, M. Ristic, M. Marcius, B. Sepiol, H. Peterlik, M. Ivanda, and S. Music, "Formation of RuO₂ nanoparticles by thermal decomposition of Ru(NO)(NO₃)₃", *Ceramics International*, Vol, 41, No. 6, 2015, pp. 7811-7815, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.115>.
10. A. Shrotri, A. Tanksale, J. N. Beltramini, H. Gurav, and S. V. Chilukuri, "Conversion of cellulose to polyols over promoted nickel catalysts", *Catal. Sci. Technol.*, Vol. 2, 2012, pp. 1852-1858, doi: <https://doi.org/10.1039/c2cy20119d>.