

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0069238 (43) 공개일자 2016년06월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C25B 11/04 (2006.01) C01G 51/04 (2006.01) C01G 55/00 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01) H01M 8/00 (2016.01)	(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)	
(21) 출원번호 10-2014-0174959	(72) 발명자 윤경병 서울특별시 종로구 평창3길 26-6 (평창동)	
(22) 출원일자 2014년12월08일 심사청구일자 없음	이은주 서울특별시 양천구 목동동로 100 1303동 1502호	
	(74) 대리인 손민	

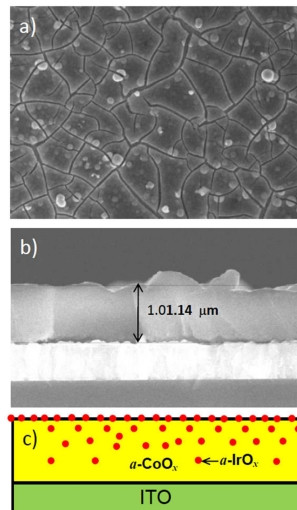
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 비정질 이리듐 산화물 및 비정질 코발트 산화물 함유 복합체 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 물 전기분해 시 $\eta @ 1 \text{mAcm}^{-2}$, 타펠 기울기, 및 재료 가격이 낮으며 TOF이 높고 안정한 양극용 재료로서 사용가능한, 비정질 이리듐 산화물 및 비정질 코발트 산화물을 함유하는 복합체; 및 이의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0093886

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 재단법인 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 나노 입자 조직화, 고성능 분자 분리막 개발 및 디바이스 제작

기 여 율 1/1

주관기관 서강대학교산학협력단

연구기간 2009.09.30 ~ 2019.09.29

명세서

청구범위

청구항 1

비정질 이리듐 산화물 및 비정질 코발트 산화물을 함유하는 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 비정질 이리듐 산화물 입자와 비정질 코발트 산화물 입자가 전부 또는 일부 인접해 있는 것이 특징인 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 비화학양론적 비정질 이리듐 산화물 및 비화학양론적 비정질 코발트 산화물을 함유하는 것이 특징인 복합체.

청구항 4

제3항에 있어서, 비정질 이리듐 산화물의 비화학양론 값은 이리듐 산화물 화학양론 값 $\pm(10 \sim 20\%)$ 이고, 비정질 코발트 산화물의 비화학양론 값은 코발트 산화물 화학양론 값 $\pm(10 \sim 20\%)$ 이며, 서로 각각 독립적인 것이 특징인 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 비정질 코발트 산화물로 된 구조물이 비정질 이리듐 산화물 나노입자들로 도핑된 것이 특징인 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서, 비정질 이리듐 산화물 및 비정질 코발트 산화물은 모두 2차원 층상 구조인 것이 특징인 복합체.

청구항 7

제1항에 있어서, 비정질 이리듐 산화물 입자들은 엷지가 공유된 8면체 사이트와 결합된 상으로 코너가 공유된 8면체 사이트를 갖는 것이 특징인 복합체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 복합체를 전도성 기판 상에 구비한 전극.

청구항 9

제8항에 있어서, 물 산화용 전극 또는 물 전기분해용 전극인 것이 특징인 전극.

청구항 10

제9항에 있어서, 발전기로부터 공급되는 전기 및 태양 전지에서 발생한 전기에 의해 구동되는 것이 특징인 전극.

청구항 11

제9항에 있어서, pH 0~14 범위인 전해질 용액에서 물의 전기분해가 수행되는 것이 특징인 물 전기분해용 전극.

청구항 12

제11항에 있어서, 염기성 전해질 완충용액에서 물의 전기분해가 수행되는 것이 특징인 물 전기분해용 전극.

청구항 13

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 복합체를 전도성 기관 상에 구비한 전극 상에서, 물을 전기분해하는 것이 특징인 물 전기분해 방법.

청구항 14

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 복합체를 전도성 기관 상에 구비한 양극을 포함하는 물 전기분해장치.

청구항 15

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 복합체를 전도성 기관 상에 구비한 전극 상에서, 물을 전기분해하는 단계를 포함하여, 산소, 수소 또는 둘다를 제조하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 복합체를 전도성 기관 상에 구비한 양극을 포함하는 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비정질 이리듐 산화물 및 비정질 코발트 산화물을 함유하는, 바람직하게는 비정질 이리듐 산화물 입자와 비정질 코발트 산화물 입자가 전부 또는 일부 인접해 있는 복합체 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 물을 전기분해하면 수소와 산소를 얻을 수 있다.
- [0003] 물의 전기분해는 산소 및/또는 수소 가스의 생성 뿐만 아니라, 에너지 저장에 있어서도 매우 중요한 프로세스이다. 물을 수소 가스 및 산소 가스로 분리함으로써 에너지가 소비되고, 수소 및 산소 가스가 재조합하여 물을 생성하는 경우 에너지가 형성된다.
- [0004] 수소는, 탄소가 없는 에너지 저장 매체로서 많은 이점을 나타내며, 화학 연료로 가장 높은 에너지 밀도를 가지고, 수소는 재생 가능 에너지에 의해 구동된 물의 전해를 통하여 지속 가능한 양식에서 용이하게 생성할 수 있다.
- [0005]
- [0006] 한편, 다량의 화석 연료의 사용에 의해 야기되는 급속한 기후변화를 완화시키는 수단으로써, 태양 전기에 의해 구동되는 물의 전기분해(solar electricity driven water electrolysis)가 큰 주목을 받고 있다.
- [0007] 태양 전기에 의해 구동되는 물의 전기분해 방법이 산업계에 널리 활용되기 위해서는, 전극들의 성능이 향상되어야 하고, 전극 재료의 가격이 낮아져야 한다. 특히, 양극의 성능 강화 및 이들 재료의 가격 저하는 태양 전기에 의해 구동되는 물의 전기분해가 상업화되기 위한 중요한 인자이다. 양극 성능을 평가하는 중요 인자들은 과전압(η , overpotential, 적절한 속도로 물 산화를 구동하는데 필요한 열역학적 전압에 추가되는 에너지) 또는 1 cm^2 당 1 mA 의 전류 밀도(C_d)를 얻기 위한 과전압 ($\eta @ 1 \text{ mAcm}^{-2}$), 타펠 기울기 (전류밀도와 과전압간의 플롯에서 나타나는 기울기), 턴오버 주파수(turnover frequency, TOF, 특정 전압에서 시간당 하나의 활성 원소가 처리하는 전자 수, Cd), 및 안정성(stability)이다. 양극 성능들을 강화하기 위해서는, η 및 타펠 기울기는 낮아야 하고, TOF 및 안정성은 증가하여야 한다.
- [0008] 과전압이 낮은 양극 물질로서 결정성 RuO_2 및 비결정성 Ir 산화물 ($\alpha\text{-IrO}_x$)가 큰 주목을 받아왔다. 이들의 $\eta @ 1 \text{ mAcm}^{-2}$ 값들은 보통 $0.2 \sim 0.25 \text{ V}$ 이다. 그러나, RuO_2 는 염소이온 (Cl^-)을 함유하는 전해질 용액에서 안정하지

않으며 두 물질 모두 매우 고가의 물질들이다. 이러한 점에서, 훨씬 저렴한 비결정성 및 비화학량적인 코발트 산화물($a\text{-CoO}_x$ 로 지칭)이 큰 주목을 받아오고 있다. 그러나, 이의 $\eta@1\text{mAcm}^{-2}$ 값 ($>0.40\text{ V}$) 및 타펠 기울기(60 mV dec^{-1})는 $a\text{-IrO}_x$ 전극의 $\eta@1\text{mAcm}^{-2}$ 값 ($0.2 \sim 0.25\text{ V}$) 및 타펠 기울기 (40 mV dec^{-1})보다 훨씬 높다. 게다가, $a\text{-CoO}_x$ 의 TOF 값은 $a\text{-IrO}_x$ 의 값 ($<8\text{ s}^{-1}$)보다 비교도 안될 정도로 낮다 (0.001 s^{-1}).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 $\eta@1\text{mAcm}^{-2}$, 타펠 기울기, 및 재료 가격이 낮으며 TOF가 높고 안정한 양극 재료를 개발하는 것이 목적이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 제1양태는 비정질 이리듐 산화물 및 비정질 코발트 산화물을 함유하는, 바람직하게는 비정질 이리듐 산화물 입자와 비정질 코발트 산화물 입자가 전부 또는 일부 인접해 있는, 복합체를 제공한다.

