

## 불용성 산화 전극(DSA)의 최신 연구 동향

박수련<sup>1</sup> · 박진수<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>상명대학교 미래 환경·에너지연구소

<sup>2</sup>상명대학교 공과대학 그린화학공학과

(2020년 2월 6일 접수 : 2020년 2월 19일 수정 : 2020년 2월 19일 채택)

## An Updated Review of Recent Studies on Dimensionally Stable Anodes (DSA)

Su-Ryeon Park<sup>1</sup> and Jin-Soo Park<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Future Environment and Energy Research Institute, Sangmyung University

<sup>2</sup>Department of Green Engineering, College of engineering, Sangmyung University, C-411 Main Building,  
31 Sangmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan 31066, Republic of Korea

(Received February 6, 2020 : Revised February 19, 2020 : Accepted February 19, 2020)

### 초 록

불용성 산화 전극(Dimensionally Stable Anode, DSA)은 물리적, 열적, 전기화학적으로 안정적인 산화 전극이며, 주로 Ru, Ir, Ta 등의 금속 산화물이 Ti 기판에 코팅되어 사용된다. DSA 전극의 우수한 물성을 바탕으로 chlor-alkali, 전기화학적 수처리, 수전해 등의 여러 분야에 활용되고 있다. 이에 본 총설은 DSA 전극의 여러 분야의 적용과 관련된 최근 5년 자료를 정리 요약한 것이다. 이를 통해 DSA 전극의 다양한 적용을 위해서 전극 물질의 스크리닝, 구조 설계 및 경제적인 제조법에 대한 연구가 필요하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 연구를 통하여 다양한 분야에 적용할 수 있는 DSA 전극 개발에 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, DSA 전극 개발을 통하여 전기화학적 공정을 적용할 수 있는 응용 분야를 넓힐 수 있을 것으로 예상된다.

**Abstract :** DSA (Dimensionally Stable Anode) electrodes are physically, thermally and electrochemically stable and are mainly Ti electrodes coated by Ru, Ir and Ta. DSA electrodes have been used in many industrial fields such as chlor-alkali, electrochemical water treatment, water electrolysis, etc. This review paper summarizes the study on the applications using DSA electrodes published in the recent 5 years. It suggests that the researches are intensively required on effective screening of electrodes materials, optimal designing of electrode structures and economical manufacturing of large area electrodes. It is expected that these studies will contribute to the further research and development on advanced DSA electrodes. In addition, the enhancement of DSA electrodes significantly leads to expand the type of the application using electrochemical processes in industry.

**Keywords :** Dimensionally Stable Anodes, Energy Conversion, Electrochemical Process, Advanced Oxidation, Water Electrolysis, Chlor-Alkali Process

\*E-mail: enregy@smu.ac.kr

## 1. 서 론

전기 화학이란 물질 간의 전자 이동과 그것들에 의한 여러 현상을 다루는 화학의 한 분야이다.<sup>1)</sup> 이와 같은 전기 화학은 최근에 에너지 변환 장치로 많이 활용되면서 주목받고 있다.<sup>2,3)</sup> 또한 전기화학을 응용한 공정에는 최근의 에너지 변환 장치 이외에 chlor-alkali 공정, 도금, 물분해 등 다양한 전해 공정에서도 존재한다.<sup>4,6)</sup> 이러한 전기화학 공정의 경우 비용이나 안정성 측면의 이점을 지니고 있으며, 공정 처리 전·후 추가적인 화학 약품을 필요로 하지 않는 강점을 지니고 있다. 이와 같은 강점을 바탕으로 상온, 상압 조건에서 공정을 가능하게 할 수 있게 한다. 또한, 화학적 공정 대비 친환경적이라는 특성을 가져 미래 지향적인 방향성을 가진다. 이에 여러 다양한 공정 및 산업 분야에서의 응용이 기대되는 분야이다. Fig. 1은 불용성 산화 전극(Dimensionally Stable Anode, DSA)을 적용하는 여러 분야를 도식화한 그림이다.

전기화학 시스템을 구성하는 요소로는 크게 양극, 음극, 전해액이 있다. 그 중 양극은 산화 전극이라 부르며 전해질 내의 물질을 산화시켜 전자를 소모하는 전극을 의미한다. 과거 chlor-alkali 공정, 전기화학적 수처리에서는 주로 아연, 니켈, 납 등이 재료인 산화 전극을 사용했다. 그러나 이러한 전극 물질의 경우 공

정이 진행될수록 산화 전극 물질이 용출되는 점과 부식과 관련된 문제점이 있다. 이와 같은 문제는 전극의 교체 주기를 감소시키며, 이로 인하여 비용이 증가하는 단점이 있다. 이를 해결하기 위하여 금속 원소 중 안정적인 백금족 금속을 코팅하여 제작하는 DSA가 등장하였다. DSA는 열적, 화학적으로 안정적이며 산소 발생 반응에 대한 과전압이 낮고 저항이 적은 장점이 있어 chlor-alkali 공정의 염소 발생극 혹은 전기화학적 수처리의 산화 전극 등에 주로 사용되어왔다.<sup>7-9)</sup> 나아가 앞서 말한 분야 이외에도 안정적이며 산소 발생 과전압이 낮고 저항이 낮은 장점은 다양한 응용이 기대되는 부분이다.<sup>10,11)</sup>

이에 본 총설에서는 최근 5 년 내에 발표된 DSA 전극의 응용 사례 및 연구 동향을 소개하며 향후 DSA 전극의 발전 방향성에 대해 논의하고자 한다.

## 2. 본 론

### 2.1 하폐수 처리 산화공정에서의 응용

DSA 전극에서 가장 활용할 수 있는 부분은 많은 분야로 각종 폐수 처리에 사용하는 산화 전극이다. 수처리 부분에서 난분해성 유기 물질을 처리할 수 있는 방안으로 전기화학적 공정이 주목받고 있다. DSA 전극의 안정성과 낮은 산소 과전압이라는 장점은 전기화학적

