

## ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ (IrO<sub>2</sub>/Ir-TiO<sub>2</sub>)/Ti ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΛΥΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

**Αικατερίνη Τούνη<sup>1\*</sup>, Αθανάσιος Παπαδεράκης<sup>2</sup>, Δημήτριος Καρφαρίδης<sup>3</sup>, Δημήτριος  
Τσιπλακίδης<sup>2</sup>, Στέλλα Μπαλωμένου<sup>2</sup>, Σωτήριος Σωτηρόπουλος<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124, Ελλάδα

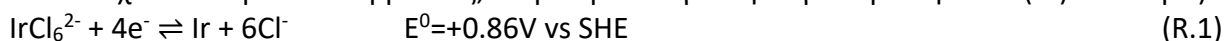
<sup>2</sup>Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Ελλάδα

<sup>3</sup>Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124, Ελλάδα

(\*[aikattouni@chem.auth.gr](mailto:aikattouni@chem.auth.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με τη μέθοδο της γαλβανικής απόθεσης αποτέθηκε μεταλλικό Ir πάνω στην επιφάνεια υποστρώματος Ti μέσω της εμβάπτισης φύλλου Ti σε διάλυμα Ir(IV). Κατά την αυθόρμητη αυτή διεργασία τα ιόντα Ir ανάγονται προς μεταλλικό Ir και ταυτόχρονα το Ti των γειτονικών περιοχών οξειδώνεται στα αντίστοιχα οξειδιά του. Κινούσα δύναμη της γαλβανικής απόθεσης είναι η διαφορά των προτύπων δυναμικών των παρακάτω ημιαντιδράσεων (για την ακρίβεια, των αντίστοιχων δυναμικών ισορροπίας, διορθωμένων για τη συγκέντρωση του Ir(IV) και το pH):



και επομένως η συνολική αντίδραση είναι:



Στη συνέχεια, με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας το ηλεκτρόδιο (Ir-TiO<sub>2</sub>)/Ti υπέστη ανοδίωση για να σχηματιστούν οξειδία IrO<sub>2</sub>. Η παρουσία Ir με τη μορφή και μετάλλου και των οξειδίων του επιβεβαιώθηκε με ανάλυση EDS και XPS. Με πειράματα σταθερής κατάστασης (χρονοαμπερομετρίας) και ψευδο-σταθερής κατάστασης (γραμμικής βολταμετρίας αργής σάρωσης) το προκύπτον (IrO<sub>2</sub>/Ir-TiO<sub>2</sub>)/Ti ηλεκτρόδιο απέδειξε παρόμοια έως και καλύτερη εγγενή ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα ως άνοδος για την έκλυση οξυγόνου σε σχέση με άλλους καταλύτες IrO<sub>2</sub> που έχουν παρασκευαστεί με ηλεκτροχημική οξείδωση του Ir.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι διαστασιακά σταθερές άνοδοι (Dimensionally Stable Anodes, DSAs) μελετώνται ευρέως για την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (Oxygen Evolution Reaction, OER) στην ηλεκτρόλυση του νερού<sup>[1]</sup> και στην έκλυση χλωρίου στη βιομηχανία χλωρίου – αλκάλειας<sup>[2]</sup> χάρη στην υψηλή τους καταλυτική ενεργότητα και μεγάλη διάρκειας ζωής. Οι DSAs χρησιμοποιούνται επίσης σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπως ηλεκτροχημική οξείδωση των οργανικών ρύπων στην κατεργασία των υγρών αποβλήτων<sup>[3,4]</sup>, στην ανάκτηση μετάλλων<sup>[5]</sup> και στη βιομηχανία των επιμεταλλώσεων<sup>[6]</sup>. Οι DSAs αποτελούνται από ενεργά οξειδία μετάλλων (για την κατάλυση του οξυγόνου ή του χλωρίου ή για την οξείδωση οργανικών ρύπων) τα οποία αποτίθενται πάνω σε αδρανή και μεγάλης επιφάνειας υποστρώματα τα οποία προσδίδουν σταθερότητα στην ανοδική διάβρωση και μηχανική και χημική αντοχή<sup>[7]</sup>. Το Ti πληροί της προϋποθέσεις αυτές και για αυτό χρησιμοποιείται ως βασικό συστατικό των DSAs<sup>[1-7]</sup>. Ως ιδανικός ηλεκτροκαταλύτης για την OER θεωρείται το IrO<sub>2</sub><sup>[8,9]</sup>, καθώς απαιτεί μικρή υπέρταση για τη δράση αυτή και φέρει υψηλή αντίσταση στην ανοδική διάβρωση.