[0011] 본 발명에 따른 복합체는, 비화학양론적 비정질 이리듐 산화물 및 비화학양론적 비정질 코발트 산화물을 함유하는 것이 바람직하다. 이때, 비정질 이리듐 산화물의 비화학양론 값은 이리듐 산화물 화학양론 값 $\pm (10 \sim 20\%)$ 이고, 비정질 코발트 산화물의 비화학양론 값은 코발트 산화물 화학양론 값 $\pm (10 \sim 20\%)$ 이며, 서로 각각 독립적인 것이 바람직하다.

[0012] 상기 복합체의 비제한적인 예는, 비정질 코발트 산화물로 된 구조물(예, 전극)이 비정질 이리듐 산화물 나노입자들로 도핑된 것일 수 있다.

[0013] 한편, 본 발명에 따른 복합체 내 비정질 이리듐 산화물 및 비정질 코발트 산화물은 모두 2차원 층상 구조일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명에 따른 복합체 내 비정질 이리듐 산화물 입자들은 엣지-공유된 8면체 사이트와 결합된 상으로 코너-공유된 8면체 사이트를 가질 수 있다.

[0015] 본 발명의 제2양태는 본 발명의 제1양태에 따른 복합체를 전도성 기판 상에 구비한 전극을 제공한다.

[0016] 상기 전극은 물 산화용 전극 또는 물 전기분해용 전극일 수 있다. 상기 전극은 발전기로부터 공급되는 전기 및 태양 전지에서 발생한 전기에 의해 구동될 수 있다.

[0017] 물의 전기분해는 pH 0~14 범위인 전해질 용액에서 수행될 수 있다. 특히, 본 발명에 따르면, 물의 전기분해가 염기성 전해질 용액에서 수행되더라도 상기 복합체로 구성된 양극은 안정하다.

[0018] 본 발명의 제3양태는 본 발명의 제1양태에 따른 복합체를 전도성 기판 상에 구비한 전극 상에서, 물을 전기분해하는 것이 특징인 물 전기분해 방법을 제공한다.

[0019] 본 발명의 제4양태는 본 발명의 제1양태에 따른 복합체를 전도성 기판 상에 구비한 양극을 포함하는 물 전기분해장치를 제공한다.

[0020] 본 발명의 제5양태는 본 발명의 제1양태에 따른 복합체를 전도성 기판 상에 구비한 전극 상에서, 물을 전기분해하는 단계를 포함하여, 산소, 수소 또는 둘다를 제조하는 방법을 제공한다.

- [0021] 본 발명의 제6양태는 본 발명의 제1양태에 따른 복합체를 전도성 기판 상에 구비한 양극을 포함하는 (재생용) 연료전지를 제공한다.
- [0022] 본 발명에서 전도성 기판은 재료 및 구조에 제한은 없으나, 메쉬 (mesh), 다공성, 마이크로 로드 어레이 형태 등 다양한 입체구조 또는 형태를 가질 수 있으며, 금속 기판, 투명 산화물 기판, 흑연 등일 수 있다.
- [0023] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.
- [0024] 일반적으로 전극의 특성을 나타내는 인자들은 과전압의 크기, 타펠 기울기, 턴오버 주파수(Turnover Frequency, TOF), 전극 안정성, 전극물질의 가격이다. 과전압은 보통 1 mA의 전류밀도(current density)를 발생하는데 필요한 과전압 (η at 1mA cm⁻²)으로 나타내며 낮을수록 좋다. 타펠 기울기도 낮을수록 과전압 증가분에 대한 전류밀도 증가분이 커진다. TOF는 전극반응에 참여하는 원자수 대비 특정 전압(potential)에서의 전류밀도인데, 산화 전극의 경우 보통 RHE 기준 1.91 V at pH = 7 (Ag/AgCl 기준 전극 대비 1.3 V)에서의 전류밀도의 비로 나타내며, 이 값은 클수록 좋다. 안정성은 높을수록 좋고 가격은 저렴할수록 좋다.
- [0025] 과전압이 낮은 양극 물질로서 결정성 RuO₂ 및 비결정성 Ir 산화물 (a-IrO_x)가 큰 주목을 받아왔다. 그러나, RuO₂ 나 a-IrO_x는 둘 다 가격이 비싼 단점이 있다.
- [0026] 이러한 관점에서 비결정성 CoO_x (a-CoO_x)는 지구에 풍부한 원소(earth abundant element)의 산화물이라는 점과 중성의 전해질 용액에서 작동된다는 점에서 많은 관심을 받아왔다. 그러나, a-CoO_x는 과전압이 a-IrO_x의 과전압 보다 높은 단점이 있다. 또한, 타펠 기울기 관점에서 보면 RuO₂, a-IrO_x, a-CoO_x는 35~40, 40, 60 로서 일반적으로 40 이상이다. TOF (s⁻¹)관점에서 보면 RuO₂, a-IrO_x, a-CoO_x는 각각 0.2, 8, 4.5~6 (s⁻¹)로서 10 s⁻¹이하의 값을 가지고 있다.
- [0027] 이러한 배경하에 본 발명자들은 과전압이 0.2 V 보다 낮고, 타펠 기울기가 40 이하이고, TOF가 10 s⁻¹이상이고, 안정하며, 가격이 RuO₂, a-IrO_x 보다 훨씬 저렴한 물산화 전극 재료를 개발하고자 하였다.
- [0028] 본 발명자들은 a-IrO_x 나노입자 ~5 mol%로 도핑된 a-CoO_x 전극(a-IrO_x/a-CoO_x)을 개발한 결과, a-CoO_x로만 된 전극 및 a-IrO_x로만 된 전극보다 성능이 훨씬 우수하여 C_d=1mA/cm²에서의 η 값이 0.2V 보다 낮고, 타펠 기울기가 ~30 mV dec⁻¹, TOF이 19.0 s⁻¹이 되며, pH 0~14에서 안정하게 작동된다는 현상을 발견하였다.
- [0029] [a-CoO_x]_{ITO}(비교예 1) 및 [a-IrO_x/a-CoO_x]_{ITO}(실시예 1)에 대해, 0.1 M 인산 완충액 조건 하 pH = 7 및 pH = 13.9에서의 순환전류곡선(cyclic voltamograms)은 도 2a 및 2b에 도시되어 있다. pH = 7 및 pH = 13.9에서 이에 대응되는 타펠 그래프들(Tafel plots)이 도 2c 및 2d에 도시되어 있다. [a-IrO_x/a-CoO_x]_{ITO}의 개시 전압(onset potentials)은 1.44 V (pH = 7) 및 1.41 V (pH = 13.9)이었다(모든 전압들은 달리 언급이 없는 한 RHE에 관한 것이다). 이들 전압들은 a-IrO_x 전극 [a-IrO_x]_{ITO}의 전압(1.45 ~ 1.48 (pH = 7) 및 1.47 ~ 1.52 V (pH = 13))과 유사하였다.
- [0030] 0.1 M 인산 완충액 조건 하에, [a-CoO_x]_{ITO}의 η @1mAcm⁻² 값들이 0.37 (pH = 7) 및 0.34 V (pH = 13)인 반면, [a-IrO_x/a-CoO_x]_{ITO}의 η @1mAcm⁻² 값들은 0.22 V (pH = 7) 및 0.19 V (pH = 13.9)이었다(표 1). 따라서, a-CoO_x/ITO 가 a-IrO_x로 도핑된 결과, pH에 상관없이 η @1mAcm⁻²가 0.15 V정도 실질적으로 감소하였다. 알려진

$[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 $\eta@1\text{mAcm}^{-2}$ 값은 0.4 V (pH = 7) 이었고, $[a\text{-IrOx}]_{\text{ITO}}$ 의 경우는 0.20 V (pH = 7) 및 0.22 V (pH = 13)이다. $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 $\eta@1\text{mAcm}^{-2}$ 은 $[a\text{-IrOx}]_{\text{ITO}}$ 와 유사하거나 작다(표 1). 따라서, $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 가 오직 5% $a\text{-IrOx}$ 를 함유하고 있음에도 불구하고, $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 성능은 $\eta@1\text{mAcm}^{-2}$ 측면에서 $[a\text{-IrOx}]_{\text{ITO}}$ 전극과 유사하거나 보다 더 우수하다.