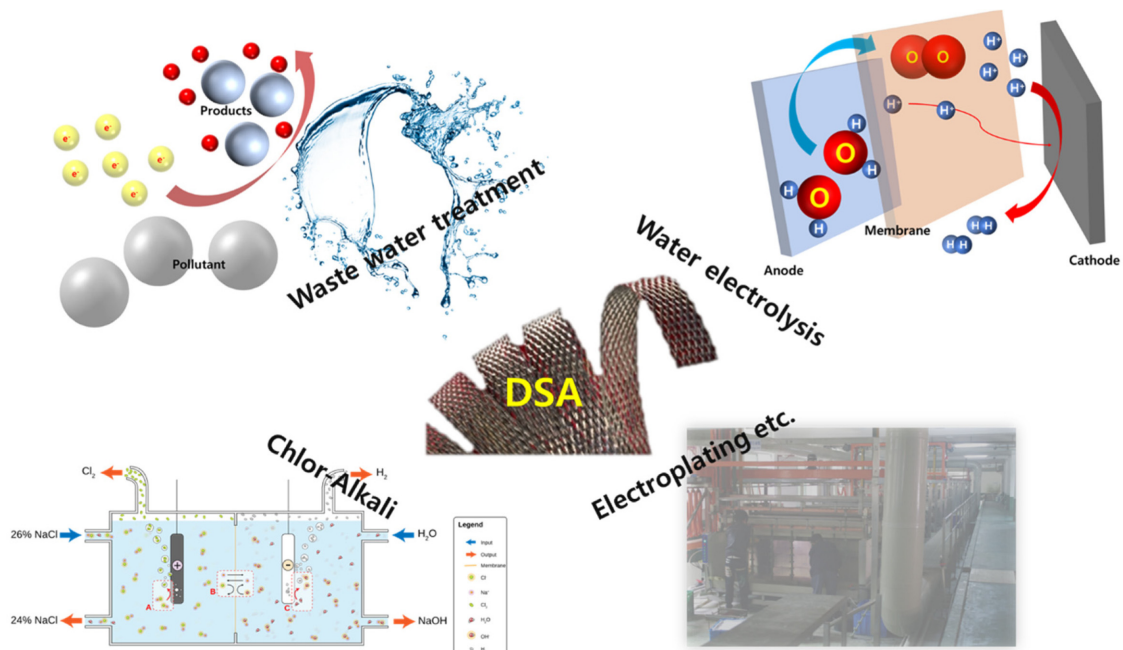


Fig. 1. Application of DSA electrodes in various fields.

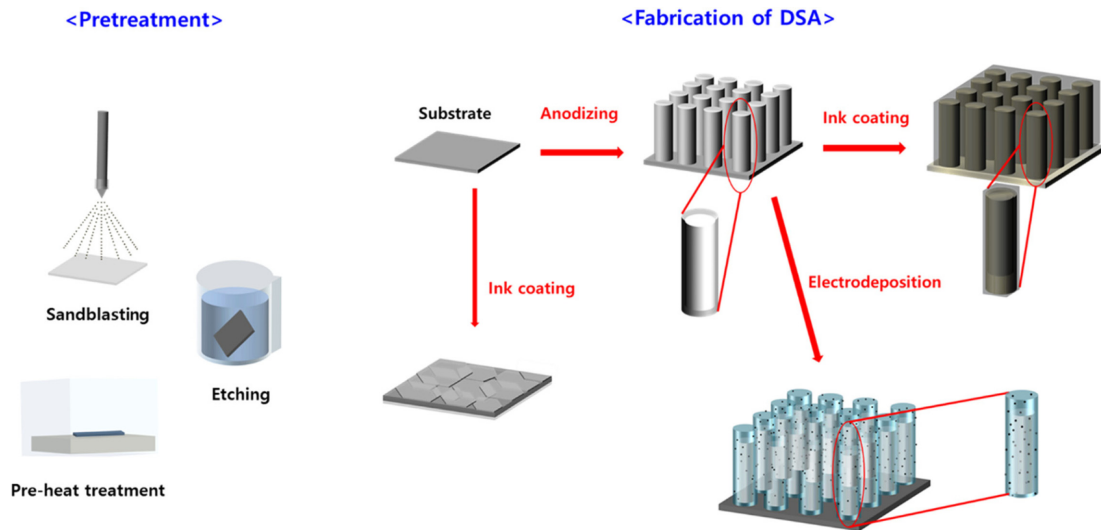


Fig. 2. A schematic diagram showing the preparation of the reported DSA electrodes.

공정에서 산화 전극으로 활용할 수 있다. 난분해성 유기물을 처리하기 위하여 사용하는 전기화학 공정은 양극의 산화 반응을 이용하여 진행된다. 이와 같은 산화 반응은 크게 전극의 표면에서 전자 이동이 발생하는 직접 산화 방식과 전극 표면의 일부 전기 활성 종의 매개를 통하여 산화되는 간접 산화 반응으로 나누어진다.<sup>12)</sup>

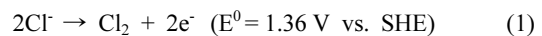
최근 5년간 발표된 논문에서 분해 물질, TOC (Total Organic Carbon), COD (Chemical Oxygen Demand) 등과 같은 성능 평가 결과 등을 비교하고자 한다. 대부분의 DSA 전극은 에탄올 및 이소프로필알콜에 전이금속 전구체를 분산시켜 지지체에 코팅한 후 열분해를 통하여 제작한다.<sup>13-15)</sup> Fig. 2는 주로 사용되는 DSA 전극의 제조 방법을 도식화한 자료이다. 한편, 기존의 에탄올 기반의 코팅 용액에서 전구체를 분산시키는 용매를 달리한 IL(Ionic Liquid)법과 Pechini 방법을 이용하여 DSA 전극을 제조한 사례가 보고되었다.<sup>16-19)</sup> IL법의 경우 알코올법으로 제작하는 것과 비교하여 상대적으로 더 적은 양의 전구체를 사용하면서 촉매의 양은 비슷한 수준으로 유지할 수 있고, 제작 시간 및 비용을 감소시킬 수 있는 장점이 있다. 또한 보고된 결과에 의하면 IL법으로 제작한 전극이 Pechini법으로 제작한 전극보다 유기물 분해 성능이 더 우수함을 보였다.<sup>16,17)</sup> 이와 비교하여 L. Yin등은 전기 전착법을 사용하여 Ni이 도핑된 conductive-diamond 전극을 제작하여 이를 chlorobenzene 분해에 적용하여 TOC 제거율 92.6%의 결과를 보고했다.<sup>20)</sup> P. Li등은 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Mn/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 전극을 제조함으로써 페놀 전해질 내에서 Mn으로 인한 용량 향상과 Pb를 전극 물질

로 사용하는 새로운 전략을 제안했다.<sup>21)</sup> 표 1은 최근 5년간 발표된 DSA 전극을 사용하여 수처리에 사용된 사례를 도식화한 자료이다.<sup>16,17,22-35)</sup> 보고된 자료로 보아서 DSA 전극 물질의 유기물 분해 성능은 대부분 전극 물질에 영향을 받는 것으로 판단된다. 한편, J. U. Choi 및 C. A. Hung 등은 지지체의 전처리에 따라 DSA 전극의 내구성의 차이가 있음을 시사했다.<sup>36,37)</sup>