Η παρασκευή των καταλυτών IrO<sub>2</sub>/Ti πραγματοποιείται συνήθως με τη θερμική διάσπαση διαλύματος της αλάτων Ir στην επιφάνεια του αδρανούς υποστρώματος. Ωστόσο, στην εργασία αυτή προτείνεται ένας εναλλακτικός τρόπος παρασκευής καταλυτών IrO<sub>2</sub>/Ti με τη μέθοδο της γαλβανικής απόθεσης – ανάπτυξης οξειδίου ακολουθούμενη από ηλεκτροχημική ανοδίωση. Η γαλβανική απόθεση αναμένεται να λάβει χώρα αυθόρμητα όταν ένα φρεσκο-ανηγμένο μεταλλικό ή χαμηλού σθένους Ti (λιγότερο ευγενές μέταλλο) εμβάπτιστεί μέσα σε διάλυμα που περιέχει

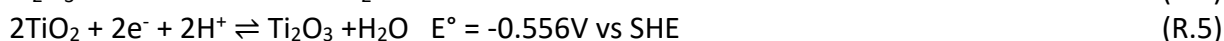
ίοντα Ir(IV) (πιο ευγενές μέταλλο). Τα ίοντα Ir(IV) αναμένεται να αναχθούν και να αποτεθούν ως Ir στην επιφάνεια του Ti (R.1), ενώ οι γειτονικές περιοχές του Ti να οξειδωθούν προς TiO<sub>2</sub> (R.2) λόγω της θετικής διαφοράς των κανονικών τους δυναμικών ( $E^0_{\text{Ir(IV)/Ir}} - E^0_{\text{Ti(IV)/Ti}} > 0$ ) βάσει των ημι-αντιδράσεων:



και τότε λαμβάνει χώρα η συνολική αντίδραση:



Εναλλακτικά η ημι-αντίδραση R.1 μπορεί να συζευγνύεται με τις R.4 ή R.5

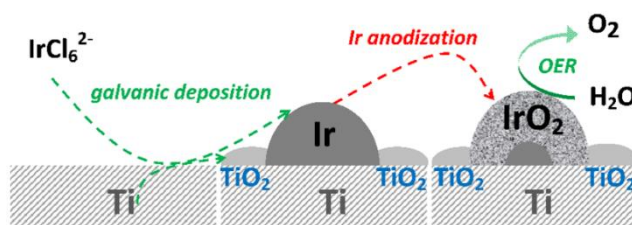


Μετά τη γαλβανική απόθεση πραγματοποιείται ηλεκτροχημική ανοδίωση προκειμένου να αναπτυχθούν πορώδη, ανοικτής δομής οξειδία IrO<sub>x</sub>, τα οποία επιδεικνύουν έντονη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα για την OER<sup>[10-14]</sup>.

## ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στην εργασία αυτή μελετάται ένας εναλλακτικός τρόπος παρασκευής καταλυτών IrO<sub>2</sub>/Ti με τη μέθοδο της γαλβανικής απόθεσης ακολουθούμενης από ανοδίωση. Στόχοι της είναι α) ο προσδιορισμός των συνθηκών προκατεργασίας του Ti, β) ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των καταλυτών IrO<sub>2</sub>/Ti και γ) η μελέτη της ηλεκτροχημικής ενεργότητας για την OER.