[0031] $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 측정된 타펠 기울기는 $29 \sim 34 \text{ mV dec}^{-1}$ 인 반면, $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 은 $56 \sim 60 \text{ mV dec}^{-1}$ 이었다(표 1). 따라서, $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 를 $a\text{-IrOx}$ 로 도핑할 때 $\eta@1\text{mAcm}^{-2}$ 뿐만 아니라 타펠 기울기가 상당히 ($22 \sim 27 \text{ mV dec}^{-1}$ 정도) 감소한다 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 타펠 기울기는 $[a\text{-IrOx}]_{\text{ITO}}$ ($38\sim44\text{mVdec}^{-1}$)보다 훨씬 작다(표 1).

[0032] 1.913 V 및 pH = 7 에서 $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 및 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 TOF 계산값은 각각 0.19 및 19 s^{-1} 이다(표 1, 도 9). 따라서, $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 를 $a\text{-IrOx}$ 나노입자들로 도핑하면 TOF가 100배 증가한다. 이는 $a\text{-IrOx}$ 도핑 결과 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER) 속도에서 현저한 증가(2 자릿수 만큼)가 있음을 의미한다. $[a\text{-IrOx}]_{\text{ITO}}$ 의 보고된 TOF 값이 대략 $6 \sim 8 \text{ s}^{-1}$ 이기 때문에, 상기 도핑은 $[a\text{-IrOx}]_{\text{ITO}}$ 보다 TOF를 2~3배 증가시킨 것이다.

[0033] 1 M 인산 완충액에서 pH 조건들을 4.54 ~ 13.9로 달리하면서 형성된 타펠 그래프들이 도 3a에 도시되어 있다. $a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}/\text{ITO}$ 의 측정된 타펠 기울기는 $25.9 \sim 34 \text{ mV dec}^{-1}$ (평균 = 31.4 mV dec^{-1})이다. 일정 전압에서 $\ln Cd$ 대 pH 의 그래프(0.7 V vs. Ag/AgCl, 도 3b)에 따르면, 기울기는 거의 2 (1.8)에 가깝다. 따라서, $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 경우 낮은 과전압 영역에서 OER 의 반응 전류(kinetic current, i_k) 는 하기 수학적 식 1로 표시될 수 있다.

[0034] [수학적 식 1]

$$i_k = nFAk(a_{H^+})^{-2} \exp\left(\frac{F\eta}{2RT}\right) \quad (1)$$

[0035]

[0036] 여기서, n은 전자 수, F는 패러데이 상수, A는 면적, K는 OER 반응의 속도 상수이다.

[0037] 1 mA cm^{-2} 를 제공하는 전압이 가해질 때 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 에서 $(\delta V / \delta \text{pH})i$ 그래프는 도 3c에 도시되어 있다. 여기에, 종래 문헌으로부터 나온 $[a\text{-IrOx}]_{\text{ITO}}$ 의 데이터값들 및 OER 의 열역학적 전압에 대응하는 그래프도 도시되어 있다. $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 에서의 $\eta@1\text{mAcm}^{-2}$ 값들(pH = 4.5, 7.2, 8.7, 10.7, 및 13.9에서 각각 0.2, 0.17, 0.14, 0.12, 및 0.17 V임)은 1 M 전해질 조건에서 0.2 V (평균 = 0.16 V) 보다 실질적으로 작다. 또한, 평균 $\eta@1\text{mAcm}^{-2}$ 값도 $[a\text{-IrOx}]_{\text{ITO}}$ 의 평균값보다 작다.

[0038] 기울기가 -0.06 V pH^{-1} (도 3c) 라는 실험값으로부터 수학적 식 2를 추론하고, 타펠 기울기가 거의 30이라는 실험값으로부터 수학적 식 3을 추론하였다.

[0039] [수학식 2]

$$\left(\frac{\delta V}{\delta pH}\right)_i = -\left(\frac{RT}{F}\right) \quad (2)$$

[0040]

[0041] [수학식 3]

$$\left(\frac{\delta V}{\delta \ln i}\right)_{pH} = \left(\frac{RT}{2F}\right) \quad (3)$$

[0042]

[0043] 수학식 2 및 3을 만족시키기 위해 수학식 1에서 전자 수(n)을 2로 설정하였다(수학식 4).

[0044] [수학식 4]

$$i_k = 2FAk(a_{H^+})^{-2} \exp\left(\frac{F\eta}{2RT}\right) \quad (4)$$

[0045]

[0046] 따라서, 본 발명자들은 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 상에서 2개의 전자(electron) 프로세스들이 (협조하여 또는 순차적으로) 일어나고, 이어서 속도결정단계(rds)인 OER가 일어난다는 점과, 속도결정단계는 전자 전달과 관련이 없다는 것을 발견하였다.

[0047] 또한, (1.51 V 및 pH 13에서) C_d 값이 실험 5시간 동안 2.8 mA cm^{-2} 에서 일정하게 유지되었으며(도 3d), 이로부터 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 이 안정하다는 것을 확인하였다. 측정된 패러데이 효율은 100 %이다(도 10). $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 C_d 도 일정하나, 1.5 mA cm^{-2} 라는 점을 주목하라. 도 3d에서 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 C_d 변동은 전극 표면 상에서 O_2 버블의 격렬한 형성으로 인해 발생한다. 이러한 현상은 인가되는 전압이 1.67 V로 증가하면 더욱 심해진다. 염기성 용액(1 M NaOH)에서 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 순환 전압전류 곡선은 수회 사이클동안 동일하게 유지되는데, 이는 전극이 안정하다는 것을 의미한다(도 10).

[0048] $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 및 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 Co K- 및 Ir LIII-엣지 EXAFS(extended X-ray absorption fine structure) 스펙트럼의 푸리에-변환 (FT) 반경 분포 함수 (RDF)는 도 5에 도시되어 있다. 전압이 인가되지 않았을 때, $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 및 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 모두에서 Co 이온에 대한 전체 RDF 피크 값들은 전형적으로 2차원 층상 구조인 것이 특징이며, 여기서, Co^{IV} 이온들 주변의 각 8면체 환경은 di- μ_2 -oxo 다리연결을 통해 (도 11) 엣지들을 공유하며 서로 연결되어 있고, 이는 선행 연구결과와 일치한다. 첫번째 FT 피크는 단일 8면체 내에 있는 Co-O 결합으로부터 나온 것이고, 두번째 피크는 di- μ_2 -oxo 다리연결된 이웃 8면체들을 통한 Co-Co 결합 거리에 대응한다. $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 에 있는 Ir 이온들의 전체 RDF 피크값들도 2차원 층상 구조인 것이 특징이다. 그러나, 흥미롭게도, $\sim 3.5 \text{ \AA}$ 근처의 추가된 세번째 FT 피크는, (mono- μ -oxo 다리결합을 통해) 코너를 공유하는 IrO_6 8면체와 관련있는 Ir LIII-엣지 RDF로부터 관찰되었다. 따라서, $a\text{-IrOx}$ 나노입자들이 주요 상(phase)으로서 엣지-공유된 8면체 사이트를 가지며 작은 상(minor phase) 또는 결합된 상으로 코너-공유된 8면체 사이트를 갖는다는 것을 확인하였다. 벨러(Beller) 등도 상기 작은 상을 관찰하였다. 계산된 EXAFS 구조 매개변수들은 표 2 및 표 3에 요약되어 있다.

발명의 효과

[0050] 본 발명에 따라, ITO 전극에 비정질 코발트 산화물이 얹혀진 전극 $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 에 5% 비정질 이리듐 산화물($a\text{-IrOx}$) 나노입자들을 도핑하면, $\eta @ 1\text{mAcm}^{-2}$, 타펠 기울기 및 TOF 가 $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 및 $[a\text{-IrOx}]_{\text{ITO}}$ 보다 우수하고 매우 안정한 전극 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 이 형성된다는 것을 발견하였다. $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 에는 $a\text{-CoOx}$ 및 $a\text{-IrOx}$ 나노입자들 모두가 엣지를 공유하는 2차원 층상 구조로 존재한다. $a\text{-IrOx}$ 나노입자들은 또한 코너를 공유하는 IrO_6 8면체 결합을 가지고 있다. $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 는 재료 가격 및 전극성능 면에서 $[a\text{-IrOx}]_{\text{ITO}}$ 보다 훨씬 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0051] 도 1a) 및 b)는 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 SEM이미지들(a: 상부 면, b: 측면)이다. 도 1c)는 $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 필름 내 $a\text{-IrOx}$ 의 농도 프로파일을 나타낸 모식도이다.