또한, 최근 DSA 전극을 이용한 전기화학적 공정에서 전기화학 공정에 펜톤 공정, 초음파 공정 및 광학적인 공정을 추가하는 등 복합된 공정을 이용하는 사례가 보고되었다. 이를 표 2에 요약하였다.<sup>37-43)</sup> DSA를 활용한 전기화학적 수처리에 있어 기존에는 전극의 제조 및 재료에 대한 내용이 주된 것이었지만, 최근에는 광학 공정 및 펜톤 공정을 추가한 복합 공정을 수행하면서 새로운 대안점을 제시한다.<sup>38-42)</sup> 이러한 공정을 추가하면서 새로운 DSA 전극을 설계하여 응용한 결과가 보고되었다.<sup>17)</sup>

## 2.2 Chlor-alkali에서의 응용

염소는 일상 생활에서 사용되는 다양한 소비재의 필수 화합물로 수요가 높은 화학 물질이다. 염소 생산을 위하여 식(1)과 (2)의 전극 반응을 통해 chlor-alkali 공정이 구성되며, chlor-alkali 공정에서 식(1)의 염소 발생극으로 IrO<sub>2</sub> 소재의 DSA가 1950년대부터 사용했다.



**Table 1. Examples of electrochemical oxidation of pollutants using DSAs**

Anode	Cathode	Pollutant	Performance	Operating Conditions	Comments	Ref.
Ti/Ir-Pb	Stainless steel	Azo dye	76.6% TOC removal 89.9 % COD removal	70 mA/cm <sup>2</sup> @ 240 min		22
Ti/(RuO <sub>2</sub> ) <sub>0.8</sub> (IrO <sub>2</sub> ) <sub>0.2</sub>	Pt plate	Atrazine	96.5% TOC removal	20 mA/cm <sup>2</sup> @ 2 hr	Ionic Liquid (IL) methods better than Pechini methods	16
Co-doped black TiO <sub>2</sub>	Stainless steel	Latrine wastewater	App. 90% TOC removal	10 mA/cm <sup>2</sup> @ 8 hr	Anodizing before coating	23
Ti/(RuO <sub>2</sub> ) <sub>0.8</sub> -(Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>0.2</sub>	Platinum	Atrazine	39 % TOC removal	20 mA/cm <sup>2</sup> @ 120 hr	Ionic Liquid (IL) methods better than Pechini methods	17
BDD <sup>(1)</sup> Ti/RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>	Stainless steel	Landfill leachate	<sup>(1)</sup> 86.6 % TOC removal <sup>(2)</sup> 67.2 %	3.6 mA/cm <sup>2</sup> @ 4 hr	(1) > (2)	24
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -doped Ti/RuO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Stainless steel	Indigo carmine	22 % TOC removal 90 % COD removal	200 mA/cm <sup>2</sup> @ 5 L/min	CST + electro-oxidation cell system flow system	25
Ti/IrO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub>	Stainless steel	Urine	50 % TOC removal 95% COD removal	20 mA/cm <sup>2</sup> @ 1 mL/min	Final product is Oxalic acid	26
Ti/RuO <sub>2</sub>	Stainless steel	Pharmaceutical effluent	79 % COD removal <sup>(1)</sup> 95% ↑ TOC removal	3A/dm <sup>2</sup> @ 4 hr	Performances depend on sintering temp.	27
BDD <sup>(1)</sup> Ti/RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>	Stainless steel	Amoxicillin	100 % AMX removal <sup>(2)</sup> 20 % ↓ TOC removal 60 % AMX removal	20.83 mA/cm <sup>2</sup> @ (1) 20 min (2) 60 min	(1) > (2)	28
Ni-conductive diamond composite electrode	Stainless steel	Chlorobenzene	92.6 % TOC removal	20 mA @ 10 hr	Electrode made using Electroplating method	20
Ti/RuO <sub>2</sub>	Ti/RuO <sub>2</sub>	Wastewater	48.83 % COD removal	720 A/m <sup>2</sup> @ 150 min	Hard conditions of wastewater (COD 6,43,000 ± 50,000 mg/L, pH 0.4 ± 0.1)	29
Ti/IrO <sub>2</sub>	Zirconium bar	Dairy wastewater	96.70 % COD removal	200 mA/cm <sup>2</sup> @ 360 min		30
Nb/BDD	Stainless steel	Vinasse	90 % COD removal	6.6 mA/cm <sup>2</sup> @ 10 hr	Complex organic material	31
Ti/RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub>	Pt plate	Rhodamine B	61.7 % COD removal	40 mA/cm <sup>2</sup> @ 90 min	Polarization before electro-oxidation experiments	32
Ti/Ir-Pd	PGM coated Ti	VOCs	83.2 % VOCs removal	25 mA/cm <sup>2</sup> @ 120 min	Used punched Ti plates	33
Ti/IrO <sub>2</sub>	Stainless steel	Pseudomonas aeruginosa + Paracetamol	Pseudomonas aeruginosa inactivated	33.3 mA/cm <sup>2</sup> @ 60 min	Eventually total disinfection	34
BDD <sup>(1)</sup> Ti/RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>	Carbone felt (CF)	Lindane	<sup>(1)</sup> 100 % Lindane removal within 30 min <sup>(2)</sup> 100 % Lindane removal within 30 min 40 % TOC removal	8.33 mA/cm <sup>2</sup> @ 360 min	(1) > (2) Tested various cathodes (ex. Stainless steel, Carbon sponge) CF cathode was the lowest energy consumption per unit TOC removal	35

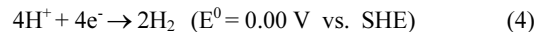
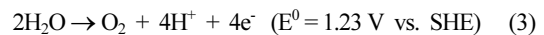
**Table 2. Examples of electrochemical oxidation of pollutants using DSAs in combined processes**