Η παρασκευή του καταλύτη (IrO<sub>2</sub>/Ir-TiO<sub>2</sub>)/Ti περιλαμβάνει τρία βασικά στάδια: α) την προκατεργασία του Ti, β) τη γαλβανική απόθεση του Ir στην επιφάνεια του Ti για να παρασκευαστεί το ηλεκτρόδιο (Ir-TiO<sub>2</sub>)/Ti και γ) την ανοδίωση του ηλεκτροδίου αυτού για να δημιουργηθούν σταθερά οξειδία Ir στην επιφάνειά του. Το Σχήμα 1 παρουσιάζει σχηματικά τη διαδικασία της γαλβανικής απόθεσης Ir πάνω σε υπόστρωμα Ti ακολουθούμενη από ανοδίωση του ηλεκτροδίου προς δημιουργία του καταλύτη (IrO<sub>2</sub>/Ir-TiO<sub>2</sub>)/Ti για την έκλυση οξυγόνου.



**Σχήμα 1.** Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας παρασκευής του καταλύτη (IrO<sub>2</sub>/Ir-TiO<sub>2</sub>)/Ti με τη μέθοδο της γαλβανικής απόθεσης ακολουθούμενη από ανοδίωση για την ανάπτυξη IrO<sub>2</sub> για την OER

Πάνω στην επιφάνεια του μεταλλικού Ti σχηματίζονται αυθόρμητα εγγενή οξειδία του τιτανίου λόγω της παρουσίας ατμοσφαιρικού οξυγόνου ή/ και νερού, τα οποία όμως δεν επιτρέπουν στη γαλβανική απόθεση να λάβει χώρα. Για το λόγο αυτό, το φύλλο Ti εμβαπτίζεται σε ζέον διάλυμα κορεσμένου HCl + 0.1 M NaF, προκειμένου να αποξυσθούν τα οξειδία<sup>[15-19]</sup>. Στη συνέχεια το φύλλο Ti εμβαπτίζεται απευθείας (για να αποφευχθεί η επαναοξείδωσή του) σε απαερωμένο διάλυμα 10<sup>-3</sup> M K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> + 0.1 M HClO<sub>4</sub> στους 65°C για 45 min και η γαλβανική απόθεση λαμβάνει χώρα βάσει της εξίσωσης R.3. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανοδίωση του προκύπτοντος (Ir-TiO<sub>2</sub>)/Ti ηλεκτροδίου με την τεχνική της κυκλικής βολταμμετρίας ώστε να σχηματιστεί IrO<sub>2</sub>.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ο προσδιορισμός της μορφολογίας των καταλυτών (IrO<sub>2</sub>/Ir-TiO<sub>2</sub>)/Ti πραγματοποιήθηκε με τη μικροσκοπία SEM σε JEOL 6300 microscope εξοπλισμένο με Oxford ISIS 2000 X-ray, EDS (EDAX) system για την ταυτόχρονη στοιχειακή ανάλυση EDS των δειγμάτων αυτών. Η εύρεση ωστόσο της ακριβέστερης ατομικής σύστασης και της χημικής κατάστασης των καταλυτών τόσο στην

επιφάνεια όσο και σε περιορισμένο βάθος των καταλυτών επιτυγχάνεται με την επιφανειακά ευαίσθητη ανάλυση XPS σε φασματομέτρο Kratos Analytical AXIS UltraDLD system.

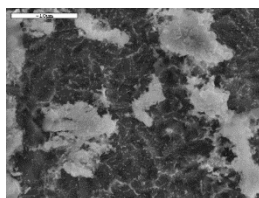
Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις περιλαμβάνουν τεχνικές κυκλικής βολταμετρίας, γραμμικής βολταμετρίας και χρονοαμπερομετρίας σε διάλυμα 0.1 M HClO<sub>4</sub>, οι οποίες διεξήχθησαν με τη βοήθεια ποτενσιοστάτη Autolab PGSTAT302N (Eco Chemie) workstation που ελέγχεται από το λογισμικό NOVA 1.11.2.