도 2 a) 및 b)는 1 M NaOH 용액 내 pH 7 인산 완충액 (0.1 M) 및 pH 13.9 인산 완충액에서 $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 및 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 전극의 순환전류곡선이다. 도 2 c) 및 d)는 타펠 그래프, $\eta = V_{\text{appl}} - iR - E^\circ$ (η 는 과전압이고, iR 은 용액 저항, E° 는 물산화를 위한 열역학 전압).

도 3a)은 pH = 4.54, 7.2, 8.7, 10.7, 및 13.9 각각(이에 대응되는 1M 인산 완충액, 그리고 pH = 13.9의 경우 1 M NaOH 용액)에서 직렬 저항 ($\eta = V_{\text{appl}} - iR$)에 대해 정정된 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 타펠 그래프이다.

도 3b)는 해당하는 인산 완충액 중 0.7 V vs. Ag/AgCl에서, $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 경우 pH에 대한 $\ln Cd$ 그래프이다.

도 3c)는 $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 및 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 경우 pH에 대한 $\eta @ 1\text{mAcm}^{-2}$ 의 그래프이다.

도 3d)는 $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 및 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 경우 pH = 13 및 전압 1.67, 1.51 및 1.51 V (vs. RHE)에서 5시간 동안 수행된 시간에 대한 Cd 의 그래프이다.

도 4는 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 XANES 스펙트럼이다. 도 4a)는 전압이 인가되지 아닐 때(파랑), 기준 화합물에 대해 1.97 V vs RHE (분홍)이 인가될 때 Co-K 엣지 XANES 스펙트럼이다. 도 4b)는 전압이 인가되지 아닐 때(파랑), 기준 화합물에 대해 1.97 V vs RHE (분홍)이 인가될 때 Ir-LIII-엣지 XANES 스펙트럼이다.

도 5는 pH = 13에서 상이한 전압이 인가될 때 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 에 대한 Co-K 엣지 EXAFS 스펙트럼 및 Ir-LIII-엣지 EXAFS 스펙트럼이다.

도 6은 pH = 13에서 $[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{2-}$ 용액으로부터 제조된 비정질 이리듐 산화물($a\text{-IrOx}$) 나노입자들의 TEM 이미지이다.

도 7은 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 TEM 상에서의 EDS 원소 맵핑이다. 흰색은 Co이고, 녹색은 Ir이며, 필름 내 Ir 의 분포 프로파일이다.

도 8는 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 경우, pH 7 인산 완충액에서 5 mV s^{-1} 스캔 속도로 0.4~0.6 V 에서 $\text{Ir}^{\text{IV/III}}$ 의 통합(Integration)을 나타낸 것이다. 커버리지(coverage)는 $\Gamma_{\text{Ir}} = 4.757 \times 10^{-10}\text{ molcm}^{-2}$ 이었다.

도 9은 5.7 시간 동안 $Cd = 2.78\text{ mA cm}^{-2}$ 로 1.57 V(iR 강하로 보정된 것임)에서 양극(anode)으로 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 를 사용하여 1M NaOH 용액의 전기분해로부터 생산된 O_2 발생량이며 Faradaic 효율이 100%임을 보여준다.

도 10은 5 mV s^{-1} 의 스캔 속도로 pH 13.9, (1 M NaOH) 에서 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 에 대한 5개의 연속 cyclic voltammetry (CV) 곡선이다.

도 11는 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 내 $a\text{-CoOx}$ 및 $a\text{-IrOx}$ 의 예상되는 구조이다.

도 12은 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 의 *in-situ* X-선 흡수 분광법을 측정하기 위한 반응기 셋업이다. 모든 스펙트럼은 3.0 GeV, 250 mA 의 환전류(ring current)하, 포항가속기 광원(PLS-II)의 BL10C (multipole-wiggler) 빔라인 상에서 기록하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0053] [재료]

[0054] $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (99.99%), KH_2PO_4 , K_2HPO_4 는 알드리치에서 구매하였다. K_2IrCl_6 은 Alfa Aesar에서 구매하였다. 인듐 주석 산화물(ITO)로 코팅된 유리 슬라이드들은 삼성에서 구입하였다. ITO 유리의 표면 저항은 $24 \Omega \text{cm}^{-1}$ 이었다.

[0055] [전기화학 방법]

[0056] 모든 전기화학 실험들은 기준 전극으로 Ag/AgCl 및 상대 전극으로 Pt 메시(mesh)를 구비한 Gamry 정전위 상에서 실온에서 수행하였다. 전극 전압은 식 $E(\text{NHE}) = E(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 0.2 \text{ V}$ 를 사용하여, NHE 스케일로 전환하였다.

[0057] [제조예 1] $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 제조

[0058] 미세 기공 유리 분말 연결점 (a fine porosity glass frit junction)을 구비한 2개 구획 전기화학 셀을 이용하여, ITO 유리판 상에 $a\text{-CoOx}$ 을 전기증착시켰다. 두 구획은 모두 pH 7 인산 완충액 100 mL (aliquot)로 충전하였다. 작동 구획 안에, 추가로 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 를 첨가하여 Co^{2+} 농도가 0.5 mM가 되게 하였다. ITO 유리판을 작동 전극으로 사용하였다. 사용 전에, ITO 유리를 아세톤 및 탈이온수로 세척하였다. 구체적으로, ITO 유리판의 4개 엣지들을 스카치 테이프로 마스킹하고 $\sim 0.92 \times 0.92 \text{ cm}^2$ 를 Co^{2+} 용액에 침지하였다. 기준전극을 ITO 표면으로부터 $\sim 1 \text{ cm}$ 이격시킨 상태에서 교반 없이 0.95 V (iR 보정 없이)에서 전기증착을 수행하였다. 이때 사용된 총 coulomb은 4.2 C 정도 이다.

[0059] 제조된 $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 에서 $a\text{-CoOx}$ 층의 두께는 $1.1 \mu\text{m}$ 이었다. $a\text{-CoOx}/\text{ITO}$ 은 흑갈색을 띠었고, 이 상태에서 Co의 산화상태는 IV이었다. $a\text{-CoPi}/\text{ITO}$ 의 Co^{4+} 는 물에 의해 서서히 환원되어 Co^{3+} 로 변하여 노란색을 띤다.

[0060] [제조예 2] $a\text{-IrOx}$ 나노입자 용액 준비

[0061] Wohler 법에 따라, K_2IrCl_6 (6mg)를 10 mL 의 0.1 M NaOH 용액에 녹인 후, 90℃의 수조(water bath) 에서 20분간 가열하고, 얼음조에 즉시 냉각시켜, $a\text{-IrOx}$ 나노입자들이 과성장하는 것을 억제하였다. 투명한 용액은 잘 분산된 $\sim 2 \text{ nm}$ 직경의 나노입자들을 함유하고 있었으며 (도 6), 실온에서 pH 13에서 2달 이상 변하지 않았다. 전기분해 직전에 0.1 M NaOH 용액으로 4배 희석하였다.

[0062] [제조예 3] $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 준비

[0063] 3 μm 필름 연결을 갖는 2개 구획 전기화학 셀에 담긴, 새롭게 준비한 $a\text{-IrOx}$ 수용액 (10 mL, 0.3 mM 의 Ir^{IV})에 $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 전극을 침지시켰다. 다른 쪽 구획(counter compartment)에는 10 mL 의 0.1 M NaOH 용액으로 충전하였다. $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 전극(0.85 cm^2)을 용액에 침지하였다. Pt 메시를 상대 전극으로 사용하였다. 교반 없이 (iR 보정 없이) 0.75 V에서 1시간동안 전기분해를 수행하였다. 기준 전극은 ITO 표면으로부터 1 cm 이격시켰다.