Anode	Cathode	Pollutant	Performance	Operating Conditions	Comments	Ref.
Ti/Ru <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.7</sub> O <sub>2</sub>	Air diffusion cathode (ADC, C=PTFE)	Industrial acid blue 29 (AB29)	93 % TOC removal	25 mA/cm <sup>2</sup> @ 6 hr	Solar-Photo-Electro-Fenton (SPEF) Process	38
Ti/RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Stainless steel	Microcystin-LR (MCLR)	100 % MCLR removal	5.0 mA/cm <sup>2</sup> @ 254 nm	Used UV-lamp, photo-electrical catalysis	39
Ti/RuO <sub>2</sub>	Carbon felt	Slaughterhouse effluent	83.5 % COD removal	2.5 mA/cm <sup>2</sup> @ 60 min	Electro-Fenton process	40
Ti/RuO <sub>2</sub>	Stainless steel	E.coli	100 % E.coli removal	8.91A/m <sup>2</sup> @ 200 W sonication	Sonochemical process	59
Ti/Ru <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.7</sub> O <sub>2</sub>	Ti mesh	Sulfamethoxazole (SMX)	50 % TOC removal	60 mA/cm <sup>2</sup> @ 120 min	Photo-assisted electro chemical process	41
Titanium based DSA	Stainless steel	Scarlet red dye	94 % Scarlet red dye removal	0.4 mA/cm <sup>2</sup> @ 50 min	Electro-Fenton process	42
Ti/Sn-Sb-Ti-Ag/SnO <sub>2</sub> -Sb	Pt foil	Phenol	90.65 % TOC removal (= phenol removal)	10 mA/cm <sup>2</sup> @ 3 hr	Used UV-lamp, photo-electrical catalysis	43

이 중 염소 발생극인 산화극의 경우 전극 물질 및 구조에 따라 최종 생성물의 수득율 및 공정 운전의 소비 전력을 결정하는 요인으로 보고되었다. 이에 chlor-alkali에 DSA 전극을 적용한 사례 및 가능성에 대해 보고된 사례를 소개하고자 한다. Chlor-alkali에 적용하는 DSA 전극의 최신 동향의 경우, 새로운 전극 구조를 설계하고 이를 적용하는 논문이 주로 보고되었다. I. K. Park 등은 3차원 구조의 TiO<sub>2</sub>를 설계 및 제조하여 추가적인 다른 코팅 없이 chlor-alkali의 양극으로 사용한 사례를 보고했다.<sup>44)</sup> 제조된 TiO<sub>2</sub>는 RuO<sub>2</sub> 및 IrO<sub>2</sub>가 코팅된 상용 DSA 전극 대비 chlor-alkali 양극에 적용했을 시 더 많은 염소 가스를 생성하며 더 적은 에너지를 소비함을 보였다. 이로 보아 추가적인 코팅 없이 Ti 전극 표면의 형상 변화로도 성능 향상의 기대를 할 수 있을 것으로 판단된다. S. E. Heo 그룹은 Ti의 양극 산화 후 TiO<sub>2</sub> 나노튜브에 RuO<sub>2</sub>를 전기 전착법으로 코팅한 새로운 DSA 전극 제조 및 이의 전기화학적 성능 평가를 통하여 chlor-alkali의 양극 적용 가능성을 보였다.<sup>45)</sup> F. Zhang 등은 carbon fiber cloth에 RuO<sub>2</sub>를 전착하여 구부러지는 전극을 제조하였으며, 이는 기존의 Ti 지지체 기반의 전극을 제조하면 실현할 수 없는 부분이다. 또한, 구부러지는 전극은 3차원 구조를 형성하며 염소 가스 생성에 우수한 전기화학적 성능을 보이며 넓은 비표면적을 지니면서 열분해법 대비 간단한 공정으로 내식성이 뛰어난 DSA 전극을 적용한 사례를 보고하였다.<sup>46)</sup>

### 2.3. 수전해에서의 응용

최근 수소 에너지의 장점과 발전 가능성에 의하여 주목받는 분야 중 하나가 수전해이다. 수전해는 물의 전기분해를 통하여 고순도의 수소를 얻는 공정을 말한다. 이중 프로톤교환막(Proton Exchange Membrane, PEM)을 활용하는 수전해의 산화극은 식(3)과 같이 물의 분해로 프로톤과 산소 생성된다. 그리고 식(4)와 같이 생성된 프로톤은 환원극으로 이동하고 외부 회로를 통하여 전자를 환원극에서 받아 최종 생산물인 수소로 환원된다.



이러한 수전해 기술은 최근 수소 생산이라는 생산물로 인하여 신재생 에너지 기술로써 주목받고 있다.

수전해의 전극 소재의 경우 수소 발생 시 낮은 과전압과 내식성이 필요하면서 에너지 소비를 낮추는 소재가 적합하다. 이에 H. Hwang 등은 Ti 지지체 기반의 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 전극을 스프레이 코팅 후 열분해법을 통하여 제작 후 이를 알칼리 수전해의 산화 전극으로 응용한 결과를 보고했다.<sup>47)</sup> 위의 연구에서 혼합 금속 산화물이 1.67 V에서 100 mA/cm<sup>2</sup>의 결과를 보이며 알칼리 수전해의 OER (Oxygen Evolution Reaction) 전극으로 우수한 활성을 보임을 확인했다. 이와 유사하게 S. S. Kumar 등은 변형된 Adam's method를 사용하여 Ru<sub>0.8</sub>Pd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>를 제조한

후 이를 수전해의 양극으로 사용하여 제조된  $\text{Ru}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}\text{O}_2$ 가 PEM수전해에서  $\text{RuO}_2$  전극 소재를 대안으로 사용할 수 있을 것으로 기대했다.<sup>48)</sup> 앞의 보고된 내용은 수전해의 산소극에 관련된 연구인 반면 M. A. Gonzalez-Lopez 그룹은 stainless steel 지지체를 기반으로 수전해의 수소극을 제작하여 이의 적용 가능성을 확인했으며, 티타늄 기관 대신 stainless steel을 사용하는 것이 실현 가능성이 있음을 보였다.<sup>49)</sup> 대부분의 경우 전구체의 열분해법을 이용하여 전극을 제조한 방법인 반면 J. E. Park 등은 Ti mesh에 전기 전착법을 이용하여  $\text{RuO}_2$ 와  $\text{IrO}_2$ 를 코팅한 사례를 발표했다.<sup>50)</sup> 제조된 전극은 알칼리 및 산성 조건에서 OER 반응에 대하여 낮은 과전압을 나타내며, 기존의 열분해법과 비교 시 제작의 용이성과 수월한 재현 가능성은 수전해 산소극의 새로운 제조법으로 제안했다.

