(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0161583
(43) 공개일자 2024년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/093 (2021.01) *C01G 51/04* (2006.01)
C01G 55/00 (2006.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/043 (2021.01) *H10K 30/50* (2023.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/093 (2021.01)
B01J 23/8913 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0050922
(22) 출원일자 2024년04월16일
심사청구일자 2024년04월16일
(30) 우선권주장
1020230058493 2023년05월04일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
조승호
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이재성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

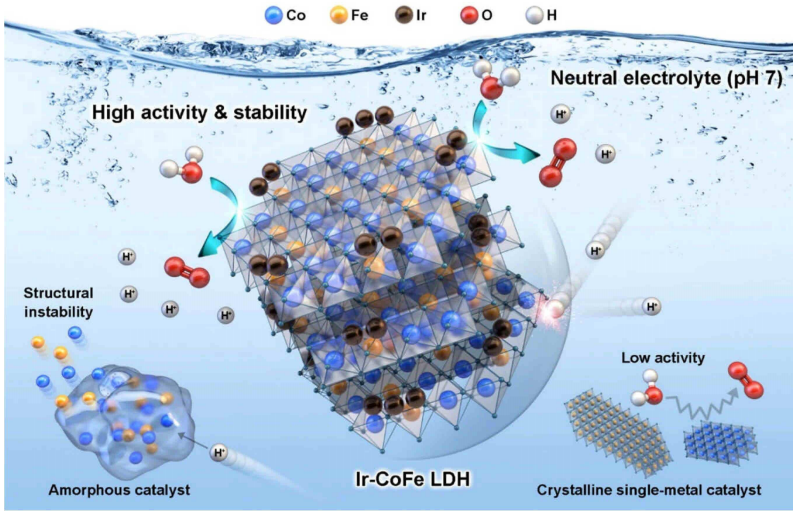
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **층상 이중 수산화물, 이를 포함한 산소 발생 반응용 전기촉매, 상기 전기촉매를 포함한 유기광애노드 및 상기 층상 이중 수산화물의 제조 방법**

(57) 요 약

코발트 양이온 및 철 양이온을 포함한, 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide)이 개시된다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01J 35/33 (2024.01)
B01J 35/73 (2024.01)
C01G 51/04 (2013.01)
C01G 55/004 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/043 (2022.01)
H10K 30/50 (2023.02)
C01P 2002/22 (2013.01)
Y02E 60/36 (2020.08)

(72) 발명자
장지욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
양창덕
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
유제민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
송재중
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김영경
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
오지연
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711183531
과제번호 2022R1C1C1003654
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 다성분 금속산화물 나노 및 마이크론 구조체의 용액 기반 성분 미세조절 합성법 개발 및 응용 연구
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415185270
과제번호 20015619
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술기획평가원
연구사업명 제조분야온실가스미세먼지동시저감기술개발
연구과제명 제조분야 다종 가스상 유해물질 동시저감 촉매 개발
과제수행기관명 한국생산기술연구원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415184376
과제번호 20019321
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업기술알키미스트프로젝트사업
연구과제명 생체모방 공기 태양단백질 생합성 시스템 개발
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1055001326
과제번호 2019M1A2A2065612
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 온사이트 수소충전소를 위한 광전기화학 수소생산기술 및 시스템 개발
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

코발트 양이온 및 철 양이온을 포함한, 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 층상 이중 수산화물 내에 상기 코발트 양이온 및 상기 철 양이온 각각은 분산되어 있는, 층상 이중 수산화물.

청구항 3

제1항에 있어서,

이리듐 종(species)을 더 포함한, 층상 이중 수산화물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 이리듐 종은 Ir^{0+}, Ir^{3+} 및 Ir^{4+}를 포함한, 층상 이중 수산화물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 이리듐 종 중 상기 Ir^{0+}의 몰비율은 5% 내지 25%인, 층상 이중 수산화물.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 층상 이중 수산화물 내에 상기 이리듐 종은 분산되어 있는, 층상 이중 수산화물.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 층상 이중 수산화물에 포함된 금속 종(species)은 코발트 양이온, 철 양이온 및 이리듐 종으로 이루어진, 층상 이중 수산화물.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 이리듐 종의 함량은 상기 코발트 양이온, 상기 철 양이온 및 상기 이리듐 종 각각의 함량의 총 합인 100중량부를 기준으로 2중량부 내지 20중량부인, 층상 이중 수산화물.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 코발트 양이온 및 상기 철 양이온 중 적어도 하나는 상기 이리듐 종에 전자를 전달하는, 층상 이중 수산화물.

청구항 10

제1항에 따른 층상 이중 수산화물을 포함한, 산소 발생 반응용 전기촉매.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 산소 발생 반응은 중성 전해질에서 수행되는 것인, 산소 발생 반응용 전기촉매.

청구항 12

제10항에 따른 산소 발생 반응용 전기촉매를 포함한, 유기 광애노드.

청구항 13

코발트 전구체 및 철 전구체를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;

상기 혼합물을 건조하여 중간체를 수득하는 단계; 및

이리듐 전구체 및 상기 중간체를 반응시키는 단계를 포함한, 층상 이중 수산화물의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 코발트 전구체 내의 코발트 양이온의 몰수는 상기 철 전구체 내의 철 양이온의 몰수보다 같거나 큰, 층상 이중 수산화물의 제조 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 이리듐 전구체 내의 이리듐 종의 몰수는 0.1 mmol 내지 0.5 mmol인, 층상 이중 수산화물의 제조 방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 이리듐 전구체 내의 적어도 하나의 이리듐 종은 상기 중간체 상에서 자발적으로 환원된, 층상 이중 수산화물의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 층상 이중 수산화물, 이를 포함한 산소 발생 반응용 전기촉매, 상기 전기촉매를 포함한 유기 광애노드 및 상기 층상 이중 수산화물의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기화학(electrochemical) 및 광전기화학(photoelectrochemical; PEC) 물 분해는 수소 및 산소를 생산하기 위한 유망한 친환경 방법이다. 다만, 대부분의 물 분해 시스템은 양성자 교환막(proton exchange membrane; PEM)을 갖는 산성 전해질 또는 음이온 교환막(anion exchange membrane; AEM)을 갖는 알칼리성 전해질을 사용한다. 산성 또는 알칼리성 전해질에 의한 전극촉매, 광촉매, (광)전극, 반응기 등의 부식으로 인해 양성자 교환막 및 음이온 교환막은 낮은 내구성을 갖는 경향이 있다. 따라서, 부식을 방지 또는 억제하기 위하여 중성 전해질로 작동하는 물 분해 시스템에 대한 활발한 연구가 진행되어 왔다. 또한, 중성 전해질에서 효율적이고 안정적으로 물을 분해하는 것은 지구상에서 가장 풍부한 자원 중 하나인 해수를 이용할 수 있다는 점에서 장점이 있다.

[0003] 다만, 일반적으로 중성 전해질에서 물 분해에 의한 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction; OER) 동안 촉매 표면에 수소 이온(H^+)의 축적으로 인한 장기간 작동 중의 활성 붕괴 때문에 안정성이 낮고, 추가적으로 필요한 물 흡착 및 해리 과정, 낮은 전기 전도도로 인해 중성 pH에서 OER 속도가 느리기 때문에 과전위가 높은 문제점

이 있다. 이에 따라, 우수한 안정성 및 성능을 가진 중성 OER 전기촉매가 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 중성 전해질에서 물 분해 성능이 높으면서도 부식 등을 억제하여 안정성이 높은 신규한 물질, 이를 포함하여 내구성이 높고 산소 발생 반응 속도가 빠른 전기촉매 및 유기 광애노드, 및 상기 물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 측면에 따르면, 코발트 양이온 및 철 양이온을 포함한, 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide)이 제공될 수 있다. 예를 들어, 코발트 양이온은 Co^{2+}일 수 있고, 철 양이온은 Fe^{3+}일 수 있다.

[0006] 일 구현예에 따르면, 상기 층상 이중 수산화물 내에 상기 코발트 양이온 및 상기 철 양이온 각각은 분산되어 있을 수 있다.

[0007] 일 구현예에 따르면, 상기 층상 이중 수산화물은 이리듐 종(species)을 더 포함할 수 있다.

[0008] 일 구현예에 따르면, 상기 이리듐 종은 Ir^{0+}, Ir^{3+} 및 Ir^{4+}를 포함할 수 있다.

[0009] 일 구현예에 따르면, 상기 이리듐 종 중 상기 Ir^{0+}의 몰비율은 5% 내지 25%일 수 있다.

[0010] 예를 들면, 상기 이리듐 종 중 상기 Ir^{0+}의 몰비율은, 5% 내지 20%, 5% 내지 15%, 10% 내지 25%, 10% 내지 20%, 10% 내지 15% 또는 15% 내지 20% 일 수 있다.

[0011] 일 구현예에 따르면, 상기 층상 이중 수산화물 내에 상기 이리듐 종은 분산되어 있을 수 있다.

[0012] 일 구현예에 따르면, 상기 층상 이중 수산화물에 포함된 금속 종(species)은 코발트 양이온, 철 양이온 및 이리듐 종으로 이루어질 수 있다. 예를 들면, 상기 층상 이중 수산화물은 코발트 양이온, 철 양이온 및 이리듐 종을 제외한 금속 종 또는 금속 양이온을 비포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 층상 이중 수산화물은 마그네슘 양이온, 알루미늄 양이온, 니켈 양이온, 칼슘 양이온 등을 비포함할 수 있다.

[0013] 일 구현예예 따르면, 상기 이리듐 종의 함량은 상기 코발트 양이온, 상기 철 양이온 및 상기 이리듐 종 각각의 함량의 총 합인 100중량부를 기준으로 2중량부 내지 20중량부일 수 있다.

[0014] 예를 들면, 상기 이리듐 종의 함량은 상기 코발트 양이온, 상기 철 양이온 및 상기 이리듐 종 각각의 함량의 총 합인 100중량부를 기준으로,

[0015] 2.5중량부 내지 20중량부, 2.5중량부 내지 19중량부, 2.5중량부 내지 18.5중량부, 2.5중량부 내지 18중량부, 2.5중량부 내지 15중량부, 2.5중량부 내지 14중량부, 2.5중량부 내지 13.5중량부;

[0016] 2중량부 내지 6중량부, 2.5중량부 내지 6중량부, 2.5중량부 내지 3중량부;

[0017] 8중량부 내지 20중량부, 8중량부 내지 19중량부, 8중량부 내지 18.5중량부, 8중량부 내지 18중량부, 8중량부 내지 15중량부, 8중량부 내지 14중량부, 8중량부 내지 13.5중량부;

[0018] 10중량부 내지 20중량부, 10중량부 내지 19중량부, 10중량부 내지 18.5중량부, 10중량부 내지 18중량부, 10중량부 내지 15중량부, 10중량부 내지 14중량부, 10중량부 내지 13.5중량부; 또는

[0019] 13중량부 내지 20중량부, 13중량부 내지 19중량부, 13중량부 내지 18.5중량부, 13중량부 내지 18중량부, 13중량부 내지 15중량부, 13중량부 내지 14중량부, 13중량부 내지 13.5중량부;

[0020] 일 수 있다.

[0021] 일 구현예에 따르면, 상기 코발트 양이온 및 상기 철 양이온 중 적어도 하나는 상기 이리듐 종에 전자를 전달할 수 있다. 일 예를 들면, 상기 코발트 양이온은 상기 이리듐 종에 전자를 전달할 수 있다. 다른 예를 들면, 상기 철 양이온은 상기 이리듐 종에 전자를 전달할 수 있다. 또 다른 예를 들면, 상기 코발트 양이온 및 상기 철 양이온 모두는 상기 이리듐 종에 전자를 전달할 수 있다.

[0022] 다른 측면에 따르면, 상술한 층상 이중 수산화물을 포함한, 산소 발생 반응용 전기촉매가 제공될 수 있다.

[0023] 일 구현예에 따르면, 상기 산소 발생 반응은 중성 전해질에서 수행되는 것일 수 있다. 예를 들면, 상기 산소 발생 반응은 산성 전해질 또는 알칼리성 전해질에서 수행되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 산소 발생 반응은 pH 6.0 내지 pH 8.0, pH 6.5 내지 pH 7.5 또는 pH 7.0을 갖는 전해질에서 수행될 수 있다.

[0024] 또 다른 측면에 따르면, 상술한 산소 발생 반응용 전기촉매를 포함한, 유기 광애노드가 제공될 수 있다. 상기 유기 광애노드는 상기 산소 발생 반응용 전기촉매가 로딩되어 있는 카본 페이퍼를 포함할 수 있다.

[0025] 또 다른 측면에 따르면,

[0026] 코발트 전구체 및 철 전구체를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;

[0027] 상기 혼합물을 건조하여 중간체를 수득하는 단계; 및

[0028] 이리듐 전구체 및 상기 중간체를 반응시키는 단계를 포함한, 층상 이중 수산화물의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[0029] 즉, 이리듐 종은 코발트 양이온 및 철 양이온을 포함한 중간체에 후속적으로 첨가될 수 있다. 따라서, 상기 층상 이중 수산화물의 제조 방법은 코발트 양이온, 철 양이온 및 이리듐 종을 모두 동시에 혼합하는 단계를 명백히 비포함하는 것이다.

[0030] 일 구현예에 따르면, 상기 코발트 전구체 내의 코발트 양이온의 몰수는 상기 철 전구체 내의 철 양이온의 몰수보다 같거나 클 수 있다. 예를 들면, 상기 코발트 전구체 내의 코발트 양이온의 몰수 대 상기 철 전구체 내의 철 양이온의 몰수의 비율은 1:1 내지 5:1, 1:1 내지 4:1, 1:1 내지 3:1, 1:1 내지 2.5:1, 1:1 내지 2:1, 1.5:1 내지 5:1, 1.5:1 내지 4:1, 1.5:1 내지 3:1, 1.5:1 내지 2.5:1 또는 1.5:1 내지 2:1 일 수 있다.

[0031] 일 구현예에 따르면, 상기 이리듐 전구체 내의 이리듐 종의 몰수는 0.1 mmol 내지 0.5 mmol일 수 있다. 예를 들면, 상기 중간체 100 mg을 기준으로, 상기 중간체와 반응하는 이리듐 전구체 내의 이리듐 종의 몰수가 0.1 mmol 내지 0.5 mmol일 수 있다. 상기 이리듐 전구체 내의 이리듐 종의 몰수는 0.1 mmol 내지 0.45 mmol, 0.1 mmol 내지 0.35 mmol, 0.1 mmol 내지 0.3 mmol, 0.15 mmol 내지 0.5 mmol, 0.2 mmol 내지 0.5 mmol, 0.25 mmol 내지 0.5 mmol, 0.3 mmol 내지 0.5 mmol, 0.15 mmol 내지 0.45 mmol, 0.2 mmol 내지 0.4 mmol 또는 0.25 mmol 내지 0.35 mmol 일 수 있다.

[0032] 일 구현예에 따르면, 상기 이리듐 전구체 내의 적어도 하나의 이리듐 종은 상기 중간체 상에서 자발적으로 환원될 수 있다. 즉, 상기 층상 이중 수산화물의 제조 방법에는 환원제가 사용되지 않으며, 환원제를 사용하지 않고도 이리듐 종이 고정된 층상 이중 수산화물이 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 층상 이중 수산화물의 제조 방법에 $NaBH_4$ 용액과 같은 환원제가 사용되지 않는다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 따른 금속종 및 금속종의 함량을 포함한 층상 이중 수산화물은 중성 전해질에서 산소 발생 반응에 대해 낮은 과전위(10 mA/cm^2에서 323 mV), 낮은 타펠 기울기(42.8 mV/dec) 및 높은 광전류밀도(RHE 대비 1.23 V에서 15.2 mA/cm^2)를 구현할 수 있다. 따라서, 산성 또는 알칼리성 전해질이 요구되지 않아 내구성이 높고 장기간 사용 가능하며, 빠르게 물을 분해하여 산소를 생성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명에 따른 이리듐, 코발트 및 철의 다중금속종을 포함한 결정질의 LDH 촉매를 이용한 OER을 나타내는 모식도이다.

도 2는 CoFe LDH, $Co(OH)_x$ 및 $Fe(OH)_x$ 각각의 X선 회절(XRD) 패턴을 나타내는 도면이다.

도 3은 중성 전해질에서 측정된 CoFe LDH, $Co(OH)_x$ 및 $Fe(OH)_x$ 각각의 선형주사전위법(LSV) 곡선을 나타내는 도면이다.

도 4는 MgAl LDH, MgFe LDH 및 CoAl LDH 각각의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.

도 5는 중성 전해질에서 측정된 CoFe LDH, MgAl LDH, MgFe LDH 및 CoAl LDH 각각의 LSV 곡선을 나타내는 도면

이다.

도 6은 카본 페이퍼 상에 로딩된 결정질 CoFe LDH 및 카본 페이퍼 상에 로딩된 비정질 $CoFeO_xH_y$ 각각이 중성 전해질에서 측정된 순환 전압전류법(CV) 곡선을 나타내는 도면이다.

도 7은 Ir-CoFe LDH를 합성하는 방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 8은 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 각각의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.

도 9a 내지 9c는 Fe, Co 및 Ir 각각의 다양한 화합물 및 Ir-CoFe LDH의 X선 흡수 근접 구조(XANES)에 따른 측정 결과를 나타내는 도면들이다.

도 10은 Ir-CoFe LDH 중 Co 및/또는 Fe에서 Ir로 전자가 이동함을 나타내는 모식도이다.

도 11은 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 각각의 O 1s 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 12a 및 12b는 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 각각의 전기화학적 활성 표면적(ECSA)을 산출하기 위한 이중층 커패시턴스(C_{dl})를 측정한 결과를 나타내는 도면들이다.

도 13은 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 각각을 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)으로 측정한 결과를 나타내는 도면이다.

도 14는 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 및 상용 Ir/C 각각의 X선 광전자 분광법(XPS)을 통한 측정 결과를 나타내는 도면이다.

도 15는 중성 전해질에서 측정된 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 및 상용 Ir/C 각각의 LSV 곡선을 나타내는 도면이다.

도 16은 도 14에 나타난 상용 Ir/C의 Ir $4f_{7/2}$ 스펙트럼을 산화 상태에 따라 분리하여 서로 다른 Ir 원자가 상태의 비율을 나타낸 도면이다.