- [0064] $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 전극에 4.5 mA cm^{-2} 의 애노드 전류를 흘려, $a\text{-IrOx}$ -도핑된 $a\text{-CoOx}/\text{ITO}$ 전극들($[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$)을 제조하였다. IrO_y 의 양은 매우 작아서 필름의 두께는 변하지 않았다.
- [0065] $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 전극의 주사전자 현미경(SEM) 이미지의 상부 및 측면도가 도 1a 및 1b에 도시되어 있다, $a\text{-CoOx}$ 필름 내 Ir의 농도 프로파일에 따르면, $a\text{-IrOx}$ d의 농도가 필름의 상부에서 하부로 갈수록 11.6%에서 0%로 감소하였다(도 8). 따라서, 도 1c에 도시된 바와 같이, $a\text{-IrOx}$ 나노입자들의 로딩이 상부에서 하부로 갈수록 점차적으로 감소하였다. ICP-MS로 측정된, $a\text{-CoOx}$ 내 $a\text{-IrOx}$ 의 총량은 5 mol%이었다. 커버리지 계산값(calculated coverage, Γ_{Ir})은 $7.9 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ 이었다.
- [0066] [실험예 1] 상이한 pH에서 iR 강하 측정
- [0067] 상이한 pH를 갖는 다양한 인산 완충액에서 iR 강하를 측정하기 위해, 2개-구획 전해 셀(two-compartment electrolytic cell)을 각각 pH가 4.54, 7.2, 8.7, 10.7인 새롭게 준비한 1 M 인산 완충액과 pH가 13.9인 새롭게 준비한 1 M NaOH 용액으로 충전하였다. 작동 전극으로서 면적이 0.85 cm^2 인 ITO 유리판을 완충액에 침지하고, 해당하는 저항을 측정하였다. pH 4.54, 7.2, 8.7, 10.7, 및 13.9에서의 저항은 각각 43, 40, 33, 36 및 29 Ω 이었다.
- [0068] [실험예 2] 타펠 기울기
- [0069] 각 측에 10 mL의 새로운 전해액을 담고 있는 2개-구획 셀에서 다양하게 인가된 전압에서 각 인산 완충액에서 전기분해를 수행하여 전류-전압 그래프를 얻었다. 새롭게 준비한 전극들(면적 = 0.85 cm^2)을 건조 없이 사용하였다. 각 pH에 적절한 전압범위 내에서 20 mV 단계씩 다양하게 인가한 전압에서 정상 전류(steady-state currents)를 측정하였다. 구체적으로, 2~3분 내에 각 전압에서 정상상태에 전류가 다다랐다. 데이터 수집이전에 측정된 용액 저항들을 사용하여 iR 강하에 대한 타펠 그래프를 정정하였다.
- [0070] [실험예 3] In-situ X-선 흡수 분광법
- [0071] 새롭게 준비한 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 전극을 1일 동안 탈이온화된 증류수에 저장하였다. Kapton 폴리이미드 필름으로 제조된 벽을 구비한 1개 구획 전기화학 셀을 준비하였고(도 12), 전극의 활성 면을 Kapton 폴리이미드 필름으로부터 $500 \mu\text{m}$ 이격 배치시켜 작동 전극의 활성 면과 Kapton 폴리이미드 필름 사이에 전해질 용액의 부피를 최소화하여, 전해질 용액에 의한 X-선 신호의 흡수를 최소화하였다. 측정 동안 작동 전극의 활성 면과 Kapton 폴리이미드 필름 사이 간격 안으로 새로운 전해질 용액을 공급하기 위해, 순환 펌프를 이용하여 상기 간격의 바닥으로부터 상부로 전해질 용액을 순환시켰다. Ag/AgCl 기준 전극 및 Pt 메시 상대 전극을 사용하였다. 전압(vs Ag/AgCl)을 연속적으로 0.2 V에서 1.0 V로, 그리고 1.0 V에서 -0.2 V로 변화시켰다. 3.0 GeV, 250 mA의 환전류 하, 포항 광원(PLS-II)의 BL10C (multipole-wiggler) 빔라인 상에서 모든 X-선 흡수 분광값들을 기록하였다.
- [0072] <결과>
- [0073] 표 1에는 $[a\text{-IrOx}]_{\text{ITO}}$, $[a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$, 및 $[a\text{-IrOx}/a\text{-CoOx}]_{\text{ITO}}$ 성능들이 비교되어 있다.

[0074] [표 1]

Electrode	[Buffer] (M)	$\eta@1\text{mAcm}^{-2}$ (V)			Tafel slope (mV dec^{-1})			TOF (s^{-1}) ^a pH 7	Ref.
		pH 7	13	13.9	7	13	13.9		
[a-IrO ₂] _{ITO}	0.1	-	0.2 ^b	-	-	-	-	~6	5c
	1.0	0.28 ^b	-	-	-	-	-	-	5c
	0.1	0.20	0.22	-	38	41	-	8	5a
	3.0	-	-	-	38	44	-	-	5a
[a-CoO ₂] _{ITO}	0.1	0.40	-	-	60	-	-	-	7a
	-	0.40	-	-	-	-	-	0.001	6c
	0.1	0.37	0.34	-	56	56	-	0.19	This work
	1.0	-	-	0.27	-	-	42	-	This work
[a-IrO ₂ /a-CoO ₂] _{ITO}	0.1	0.22	0.19	-	34	29	-	19	This work
	1.0	0.17	-	0.18	33	-	34	-	This work

^aAt 1.913 V.^[9] ^b η value for C_d to reach 0.5 mA cm⁻².

[0075]

[0076] 표 2는 [a-CoOx]_{ITO}의 Co K-엣지 k_2 -가중 EXAFS 스펙트럼에 대해 EXAFS 커브-피팅한 것(EXAFS curve-fitting)으로부터 나온 구조적 매개변수를 정리한 것이다.

[0077] [표 2]

Edge	Path	ΔE (eV) ^a	N ^b	R (Å) ^c	σ^2 ($\times 10^{-3} \text{Å}^2$) ^d
Pristine	Co-O	-0.81	4.9	1.89(1)	2.64
	Co-[Co] _{edge-shared}	-0.97	3.9	2.85(3)	2.65
+0.2 ^e (+1.17) ^f	Co-O	-4.97	6.3	1.86(1)	2.96
	Co-[Co] _{edge-shared}	-4.18	5.1	2.82(2)	2.93
+0.6 ^e (+1.57) ^f	Co-O	-3.80	5.9	1.87(9)	3.72
	Co-[Co] _{edge-shared}	-1.43	4.8	2.84(1)	2.62
+1.0 ^e (+1.57) ^f	Co-O	0.13	5.6	1.89(8)	2.92
	Co-[Co] _{edge-shared}	-0.52	4.8	2.84(7)	2.86
+0.6 ^e (+1.57) ^f	Co-O	-4.92	4.9	1.86(5)	3.24
	Co-[Co] _{edge-shared}	-1.18	4.2	2.84(2)	2.89
+0.2 ^e (+1.17) ^f	Co-O	-0.95	6.0	1.90(1)	2.43
	Co-[Co] _{edge-shared}	-3.72	5.0	2.82(8)	2.85
-0.2 ^e (-0.77) ^f	Co-O	0.24	5.2	1.92(1)	3.27
	Co-[Co] _{edge-shared}	-5.79	4.1	2.82(3)	3.12

^aEnergy shift, ^bCoordination number, ^cBond distance, ^dDebye-Waller factor for each scattering path, ^eIn V vs. Ag/AgCl. ^fIn V vs. RHE.