#### 2.4. 기타 응용

S. H. Son 그룹과 R. Ma 그룹의 사례는 도금을 위한 DSA 전극의 사례이다.<sup>51,52)</sup> R. Ma 그룹의 경우  $\text{Pb-MnO}_2$  분말 제조 후 이를 전극으로 제조하여 부식 실험을 진행 후 이의 전기 도금의 응용 가능성을 보였으며, 얇고 밀도가 높은 DSA 전극을 제조한 내용이 보고되었다.<sup>52)</sup> G. Acosta-Santoyo 등은 DSA 양극을 제조하여 이를 식물 성장을 위한 전기장 필드를 형성하는데 적용했다.<sup>53)</sup> 이는 DSA 전극 오염된 토양 처리에 활용하여 오염물을 제거하고 이에 대한 내식성을 가진 연구 결과로부터 이를 식물 성장에 활용한 결과이다.<sup>53,54)</sup> G. Acosta-Santoyo 그룹의 연구 결과로부터 전기장 필드를 형성하여 배양된 식물의 성장 속도가 다른 타 조건의 식물의 성장 속도보다 빠름을 확인하였다. 한편, A. Galia 등은 미용 및 제약에서 활용하는 고분자 나노겔을 DSA 전극을 통하여 electro-Fenton (EF) 및 electro-oxidation (EO) 공정을 이용하여 제조한 사례를 보였다. 여기서 DSA 전극은 PVP의 전기화학 반응에 활용했으며, 또한 이와 같은 공정은 나노겔의 합성 및 멸균을 동시에 할 수 있어 실용적으로 유의미한 결과가 보고되었다.<sup>55)</sup> J. Ge 등의 경우 Si 생산을 위한 DSA 전극으로  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 를 전극 물질로 활용하였으며, 이를 통해 생산된 Si의 태양광 전지의 잠재적인 사용 가능성을 보였다. 특히,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  전극물질을 활용한 Si 생산 공정이 기존의 공정대비  $\text{CO}_2$  발생량이 적어 환경 친화적임을 확인했다.<sup>56)</sup> 이와 같은 보고는 기존의  $\text{TiO}_2$  산화물 기반이 아닌  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  구조의 제작 및 활용성이 많이 보고되지 않았음을 알 수 있었다. R. Tang-Kong 등은 태양광을 활용한 염수의 전기분해를 위한 양극을 제조하여 이를 실제 태양광에서 적용한 결과를 보

고했다. 전극은 실리콘 기판위에  $\text{TiO}_2$ 를 원자층 증착을 한 후 그 위에 Ir을 코팅하여 제작했다. 제작된 전극은 염수의 부식에 강하며, 살균 및 소독제를 생성할 수 있는 효과를 보임을 확인했다.<sup>57)</sup> 앞의 수처리의 적용사례에서 보듯이 태양광을 활용하는 소재와 혼합하는 방법은 시너지 효과가 있는 것으로 확인되며, 다른 적용 사례에서도 응용을 할 수 있을 것으로 기대된다. H. Feng 등은  $\text{TiO}_2$ 를 양극산화 후 이의 열처리를 하여 DSA 전극을 제조하여 MFC(Micro Fuel Cell)에 적용한 사례를 보고했다. 이의 연구 결과로 보아 Ti의 생체 적합성 및 DSA 전극으로 MFC 전극의 적용한 결과가 보고되었다.<sup>58)</sup> 이와 같은 보고는 DSA 전극의 환경 및 에너지 공정 이외의 에너지 변환 공정 쪽의 적용 가능성을 보인다고 사료된다.

### 3. 결 론

본문에서는 DSA와 이의 적용에 대하여 최근 5년간 발표된 논문을 분석하였다. 그동안 DSA 전극은 물리적, 열적, 전기화학적 안정성이 뛰어나며 산소 발생 시 과전압이 적은 장점을 바탕으로 chlor-alkali 공정의 염소 발생 전극에 사용되었다. 최근에는 전기화학 수처리의 산화극으로 작용하여 유기물 분해에 우수한 성능을 보임을 확인하였다. DSA 전극은 대부분 Ti 기판 위에 코팅을 하는 방식으로 제작되며 코팅 전이 금속 물질로 Ru, Ir, Ta, Pb, Sn, Pt 등을 사용된다. 특히, 안정성이 좋은  $\text{IrO}_2$ 와 반응성이 좋은  $\text{RuO}_2$ 를 주로 사용됨을 확인하였다. 전극 제조 방법의 대부분은 기판 위에 전구체를 코팅하여 열분해법을 이용하는 방법이 보고되었으며, 기판 처리에 따라 전기화학적 성능차이가 있음을 확인하였다. 그리고 DSA 전극 제조는 열분해법으로 제조하는 방식이 다수 보고되었지만, 최근에는 IL법 Pechini법, 전착법 등이 보고되었다. 또한, 열분해법 대비 제조 시간이 감소된 IL법으로 제작한 DSA 전극이 더 우수한 결과를 나타냈다. 이에 열분해법 대비 시간 및 비용적으로 경제적인 제조법의 연구가 필요하다고 판단한다. 제조된 DSA 전극의 적용 분야의 경우 대부분 수처리의 난분해성 유기물 분해에 치중된 점이 응용분야의 한계를 보였다. 이에 최근에는 광·전기 촉매 물질과 혼합하여 광학 공정이 추가된 공정을 수행했으며, 기존의 전기화학 공정만 수행해서 얻는 결과보다 더 우수한 결과를 보였다. 또한, 수처리의 유기물 분해 이외에도 수전해, 연료 전지, 태양광 분해 등과 같은 에너지 디바이스 분야에도 적용하는 사례를 확인했다. 이와 같은 흐름으로 보아 추후에는 기존의 MMO(Mixed Metal

Oxide) 기반 이외의 광·전기화학적 성질을 가지는 다른 물질을 추가하거나 다른 형태의 전기화학적 성질을 가지는 물질을 추가하여 현재의 적용 분야 이외의 응용 분야를 넓힐 것으로 기대된다. 한편, 현재 주로 사용되는 DSA 전극의 응용처에 따른 메커니즘 규명 및 촉매 표면과 관련된 연구는 미흡한 실정이다. DSA 전극의 주 사용처인 하·폐수 처리에서 적용된 경우, 대부분 전극 제조법과 관련된 논문이 주로 발표되었다. 여기서 간혹 복잡한 유기물의 경우에 대해서 산화 공정 메커니즘을 분석한 사례가 보고되었지만, 현재까지는 유기물의 산화 메커니즘을 분석하는 수준에 머무르는 것으로 확인되었다. 또한, DSA 전극의 수처리 적용에 있어 실제 공정에 적용시 이의 에너지 효율을 비교한 사례 역시 연구가 부족한 상황이다. 이에 분석된 메커니즘을 활용하여 적합한 물질 선정과 최적화된 전극 구조 및 적용 공정에서 에너지 효율을 향상시킬 수 있는 연구가 필요하다고 판단된다. 특히, 수처리의 적용 분야에서의 전극 구조에 따른 메커니즘의 규명은 향후 수전해 및 chlor-alkali 등과 같은 물 기반의 공정에 상당한 영향을 미칠 것으로 예상된다. 나아가 이와 같은 연구를 통하여 물 기반의 전기화학적 공정의 확대 및 친환경 공정의 적용 범위 확장이라는 방향성을 가질 수 있을 것으로 사료된다. 이에 이러한 기초적인 연구가 이루어져야 할 필요성이 있으며, 이를 통하여 전극의 응용처에 따른 전극 구조 및 최적의 공정을 설계할 수 있을 것으로 기대된다.