Τέλος, ο προσδιορισμός της μάζας του αποτεθέντος Ir έγινε στο Thermo Scientific iCAP Q ελεγχόμενο από το λογισμικό Q Tegra, όπου το Ir λήφθηκε από εκπλύματα ζέοντος βασιλικού νερού και HCl (37%) + 0.1 M NaF.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

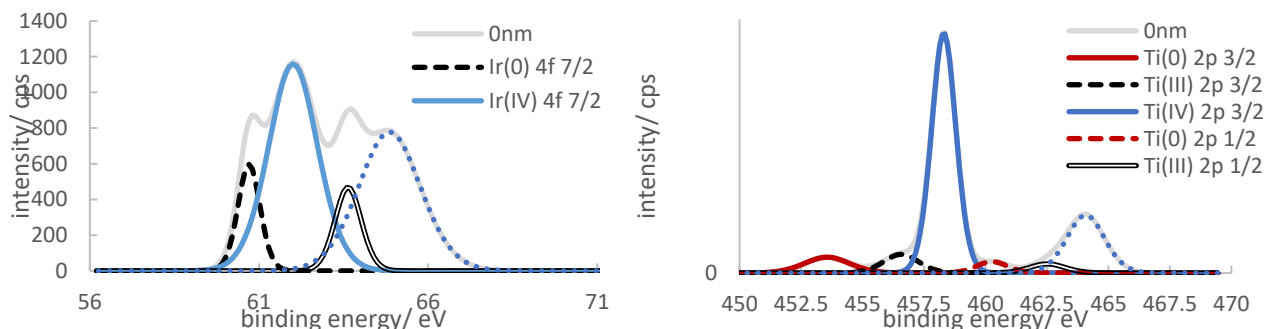
### ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Οι εικόνες SEM επιβεβαιώνουν την παρουσία σωματιδίων ιριδίου στην επιφάνεια του τιτανίου και αποδεικνύουν τη διασπορά αυτών πάνω στην επιφάνεια του τιτανίου, όπως αναμένεται ότι θα συνέβαινε από τη διαδικασία της γαλβανικής απόθεσης. Τα άτομα Ir σχηματίζουν συσσωματώματα – νησίδες (patches – islands) και νανοσωματίδια πάνω στην επιφάνεια του τιτανίου, τα οποία εμφανίζονται στις εικόνες SEM ως λευκά σημεία, ενώ οι μαύρες περιοχές αποδίδονται στο υπόστρωμα Ti.



**Σχήμα 2.** Εικόνες SEM του καταλύτη (IrO<sub>2</sub>/Ir-TiO<sub>2</sub>)/Ti που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της γαλβανικής απόθεσης ακολουθούμενη από ανοδίωση (κλίμακα 10 μm).

Η φασματοσκοπία XPS δίνει επιφανειακή ατομική σύσταση 18.32% Ir και 81.68% Ti, ενώ από τα φάσματα XPS (Σχήμα 3) του καταλύτη φαίνεται η οξειδωτική κατάσταση των Ir (4f) και Ti (2p).



**Σχήμα 3.** Φάσματα XPS του καταλύτη (IrO<sub>2</sub>/Ir-TiO<sub>2</sub>)/Ti (A) Ir 4f και (B) Ti 2p από την επιφάνεια (non-sputtered)

Από τα φάσματα του Σχήματος 3(A) αποδεικνύεται πως το ιρίδιο ανιχνεύεται σε δύο μορφές: ως οξείδιο του ιριδίου IrO<sub>2</sub> με σθένος Ir(IV) και ως μεταλλικό Ir. Το ζεύγος καλά-διαχωρισμένων κορυφών στα 61.8 και 64.8 eV αποδίδεται στο IrO<sub>2</sub><sup>[20-26]</sup>, ενώ το ζεύγος κορυφών στα 60.7 και 63.6 eV αποδίδεται στο μεταλλικό Ir<sup>[20-26]</sup>.