도 17은 도 14에 나타난 $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 각각의 Ir $4f_{7/2}$ 스펙트럼을 산화 상태에 따라 분리한 결과를 나타내는 도면이다.

도 18은 도 17에 나타난 $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 각각의 서로 다른 Ir 원자가 상태의 비율을 나타낸 도면이다.

도 19는 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 및 상용 Ir/C 각각의 타펠 플롯을 나타내는 도면이다.

도 20은 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 및 상용 Ir/C 각각의 타펠 기울기 및 0.1 mA/cm^2에서 개시 전위를 비교하여 나타내는 도면이다.

도 21은 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 및 상용 Ir/C 각각의 전류밀도 및 Ir 질량당 활성을 나타내는 도면이다.

도 22는 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 및 상용 Ir/C 각각을 24시간 동안 연속적으로 작동한 결과를 나타내는 도면이다.

도 23은 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 및 상용 Ir/C 각각의 S-번호를 나타내는 도면이다.

도 24는 중성 전해질에서 CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, MgAl LDH, $Ir_{(0.3)}$MgAl LDH, MgFe LDH, $Ir_{(0.3)}$MgFe LDH 및 CoAl LDH, $Ir_{(0.3)}$CoAl LDH 각각의 LSV 곡선을 나타내는 도면이다.

도 25는 $Ir_{(0.3)}$MgAl LDH, MgFe LDH, $Ir_{(0.3)}$MgFe LDH 및 CoAl LDH, $Ir_{(0.3)}$CoAl LDH 각각의 타펠 플롯을 나타내는

도면이다.

도 26은 CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, *in-situ* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 *RA* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 각각의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.

도 27은 $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, *in-situ* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 *RA* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 각각의 LSV 곡선 및 타펠 플롯을 나타내는 도면이다.

도 28은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 광애노드를 나타내는 단면도이다.

도 29는 $Ir_{(0.3)}$CoFe-C/FM을 적용한 유기 광애노드 및 C/FM을 적용한 유기 광애노드 각각의 중성 전해질에서 측정된 LSV 곡선을 나타내는 도면이다.

도 30은 $Ir_{(0.3)}$CoFe-C/FM을 적용한 유기 광애노드의 중성 전해질에서 크로노암페어로메트리 측정에 따른 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환이 가해질 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0036] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0037] 다만, "A, B 및 C로 이루어진(consist of)"의 용어는 A, B 및 C 이외의 것이 존재하지 않음을 나타내는 것으로 이해되어야 한다.

[0038] "금속(예를 들어, 원소 M) 종(species)"의 용어는 M의 가장 안정한 상태와 M으로부터 전자를 일부 잃거나 얻은 이온 형태를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0039] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하거나 축소하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0040] **[층상 이중 수산화물(layered double hydroxide; LDH)]**

[0041] 층상 이중 수산화물(LDH)은 유연한 화학 조성, 고유한 층상 구조 및 산화환원 특성으로 인해 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction; OER) 전극촉매용 물질로 고려될 수 있다. LDH가 갖는 조성의 높은 조정성 및 높은 결정성은 각각 전기촉매 반응 동안 다중금속(multi-metal) 시너지 효과 및 높은 구조적 안정성을 달성하는데 유리할 수 있다. 또한, LDH의 2차원 층상 구조는 전기촉매를 위한 넓은 활성 표면적을 제공하며, 촉매활성 금속 원자를 고정하기 위한 풍부한 사이트를 제공할 수 있다.

[0042] 도 1은 본 발명에 따른 이리듐(Ir), 코발트(Co) 및 철(Fe)의 다중금속종을 포함한 결정질의 LDH (Ir-CoFe LDH) 촉매를 이용한 OER을 나타내는 모식도이다.

[0043] 도 1을 참조하면, Ir-CoFe LDH는 중성 전해질에서 구조적 안정성이 떨어지는 비정질 촉매 및 저활성을 갖는 단일금속 촉매보다 OER에 고활성 및 고안정성을 가지는 것이 나타나 있고, 이하 이에 대해 상세히 후술한다.

[0044] **[Co와 Fe의 조합]**

[0045] 코발트(Co)계 촉매에 철(Fe) 양이온을 혼입하면 Co의 원자 오비탈을 변경하는 전자적 상호작용을 통해 전기촉매

의 성능을 향상시킬 수 있다. 이러한 효과를 확인하기 위하여, 결정질 단일금속 수산화물 촉매인 $Co(OH)_x$ 및 $Fe(OH)_x$와 다중금속 LDH 촉매인 CoFe LDH를 준비하였다.

[0046] 도 2는 CoFe LDH, $Co(OH)_x$ 및 $Fe(OH)_x$ 각각의 X선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 나타내는 도면이다.

[0047] 도 2를 참조하면, CoFe LDH의 회절 패턴은 일반적인 LDH 패턴과 일치함을알 수 있다.

[0048] CoFe LDH, $Co(OH)_x$ 및 $Fe(OH)_x$ 각각을 촉매 잉크에 적용하고 회전 디스크 전극(rotating disk electrode; RDE)에 로드하고 인산완충생리식염수 (phosphate-buffered saline; PBS, 1M, pH 7.0) 용액에서 중성 OER 성능을 측정한 결과를 도 3에 나타내었다.

[0049] 도 3은 중성 전해질에서 측정된 CoFe LDH, $Co(OH)_x$ 및 $Fe(OH)_x$ 각각의 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry; LSV) 곡선을 나타내는 도면이다.

[0050] 도 3을 참조하면, 중성 전해질에서 CoFe LDH가 $Co(OH)_x$ 및 $Fe(OH)_x$ 보다 전류밀도가 높고 과전위가 낮아서 우수한 성능을 발휘하는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 중성 전해질에서 Co와 Fe 사이의 시너지 효과가 있음을 알 수 있다.

[0051] **[상이한 금속의 조합]**

[0052] Co와 Fe의 조합 이외의 금속 종류의 조합에 따른 효과 확인을 위하여 3종의 LDH (MgAl LDH, MgFe LDH, CoAl LDH)를 준비하였다.

[0053] 도 4는 MgAl LDH, MgFe LDH 및 CoAl LDH 각각의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.

[0054] 도 2 및 4를 참조하면, CoFe LDH, MgAl LDH, MgFe LDH 및 CoAl LDH 각각의 회절 패턴은 일반적인 LDH 패턴과 일치함을 알 수 있다.

[0055] 도 5는 중성 전해질에서 측정된 CoFe LDH, MgAl LDH, MgFe LDH 및 CoAl LDH 각각의 LSV 곡선을 나타내는 도면이다.

[0056] 도 5를 참조하면, MgAl LDH는 중성 전해질에서 무시할 수 있는 OER 성능을 나타내며, 이러한 금속 쌍(Mg, Al) 중 하나만을 포함한 CoAl LDH 및 MgFe LDH는 모두 MgAl LDH 보다는 높지만, CoFe LDH 보다 낮은 전류밀도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 중성 전해질에서는 상이한 금속 종류의 조합에 비하여 Co와 Fe 사이의 조합이 시너지 효과가 있음을 알 수 있다.

[0057] **[결정성에 따른 영향]**

[0058] 물질의 결정성이 전기촉매 안정성에 미치는 영향을 확인하기 위하여, CoFe LDH 및 침전 금속 질산염 증착법(precipitating metal nitrate deposition method; PMND)을 사용하여 제조된 알칼리성 OER 촉매로 알려진 비정질 $CoFeO_xH_y$를 준비하였다.

[0059] 도 6은 카본 페이퍼 상에 로딩된 결정질 CoFe LDH 및 카본 페이퍼 상에 로딩된 비정질 $CoFeO_xH_y$ 각각이 중성 전해질에서 측정된 순환 전압전류법(cyclic voltammetric; CV) 곡선을 나타내는 도면이다.

[0060] 도 6을 참조하면, 결정질 CoFe LDH와 달리 비정질 $CoFeO_xH_y$의 전류밀도는 반복적인 CV 스캔 중에 감소함을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 CoFe LDH의 결정질 특성이 중성 전해질에서 OER 동안 촉매 표면의 H^+ 축적으로 인한 구조적 불안정성을 피할 수 있음(방지, 억제, 또는 저하)을 의미할 수 있다. 따라서, 중성 전해질에서 Co와 Fe 사이의 조합이 비정질 구조보다는 결정질 구조, 특히 LDH인 경우 OER 동안 높은 전기촉매 안정성을 가짐을 알 수 있다.

[0061] **[Co 및 Fe에 추가 Ir의 도입]**

[0062] CoFe LDH의 촉매 성능을 보다 향상시키기 위하여 이리듐(Ir)을 도입할 수 있다. 표준 수소 전극(standard hydrogen electode; SHE) 대비(*vs.* SHE) Ir의 표준 환원 전위(1.16V)가 Co의 표준 환원 전위(-0.28V) 및 Fe의 표준 환원 전위(-0.45V)보다 높아서 Co 및 Fe가 전자 공여체 역할을 할 수 있으므로, Ir은 CoFe LDH의 표면에 자발적으로 고정될 수 있다. 즉, 환원제 없이도 Ir은 자발적으로 환원되어 CoFe LDH 상에 고정될 수 있다.

[0063] 도 7은 Ir-CoFe LDH를 합성하는 방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0064] 도 7 및 후술할 합성예 2를 참조하여, Ir 전구체 용액에 CoFe LDH 나노시트(또는 분말)를 천천히 첨가하여 고정된 Ir을 갖는 CoFe LDH(Ir-CoFe LDH)를 용이하게 합성할 수 있다. Ir의 비율은 Ir 전구체 용액 내의 Ir 종의 밀리몰수(mmol)의 양(n)을 변경하여 조절할 수 있으며, 이의 생성물을 $Ir_{(n)}$CoFe LDH로 표시한다.

[0065] CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH, 상용 Ir/C 각각을 합성하는데 사용된 Ir 전구체 용액 내의 Ir 종의 양에 따른 이들 각각의 금속 조성을 유도 결합 플라즈마-광학 방출 분광법(inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy; ICP-OES)으로 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 하기 표 1에 나타낸 각 금속 종의 함량은 Co 양이온, Fe 양이온 및 Ir 종의 총 함량을 100% 기준으로 하여 나타내었다. 예를 들어, 하기 표 1 중 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 내의 Ir 종의 중량은 Co 양이온, Fe 양이온 및 Ir 종의 총 중량을 합하여 100wt%로 하였을 때, 13.40wt%임을 의미한다.

표 1

[0066]

촉매	전구체 용액 내의 Ir (mmol)	Co (at%)	Fe (at%)	Ir (at%)	Ir (wt%)	Co^{2+}:Fe^{3+}:Ir
CoFe LDH	-	68.57	31.42	0.01	0.02	2.18:1:-
$Ir_{(0.1)}$CoFe LDH	0.10	67.61	30.79	1.60	2.60	2.20:1:0.05
$Ir_{(0.3)}$CoFe LDH	0.30	61.98	28.59	9.43	13.40	2.17:1:0.33
$Ir_{(0.5)}$CoFe LDH	0.50	59.43	27.09	13.48	18.50	2.19:1:0.50
상용 Ir/C	-	-	-	-	20.00	-

[0067] 상기 표 1로부터, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 각각을 합성하는데 사용된 Ir의 몰수 및 합성된 $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 각각에 포함된 금속종의 함량을 확인할 수 있다.

[0068] 도 8은 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 각각의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.

[0069] 도 8을 참조하면, CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 각각의 회절 패턴은 일반적인 LDH 패턴과 일치하고, Ir 비율이 증가한 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH의 경우 Ir에 의해 형성된 다소 크고 다분산적인 클러스터를 확인할 수 있다.

[0070] Ir-CoFe LDH 내의 금속 종의 국부적인 구조 환경을 조사하기 위해 X선 흡수 미세 구조 분광학(X-ray absorption fine structure spectroscopy)을 사용할 수 있다.

[0071] 도 9a 내지 9c는 Fe, Co 및 Ir 각각의 다양한 화합물 및 Ir-CoFe LDH의 X선 흡수 근접 구조(X-ray absorption near-edge structure; XANES)에 따른 측정 결과를 나타내는 도면들이다.

[0072] 도 9a의 XANES Fe K-edge를 참조하면, Ir 함량이 증가할수록 (즉, CoFe LDH < $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH < $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH < $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH) 피크 강도가 증가함을 확인할 수 있고, 결합 에너지가 증가함을 확인할 수 있다. $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH의 Fe K-edge 결합 에너지는 CoFe LDH의 Fe K-edge 결합 에너지에 비하여 약 1.78eV 크고, 이는 Ir 함량이 증가할수록 Fe 원자가 더 산화된다는 것을 나타낼 수 있다.

[0073] 도 9b의 XANES Co K-edge를 참조하면, Ir 함량이 가장 큰 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH의 피크 강도가 가장 크지 않은 것을 확인할 수 있고, 피크 강도는 CoFe LDH가 가장 낮고, CoFe LDH < $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH < $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH < $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 순서로 증가함을 확인할 수 있다. 따라서, 과량의 Ir 원자는 Co의 원자가를 감소시킬 수 있으며, 이는 Ir과 CoFe LDH 사이의 약한 전자 결합으로 이어질 수 있음을 의미할 수 있다. $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH의 Co K-edge 결합 에너지는 CoFe LDH의 Co K-edge 결합 에너지에 비해 약 0.61eV 크다.

[0074] 도 9c의 XANES Ir L_3-edge를 참조하면, Ir 함량이 증가할수록 피크 강도가 증가함을 확인할 수 있고, Ir 함량이 증가할수록 Ir L_3-edge 결합 에너지가 감소함을 확인할 수 있다. $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH의 Ir L_3-edge 결합 에너지(11216.65eV)는 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH의 Ir L_3-edge 결합 에너지(11216.63eV)보다 크고, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH의 Ir L_3-edge

결합 에너지(11216.85eV), $IrCl_3$의 Ir L_3-edge 결합 에너지(11217.69eV) 및 IrO_2의 Ir L_3-edge 결합 에너지(11218.10eV) 보다는 작다.

[0075] Co 및 Fe의 원자가 증가는 Ir의 전기음성도가 높아서 Ir이 Ir-O-M 결합을 형성하여 전자를 끌어당길 수 있기 때문일 수 있다. Ir-CoFe LDH의 Ir 원자가는 전구체 염(예를 들어, $Na_3IrCl_6 \cdot xH_2O$)의 원자가보다 낮으며, 이는 도 10에 나타낸 바와 같이, 가교 O 원자를 통해 Co 및/또는 Fe에서 Ir로 전자가 이동함을 의미할 수 있다. 따라서, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH의 Co 및/또는 Fe에서 Ir로 더 많은 전자가 이동하여 전기촉매에서 Ir의 고유 활성을 향상시킬 수 있다.

[0076] **[Ir의 함량에 따른 영향]**

[0077] 도 11은 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 각각의 O 1s 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0078] 도 11을 참조하면, O 1s 스펙트럼은 529.8eV에 중심을 둔 표면 격자 산소(M-O) 피크, 531.3eV에 중심을 둔 산소 결함(oxygen vacancy; O_v) 피크 및 532.0eV에 중심을 둔 표면 수산기 그룹(M-OH) 피크의 3가지 요소를 확인할 수 있다 (M은 금속종을 의미함). 결합 에너지(x축)의 양의 이동(positive shift)은 $Ir_{(n)}$CoFe LDH 시료에서 Ir과 CoFe LDH 사이의 전자 이동을 나타낼 수 있다.

[0079] 각 피크 영역의 면적의 총합에 대한 각 피크 영역의 면적을 백분율로 산출하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0080]

시료	M-O (529.8eV)	O_v (531.3eV)	M-OH (532.0eV)
CoFe LDH	12.1%	41.7%	46.2%
$Ir_{(0.1)}$CoFe LDH	14.1%	49.9%	36.0%
$Ir_{(0.3)}$CoFe LDH	6.7%	52.8%	40.5%
$Ir_{(0.5)}$CoFe LDH	7.6%	50.4%	42.0%

[0081] O_v 피크 영역의 면적으로부터 산소 결함량을 추정할 수 있다. 상기 표 2로부터, CoFe LDH의 O_v 피크 영역의 면적보다 $Ir_{(n)}$CoFe LDH의 O_v 피크 영역의 면적이 큰 것을 확인할 수 있고, 이는 Ir의 도입이 산소 결함(O_v)을 효과적으로 형성하였음을 의미할 수 있다.

[0082] 하기 수식 1 및 2를 통해 이중층 커패시턴스(C_{dl})를 측정하여 전기화학적 활성 표면적(electrochemically active surface area; ECSA)을 산출할 수 있다:

[0083] <수식 1>

[0084] $ECSA = C_{dl} / C_S$

[0085] <수식 2>

[0086] $C_{dl} = d(\triangle J) / 2dV_S$

[0087] 상기 수식 1 및 2 중,

[0088] J는 비-패러데이 영역(non-Faradaic region)에서 CV 동안의 전류밀도이고,

[0089] V_S는 비-패러데이 영역에서 CV 동안의 스캔 속도이고,

[0090] C_S는 이상적인 평평한 표면을 가정한 촉매의 비커패시턴스(specific capacitance)이다.

[0091] 도 12a 및 12b는 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 각각의 전기화학적 활성 표면적(ECSA)을 산출하기 위한 이중층 커패시턴스(C_{dl})를 측정한 결과를 나타내는 도면들이다.

[0092] 도 12a 및 12b를 참조하면, Ir-CoFe LDH는 중성 전해질에서 CoFe LDH보다 높은 C_{dl}을 나타냄을 알 수 있다.

$Ir_{(0.5)}$CoFe LDH가 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH보다 더 많은 Ir을 함유함에도 불구하고, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH의 C_{dl} 값이 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH의 C_{dl} 값보다 2배 이상 높다. 이러한 결과는 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH에 응집된 더 많은 금속성 Ir이 ECSA를 감소시켜 OER 활동을 감소시킬 수 있기 때문일 수 있다.

[0093] 도 13은 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 각각을 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)으로 측정한 결과를 나타내는 도면이다. Nyquist 플롯에는 Randles 회로 모델이 적용되었다.

[0094] 도 13을 참조하면, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH에 대한 플롯이 평가된 촉매 중에서 가장 작은 직경을 가짐을 확인할 수 있고, 이는 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH가 가장 낮은 전하 이동 저항(R_{ct})을 가짐을 나타낼 수 있다.