궁극적으로 전극의 응용처에 따른 적합한 전극 물질의 스크리닝 및 새로운 구조로 설계하는 것은 추후 DSA 전극의 활용도를 현재보다 높일 수 있을 것으로 기대되며 물질에 최적화된 공정 개발 역시 필요하다. 이를 위하여 전극 물질 및 구조 개발의 설계 뿐만 아니라 개발한 DSA 전극의 응용처에 사용되는 메커니즘 규명과 관련된 연구는 현재는 미흡하지만 추후 필요한 연구라고 판단된다. 이러한 향후 노력들은 전극의 설계 및 적합한 재료 선택으로 다방면에 적용할 수 있는 DSA 전극 개발에 기여할 수 있고 현재보다 활용도를 높일 수 있을 것으로 기대된다.

## 감사의 글

본 연구는 중소벤처기업부의 재원으로 한국산업기술포진원 '지역기업혁신성장지원사업(R&D, P0010142)' 및 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단 '수소에너지혁신기술개발사업(NRF-2019M3E6A1063677)'의 지원을 받아 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2<sup>nd</sup> Edition", *John Wiley & Sons* (2001).
2. Y.-G. Guo, J.-S. Hu, and L.-J. Wan, 'Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices' *Advanced Materials*, **20**, 2787-2887 (2008).
3. J. Huo, Y. Shao, M. W. Ellis, R. B. Moore, and B. Yi, 'Graphene-Based Electrochemical Energy Conversion and Storage : Fuel cells, supercapacitors, and Lithium Ion Batteries' *Physical Chemistry Chemical Physics*, **20**, 15384-15402 (2011).
4. A. T. Marshall, S. Sunde, M. Tsympkin, and R. Tunold, 'Performance of a PEM Water Electrolysis Cell Using Ir,Ru,Ta,O<sub>2</sub> Electrocatalysts for The Oxygen evolution Electrode' *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 2320-2324 (2007).
5. Y. Takasu, W. Sugimoto, Y. Nishiki, and S. Nakamatsu, 'Structural Analyses of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti and IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>/Ti Anodes Used in Industrial Chlor-Alkali Membrane Processes' *Journal of Applied Electrochemistry*, **40**, 1789-1795 (2010).
6. M. Moats, K. Hardee, and C. B. Jr., 'Mesh-on-Lead Anodes for Copper Electrowinning' *JOM*, **55**, 46-48 (2003).
7. A. Kariman and A. T. Marshall, 'Improving The Stability of DSA Electrodes by The Addition of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles' *Journal of the Electrochemical Society*, **166**, E248-E251 (2019).
8. J. Kim, C. kim, S. Kim, and J. Yoon, 'The Review of Chlorine Evolution Mechanism on Dimensionally Stable Anod (DSA)' *Korean Chemical Engineering Research*, **53**, 531-539 (2015).
9. T. L. Luu, J. Kim, and J. Yoon, 'Physicochemical Properties of RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> Electrodes Affecting Chlorine Evolutions' *Journal of Electrochemistry Society*, **21**, 400-404 (2015).
10. M. I. Salazar-Gastelum, S.W. Lin, G. E. Pina-Luis, S. Perez-Sicairos, and R. M. Felix-Navarro, 'Electrochemical and Spectrometric Studies for The Determination of The Mechanism of Oxygen Evolution Reaction' *Journal of The Electrochemical Society*, **163**, G37-G43 (2016).
11. P. Strasser, 'Free Electrons to Molecular Bonds and Back : Closing The Energetic Oxygen Reduction (ORR) - Oxygen Evolution Reaction (OER) Cycle Using Core-Shell Nano electrocatalysts' *Accounts of Chemical Research*, **49**, 2658-2668 (2016).
12. C. A. Martinez-Huitle and M. Panizza, 'Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for Wastewater Treatment' *Current Opinion in Electrochemistry*, **11**, 62-71 (2018).
13. Z. Yan, Y. Zhao, Z. Zhang, G. Li, H. Li, J. Wang, Z. Feng, M. Tang, X. Yuan, R. Zhang, and Y. Du, 'A Study