[0078]

[0079] 표 3은 [a-IrOx/a-CoOx]_{ITO}의 Co K-엣지 k_2 -가중 EXAFS 스펙트럼에 대해 EXAFS 커브-피팅한 것으로부터 나온 구조적 매개변수를 정리한 것이다

[0080] [표 3]

Edge	Path	ΔE (eV) ^a	N ^b	R (Å) ^c	σ^2 ($\times 10^{-3} \text{\AA}^2$) ^d
Pristine	Co – O	-2.9	4.8(5)	1.89(5)	3.40
	Co – [CoIr] _{edge-shared}	-4.3	4.0(1)	2.85(2)	2.95
+0.2 ^e (+1.17) ^f	Co – O	2.6	5.6(2)	1.89(6)	3.25
	Co – [CoIr] _{edge-shared}	-2.5	4.8(8)	2.84(5)	3.01
+0.6 ^e (+1.57) ^f	Co – O	4.0	5.5(1)	1.91(9)	2.78
	Co – [CoIr] _{edge-shared}	-4.9	5.3(1)	2.83(3)	2.75
+1.0 ^e (+1.57) ^f	Co – O	1.4	5.7(4)	1.88(8)	3.20
	Co – [CoIr] _{edge-shared}	-3.6	5.4(1)	2.83(5)	2.95
+0.6 ^e (+1.57) ^f	Co – O	0.4	5.7(6)	1.89(8)	2.75
	Co – [CoIr] _{edge-shared}	-3.3	5.1(1)	2.84(1)	3.02
+0.2 ^e (+1.17) ^f	Co – O	1.1	6.0(6)	1.89(6)	3.25
	Co – [CoIr] _{edge-shared}	4.9	5.5(8)	2.83(4)	3.17
-0.2 ^e (-0.77) ^f	Co – O	2.4	5.1(1)	1.90(1)	3.32
	Co – [CoIr] _{edge-shared}	-3.1	4.8(6)	2.84(1)	3.05

^aEnergy shift, ^bCoordination number, ^cBond distance, ^dDebye-Waller factor for each scattering path, ^eIn V vs. Ag/AgCl. ^fIn V vs. RHE.

[0081]

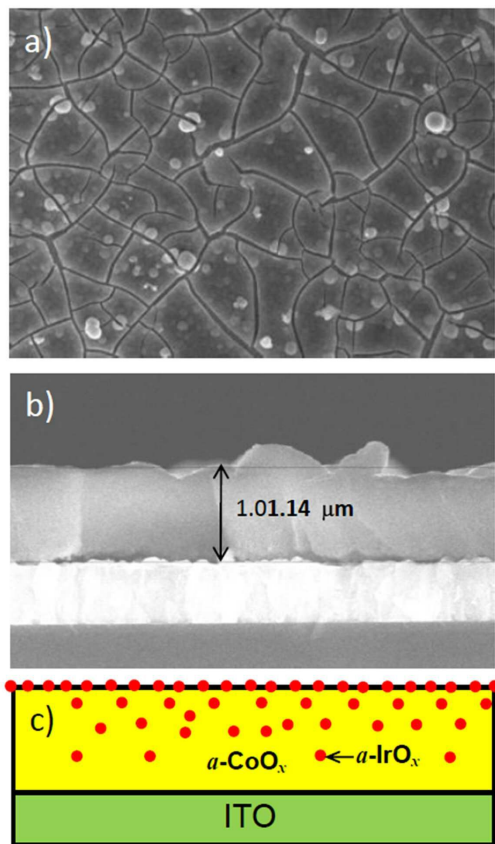
[0082] <고찰>

[0083] ITO 유리 상에 담지된 무정형 코발트 산화물 ($a\text{-CoO}_x$) (이하, $[a\text{-CoO}_x]_{\text{ITO}}$ 로 지칭)을 5 mol% 무정형 이리듐 산화물($a\text{-IrO}_x$) 나노입자들로 도핑하여, 복합 산화물 전극 $[a\text{-IrO}_x/a\text{-CoO}_x]_{\text{ITO}}$ 를 제조하였다. 상기 복합 산화물 전극은 안정하고, 과전압(overpotential), 타펠 기울기, 및 턴오버 주파수 측면에서 $[a\text{-CoO}_x]_{\text{ITO}}$ 및 $[a\text{-IrO}_x]_{\text{ITO}}$ 보다 우수한 성능을 발휘하였다.

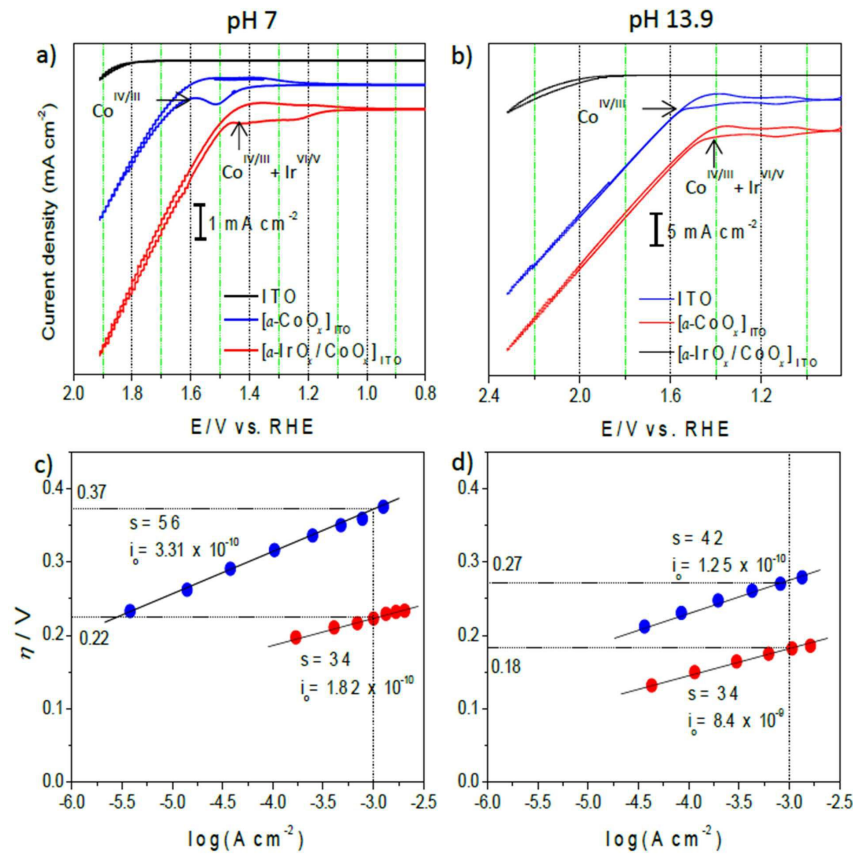
[0084] $[a\text{-IrO}_x/a\text{-CoO}_x]_{\text{ITO}}$ 에는 $a\text{-CoO}_x$ 및 $a\text{-IrO}_x$ 나노입자들이 모두 엷지를 공유하는 2차원 층상 구조(edge-shared 2-dimensional layered structure)로 존재한다. 그러나, $a\text{-IrO}_x$ 나노입자들은 코너를 공유하는 IrO_6 8면체 결함들(corner-sharing IrO_6 octahedral defects)도 갖고 있다. Co 및 Ir의 초기 산화 상태는 IV 이다. 양 전압(positive potentials) 인가 시 Ir^{IV} 는 Ir^{VI} 가 된다. $a\text{-CoO}_x$ 나노입자들은 본래 5배위 $\text{Co}^{\text{IV}}\text{O}_5$ 센터를 가지며, 양전압 인가시 $\text{Co}^{\text{IV}}\text{O}_6$ 센터가 된다. $\text{Co}^{\text{IV}}\text{O}_5$ 에 있는 O 빈자리(vacancy)가 산화 전압(oxidative potential) 인가시 $\text{Ir}^{\text{VI}}\text{O}_6$ 로 전환되며, 5 배위된 $\text{Ir}^{\text{VI}}\text{O}_5$ 센터들이 형성되고, 이는 물 산화에 우수한 활성의 촉매 센터들이 되었다는 것을 제안한다. 전체 공정에는 속도 결정 단계 이전에 2개의 전자와 2개의 양성자가 관여한다.