[0095] 중성 전해질에서 전기촉매 성능에 미치는 Ir과 CoFe LDH 사이의 시너지 효과를 확인하기 위해, X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)을 사용하여 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 및 상용 Ir/C 각각의 화학적 상태와 전자 특성을 측정하여 그 결과를 도 14에 나타내고, 이들의 중성 전해질에서 측정된 LSV 곡선을 도 15에 나타내었다.

[0096] 도 14에서 전기촉매 각각의 Fe $2p_{3/2}$의 결합 에너지를 참조하면(a 참조), CoFe LDH로부터 Ir의 함량이 증가할수록 전기촉매의 Fe $2p_{3/2}$의 결합 에너지는 증가함을 확인할 수 있다. $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH의 Fe $2p_{3/2}$의 결합 에너지는 CoFe LDH의 Fe $2p_{3/2}$의 결합 에너지보다 약 0.8 eV (=0.1 eV + 0.5 eV + 0.2 eV)크다. 이는 Ir 첨가시 Fe 사이트 주변의 전자 밀도가 감소함을 의미할 수 있다.

[0097] 도 14에서 전기촉매 각각의 Co $2p_{3/2}$의 결합 에너지를 참조하면(b 참조), CoFe LDH 및 $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH 전기촉매 각각의 Co $2p_{3/2}$의 결합 에너지는 780.6 eV 임을 확인할 수 있다. $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 전기촉매의 Co $2p_{3/2}$의 결합 에너지는 781.4 eV (CoFe LDH 및 $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH 대비 0.8 eV 증가함)임을 확인할 수 있다. $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 전기촉매의 Co $2p_{3/2}$의 결합 에너지는 781.2 eV ($Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 대비 0.2 eV 감소함)임을 확인할 수 있다. 이는 도 9의 XANES 데이터의 Co 원자가 상태 추세와 일치함을 알 수 있다.

[0098] 도 14에서 전기촉매 각각의 Ir $4f_{7/2}$의 결합 에너지를 참조하면(c 참조), $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 전기촉매의 Ir $4f_{7/2}$의 결합 에너지는 62.3 eV임을 확인할 수 있고, 이는 Ir/C 전기촉매 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 전기촉매 각각의 Ir $4f_{7/2}$의 결합 에너지보다 클 수 있으나, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH 전기촉매의 Ir $4f_{7/2}$의 결합 에너지보다 작을 수 있다. 이는 도 9에서 설명한 전기음성도 추세와 일치함을 알 수 있다.

[0099] 도 15를 참조하면, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 촉매 모두는 CoFe LDH 및 Ir/C에 비해 10 mA/cm^2의 전류밀도($J_{10mAcm-2}$)를 생성하기 위해 더 낮은 과전위를 필요로 함을 알 수 있다. $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH의 과전위(323.4 mV)는 $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH의 과전위(418.7 mV) 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH의 과전위(331.1 mV) 보다 낮음을 확인할 수 있다. RHE 대비(*vs.* RHE) 1.7 V에서의 전류 밀도는 $J_{10mAcm-2}$와 유사한 경향을 나타낼 수 있다: $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH (77.51 mA/cm^2) > $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH (43.02 mA/cm^2) > $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH (26.68 mA/cm^2) > CoFe LDH (3.316 mA/cm^2).

[0100] RHE 대비 약 1.25 V에서 $Co^{3+/2+}$의 환원 피크는 다른 촉매보다 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH에서 더 강하고, 이는 도 9 및 14의 XANES 및 XPS에서 측정된 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH에서 가장 높은 산화 상태와 일치함을 알 수 있다.

[0101] 도 16은 도 14에 나타난 상용 Ir/C의 Ir $4f_{7/2}$ 스펙트럼을 산화 상태에 따라 분리하여 서로 다른 Ir 원자가 상태의 비율을 나타낸 도면이다.

[0102] 도 16을 참조하면, 상용 Ir/C 전기촉매는 Ir^{4+} (38.3%), Ir^{3+} (14%) 및 Ir^{0+} (47.7%)가 혼합된 Ir 종을 포함함을 확인할 수 있다.

[0103] 도 17은 도 14에 나타난 $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 각각의 Ir $4f_{7/2}$ 스펙트럼을 산화 상태에 따라 분리한 결과를 나타내는 도면이다. 도 18은 도 17에 나타난 $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및

$Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 각각의 서로 다른 Ir 원자가 상태의 비율을 나타낸 도면이다.

[0104] 도 17 및 18을 참조하면, 활성 사이트를 제공하는 Ir의 산화 상태가 $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH에서 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 보다 높음을 확인할 수 있지만, Ir의 함량이 높은 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH의 활성이 상술한 바와 같이 $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH 보다 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0105] 도 14에서 설명한 바와 같이 Ir의 함량이 높아질수록 $Ir_{(n)}$CoFe LDH의 결합 에너지(x축)의 음의 이동(negative shift)이 나타나지만, 도 18에서 확인할 수 있는 바와 같이 Ir 종 중 Ir^{0+}의 비율이 증가함을 알 수 있다. $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH에서 Ir^{0+}의 비율이 더 높은 것은 도 8에서 확인한 다분산된 클러스터에서 기인될 수 있다. Ir 종 중 Ir^{0+}의 비율은 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH에서 약 20% 이하이고, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH에서 약 15% 이하이며, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH에서 약 10%임을 확인할 수 있다.

[0106] 도 19는 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 및 상용 Ir/C 각각의 타펠 플롯을 나타내는 도면이다.

[0107] 도 19를 참조하면, CoFe LDH의 타펠 기울기(105.7 mV/dec) 및 상용 Ir/C의 타펠 기울기(96.7 mV/dec)는 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH의 타펠 기울기(58.8 mV/dec), $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH의 타펠 기울기(52.4 mV/dec), 및 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH의 타펠 기울기(42.8 mV/dec) 보다 높은 것을 확인할 수 있다. 가장 작은 타펠 기울기를 갖는 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH는 중성 전해질에서 가장 빠른 산소 발생 반응 속도를 나타낸다.

[0108] 도 20은 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 및 상용 Ir/C 각각의 타펠 기울기 및 0.1 mA/cm^2에서 개시 전위를 비교하여 나타내는 도면이다.

[0109] 도 20을 참조하면, RHE 대비 개시 전위는 CoFe LDH에서 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH로 점차 감소하여, Ir이 OER 활동에 큰 영향을 미쳤음을 나타낼 수 있다. 다만, 상용 Ir/C의 타펠 기울기 및 $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH의 타펠 기울기가 모두 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH의 타펠 기울기보다 높다는 것은 Ir과 CoFe LDH 사이의 강한 전자 결합과 반응 속도 향상을 위한 최적의 Ir 양이 존재함을 의미할 수 있다. 전자 공여체로 기능하는 Co 및 Fe의 산화 상태는 Ir 나노클러스터의 고정 후에 증가하여 OER 활동을 더욱 향상시킬 수 있다. 일반적으로 LDH 촉매 내에서 M(II) 금속 양이온 (즉, Co^{2+})의 사전 산화는 OER 이전에 발생하며, 이러한 사전 산화 단계는 금속 양이온의 초기 산화 상태를 증가시킴으로써 가속화될 수 있다.

[0110] 도 21은 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 및 상용 Ir/C 각각의 전류밀도 및 Ir 질량당 활성을 나타내는 도면이다.

[0111] 도 21을 참조하면, RHE 대비 1.65 V에서 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH는 (로딩된 Ir의 질량을 기준으로 한) 가장 높은 비활성(specific activity)을 나타내고, Ir/C 보다 7배 이상 더 크다는 것을 확인할 수 있다.

[0112] 도 22는 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 및 상용 Ir/C 각각을 24시간 동안 연속적으로 작동한 결과를 나타내는 도면이다.

[0113] 도 22를 참조하면, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH의 전류밀도는 6시간 후에 약간 감소하고, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH은 24시간 후에도 초기 전류밀도의 약 95% 이상을 유지함을 확인할 수 있다. Ir/C는 약 7 mA/cm^2의 초기 전류밀도를 나타내었으나 10시간에 걸쳐 거의 0으로 감소한 반면, CoFe LDH는 전체 평가동안 무시할 수 있는 전류밀도를 나타낸다.

[0114] $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH를 물 산화 촉매로 사용할 때, 중성 물 전기분해를 통해 방출되는 가스의 총량을 측정하기 위해 가스 크로마토그래피를 사용한 결과, 60분 후 측정된 H_2 및 O_2의 양은 모두 각각의 이론값에 매우 가까웠고, 실험 결과에서 H_2/O_2 몰비율도 2에 가까웠으며, 이는 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH를 사용한 OER의 패러데이 효율이 거의 100%임을 의미할 수 있다. 따라서, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH는 고성능, 가장 빠른 반응 속도, 높은 비질량 활성(specific mass activity), 높은 내구성 및 중성 전해질에서 물 산화로 인한 효율적인 O_2 생성을 나타냄을 알 수 있다.

[0115] 도 23은 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 및 상용 Ir/C 각각의 S-번호(S-number)를 나타내는 도면이다. S-번호는 물 전기분해 동안 용해된 금속 함량(불안정성)에 대한 전류밀도(활성)의 비율이며, 중성 또는 산성 전해질에서 금속계 전기촉매의 활성과 안정성을 평가하는데 사용되었다.

[0116] 24시간 안정성 평가 후 사용된 중성 PBS 전해질을 수집하고 ICP-OES를 통해 용해된 금속의 양을 측정하고, PBS 전해질에 포함된 Fe 불순물도 측정하였다. 도 23을 참조하면, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH의 S-번호는 CoFe LDH, $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.5)}$CoFe LDH 및 상업용 Ir/C 각각의 S-번호보다 높음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH가 다른 촉매에 비해 중성 전해질에서 더 높은 활성과 안정성을 가짐을 나타낼 수 있다.

[0117] **[Co 및 Fe의 조합 이외의 금속 조합에 Ir 도입]**

[0118] CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, MgAl LDH, $Ir_{(0.3)}$MgAl LDH, MgFe LDH, $Ir_{(0.3)}$MgFe LDH 및 CoAl LDH, $Ir_{(0.3)}$CoAl LDH 각각을 준비하였다.

[0119] 도 24는 중성 전해질에서 CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, MgAl LDH, $Ir_{(0.3)}$MgAl LDH, MgFe LDH, $Ir_{(0.3)}$MgFe LDH 및 CoAl LDH, $Ir_{(0.3)}$CoAl LDH 각각의 LSV 곡선을 나타내는 도면이다.

[0120] 도 24를 참조하면, $Ir_{(0.3)}$MgAl LDH의 성능은 MgAl LDH의 성능과 유사한 수준이고, Ir의 도입은 MgAl LDH를 제외한 CoFe LDH, MgFe LDH 및 CoAl LDH 모두의 전류밀도를 향상시킴을 알 수 있다. 또한, Ir이 도입된 전기촉매 중에서도 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH가 효과적으로 우수한 성능을 가짐을 확인할 수 있다.

[0121] 도 25는 $Ir_{(0.3)}$MgAl LDH, MgFe LDH, $Ir_{(0.3)}$MgFe LDH 및 CoAl LDH, $Ir_{(0.3)}$CoAl LDH 각각의 타펠 플롯을 나타내는 도면이다.

[0122] 도 19 및 25를 함께 참조하면, Co, Fe 및 Ir 간의 시너지 효과에 의해 낮은 타펠 기울기를 갖는 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH가 가장 높은 전류밀도 및 가장 빠른 반응 속도를 가짐을 알 수 있다.

[0123] **[제조 방법의 영향]**

[0124] 상술한 $Ir_{(n)}$CoFe LDH (또는 n 표기 없이 나타내는 경우, Ir-CoFe LDH)는 Ir, Co 및 Fe를 포함한 LDH 중에서 후술할 합성예 1 및 2를 순차적으로 수행하여 얻어진 생성물을 의미한다.

[0125] *in-situ* $Ir_{(n)}$CoFe LDH는 Ir, Co 및 Fe를 포함한 LDH 중에서 후술할 합성예 3을 수행(in-situ 공침법에 의해 제조됨)하여 얻어진 생성물을 의미한다.

[0126] *RA* $Ir_{(n)}$CoFe LDH는 Ir, Co 및 Fe를 포함한 LDH 중에서 후술할 합성예 4를 수행(환원제 주입법에 의해 제조됨)하여 얻어진 생성물을 의미한다.

[0127] $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, *in-situ* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 *RA* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 각각의 금속 조성을 ICP-OES로 측정하여 하기 표 3에 나타내었다. 하기 표 3에 나타낸 각 금속 종의 함량은 Co 양이온, Fe 양이온 및 Ir 종의 총 함량을 100% 기준으로 하여 나타내었다. 예를 들어, 하기 표 3 중 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH의 Ir 종의 중량은 Co 양이온, Fe 양이온 및 Ir 종의 총 중량을 합하여 100wt%로 하였을 때, 13.40wt%임을 의미한다.

표 3

[0128]

촉매	Co (at%)	Fe (at%)	Ir (at%)	Ir (wt%)	Co^{2+}:Fe^{3+}:Ir
$Ir_{(0.3)}$CoFe LDH	61.98	28.59	9.43	13.40	2.17:1:0.33
in-situ $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH	64.56	29.88	5.56	7.92	2.16:1:0.19
RA $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH	64.40	30.79	4.82	6.56	2.09:1:0.16

[0129] 상기 표 3으로부터, 후술할 합성예 1 및 2를 순차적으로 수행하여 얻어진 생성물인 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH가 *in-situ* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 *RA* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 보다 높은 Ir 함량을 가짐을 알 수 있다.

[0130] 도 26은 CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, *in-situ* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 *RA* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 각각의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.

[0131] 도 26을 참조하면, *RA* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH는 CoFe LDH 및 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH와 유사하게 일반적인 XRD 패턴을 나타내지만, *in-situ* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH는 상대적으로 낮은 피크 강도를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0132] 도 27은 $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, *in-situ* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 *RA* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 각각의 LSV 곡선 및 타펠 플롯을 나타내는 도면이다.

[0133] 도 27을 참조하면, 서로 상이한 방법에 의해 제조된 $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH, *in-situ* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 *RA* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 각각의 전기화학적 성능을 확인할 수 있다. *in-situ* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 및 *RA* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH는 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH 보다 전류밀도가 낮고, 심지어는 Ir 함량이 낮은 $Ir_{(0.1)}$CoFe LDH 보다 전류밀도가 낮음을 확인할 수 있다. 또한, 타펠 기울기를 확인하면, 서로 상이한 제조 방법에 따른 전류밀도 및 반응 속도의 차이를 확인할 수 있고, $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH가 가장 높은 전류밀도 및 가장 빠른 반응 속도를 가짐을 알 수 있다.

[0134] **[유기 광애노드]**

[0135] 도 28은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 광애노드(100)를 나타내는 단면도이다.

[0136] 도 28을 참조하면, 유기 광애노드(100)는 기판(10), 제1금속산화물층(20), 유기 활성층(30), 제2금속산화물층(40), 금속층(50), 필즈 금속층(60) 및 보호층(70)을 포함할 수 있다.

[0137] 기판(10)은 무기산화물이 코팅된 유리기판일 수 있다. 무기산화물은 인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO) 등을 포함할 수 있다.

[0138] 제1금속산화물층(20)은 기판(10) 상에 배치될 수 있다. 제1금속산화물층(20)은 아연산화물(ZnO) 등을 포함할 수 있다.

[0139] 유기 활성층(30)은 제1금속 산화물층(20) 상에 배치될 수 있다. 유기 활성층(30)은 유기 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 유기 활성층(30)은 전자 공여체로서 PBDB-T (Poly[[4,8-bis[5-(2-ethylhexyl)-2-thienyl]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl]-2,5-thiophenediyl[5,7-bis(2-ethylhexyl)-4,8-dioxo-4H,8H-benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophene-1,3-diyl]]) 및 전자 수용체로서 ITIC (3,9-Bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']-dithiophene))를 포함할 수 있다.

[0140] 제2금속산화물층(40)은 유기 활성층(30) 상에 배치될 수 있다. 제2금속산화물층(40)은 몰리브덴산화물(MoO_3) 등을 포함할 수 있다.

[0141] 금속층(50)은 제2금속산화물층(40) 상에 배치될 수 있다. 금속층(50)은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu) 등을 포함할 수 있다.

[0142] 필즈 금속층(60)은 금속층(50) 상에 배치될 수 있다. 필즈 금속층(60)은 녹는점이 상대적으로 낮은 필즈 금속을 포함하므로, 필즈 금속 상에 보호층을 용이하게 증착할 수 있다. 필즈 금속은 비스무스, 인듐, 주석 등으로부터 선택된 2종 이상의 금속의 합금일 수 있다.

[0143] 보호층(70)은 필즈 금속층(60) 상에 배치될 수 있다. 보호층(70)은 탄소(C)를 포함할 수 있다. 보호층(70)은 카본 페이퍼일 수 있다.

[0144] 일 구현예에 따르면, 보호층(70)은 본 발명의 Ir-CoFe LDH 전기촉매(80)를 포함할 수 있다.

[0145] 필즈 금속층(60) 상에 카본 페이퍼(70)를 증착한 경우, C/FM으로 표시한다. 필즈 금속층(60) 상에 $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH가 로딩된 카본 페이퍼($Ir_{(0.3)}$CoFe-C)를 증착한 경우, $Ir_{(0.3)}$CoFe-C/FM라고 표시한다.

[0146] 도 29는 $Ir_{(0.3)}$CoFe-C/FM을 적용한 유기 광애노드 및 C/FM을 적용한 유기 광애노드 각각의 중성 전해질에서 측정된 LSV 곡선을 나타내는 도면이다.

[0147] 도 29를 참조하면, 중성 전해질(1M PBS, pH 7.0)에서 PEC 물 분해를 위한 유기 광애노드의 보호층에 $Ir_{(0.3)}$CoFe

LDH가 촉매로 적용된 $Ir_{(0.3)}CoFe$-C/FM의 태양광 하에 개시 전위는 RHE 대비 0.55 V이고, 이는 $Ir_{(0.3)}CoFe$ LDH 없이 보호층으로서 카본 페이퍼만이 적용된 C/FM의 개시 전위보다 작음을 확인할 수 있다. $Ir_{(0.3)}CoFe$-C/FM이 적용된 유기 광애노드는 RHE 대비 1.23 V에서 15.2 mA/cm^2의 전류밀도를 가짐을 알 수 있다.