- on The Performance of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Coated anodes with Surface Treated Ti Substrates' *Electrochimica Acta*, **157**, 345-350 (2015).
14. Z. Yan, G. Li, J. Wang, Z. Zhang, Z. Feng, M. Tang, and R. Zhag, 'Electro-Catalytic Study on IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Coated Anodes with Preheated Titanium Substrates' *Journal of Alloys and Compounds*, **680**, 60-66 (2016).
  15. K. Kawaguchi and M. Morimitsu, 'Effect of Oxide Composition Structure, Surface, Morphology, and Oxygen Evolution Behaviors of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti Anode Prepared at A High Temperature' *Electrochemistry*, **83**, 256-261 (2015).
  16. T. E. S. Santos, R. S. Silva, K. I. B. Eguiluz, and G. R. Salazar-Banda, 'Development of Ti/(RuO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(Mo<sub>2</sub>)<sub>0.2</sub> (M = Ce, Sn, or Ir) Anodes for Atrazine Electro-Oxidation : Influence of The Synthesis method' *Material Letters*, **146**, 4-8 (2015).
  17. T. E. S. Santos, R. S. Silva, C. T. Meneses, C. A. Martinez-Huitle, K. I. B. Eguiluz, and G. R. Salazar-Banda, 'Unexpected Enhancement of Electrocatalytic Nature of Ti/(RuO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-(Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>y</sub> Anodes Prepared by The Ionic Liquid- Thermal Decomposition Method' *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **55**, 3182-3187 (2016).
  18. A. Xu, K. Wei, Y. Zhang, W. Han, J. Li, X. Sun, J. Shen, and L. Wang, 'A Facile-Operation Tubular Electro-Fenton System Combined with Oxygen Evolution Reaction for Flutriafol Degradation : Modeling and Parameters Optimizing' *Electrochimica Acta*, **246**, 1200-1209 (2017).
  19. D. Li, J. Tang, X. Zhou, J. Li, X. Sun, J. Shen, L. Shen, L. Wang, and W. Han, 'Electrochemical Degradation of Pyridine by Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb Tubular Porous Electrode' *Chemosphere*, **149**, 49-56 (2016).
  20. J. Yin, W. Zhang, D. Zhang, M. Huo, Q. Zhang, and J. Xie, 'Electrochemical Degradation of Chlorobenzene on Conductive-Diamond Electrode' *Diamond & Related Materials*, **68**, 71-77 (2016).
  21. P. Li, Y. Zhao, B. Ding, and L. Wang, 'Effect of Calcination Temperature and Molar Ratio of Tin and Manganese on Capacitance of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Mn/β-PbO<sub>2</sub> Electrode during Phenol Electro-Oxidation' *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **747**, 45-52 (2015).
  22. E. Isarain-Chavez, M. D. Baro, E. Rossinyol, U. Morales-Oriz, J. Sort, E. Brillas, and E. Pelicer, 'Comparative Electrochemical Oxidation of Methyl Orange Azo Dye Using Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd, and Ti/RuO<sub>2</sub> Anodes' *Electrochimica Acta*, **244**, 199-208 (2017).
  23. Y. Yang, L. C. Kao, Y. Lin, K. Sun, H. Yu, J. Guo, S. Y. H. Lious, and M. R. Hoffmann, 'Cobalt-doped Black TiO<sub>2</sub> Nanotube Array as A Stable Anode for Oxygen Evolution and Electrochemical Wastewater Treatment' *ACS Catalysis*, **8**, 4278-4287 (2018).
  24. Z. Ukundimana, P. I. Omwene, E. Gengec, O. T. Can, and M. Kobya, 'Electrooxidation as Post Treatment of Ultrafiltration Effluent in A Landfill Leachate MBR Treatment Plant : Effects of BDD, Pt, and DSA anodes types' *Electrochimica Acta*, **286**, 252-263 (2018).
  25. R. E. Palma-Goyes, J. Vazquez-Arenas, R. A. Toress-Palma, C. Ostos, F. Ferraro, and I. Gonzalez, 'The Abatement of Indigo Carmine Using Active Chlorine Electro Generated On Ternary Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Doped Ti/RuO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Anodes in A Filter-Press FM01-LC Reactor' *Electrochimica Acta*, **174**, 735-744 (2015).
  26. S. Dbira, N. Bensalah, P. Canizares, M. A. Rodrigo, and A. Bedoui, 'The Electrolytic treatment of Synthetic Urine Using DSA Electrodes' *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **744**, 62-68 (2015).
  27. S. Vahidhabasu, J. S. Alilash, S. Ananthakumar, and B. B. Ramesh, 'Effect of Ruthenium Oxide/Titanium Mesh Anodes Microstructure on Electrooxidation of Pharmaceutical Effluent' *International Journal of Waste Resources*, **5**, 1000191 (2015).
  28. F. Sopaj, M. A. Roderigo, N. Oturan, F. I. Podvorica, J. Prinson, and M. A. Otura, 'Influence of The Anode Materials on The Electrochemical Oxidation Efficiency : Application to Oxidative Degradation of The Pharmaceutical Amoxicillin' *Chemical Engineering Journal*, **262**, 286-294 (2015).
  29. A. Goyal and V. C. Strivastava, 'Treatment of Highly Acidic Wastewater High Energetic Compounds Using Dimensionally Stable Anode' *Chemical Engineering Journal*, **325**, 289-299 (2017).
  30. V. Markou, M.-C. Kontogianni, Z. Frontistis, A. G. Tekeleklou, A. Katsaounis, and D. Vayenas, 'Electrochemical Treatment of Biologically Pre-Treated Dairy Wastewater Using Dimensionally Stable Anodes' *Journal of Environmental Management*, **202**, 217-224 (2017).
  31. E. J. Martinez, J. G. Rosas, R. Gonzalez, D. Garcia, and X. Gomez, 'Treatment of Vinasse by Electrochemical Oxidation : Evaluating The Performance of Boron-Doped Diamond (BDD) - Based and Dimensionally Stable Anodes (DSAs)' *International Journal of Environmental Science and Technology*, **15**, 1156-1168 (2018).
  32. A. Baddouh, G. G. Bessegato, M. M. Rguiti, B. E. Ibrahim, L. Bazzi, M. Hilal, and M. V. B. Zaroni, 'Electrochemical Decolorization of Rhodamine B Dye : Influence of Anode Material, Chloride Concentration And Current Density' *Environmental Chemical Engineering*, **6**, 2041-2047 (2018).
  33. W.-C. Cho, K.-M. Poo, H. O. Mohamed, T.-N. Kim, Y.-S. Kim, M. H. Hwang, D.-W. Jung, and K.-Y. Chae, 'Non-Selective Rapid Electro-Oxidation of Persistent, Refractory VOCs in Industrial Wastewater Using A Highly Catalytic and Dimensionally Stable Ir-Pd/Ti Composite Electrode' *Chemosphere*, **206**, 483-490 (2018).
  34. C. Bruguera-Casamada, I. Sires, E. Brillas, and R. M. Araujo, 'Effect of Electrogenerated Hydroxyl Radicals,