Η περίπτωση του XPS Ti είναι πιο περίπλοκη, καθώς το ζεύγος κορυφών στις ενέργειες σύνδεσης 453.5 και 460 eV αποδίδεται στο μεταλλικό Ti<sup>[27-29]</sup>, ενώ στα 458 και 464 eV στο τετρασθενές τιτάνιο Ti<sup>4+</sup> (TiO<sub>2</sub>)<sup>[27,28]</sup>. Ακόμα, το τιτάνιο εμφανίζεται και ως τρισθενές τιτάνιο με μορφή οξειδίου Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο οποίο οφείλονται οι τιμές ενέργειας σύνδεσης 456.7 και 462.5 eV<sup>[27-29]</sup>. Θεωρούμε ότι η παρουσία Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οφείλεται στην απόξεση του Ti με HCl+NaF και ότι αντιδρόν συστατικό της γαλβανικής απόθεσης είναι το Ti<sup>3+</sup> που οξειδώνεται προς Ti<sup>4+</sup>.

## ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

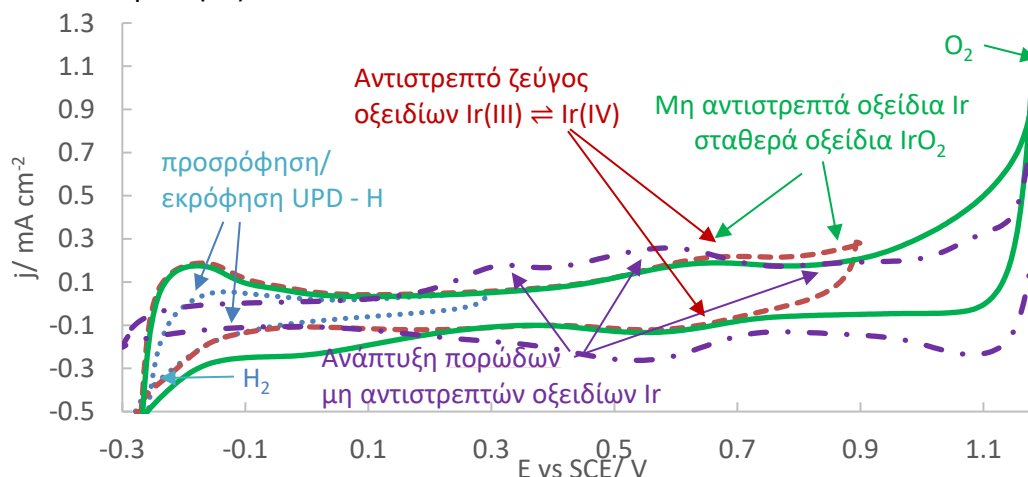
Λαμβάνονται κυκλικά βολταμογραφήματα (Σχήμα 4) με  $50 \text{ mV s}^{-1}$  σε τρεις περιοχές δυναμικών (vs SCE):

Α)  $-0.3 \text{ V} - +0.3 \text{ V}$ : σε  $E = 0 - -0.2 \text{ V}$  διακρίνεται η περιοχή προσρόφησης/ εκρόφησης υποτασικά αποτιθέμενου ατομικού υδρογόνου

Β)  $-0.3 \text{ V} - +0.9 \text{ V}$ : σε  $E = +0.4 - +0.8 \text{ V}$  εμφανίζεται η βασική κορυφή οξειδίου του Ir με το σχηματισμό του αντιστρεπτού ζεύγους Ir(III) / Ir(IV)

Γ)  $-0.3 \text{ V} - +1.2 \text{ V}$ : δημιουργούνται μη αντιστρεπτά, εσωτερικά (bulk) και πορώδη οξείδια  $\text{IrO}_2$ <sup>[10,14,30-36]</sup>.

Εκτελώντας πολλαπλές σαρώσεις (ανοδίωση) του ηλεκτροδίου σε αυτή την περιοχή δυναμικών αναπτύσσονται πορώδη οξείδια Ir.