[0148] 도 30은 $Ir_{(0.3)}CoFe$-C/FM을 적용한 유기 광애노드의 중성 전해질에서 크로노암페어로메트리 측정에 따른 결과를 나타내는 도면이다.

[0149] 도 30을 참조하면, $Ir_{(0.3)}CoFe$-C/FM이 적용된 유기 광애노드는 장시간 동안 높은 안정성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0151] 물질

[0152] 질산코발트($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 및 질산철($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)은 Sigma-Aldrich로부터 얻었고 모든 화학물질은 추가 정제 없이 얻은 대로 사용되었다. 물은 Millipore 여과 시스템을 사용하여 삼중 증류되었다. 다른 모든 화학물질은 시약 등급(reagent grade)이었다. $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 수용액, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 수용액, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 수용액, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 수용액, NaOH 수용액 및 Na_2CO_3 수용액은 반응에 사용하기 위해 증류수에 새로 준비했다.

[0154] 측정

[0155] SEM 이미지는 Hitachi S-4800 주사전자현미경을 사용하여 기록되었다. 고해상도 TEM 이미지 및 나노스케일 EDS 데이터는 JEOL JEM-2100F 투과전자현미경을 사용하여 기록되었다. XRD 및 XPS 데이터는 각각 Bruker AXS D8 ADVANCED 회절계 및 Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250XI를 사용하여 얻었다. ICP-OES 측정은 Varian 700-ES를 사용하여 수행되었다. X선 흡수 분광법(X-ray absorption spectroscopy; XAS)은 포항가속기연구소(PLS-II, 20 keV)의 빔라인 6D에서 수행되었다.

[0157] 합성예 1: CoFe LDH의 합성

[0158] $M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$의 일반 화학식을 갖는 CoFe LDH는 균질 침전법을 사용하여 제조되었다. 구체적으로, 60 mL의 탈이온수에 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$의 혼합 용액 (총 금속 이온 농도는 1M이고, Co:Fe의 몰비는 2:1임)을 제조하였다. 그 후에, 1.8M의 NaOH 및 0.6M의 Na_2CO_3 용액을 60 mL 탈이온수 내에서 모든 화학물질이 용해될 때까지 교반하여 제조하였다. 2개의 투명한 용액을 250 mL의 플라스크에서 교반하에 천천히 혼합하여 pH 9.5 및 23℃에서 반응 혼합물을 제조하였다. 반응 혼합물을 밀봉하고 50℃에서 48시간 동안 유지하였다. 반응 후, 혼합물을 원심분리하고, 침전물을 탈이온수로 5회 세척하여 남은 염을 제거하였다. 이어서, 침전물을 60℃ 오븐에서 밤새 건조시킴으로써 CoFe LDH를 합성하였다.

[0160] 합성예 2: Ir-CoFe LDH의 합성

[0161] 0.3 mmol (최적 Ir 함량)의 $Na_3IrCl_6 \cdot H_2O$ 전구체를 0.01 M의 NaOH를 함유한 40 mL 탈이온수에 용해시켰다. 이 용액에 상기 합성예 1에 따라 합성된 CoFe LDH 분말(100 mg)을 첨가하고 실온에서 12시간 동안 교반하였다. 진한 갈색 고체 침전물을 원심분리로 수집하고 탈이온수와 에탄올로 3회 세척하였다. 얻어진 시료를 60℃ 오븐에서 밤새 건조시킴으로써 $Ir_{(0.3)}CoFe$ LDH를 합성하였다.

[0162] 상기 $Ir_{(0.3)}CoFe$ LDH의 합성 중 $Na_3IrCl_6 \cdot H_2O$ 전구체의 양을 0.1 mmol로 변경한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 제조하여 $Ir_{(0.1)}CoFe$ LDH를 얻었다.

[0163] 상기 $Ir_{(0.3)}CoFe$ LDH의 합성 중 $Na_3IrCl_6 \cdot H_2O$ 전구체의 양을 0.5 mmol로 변경한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 제조하여 $Ir_{(0.5)}CoFe$ LDH를 얻었다.

[0165] 상이한 합성법에 의한 Ir-CoFe LDH의 합성

[0166] (1) 합성예 3: in-situ 공침법 (3가지 금속 전구체를 모두 함께 혼합)

[0167] $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 및 $Na_3IrCl_6 \cdot xH_2O$의 혼합용액 (부피=100mL, 총 금속이온 농도=1M, Co:Fe:Ir의 몰비율=2:1:0.3)을 사용한 것을 제외하고는 상기 합성예 1에 따른 CoFe LDH의 합성과 동일한 방법을 이용하여 *in-situ* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH를 합성하였다.

[0168] (2) 합성예 4: 환원제 주입법 (외부 환원제로부터 전자를 받아 LDH 위에 Ir이 형성됨)

[0169] 0.3mmol의 $Na_3IrCl_6 \cdot H_2O$을 0.01M의 NaOH를 함유한 40mL의 탈이온수에 용해시켰다. 이 용액에 상기 합성예 1에 따라 합성된 CoFe LDH 분말(100mg)을 첨가한 후, $NaBH_4$ 용액(0.1M, 12mL)을 한 방울씩 첨가하였다. 30℃의 핫플레이트에서 12시간 동안 교반한 후, 원심분리를 통해 진한 갈색 침전물을 수집하고 탈이온수와 에탄올로 3회 세척하였다. 수집된 시료를 60℃ 오븐에서 밤새 건조시킴으로써 *RA* $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH를 합성하였다.

[0171] 상이한 금속 양이온 조합을 포함한 LDH의 합성

[0172] $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및/또는 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$를 사용하는 대신에, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및/또는 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$를 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 1에 따른 CoFe LDH와 유사한 방법을 사용하여 MgAl LDH, MgFe LDH 및 CoAl LDH를 합성하였다. M(II) : M(III)의 몰비율은 2:1이었다.

[0173] $Ir_{(0.3)}$MgAl LDH, $Ir_{(0.3)}$MgFe LDH 및 $Ir_{(0.3)}$CoAl LDH 각각은 대응되는 LDH에 동일한 Ir 고정법 (첨가된 Ir 전구체: 0.3mmol)을 이용하여 합성되었다.

[0175] 전기화학적 측정

[0176] 각 촉매의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 전위차 전기화학 분석기 (nStat, Ivium Technologies)를 사용하였다. 탈이온수와 에탄올(5:2 부피비)을 함유한 혼합용액 980 마이크로리터(㎕)에 촉매 10 mg 및 Vulcan 카본 (XC-72, Cobat) 5 mg을 분산시키고 Nafion 용액(5wt%, Aldrich)을 분산시켜 촉매 잉크를 제조하였다. 촉매 잉크는 초음파 처리조에서 1시간 동안 잘 균질화 되었다. 3-전극 시스템에서, Hg/HgO (Re-61AP, ALS)는 기준 전극이고, 백금 와이어는 상대 전극이며, 유리상 탄소(glassy carbon) 회전 디스크 전극(RDE, 0.196 cm^2)은 작업 전극이었다. 작업 전극을 준비하기 위하여, 촉매 잉크 20 ㎕를 RDE (촉매 로딩량: 약 1 mg/cm^2)에 로딩하고 50℃에서 건조시켰다. 모든 전기화학적 측정은 Ar이 포화된 1M PBS (pH 7.0)에서 수행되었다. 활성을 측정하기 전에, RHE 대비 0.2 내지 1.0 V의 스캔 범위에서 CV를 수행하여 전극 표면을 세척하였다. LSV 곡선은 5 mV/s의 스캔 속도와 1600 rpm의 전극 회전 속도에서 RHE 대비 1.0 내지 1.9 V의 전압 범위에서 측정되었다. 도면에 표시된 LSV 곡선은 OER 성능이 포화된 후 3번째 스캔부터 기록되었으며 전위는 정방향과 역방향으로 모두 스캔되었다. 전위는 하기 방정식에 의해 Hg/HgO 기준 전극 대비에서 RHE 대비로 변환되었다:

[0177] $$E\ (vs.\ RHE) = E\ (vs.\ Hg/HgO) + 0.0592 \times pH + E^{0}_{ref,\ Hg/HgO}$$

[0178] ($E^{0}_{ref,\ Hg/HgO}$ = 25℃에서 0.118 V vs. NHE).

[0179] 각 촉매의 전기화학적 활성 표면적(ECSA)을 비교하기 위하여 이중층 커패시턴스(C_{dl})를 1.0 M PBS 내에서 10, 50, 100, 150, 및 200 mV/s의 스캔 속도에서 Hg/HgO (비-패러데이 영역) 대비 0.4 내지 0.6 V의 범위로 측정하였다. 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)은 100000 내지 0.01 Hz의 진동수 범위 및 1600 rpm의 전극 회전 속도에서 RHE 대비 1.73 V에서 수행되었다. EIS 플롯은 ZView 소프트웨어를 사용하여 RC 회로에 피팅되었다.

[0181] 카본 페이퍼 전극을 사용한 3-전극 시스템

[0182] 카본 페이퍼 전극을 사용한 3-전극 시스템에서 크로노암페어로메트리(chronoamperometry) 측정을 통한 장기간 안정성 평가, 패러데이 효율을 평가하기 위한 가스 생성물 측정, 및 S-번호 계산을 수행하였다. RDE 측정에 사용된 것과 동일한 양의 촉매 잉크 (즉, 1 mg/cm^2)를 카본 페이퍼(HCP020-N 타입, WIZMAC) 전극에 로딩하였다.

[0183] Ar이 포화된 1.0M PBS에서 24시간 동안 RHE 대비 1.6 V에서 장기간 안정성을 평가하였다.

[0184] O_2의 패러데이 효율 및 H_2와 O_2의 몰비는 가스 크로마토그래피(YL Instrument, 6500GC) 및 질량유량조절기(Brooks, 5850E)로 측정한 H_2 가스와 O_2 가스량으로부터 계산하였다.

[0185] 안정성 평가 후 전해질을 수집하여 ICP-OES로 용해된 금속의 양을 측정하였다.

[0186] S-번호는 하기 방정식을 사용하여 산출하였다:

[0187] S-번호 = 방출된 가스의 양 (O_2 mmol) / 용해된 금속의 양 (Ir+Fe+Co mmol).

[0188] O_2 가스의 양은 100%의 패러데이 효율을 가정하여 작동 전류로부터 추정되었다.

[0190] 유기 광전지 및 유기 광애노드의 제조 (PBDB-T:ITIC)

[0191] 인듐주석산화물(ITO)이 코팅된 유리기판(15Ω^{-1}, 1.5 cm × 1.5 cm)을 세제, 아세톤 및 이소프로판올을 사용하여 헹구었다. 이를 80℃ 오븐에서 밤새 건조시켰다. 유기 광전지는 ITO/ZnO/PBDB-T:ITIC/MoO_3/Au의 구성으로 제조되었다. ZnO 전구체 용액은 0.2g의 아연 아세테이트 이수화물(Sigma-Aldrich 99.999%)과 0.045mL의 에탄올아민(Sigma-Aldrich 98%)을 2mL의 2-메톡시에탄올(Sigma-Aldrich 99.8%)에 용해시켜 제조하였다. 세척된 ITO 기판을 산소 플라즈마로 20분 동안 처리하였고, ZnO 전구체 용액을 3000 rpm으로 스핀 코팅하였다.

[0192] 모폴리지를 개선하기 위해 1wt%의 PBDB-T, 1wt%의 ITIC 및 0.5vol%의 1,8-디아이오도옥탄을 포함하는 클로로벤젠에 활성층 용액을 준비하였다.

[0193] ZnO로 코팅된 기판을 공기 중에서 200℃에서 60분 동안 어닐링한 후, 활성층 용액을 질소가 채워진 글러브 박스에서 스핀 코팅한 후 150℃에서 10분 동안 열 어닐링하였다. 10nm 두께의 MoO_3와 100nm 두께의 금(Au)층 (활성 면적: 0.16cm^2)을 진공 (0.5×10^{-5} Pa 미만) 하에서 열 증발시켰다.

[0194] PBDB-T:ITIC 유기 광전지의 J-V 곡선은 Keithley 2400 소스를 사용하여 측정되었고 AM 1.5 G 태양광 시뮬레이터 (100 mW/cm^2)로 조명되었다. PBDB-T:ITIC 유기 광전지를 제조한 후, 구리선을 은 페이스트와 에폭시 수지로 ITO 표면에 연결하여 광생성 전자를 추출하였다. $Ir_{(0.3)}$CoFe LDH가 로딩된 카본 페이퍼($Ir_{(0.3)}$CoFe-C)를 증착하기 위해, 필즈 금속(Field's Metal; FM)을 금층 위에 70℃에서 녹이고 $Ir_{(0.3)}$CoFe-C를 녹은 FM 위에 배치한 후, 에폭시 수지로 완전히 덮었고 이를 $Ir_{(0.3)}$CoFe-C/FM으로 표시하였다. 비교를 위하여, 동일한 방법을 사용하여 제조하였지만 카본 페이퍼에 촉매를 넣지 않은 경우에 C/FM으로 표시하였다.

[0196] 광전기화학(PEC) 측정

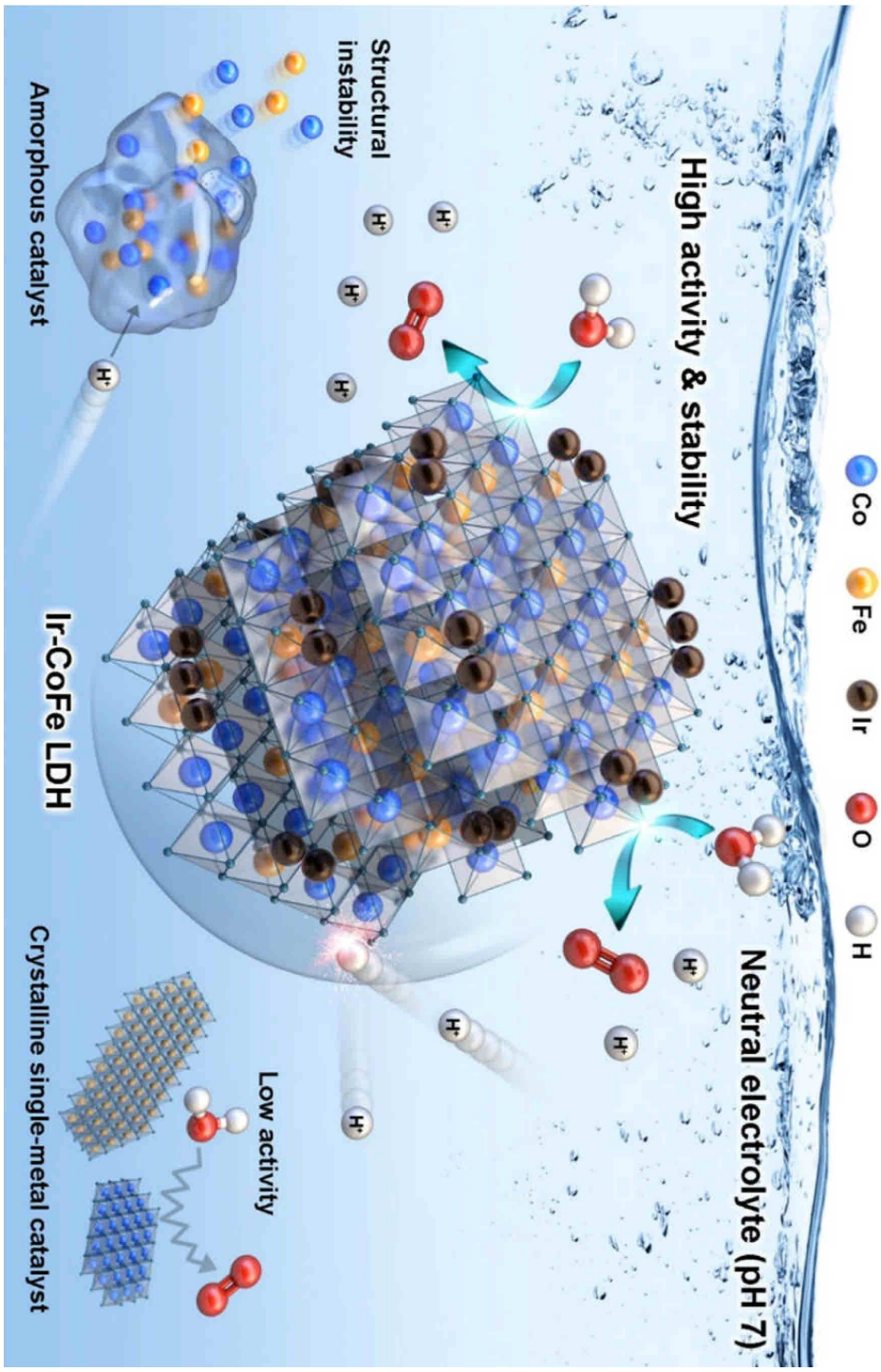
[0197] 기본 전위차계 (nStat, Ivium Technologies) 및 설정 (3-전극 시스템)은 전기화학적 측정에 사용된 것과 동일하였다.

[0198] LSV는 1M PBS (pH 7.0)에서 $Ir_{(0.3)}$CoFe-C/FM 및 C/FM 각각에 대해 RHE 대비 0.1 내지 2.0 V에서 5 mV/s의 스캔 속도로 수행되었다. 시뮬레이션된 태양광 (강도: 100 mW/cm^2)은 공기 질량 1.5 글로벌(air mass 1.5 global; AM 1.5 G) 필터 및 콜리메이팅(collimating) 렌즈를 갖춘 300 W Xe 아크 램프(Newport, 669022)를 사용하여 생성되었다.