- Active Chlorine and Organic Matter on The Electrochemical Inactivation of *Pseudomonas Aeruginosa* Using BDD and Dimensionally Stable Anodes' *Separation and Purification Technology*, **178**, 224-234 (2017).
35. C. M. Dominguez, N. Oturan, A. Romero, A. Santos, and M. A. Oturan, 'Lindane Degradation by Electrooxidation Process : Effect of Electrode Materials on Oxidation and Mineralization Kinetics' *Water Research*, **135**, 220-230 (2018).
  36. J. U. Choi, 'A Study on The Effects of Pretreatment of Dimensionally Stable Anodes (DSAs) on Performance and Durability' Master Dissertation, Sangmyung University, Cheonan, Korea (2019).
  37. C. A. Hung, S. W. Yang, C. Z. Chen, and F.-Y. Hsu, 'Electrochemical Behavior of  $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  Anode Prepared with Different Surface Pretreatment of Ti Substrate' *Surface & Coating Technology*, **320**, 270-278 (2017).
  38. R. Salazar, J. Gallardo-Arriaza, J. Vidal, C. Rivera-Vara, C. Toledo-Neira, M. A. Sandoval, L. Cornejo-Ponce, and A. Thiam, 'Treatment of Industrial Textile Wastewater by The Solar Photo electro-Fenton Process : Influence of Solar Radiation and Applied Current' *Solar Energy*, **190**, 82-91 (2019).
  39. Y. Zhao, Q. Fan, X. Wang, W. Zhang, X. Hu, C. Liu, and W. Liang, 'Photoelectrocatalytic Degradation of Microcystin-LR Using A Dimensionally Stable Anode and The Assessment of Detoxification' *Chemical Engineering Journal*, **368**, 968-979 (2019).
  40. J. Paramo-Vargas, A. M. E. Gamargo, S. Guierrez-Granados, L. A. Godinez, and J. M. Peralta-Hernandez, 'Applying Electro-Fenton Process as An Alternative to A Slaughterhouse Effluent Treatment' *Electrochimica Acta*, **754**, 80-86 (2015).
  41. S. Hussain, J. R. Steter, S. Gul, and A. J. Motheo, 'Photo-Assisted Electrochemical Degradation of Sulfamethoxazole Using A  $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$  Anode : Mechanistic and Kinetic Features of The Process' *Journal of Environmental Management*, **201**, 153-162 (2017).
  42. E. Gomathi, B. Balraj, and K. Kumaraguru, 'Electrochemical Degradation of Scarlet Red Dye from Aqueous Environment by Titanium-Based Dimensionally Stable Anodes with SS Electrodes' *Applied Biological Chemistry*, **61**, 289-293 (2018).
  43. P. Li, Z. Bao, G. Wang, P. Xu, X. Wang, Z. Liu, Y. Guo, J. Deng, and W. Zhang, 'Ternary Semiconductor Metal Oxide Blends Grafted  $\text{Ag}@\text{AgCl}$  Hybrid as Dimensionally Stable Anode Active Layer for Photoelectrochemical Oxidation of Organic Compounds : Design Strategies and Photoelectric Synergistic Mechanism' *Journal of Hazardous Materials*, **362**, 336-347 (2019).
  44. I. K. Park, C.-Y. Ahn, J. H. Lee, D. W. Lee, C. H. Lee, Y.-H. Cho, and Y.-E. Sung, 'Three-Dimensionally Interconnected Titanium Foam Anode for An Energy-Efficient Zero Gap-Type Chlor-Alkali Electrolyzer' *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 16079-16086 (2019).
  45. S. E. Heo, H. W. Lim, D. K. Cho, I. J. Park, H. Kim, C. W. Lee, S. H. Ahn, and J. Y. Kim, 'Anomalous Potential Dependence of Conducting Property in Black Titania Nanotube Arrays for Electrocatalytic Chlorine Evolution' *Journal of Catalysis*, **381**, 462-467 (2020).
  46. F. Zhang, X. Gu, S. Zheng, H. Yuan, J. Li, and X. Wang, 'Highly Catalytic Flexible  $\text{RuO}_2$  on Carbon Fiber Cloth Network for Boosting chlorine Evolution Reaction' *Electrochimica Acta*, **307**, 385-392 (2019).
  47. H. Hwang, D. Lim, T. Kim, D. Lee, S. E. Shim, and S.-H. Beack, 'Electro-Catalytic Activity of  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  Mixed Metal Oxide Prepared by Spray Thermal Decomposition for Alkaline Water Electrolysis' *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16**, 4405-4410 (2016).
  48. S. S. Kumar, S. U. B. Ramakrishna, D. Bhagawan, and V. Himabindu, 'Preparation of  $\text{Ru}_x\text{Pd}_{1-x}\text{O}_2$  Electrocatalysts for The Oxygen Evolution Reaction in PEM Water Electrolysis' *Ionics*, **24**, 2411-2419 (2018).
  49. M. A. Gonzalez-Lopez, V. E. Reye-Cruz, J. A. Cobos-Murcia, M. A. Veloz-Rodriguez, G. Urbano-Reyes, and M. Perez-Labra, 'Effect on DSA Electrodes ( $\text{A}304|\text{RuO}_2$ ) on The Electrochemical Production on  $\text{H}_2$ ' *International Journal of Electrochemical Science*, **13**, 10873-10883 (2018).
  50. J. E. Park, H. Lee, S.-H. Oh, S. Y. Kang, I. Choi, Y.-H. Cho, and Y.-E. Sung, 'Electrodeposited Mesh-Type Dimensionally Stable Anode for Oxygen Evolution Reaction in Acidic and Alkaline Media' *Chemical Engineering Science*, **206**, 424-431 (2019).
  51. S. H. Son, S. C. Park, and M. S. Lee, 'Enhancement of Life Time of The Dimensionally Stable Anode for Copper Electroplating Application' *Archive of Metallurgy and Materials*, **62**, 1019-1022 (2017).
  52. R. Ma, S. Cheng, X. Zhang, S. Li, Z. Liu, and X. Li, 'Oxygen Evolution and Corrosion Behavior of Low- $\text{MnO}_2$ -Content-Pb- $\text{MnO}_2$  Composite Anodes for Metal Electrowinning' *Hydrometallurgy*, **159**, 6-11 (2016).
  53. G. Acosta-Santoyo, R. A. Herrada, S. D. Folter, and E. Bustos, 'Enhanced Germination and Growth of *Arabidopsis Thaliana* Using  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$  as Dimensional Stable Anode in The Electro-Culture technique' *Geo-Chicago*, **269**, 33-41 (2016).
  54. M. Perez-Corona, A. Corona, E. D. Beltran, J. Cardenas, and E. Bustos, 'Evaluation of  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$  Electrodes Employed during The Electroremediation of Hydrocarbon-Contaminated Soil' *Sustainable Environmental Research*, **23**, 279-284 (2013).
  55. A. Galia, S. Lanzalac, M. A. S. Abatino, C. Dispenza, O. Scialdone, and I. Sires, 'Crosslinking of Poly (vinylpyrrolidone) Activated by Electrogenerated Hydroxyl Radicals : A First Step Towards A Simple and

- Cheap Synthetic Route of Nanogel Vectors' *Electrochemistry Communication*, **62**, 64-68 (2016).
56. J. Ge, X. Zou, S. Almassi, L. Ji, B. P. Chaplin, and A. J. Bard, 'Electrochemical Production of Si without Generation of CO<sub>2</sub> Based on The Use of A Dimensionally Stable Anode in Molten CaCl<sub>2</sub>' *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 2-8 (2019).
57. R. Tang-Kong, C. O. Rourke, A. Mills, and P. C. McIntye, 'Silicon Photoanodes for Solar-Driven Oxidation of Brine : A Nanoscale, Photo-Active Analog of The Dimensionally Stable Anode' *Journal of The Electrochemical Society*, **165**, H1072-H1079 (2018).
58. H. Feng, Y. Liang, K. Guo, W. Chen, D. Shen, L. Huang, Y. Zhou, M. Wang, and Y. Long, 'TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Modified Titanium : A Stable, Scalable, and Cost-Effective Bioanode for Microbial Fuel Cells' *Environmental Science & Technology Letters*, **3**, 420-424 (2016).
59. S. Cotillas, J. Llanos, K. Castro-Rios, G. Taborda-Ocampo, M. A. Rodrigo, P. Canizares, 'Synergistic Integration of Sonochemical and Electrochemical Disinfection with DSA Anodes' *Chemosphere*, **163**, 562-568 (2016).