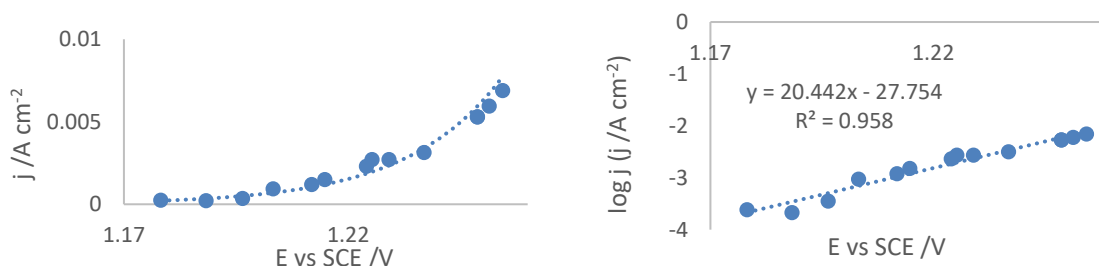
**Σχήμα 4.** Κυκλικά βολταμογραφήματα σε απαερωμένο διάλυμα  $0.1 \text{ M HClO}_4$  με ταχύτητα σάρωσης  $50 \text{ mVs}^{-1}$  στην περιοχή α) UPD-H (μπλε γραμμή), β) αντιστρεπτού ζεύγους οξειδίων Ir(III)/Ir(IV) (σε  $E = 0.65 \text{ V}$ ) (κόκκινη γραμμή), γ) σταθερών οξειδίων Ir(IV) (πράσινη γραμμή) και δ) ανοδίωση προς πορώδη  $\text{IrO}_x$  (μωβ γραμμή).

## ΜΕΛΕΤΗ ΕΚΛΥΣΗΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα χρονοαμπερομετρίας σταθερού δυναμικού βάσει ενός πρωτοκόλλου το οποίο περιλαμβάνει α) εφαρμογή της μεθόδου «διακοπής ρεύματος» για να υπολογιστεί η μη αντισταθμιζόμενη αντίσταση (με σκοπό τη διόρθωση των τιμών του δυναμικού), β) παλμοί δυναμικού από την τιμή δυναμικού που ξεκινάει η έκλυση οξυγόνου καταγράφοντας το ρεύμα για  $200 \text{ s}$  ώσπου το ρεύμα να σταθεροποιηθεί - να λάβει μια οριστική τιμή πετυχαίνοντας συνθήκες σταθερής κατάστασης και γ) σάρωση του ηλεκτροδίου με  $50 \text{ mV s}^{-1}$  για 4 κύκλους σάρωσης ως  $1.3 \text{ V}$ . Το πρωτόκολλο αυτό επαναλαμβάνεται για τιμές δυναμικών από  $1.18 - 1.32 \text{ V}$  ανά  $20 \text{ mV}$  και τελικά προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα ρεύματος - δυναμικού (Σχήμα 5).

Το ρεύμα κανονικοποιήθηκε με τη γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου (δείκτης πρακτικής καταλυτικής ενεργότητας), με το φορτίο των ανοδικά σχηματιζόμενων οξειδίων του Ir όπως λήφθηκε μετά από κάθε παλμό ρεύματος κατά την OER (δείκτης ηλεκτροενεργής επιφάνειας) και με τη μάζα του αποτεθέντος Ir όπως προέκυψε από το ICP-MS δίνοντας και στις 3 περιπτώσεις πιο βελτιωμένα αποτελέσματα συγκριτικά με καταλύτες  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$  που έχουν παρασκευαστεί με άλλες μεθόδους<sup>[10,37,38]</sup>.

Τέλος, η κλίση Tafel εκτιμάται  $49 \text{ mV dec}^{-1}$ , που είναι εντός των βιβλιογραφικών ορίων για πορώδη  $\text{IrO}_x$ <sup>[10,30,37-42]</sup>.