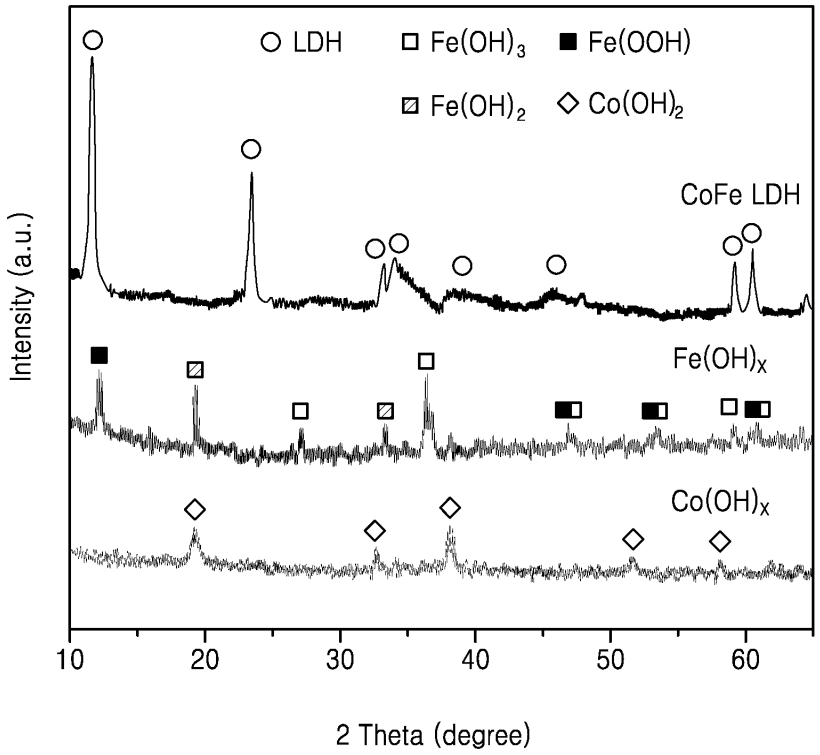
[0199] $Ir_{(0.3)}$CoFe-C/FM의 크로노암페어로메트리 측정은 1M PBS (pH 7.0)에서 1개의 태양 조명 하에 RHE 대비 1.3 V에서 수행되었다.

도면

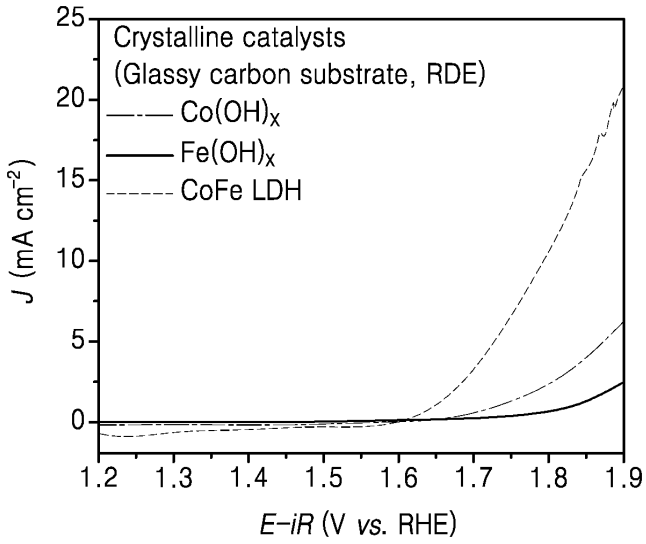
도면1


Co
Fe
Ir
O
H
Neutral electrolyte (pH 7)
High activity & stability
Structural instability
Amorphous catalyst
Ir-CoFe LDH
Low activity
Crystalline single-metal catalyst

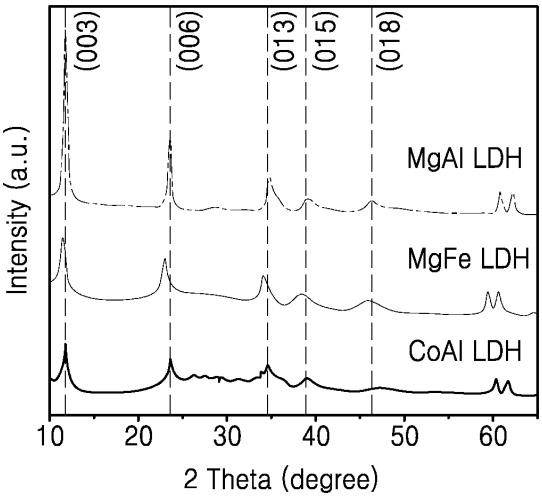
도면2


LDH
Fe(OH)3
Fe(OOH)
Fe(OH)2
Co(OH)2
CoFe LDH
Fe(OH)X
Co(OH)X
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
2 Theta (degree)

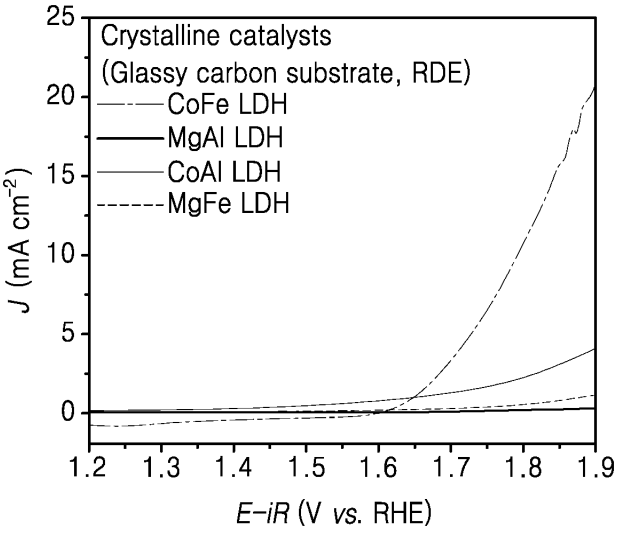
도면3


Crystalline catalysts
(Glassy carbon substrate, RDE)
Co(OH)X
Fe(OH)X
CoFe LDH
J (mA cm-2)
25
20
15
10
5
0
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
E-iR (V vs. RHE)

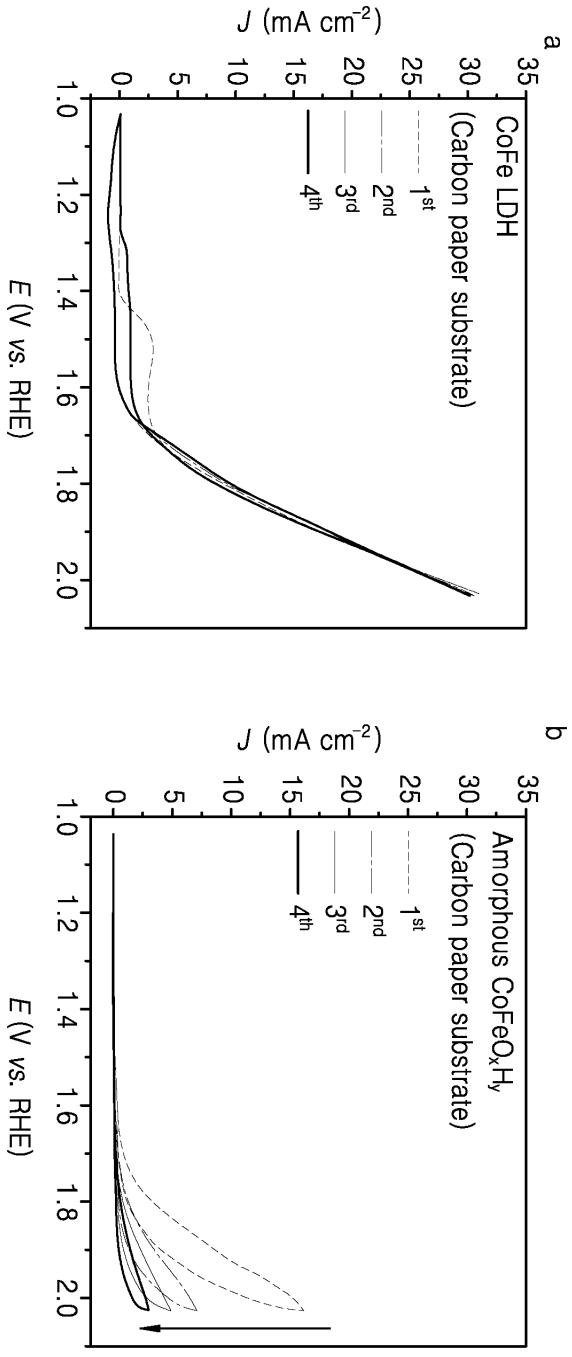
도면4


(003)
(006)
(013)
(015)
(018)
MgAl LDH
MgFe LDH
CoAl LDH
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
2 Theta (degree)

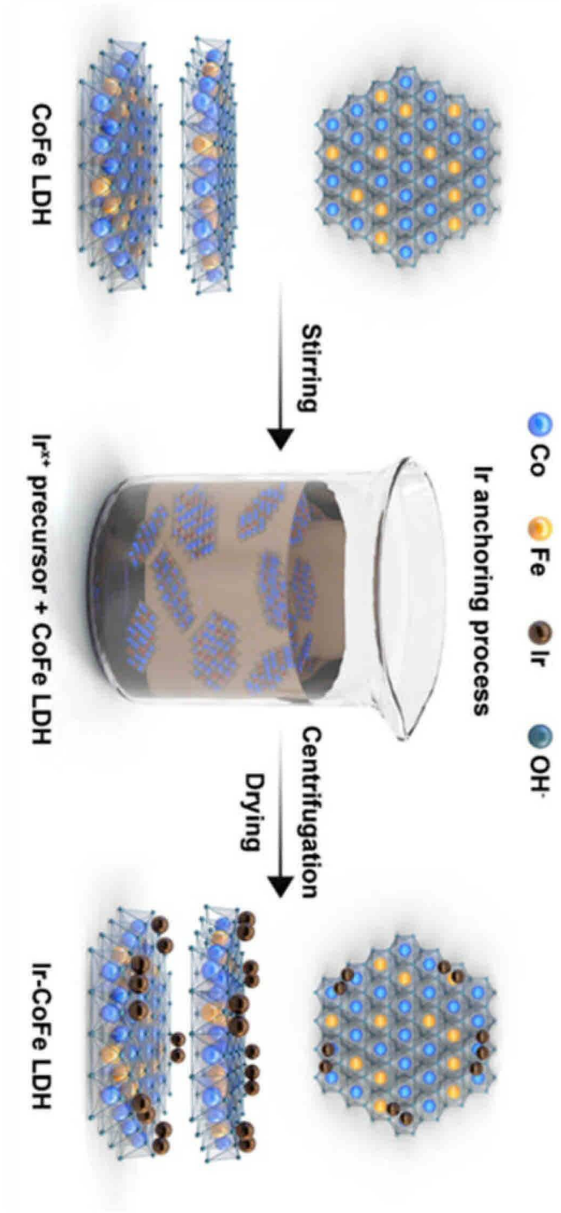
도면5


Crystalline catalysts
(Glassy carbon substrate, RDE)
CoFe LDH
MgAl LDH
CoAl LDH
MgFe LDH
J (mA cm-2)
25
20
15
10
5
0
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
E-iR (V vs. RHE)

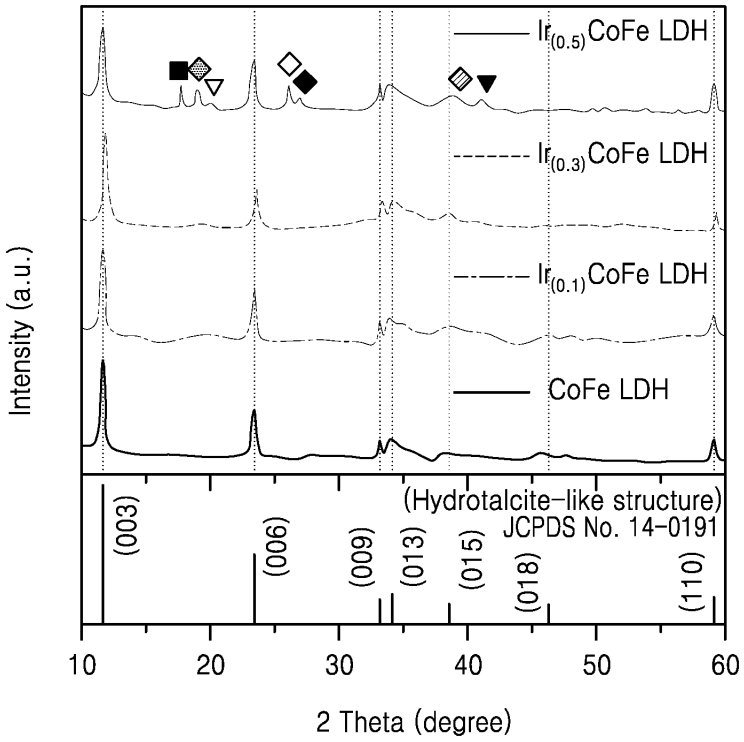
도면6


a
CoFe LDH
(Carbon paper substrate)
1st
2nd
3rd
4th
J (mA cm-2)
E (V vs. RHE)
b
Amorphous CoFeOxHy
(Carbon paper substrate)
1st
2nd
3rd
4th
J (mA cm-2)
E (V vs. RHE)

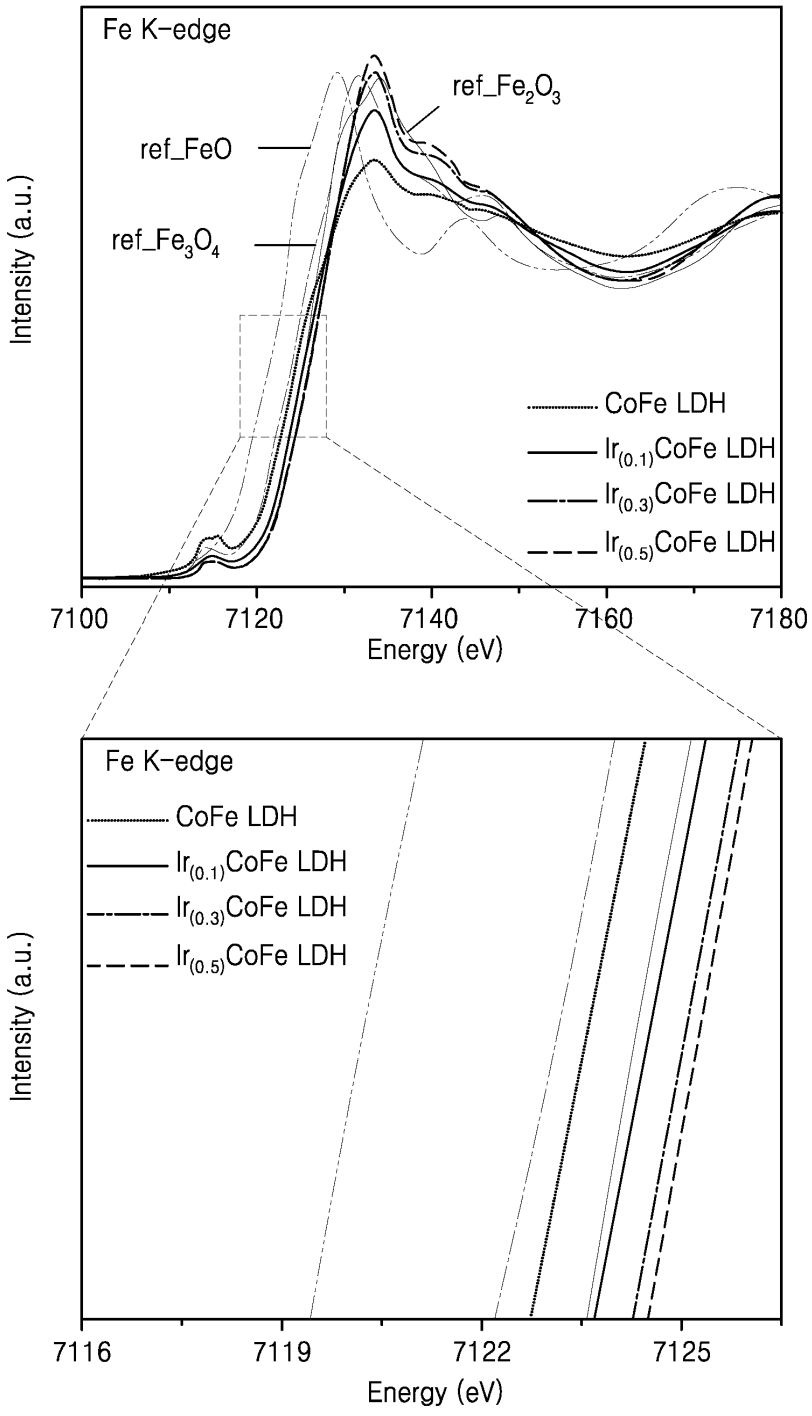
도면7


CoFe LDH
Stirring
Ir anchoring process
Co
Fe
Ir
OH-
Ir4+ precursor + CoFe LDH
Centrifugation
Drying
Ir-CoFe LDH