도면

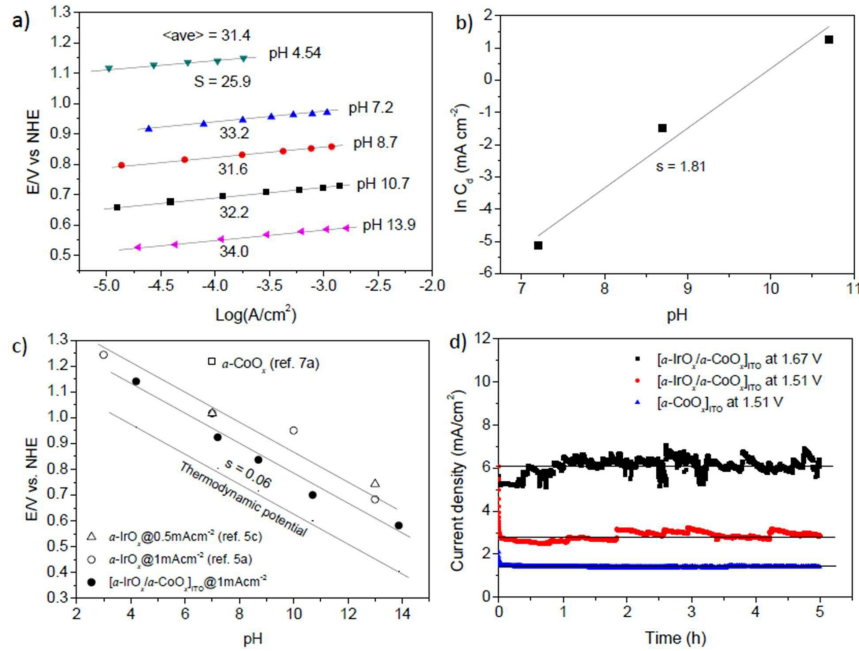
도면1



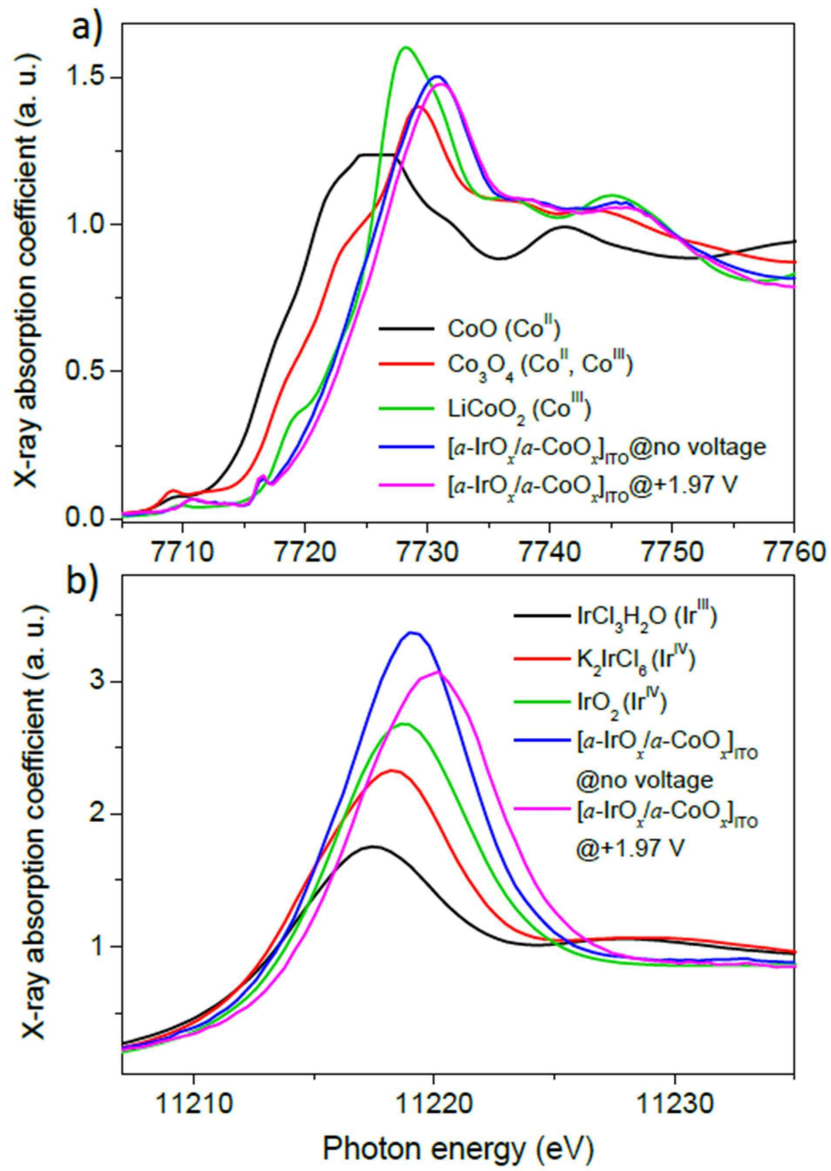
도면2



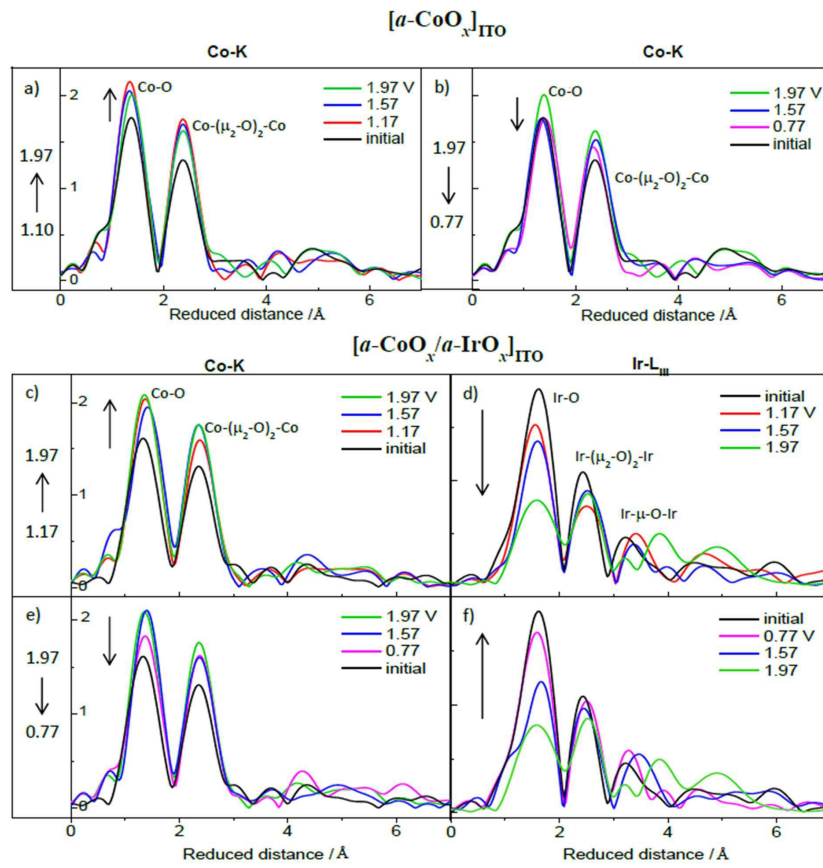
도면3



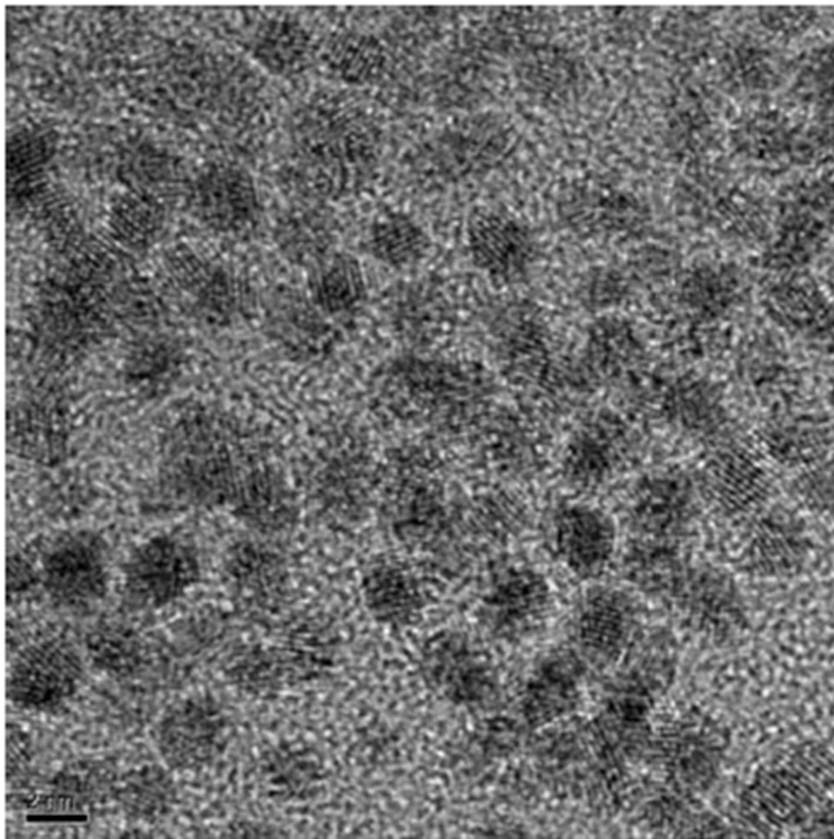
도면4



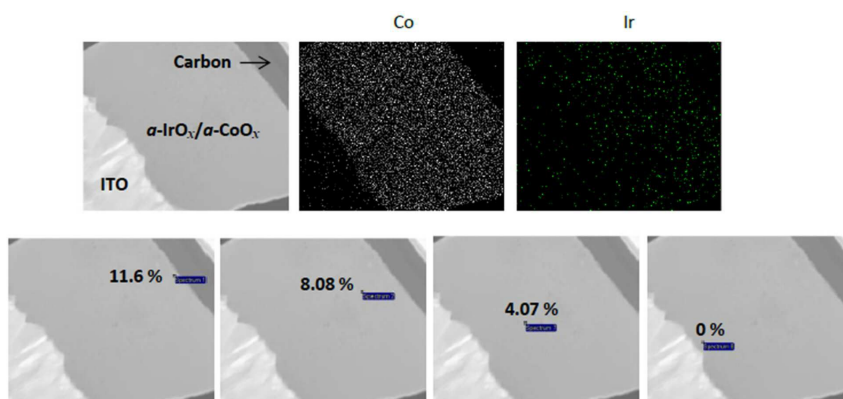