**Σχήμα 5.** (Α) Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος- δυναμικού (διορθωμένου για τη μη αντισταθμιζόμενη αντίσταση) με την τεχνική παλμών δυναμικού, για την OER. Το ρεύμα είναι κανονικοποιημένο με τη γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου. (Β) Αντίστοιχο διάγραμμα Tafel  $\log j$ -E.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Η αυθόρμητη απόθεση μεταλλικού Ir πάνω στην επιφάνεια του Ti επιτυγχάνεται μέσω γαλβανικής απόθεσης.
2. Η SEM/EDS επιβεβαιώνει τη διασπορά των ατόμων Ir πάνω στην επιφάνεια του Ti.
3. Η XPS παρέχει ενδείξεις του μηχανισμού της γαλβανικής απόθεσης, καθώς το Ti βρίσκεται και με τη μεταλλική αλλά και με την οξειδωμένη του μορφή, ενώ το Ir με τη μεταλλική του μορφή (λόγω τη γαλβανικής απόθεσης) και με την οξειδωμένη (λόγω ανοδίσωσης που υπέστη μετά τη γαλβανική απόθεση).
4. Ο καταλύτης (IrO<sub>2</sub>/Ir-TiO<sub>2</sub>)/Ti επιδεικνύει συγκρίσιμη και έως πιο βελτιωμένη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα για την OER σε σχέση με ηλεκτρόδια IrO<sub>2</sub>/Ti που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (μια από τις μεγαλύτερες ειδικές κατά μάζα πυκνότητες ρεύματος, 560 mA mg<sup>-1</sup><sub>Ir</sub> στα 1.60 V vs RHE).

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια των «Invalor: Ερευνητική υποδομή για την αξιοποίηση αποβλήτων και Αειφόρου Διαχείρισης Φυσικών πόρων» (MIS 5002495) που εντάσσεται στη Δράση «Ενίσχυση των Υποδομών Έρευνας και Καινοτομίας» και χρηματοδοτείται από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» στο πλαίσιο του ΕΣΠΑ 2014-2020, με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης) και «OPTATHOMER: Βελτιστοποίηση Ηλεκτροδιάλυσης Θαλασσινού Νερού για Παρασκευή Διαλύματος Ρινικής Έκπλυσης “Athomer”» στο πλαίσιο της Δράσης «ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ» με τη συγχρηματοδότηση του Ευρωπαϊκού Ταμείου Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ) της Ευρωπαϊκής Ένωσης και Εθνικούς Πόρους της Ελλάδος μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» (Τ1ΕΔΚ-00461).



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] E. Guerrini, S. Trasatti, *Electrocatalysis in Water Electrolysis*, **2009**.
- [2] R. K. B. Karlsson, A. Cornell, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2982–3028.
- [3] P. S. Patel, N. Bandre, A. Saraf, J. P. Ruparella, *Procedia Eng.* **2013**, *51*, 430–435.
- [4] C. R. Costa, C. M. R. Botta, E. L. G. Espindola, P. Olivi, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153*, 616–627.
- [5] W. Zhang, E. Ghali, G. Houlachi, *Hydrometallurgy* **2017**, *169*, 456–467.
- [6] A. J. Cobley, D. R. Gabe, J. E. Graves, *Trans. Inst. Met. Finish.* **2001**, *79*, 112–118.
- [7] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 225–241.