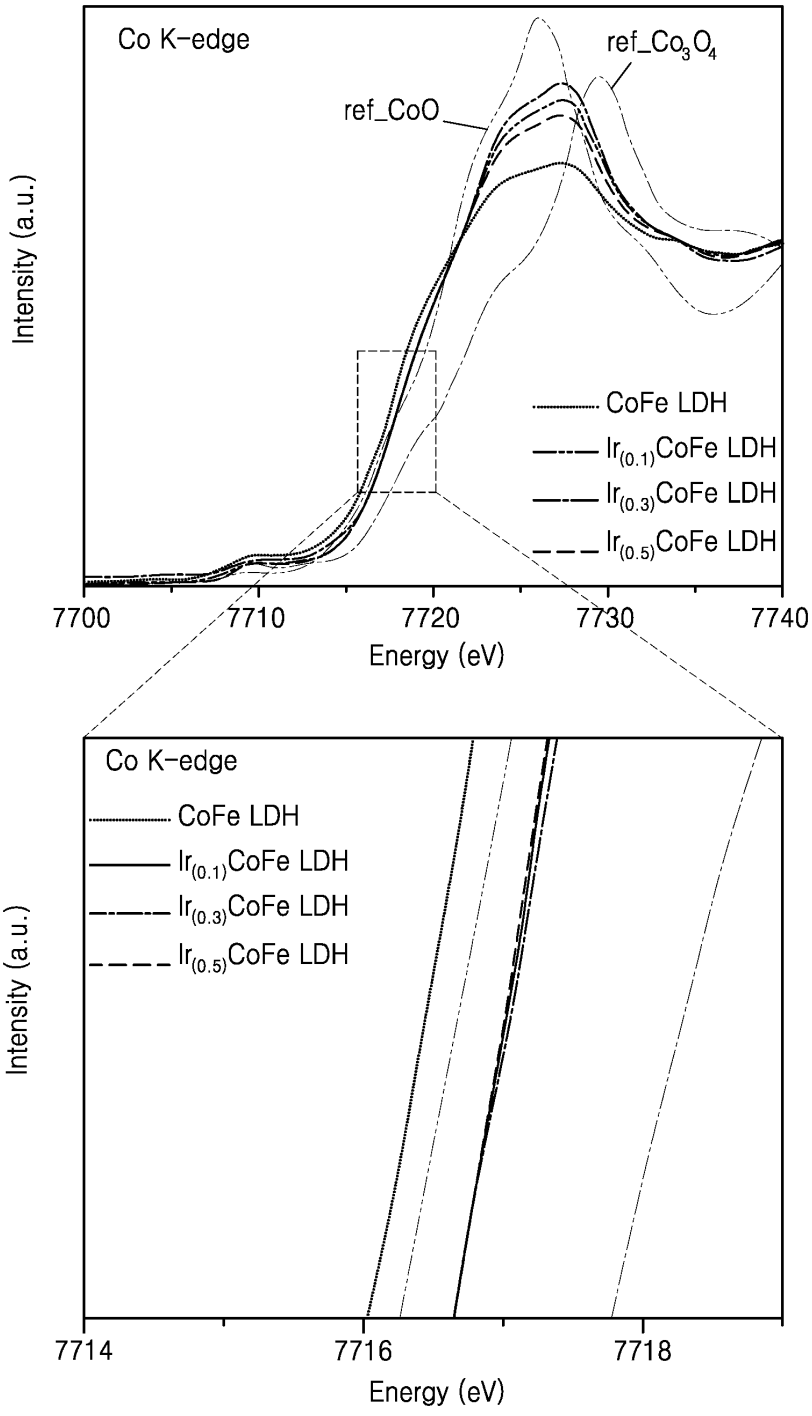
도면8


Ir(0.5)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.1)CoFe LDH
CoFe LDH
(Hydrotalcite-like structure)
JCPDS No. 14-0191
(003)
(006)
(009)
(013)
(015)
(018)
(110)
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
2 Theta (degree)

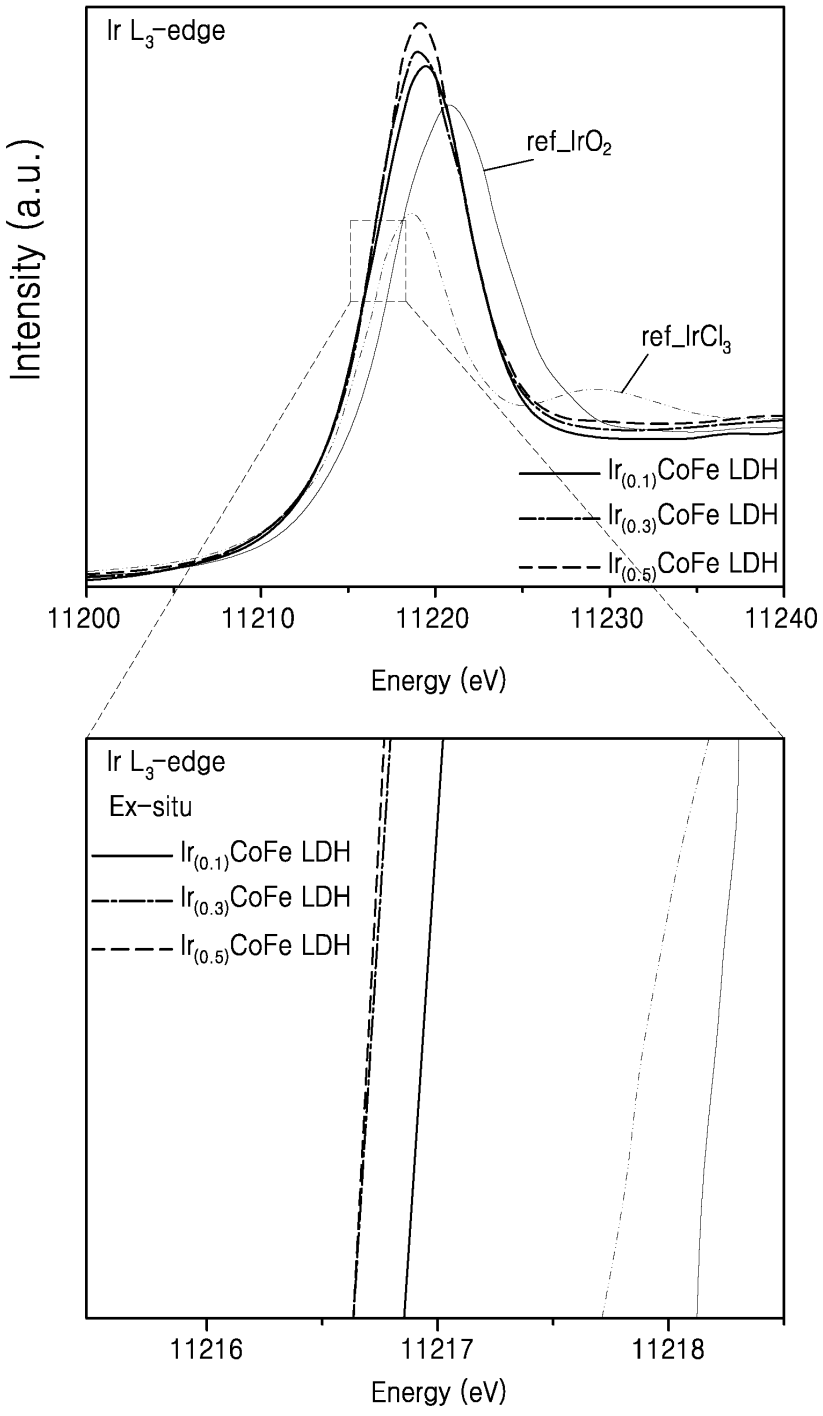
도면9a


Fe K-edge
ref_Fe2O3
ref_FeO
ref_Fe3O4
Intensity (a.u.)
CoFe LDH
Ir(0.1)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.5)CoFe LDH
7100
7120
7140
7160
7180
Energy (eV)
Fe K-edge
CoFe LDH
Ir(0.1)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.5)CoFe LDH
Intensity (a.u.)
7116
7119
7122
7125
Energy (eV)

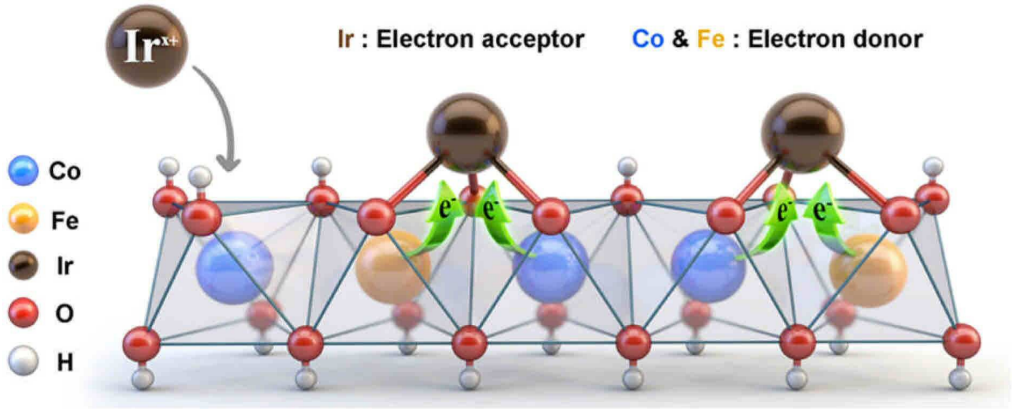
도면9b


Co K-edge
ref_Co3O4
ref_CoO
CoFe LDH
Ir(0.1)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.5)CoFe LDH
Intensity (a.u.)
7700
7710
7720
7730
7740
Energy (eV)
Co K-edge
CoFe LDH
Ir(0.1)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.5)CoFe LDH
Intensity (a.u.)
7714
7716
7718
Energy (eV)

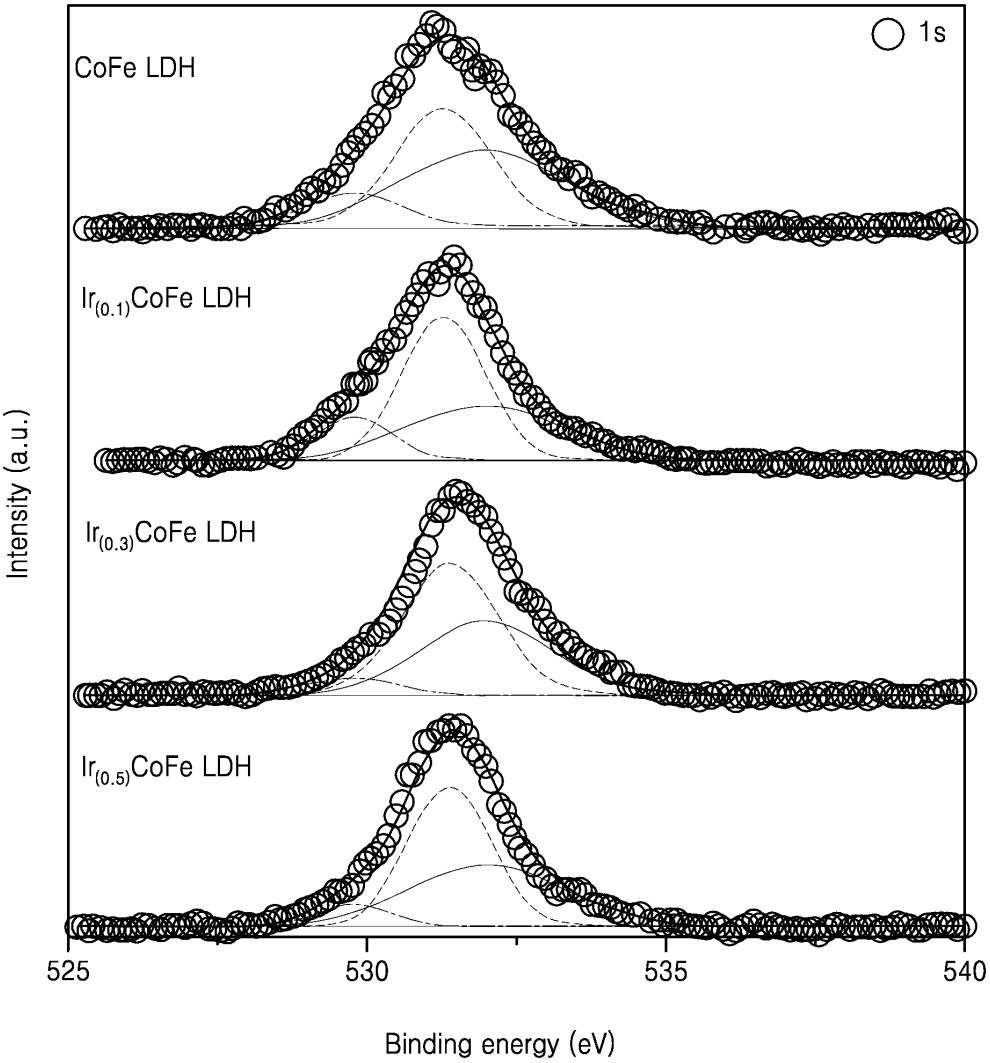
도면9c


Ir L3-edge
ref_IrO2
ref_IrCl3
Ir(0.1)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.5)CoFe LDH
Intensity (a.u.)
11200
11210
11220
11230
11240
Energy (eV)
Ir L3-edge
Ex-situ
Ir(0.1)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.5)CoFe LDH
11216
11217
11218
Energy (eV)

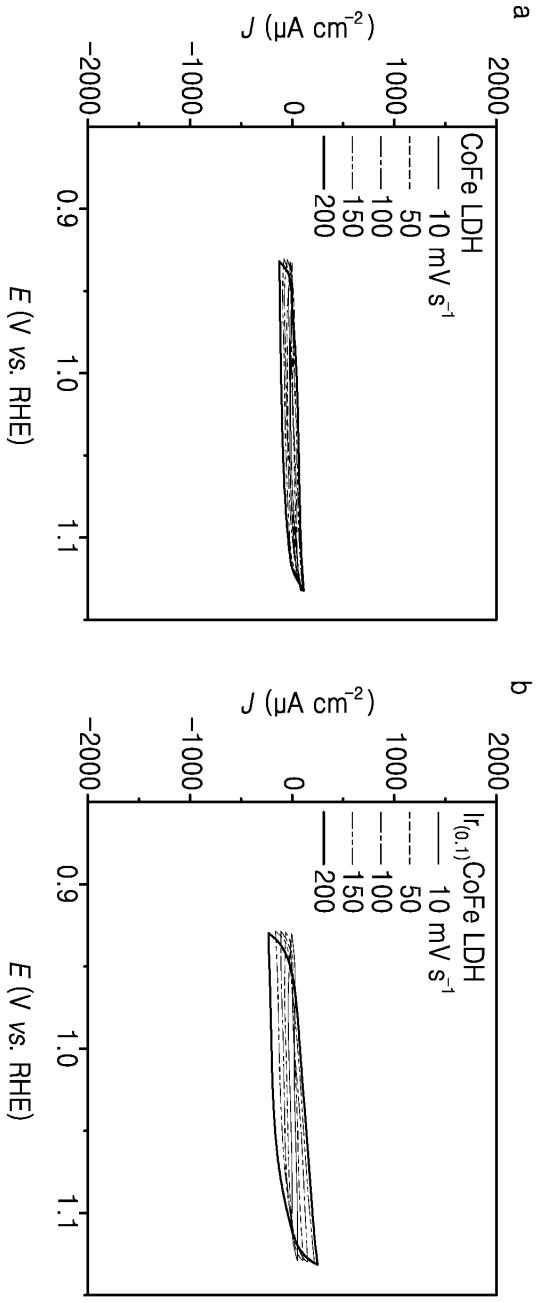
도면10


Ir : Electron acceptor
Co & Fe : Electron donor
Co
Fe
Ir
O
H

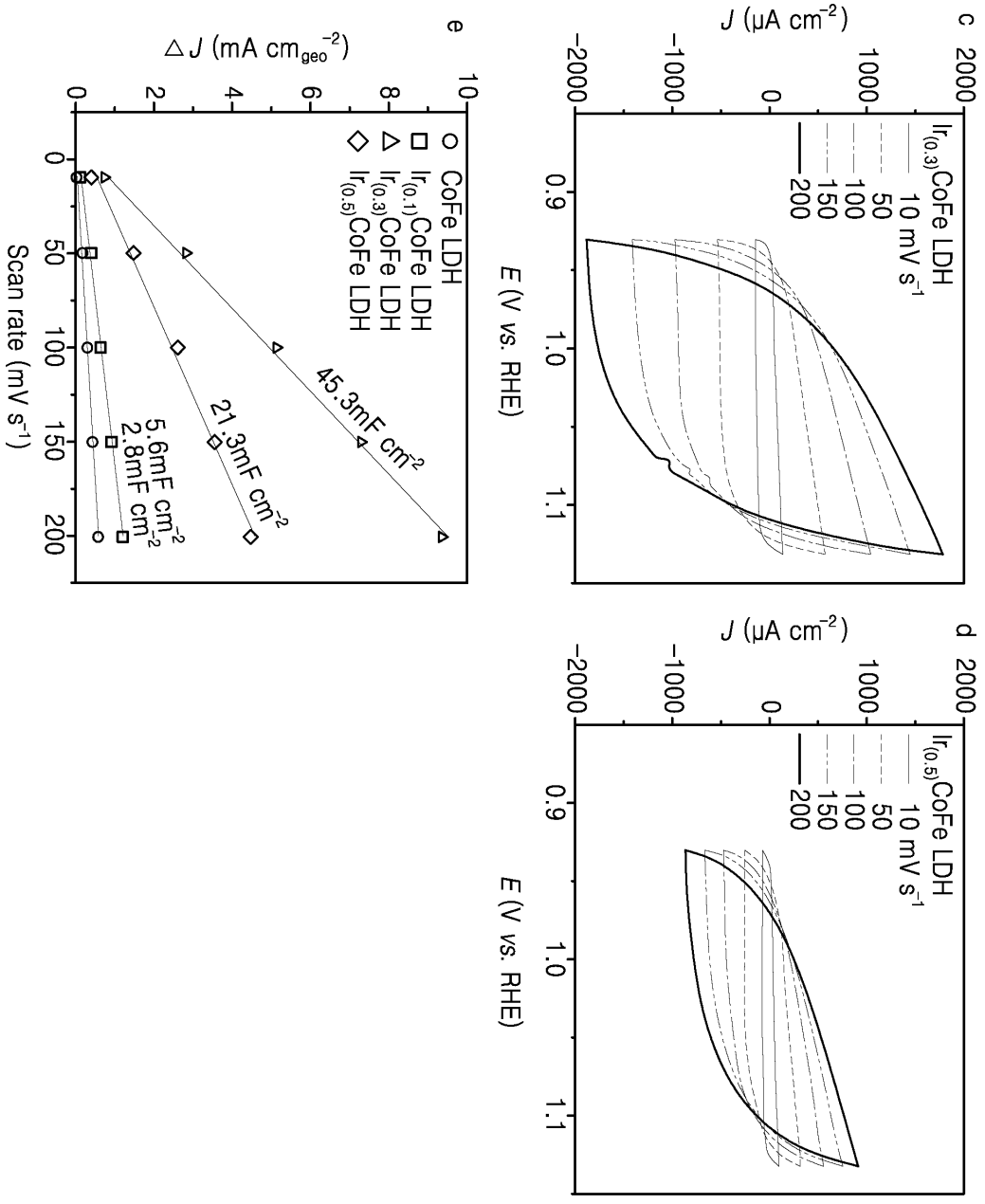
도면11


1s
CoFe LDH
Ir(0.1)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.5)CoFe LDH
Intensity (a.u.)
525
530
535
540
Binding energy (eV)