도면5



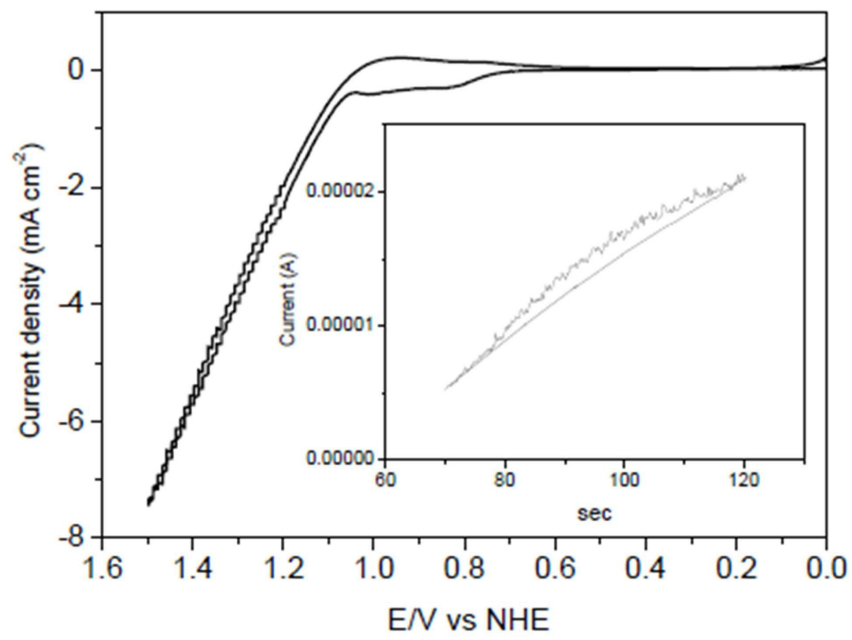
도면6



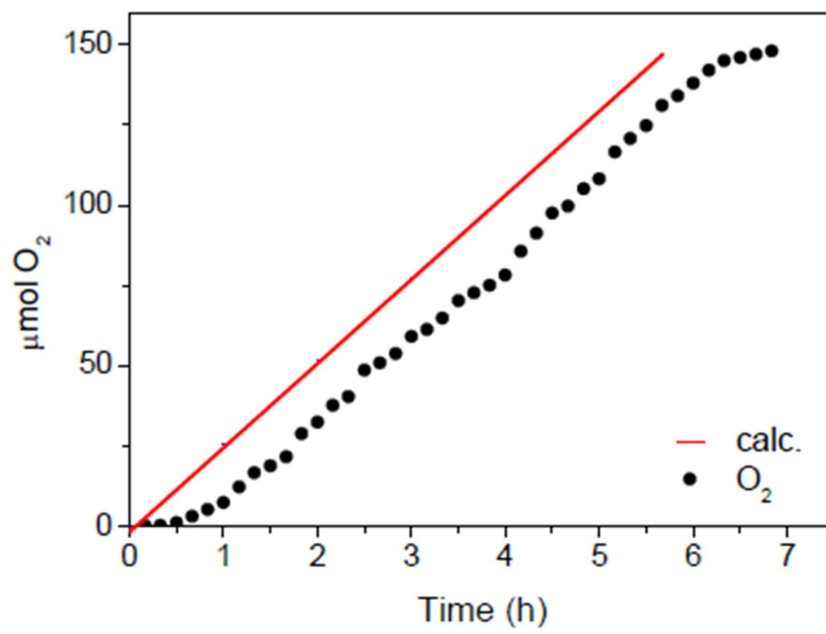
도면7



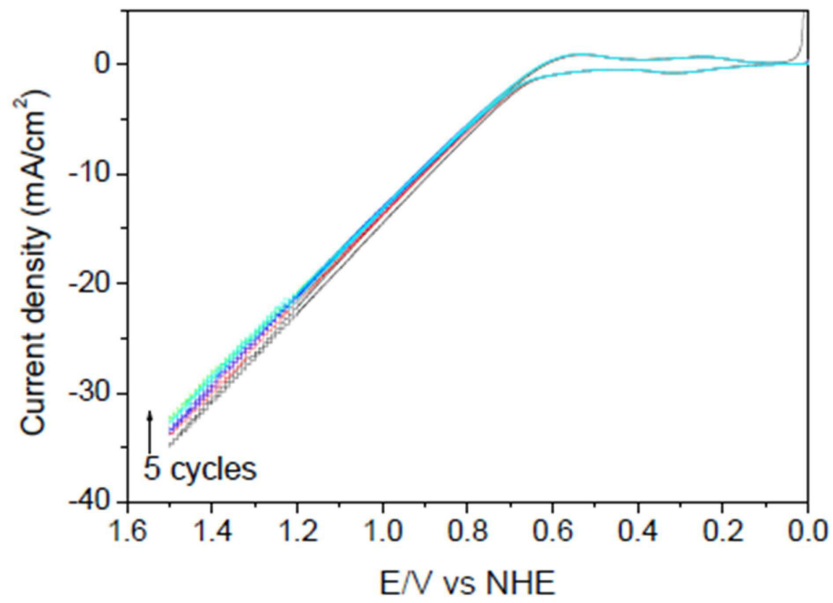
도면8



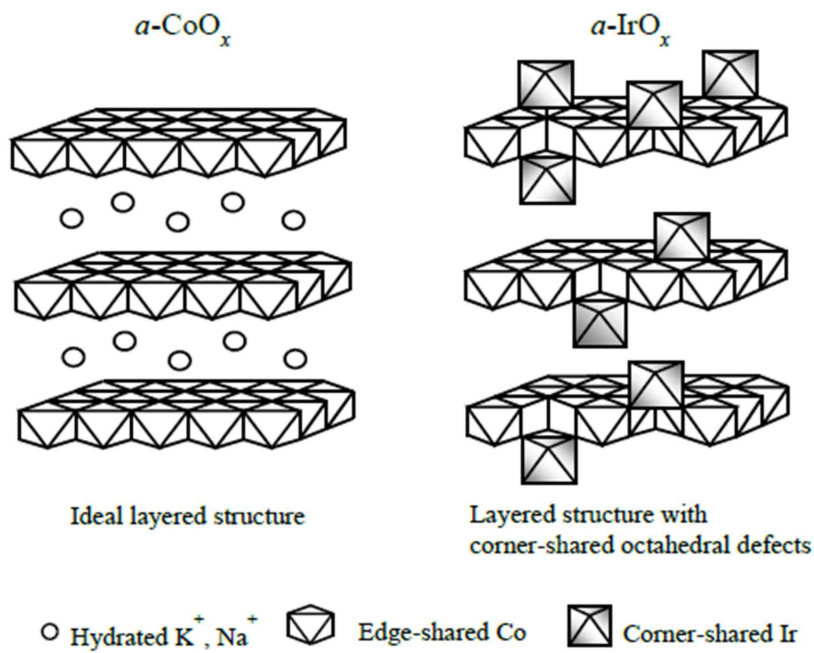
도면9



도면10



도면11



도면12