- [8] K. J. J. M. Serhiy Cherevko, Simon Geiger, Olga Kasian, Nadiia Kulyk, Jan-Philipp Grote, Alan Savan, Buddha Ratna Shrestha, Sergiy Merzlikin, Benjamin Breitbach, Alfred Ludwig, *Catal. Today* **2016**, *262*, 170–180.
- [9] S. Cherevko, T. Reier, A. R. Zeradjanin, Z. Pawolek, P. Strasser, K. J. J. Mayrhofer, *Electrochem. commun.* **2014**, *48*, 81–85.
- [10] A. Papaderakis, N. Pliatsikas, G. Vourlias, P. Patsalas, D. Tsiplakides, S. Balomenou, S. Sotiropoulos, *J. Phys. Chem. C* **2016**, DOI 10.1021/acs.jpcc.6b06025.
- [11] P. G. Pickup, V. I. Birss, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *220*, 83–100.
- [12] L. D. Burke, E. J. M. O. Sullivan, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *117*, 155–160.
- [13] N. S. McIntyre, T. C. Chan, C. Chen, *Oxid. Met.* **1990**, *33*, 457–479.
- [14] J. Mozota, B. E. Conway, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 1–8.
- [15] G. P. Vercesi, J. Rolewicz, C. Comninellis, J. Hinder, *Thermochim. Acta* **1991**, *176*, 31–47.
- [16] J. Macák, Growth of Anodic Self-Organized Titanium Dioxide Nanotube Layers, **2008**.
- [17] C. R. K. Rao, M. Pushpavanam, *Mater. Chem. Phys.* **2001**, *68*, 62–65.
- [18] V. Maurice, P. Marcus, *Prog. Mater. Sci.* **2018**, *95*, 132–171.
- [19] A. Umezono, S. Morioka, *Japan Inst. Met. Mater.* **1964**, *5*, 198–203.
- [20] Y. X. Liu, H. Masumoto, T. Goto, *Mater. Trans.* **2004**, *45*, 900–903.
- [21] Y. Wu, W. Sun, Z. Zhou, W. Q. Zaman, M. Tariq, L. Cao, J. Yang, *ACS Omega* **2018**, *3*, 2902–2908.
- [22] Y. W. Lee, E. T. Hwang, D. H. Kwak, K. W. Park, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 569–576.
- [23] D. N. Buckley, L. D. Burke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1975**, *71*, 1447–1459.
- [24] M. Hara, K. Asami, K. Hashimoto, T. Masumoto, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 1073–1081.
- [25] R. G. Haverkamp, A. T. Marshall, B. C. C. Cowie, *Surf. Interface Anal.* **2011**, *43*, 847–855.
- [26] O. Kasian, S. Geiger, M. Schalenbach, A. M. Mingers, A. Savan, A. Ludwig, S. Cherevko, K. J. J. Mayrhofer, *Electrocatalysis* **2018**, *9*, 139–145.
- [27] N. K. Manninen, R. E. Galindo, N. Benito, N. M. Figueiredo, A. Cavaleiro, C. Palacio, S. Carvalho, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2011**, *44*, DOI 10.1088/0022-3727/44/37/375501.
- [28] J. Jhaveri, S. Avasthi, G. Man, W. E. McClain, K. Nagamatsu, J. Schwartz, J. C. Sturm, in *IEEE 39th Photovolt. Spec. Conf. 39th Photovolt. Spec. Conf.*, **2013**.
- [29] R. Bertocello, A. Casagrande, M. Casarin, A. Glisenti, E. Lanzoni, L. Mirengghi, E. Tondello, *Surf. Interface Anal.* **1992**, *18*, 525–531.
- [30] L. Ouattara, S. Fierro, O. Frey, M. Koudelka, C. Comninellis, *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*, 1361–1367.
- [31] T. Reier, Z. Pawolek, S. Cherevko, M. Bruns, T. Jones, D. Teschner, S. Selve, A. Bergmann, H. N. Nong, R. Schlögl, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13031–13040.
- [32] S. Gottesfeld, J. D. E. McIntyre, G. Beni, J. L. Shay, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *33*, 208–210.
- [33] T. E. Fonseca, M. I. Lopes, M. T. C. Portela, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *415*, 89–96.
- [34] S. H. Glarum, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *127*, 1467.
- [35] S. Fierro, A. Kapařka, C. Comninellis, *Electrochem. commun.* **2010**, *12*, 172–174.
- [36] Z. Pavlovic, C. Ranjan, Q. Gao, M. Van Gastel, R. Schlögl, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8098–8105.
- [37] D. Bernsmeier, M. Bernicke, R. Schmack, R. Sachse, B. Paul, A. Bergmann, P. Strasser, E. Ortel, R. Kraehnert, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 2367–2374.
- [38] T. Reier, D. Teschner, T. Lunkenbein, A. Bergmann, S. Selve, R. Kraehnert, R. Schlogl, P. Strasser, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, F876–F882.
- [39] C. P. De Pauli, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *538–539*, 145–151.
- [40] K. Endo, Y. Katayama, T. Miura, T. Kishi, *J. Appl. Electrochem.* **2002**, 173–178.
- [41] J. M. Hu, J. Q. Zhang, C. N. Cao, *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 791–797.
- [42] A. Papaderakis, I. Mintsouli, J. Georgieva, S. Sotiropoulos, *Catalysts* **2017**, *7*, 80.