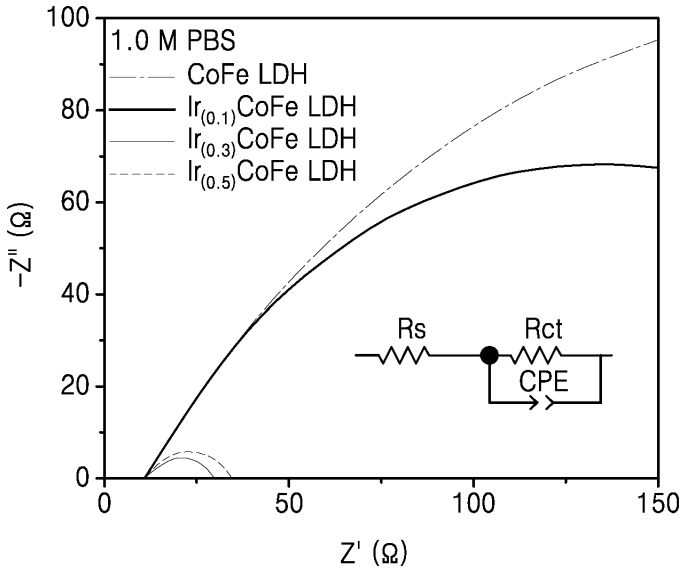
도면12a


a
J (μA cm-2)
2000
1000
0
−1000
−2000
CoFe LDH
10 mV s-1
50
100
150
200
0.9
1.0
1.1
E (V vs. RHE)
b
J (μA cm-2)
2000
1000
0
−1000
−2000
Ir(0.1)CoFe LDH
10 mV s-1
50
100
150
200
0.9
1.0
1.1
E (V vs. RHE)

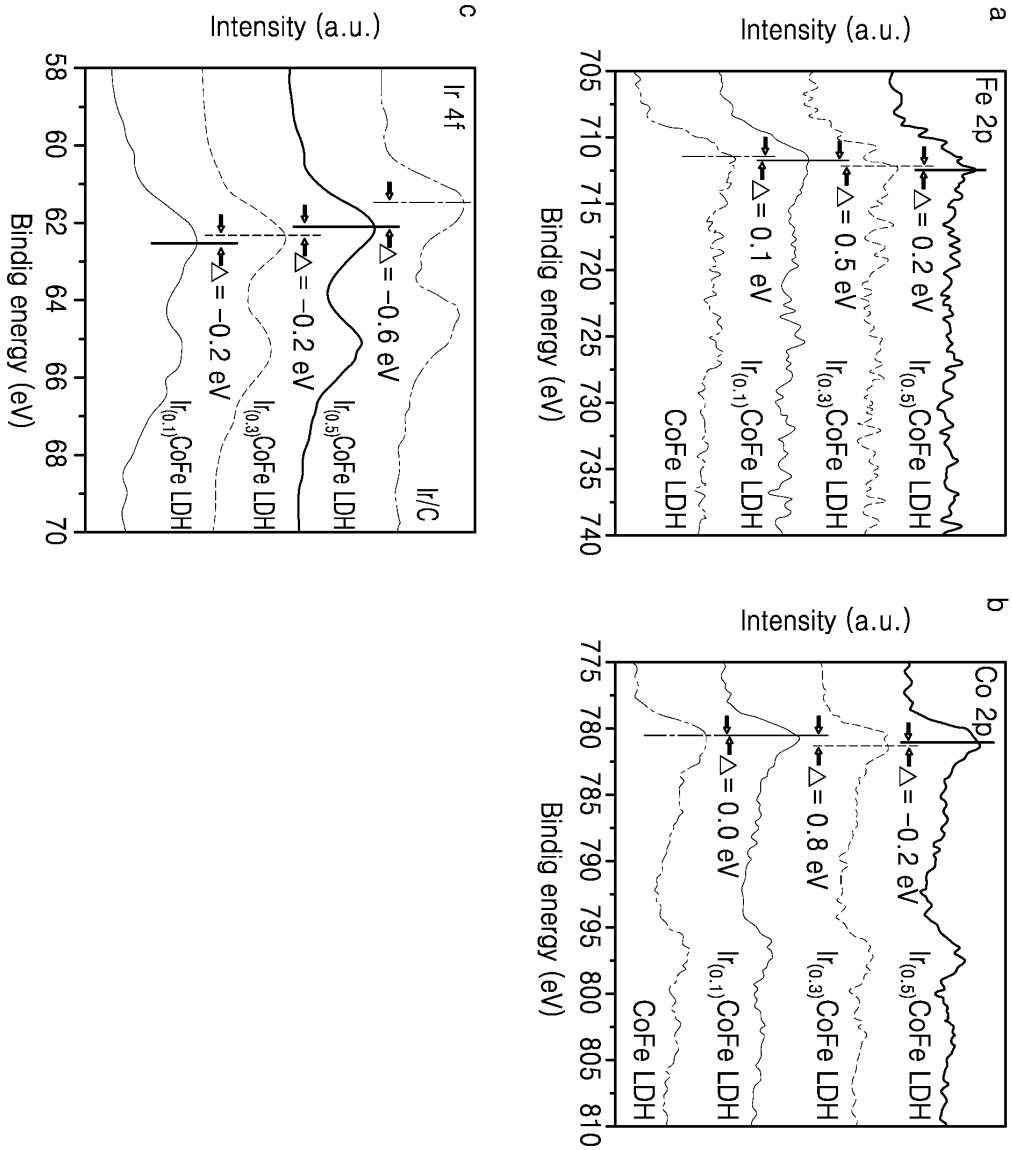
도면12b


c
d
e
J (μA cm⁻²)
E (V vs. RHE)
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.5)CoFe LDH
10 mV s⁻¹
50
100
150
200
△J (mA cm_geo⁻²)
Scan rate (mV s⁻¹)
CoFe LDH
Ir(0.1)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.5)CoFe LDH
45.3mF cm⁻²
21.3mF cm⁻²
5.6mF cm⁻²
2.8mF cm⁻²

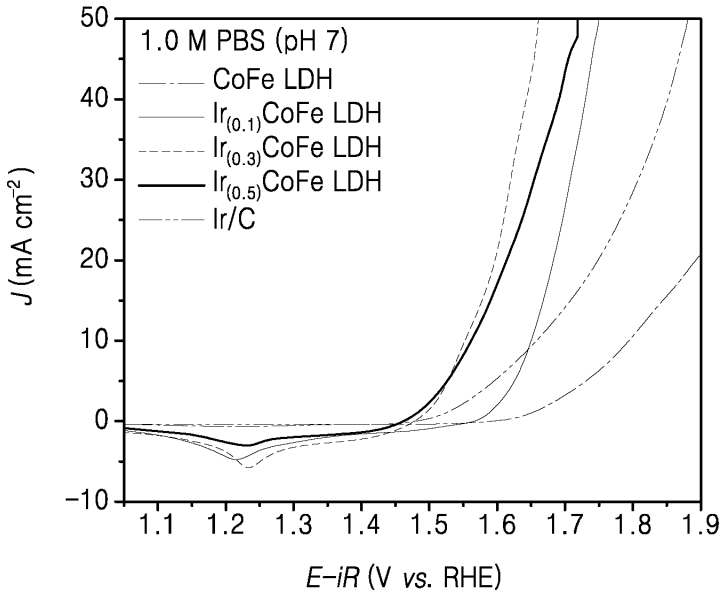
도면13


1.0 M PBS
CoFe LDH
Ir(0.1)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.5)CoFe LDH
Rs
Rct
CPE
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
0
20
40
60
80
100
0
50
100
150

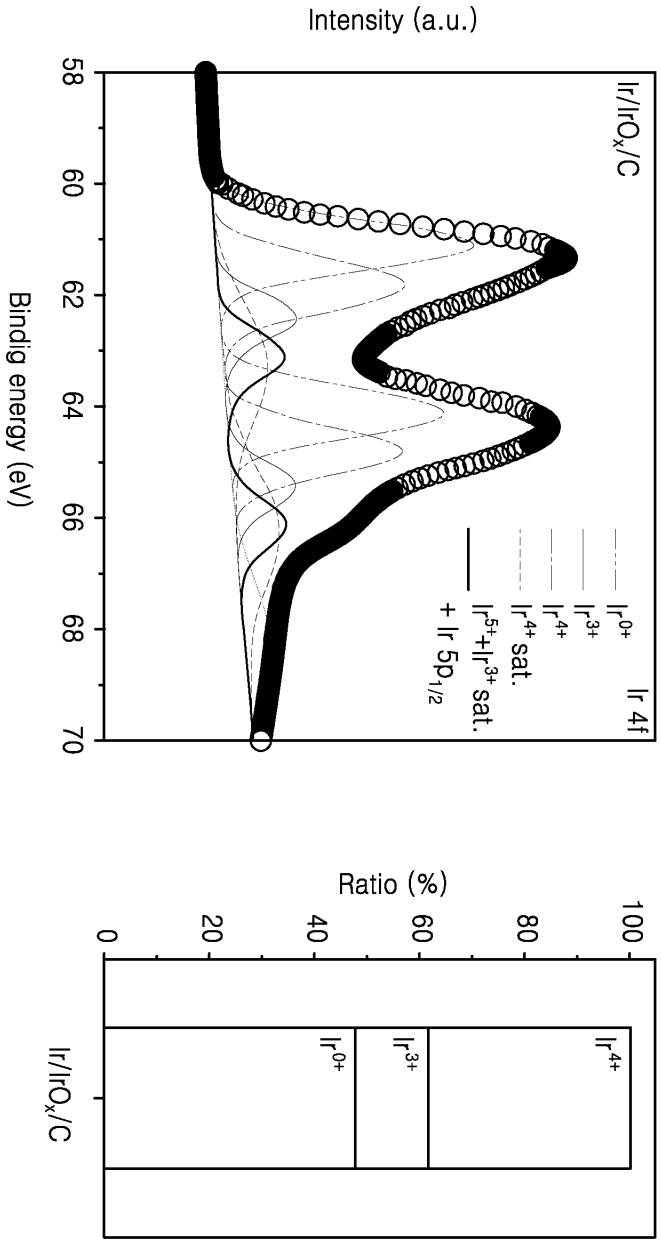
도면14


a
Intensity (a.u.)
Fe 2p
Δ= 0.2 eV
Δ= 0.5 eV
Δ= 0.1 eV
Ir(0.5)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.1)CoFe LDH
CoFe LDH
Bindig energy (eV)
705 710 715 720 725 730 735 740
b
Intensity (a.u.)
Co 2p
Δ= -0.2 eV
Δ= 0.8 eV
Δ= 0.0 eV
Ir(0.5)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.1)CoFe LDH
CoFe LDH
Bindig energy (eV)
775 780 785 790 795 800 805 810
c
Intensity (a.u.)
Ir 4f
Δ= -0.6 eV
Δ= -0.2 eV
Δ= -0.2 eV
Ir(0.5)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.1)CoFe LDH
Ir/C
Bindig energy (eV)
58 60 62 64 66 68 70

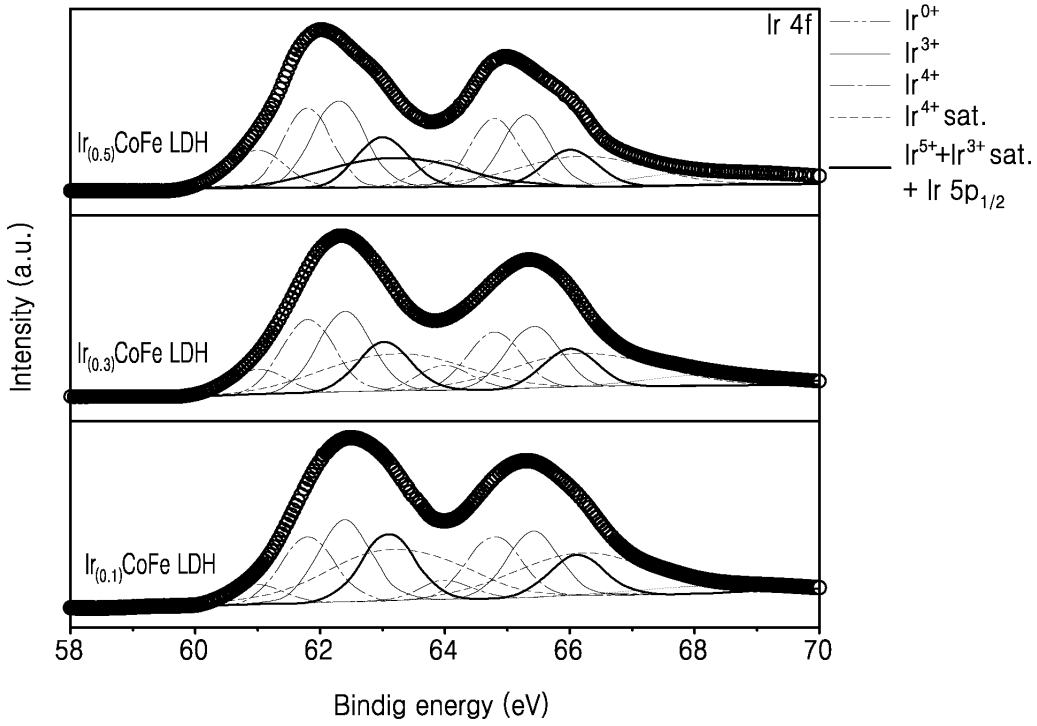
도면15


1.0 M PBS (pH 7)
CoFe LDH
Ir(0.1)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.5)CoFe LDH
Ir/C
J (mA cm-2)
E–iR (V vs. RHE)
50
40
30
20
10
0
−10
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9

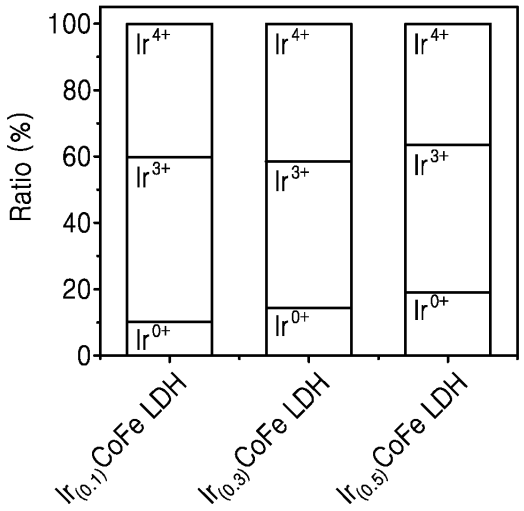
도면16


Intensity (a.u.)
Ir/IrOx/C
Ir 4f
Ir0+
Ir3+
Ir4+
Ir4+ sat.
Ir5+/Ir3+ sat.
+ Ir 5p1/2
Bindig energy (eV)
58
60
62
64
66
68
70
Ratio (%)
0
20
40
60
80
100
Ir/IrOx/C
Ir0+
Ir3+
Ir4+

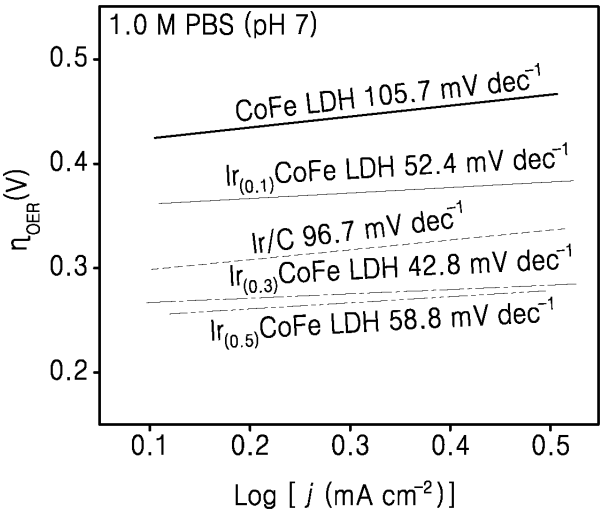
도면17


Ir 4f
Ir^{0+}
Ir^{3+}
Ir^{4+}
Ir^{4+} sat.
Ir^{5+}+Ir^{3+} sat.
+ Ir $5p_{1/2}$
$Ir_{(0.5)}$CoFe LDH
$Ir_{(0.3)}$CoFe LDH
$Ir_{(0.1)}$CoFe LDH
Intensity (a.u.)
58
60
62
64
66
68
70
Bindig energy (eV)

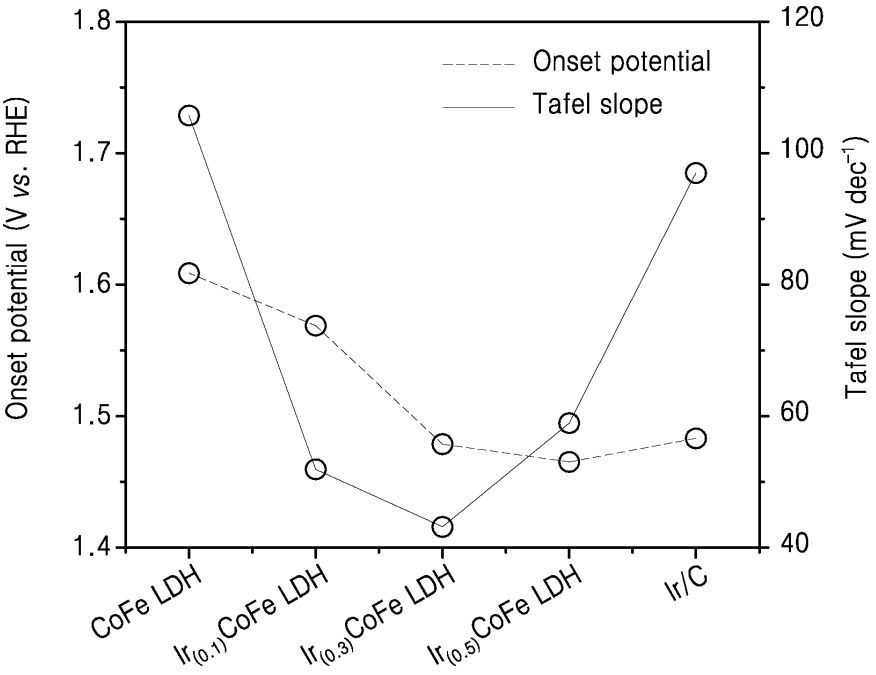
도면18


100
80
60
40
20
0
Ratio (%)
Ir^{4+}
Ir^{3+}
Ir^{0+}
$Ir_{(0.1)}$CoFe LDH
$Ir_{(0.3)}$CoFe LDH
$Ir_{(0.5)}$CoFe LDH

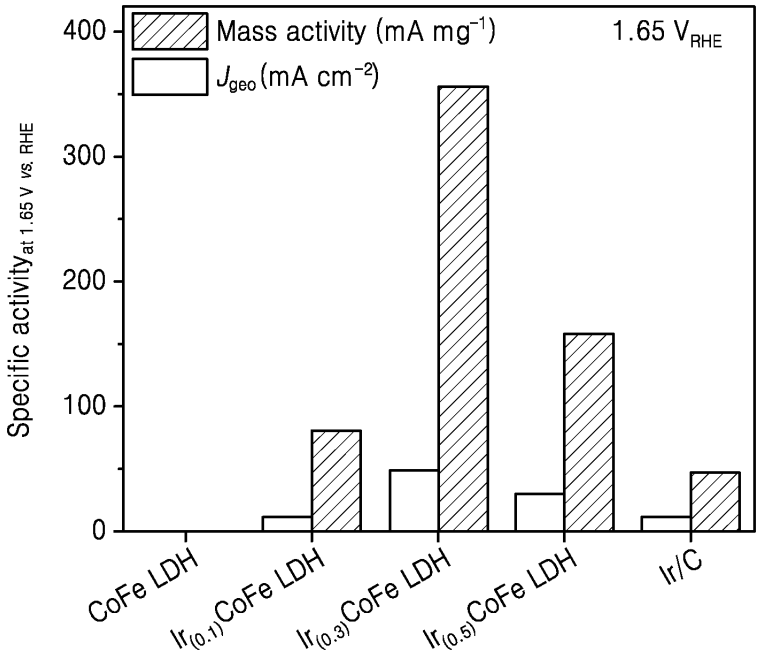
도면19


1.0 M PBS (pH 7)
CoFe LDH 105.7 mV dec-1
Ir(0.1)CoFe LDH 52.4 mV dec-1
Ir/C 96.7 mV dec-1
Ir(0.3)CoFe LDH 42.8 mV dec-1
Ir(0.5)CoFe LDH 58.8 mV dec-1
ηOER (V)
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
Log [j (mA cm-2)]

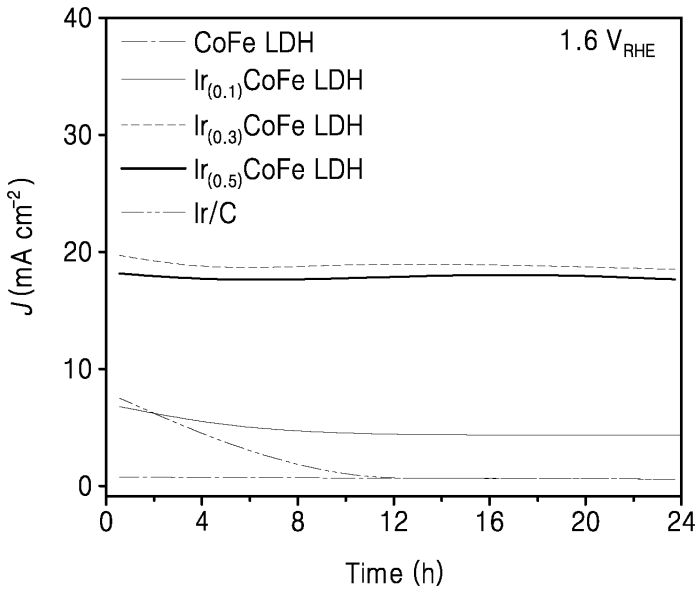
도면20


Onset potential
Tafel slope
Onset potential (V vs. RHE)
Tafel slope (mV dec-1)
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
120
100
80
60
40
CoFe LDH
Ir(0.1)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.5)CoFe LDH
Ir/C

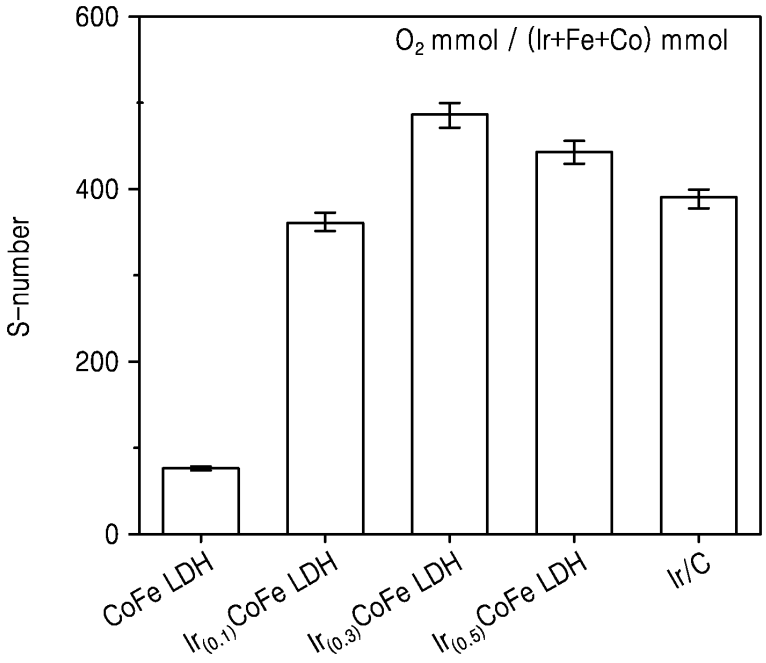
도면21


Mass activity (mA mg^{-1})
J_{geo} (mA cm^{-2})
1.65 V_{RHE}
Specific activity$_{at\ 1.65\ V\ vs.\ RHE}$
400
300
200
100
0
CoFe LDH
$Ir_{(0.1)}$CoFe LDH
$Ir_{(0.3)}$CoFe LDH
$Ir_{(0.5)}$CoFe LDH
Ir/C

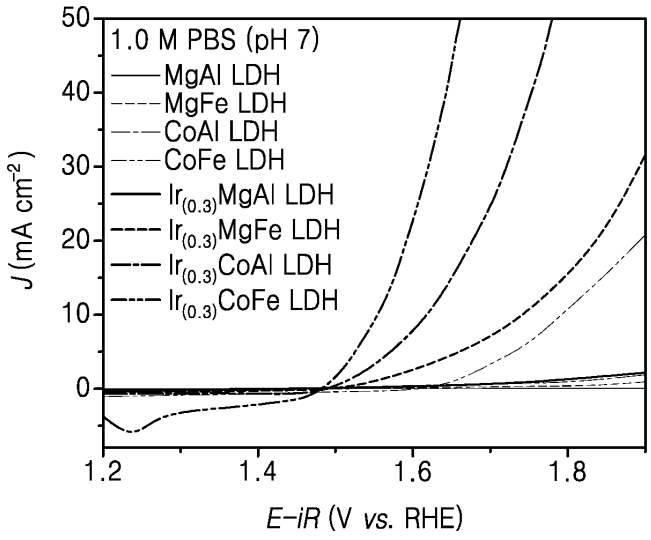
도면22


CoFe LDH
$Ir_{(0.1)}$CoFe LDH
$Ir_{(0.3)}$CoFe LDH
$Ir_{(0.5)}$CoFe LDH
Ir/C
1.6 V_{RHE}
J (mA cm^{-2})
40
30
20
10
0
0
4
8
12
16
20
24
Time (h)

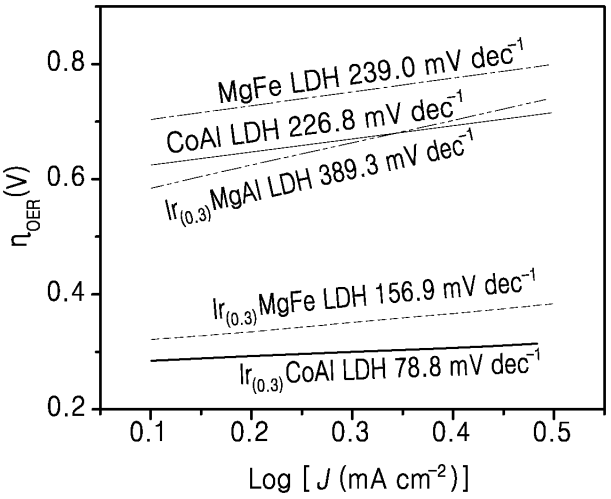
도면23


O2 mmol / (Ir+Fe+Co) mmol
S-number
600
400
200
0
CoFe LDH
Ir(0.1)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.5)CoFe LDH
Ir/C

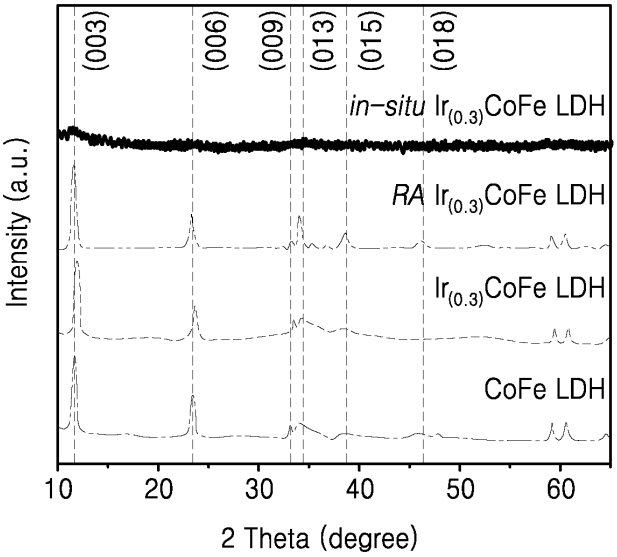
도면24


1.0 M PBS (pH 7)
MgAl LDH
MgFe LDH
CoAl LDH
CoFe LDH
Ir(0.3)MgAl LDH
Ir(0.3)MgFe LDH
Ir(0.3)CoAl LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
J (mA cm-2)
50
40
30
20
10
0
1.2
1.4
1.6
1.8
E-iR (V vs. RHE)

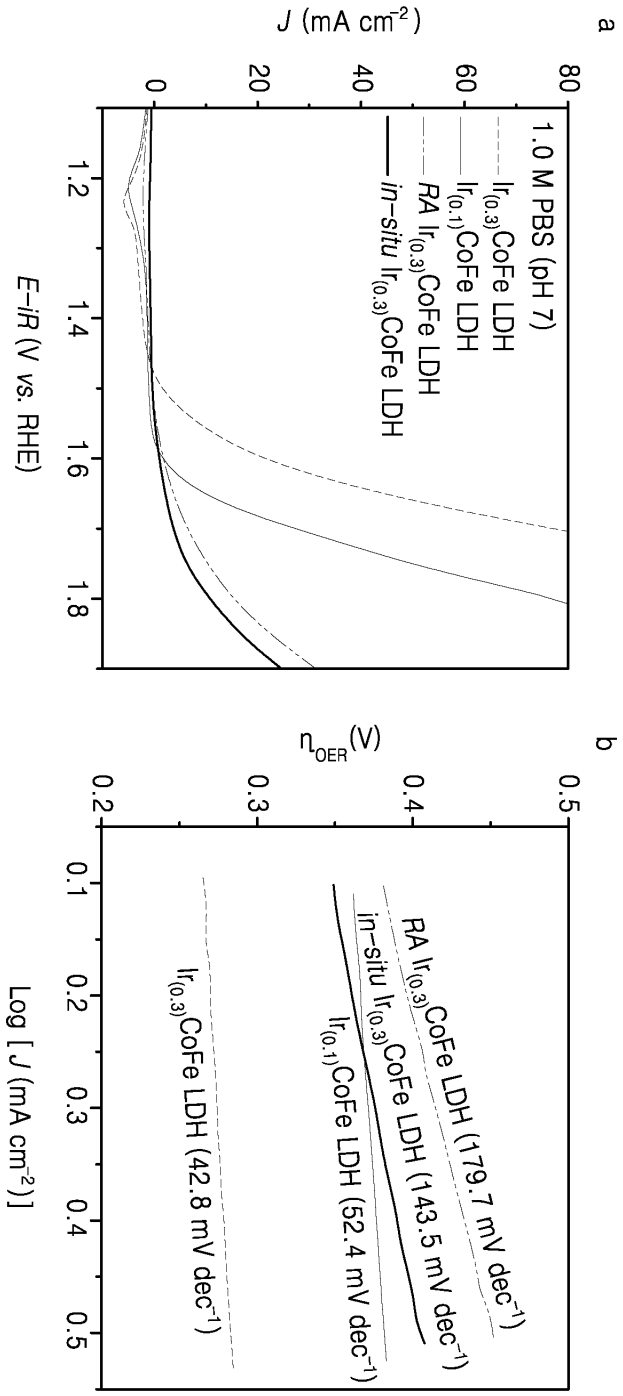
도면25


MgFe LDH 239.0 mV dec-1
CoAl LDH 226.8 mV dec-1
Ir(0.3)MgAl LDH 389.3 mV dec-1
Ir(0.3)MgFe LDH 156.9 mV dec-1
Ir(0.3)CoAl LDH 78.8 mV dec-1
ηOER (V)
Log [J (mA cm-2)]

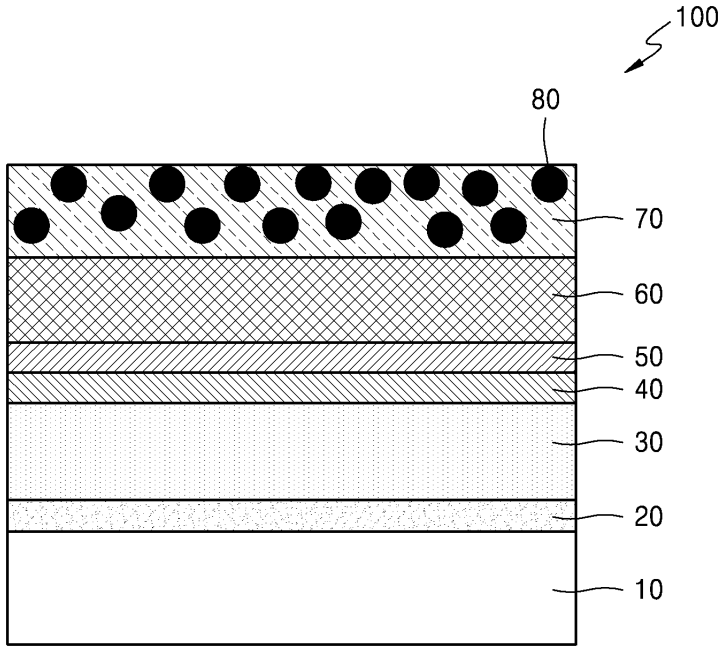
도면26


(003)
(006)
(009)
(013)
(015)
(018)
in-situ Ir(0.3)CoFe LDH
RA Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.3)CoFe LDH
CoFe LDH
Intensity (a.u.)
2 Theta (degree)

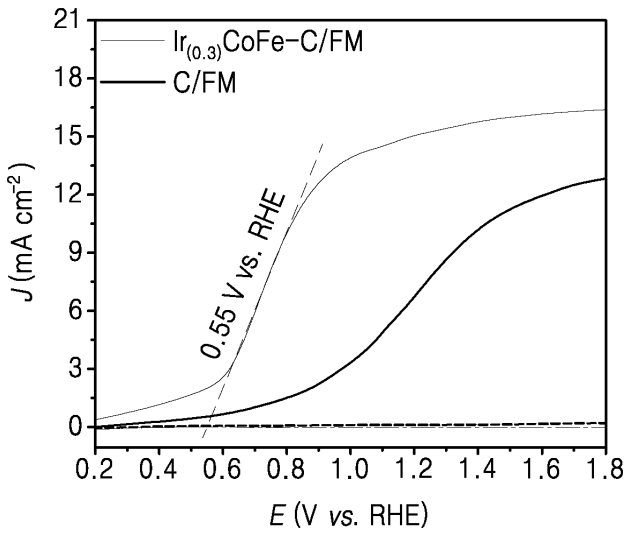
도면27


a
J (mA cm⁻²)
80
60
40
20
0
1.0 M PBS (pH 7)
Ir(0.3)CoFe LDH
Ir(0.1)CoFe LDH
RA Ir(0.3)CoFe LDH
in-situ Ir(0.3)CoFe LDH
1.2
1.4
1.6
1.8
E-iR (V vs. RHE)
b
ηOER(V)
0.5
0.4
0.3
0.2
RA Ir(0.3)CoFe LDH (179.7 mV dec⁻¹)
in-situ Ir(0.3)CoFe LDH (143.5 mV dec⁻¹)
Ir(0.1)CoFe LDH (52.4 mV dec⁻¹)
Ir(0.3)CoFe LDH (42.8 mV dec⁻¹)
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
Log [J (mA cm⁻²)]

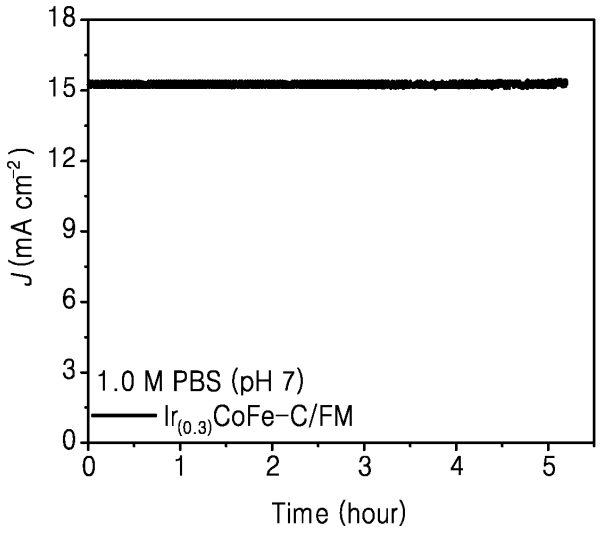
도면28


100
80
70
60
50
40
30
20
10

도면29


21
18
15
12
9
6
3
0
J (mA cm-2)
Ir(0.3)CoFe-C/FM
C/FM
0.55 V vs. RHE
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
E (V vs. RHE)

도면30


18
15
12
9
6
3
0
J (mA cm-2)
1.0 M PBS (pH 7)
Ir(0.3)CoFe-C/FM
0
1
2
3
4
5
Time (hour)