

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0104366
(43) 공개일자 2025년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/087 (2021.01) *B01J 23/74* (2006.01)
B01J 35/39 (2024.01) *B01J 35/70* (2024.01)
C25B 1/55 (2021.01)
 (52) CPC특허분류
C25B 11/087 (2021.01)
B01J 23/74 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2023-0196699
 (22) 출원일자 2023년12월29일
 심사청구일자 2023년12월29일

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

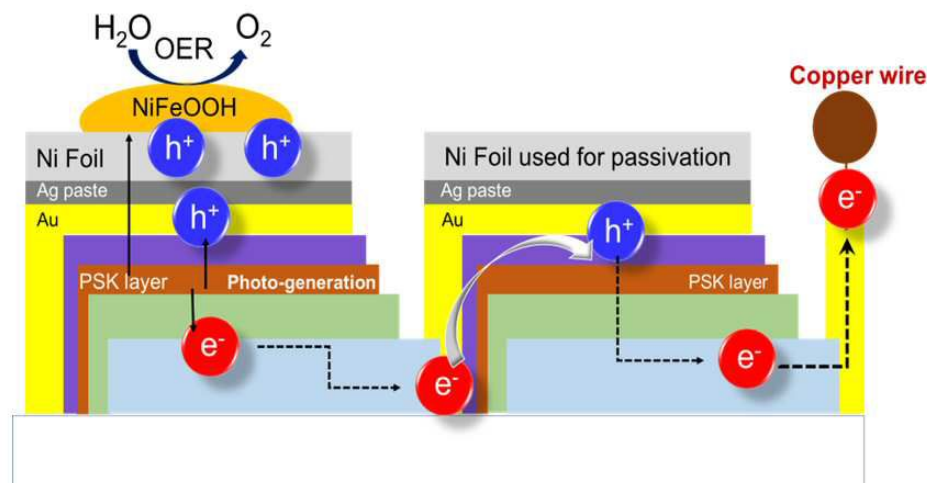
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 광애노드 및 이를 이용한 광전기화학 물 분해 시스템

(57) 요약

본 발명은 페로브스카이트 광애노드에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 제1 하부 전극, 불소 도핑된 주석 산화물 기판 상에 형성된 제1 전자수송층, 제1 전자수송층 상에 형성된 페로브스카이트 제1 광흡수층, 제1 광흡수층 상에 형성된 제1 정공수송층, 제1 정공수송층 상에 형성된 제1 상부 전극, 제1 상부 전극 상에 형성된 제1 Ni 박막층 및 Ni 박막층 상에 형성된 산소 발생 반응(OER) 촉매층을 포함하는 산소발생부; 및 제2 하부 전극 제2 불소 도핑된 주석 산화물층 상에 형성된 제2 전자수송층, 제2 전자수송층 상에 형성된 페로브스카이트 제2 광흡수층, 제2 광흡수층 상에 형성된 제2 정공수송층, 제2 정공수송층 상에 형성된 제2 상부 전극 및 제2 금속층 상에 형성된 제2 Ni 박막층을 포함하는 패시베이션부;를 포함하며, 제1 하부 전극은 제2 상부 전극과 전기적으로 연결되어 있는 페로브스카이트 광애노드에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 35/39 (2024.01)

B01J 35/733 (2024.01)

C25B 1/55 (2021.01)

Y02E 60/36 (2020.08)

(72) 발명자

다메쉬 한소라

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

라쉬미 메로트라

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

변우진

울산광역시 울주군

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

명세서

청구범위

청구항 1

제1 하부 전극,

상기 불소 도핑된 주석 산화물 기판 상에 형성된 제1 전자수송층,

상기 제1 전자수송층 상에 형성된 페로브스카이트 제1 광흡수층,

상기 제1 광흡수층 상에 형성된 제1 정공수송층,

상기 제1 정공수송층 상에 형성된 제1 상부 전극,

상기 제1 상부 전극 상에 형성된 제1 Ni 박막층 및

상기 Ni 박막층 상에 형성된 산소 발생 반응(OER) 촉매층을 포함하는 산소발생부; 및

제2 하부 전극

상기 제2 불소 도핑된 주석 산화물층 상에 형성된 제2 전자수송층,

상기 제2 전자수송층 상에 형성된 페로브스카이트 제2 광흡수층,

상기 제2 광흡수층 상에 형성된 제2 정공수송층,

상기 제2 정공수송층 상에 형성된 제2 상부 전극 및

상기 제2 금속층 상에 형성된 제2 Ni 박막층을 포함하는 패시베이션부;를 포함하며,

상기 제1 하부 전극은 제2 상부 전극과 전기적으로 연결되어 있는 페로브스카이트 광애노드(photoanode).

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 제1 전자수송층 및 제2 전자수송층은 TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인, 페로브스카이트 광애노드.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 제1 광흡수층 및 제2 광흡수층은 ABX_3 [화학식 1]로 표시되는 화합물로서, 화학식 1에서 A는 메틸암모늄(methylammonium, MA) 또는 포름아미디늄(formamidinium, FA) 양이온이고, B는 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 및 Fe^{2+} 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 2가의 금속 양이온이고, X는 할로젠 음이온인 화합물을 포함하는 것인, 페로브스카이트 광애노드.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 제1 정공수송층 및 제2 정공수송층은 2,2',7,7'-테트라키스[N,N-디(4-메톡시페닐)아미노]-9,9'-스피로비플루오렌(Spiro-OMeTAD), 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT), 폴리[2,1,3-벤조티아디아아졸-4,7-디일[4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[2,1-b:3,4-b']디티오펜-2,6-디일]](PCPDTBT) 및 7-(9,9'-스피로바이[플루오렌]-2-일)-N-(7-(9,9'-스피로바이[플루오렌]-2-일)-9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2-일)-N-(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)-9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2-아민(CzPAF-SBF)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인, 페로브스카이트 광애노드.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 제1 상부 전극 및 제2 상부 전극은 금(Au), 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인, 페로브스카이트 광애노드.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 제1 Ni 박막층 및 제2 Ni 박막층의 두께는 0.003 내지 100 μm 인, 페로브스카이트 광애노드.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 산소 발생 반응 촉매층은 NiFeOOH , NiOOH 및 FeOOH 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인, 페로브스카이트 광애노드.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 제1 금속층과 제1 Ni 박막층 사이 및 상기 제2 금속층과 제2 Ni 박막층 사이에 Ag 층을 더 포함하는, 페로브스카이트 광애노드.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 Ag 층은 Ag가 코팅된 고분자 입자가 분산된 접착제의 경화층인, 페로브스카이트 광애노드.

청구항 10

청구항 1에 따른 페로브스카이트 광애노드;

캐소드; 및

수성 전해질;을 포함하는 물 분해 모듈.

청구항 11

청구항 10에 있어서, 상기 광애노드는 복수로 구비되는 물 분해 모듈.

청구항 12

청구항 10에 있어서, 상기 수성 전해질은 염기성 전해질인 물 분해 모듈.

청구항 13

청구항 10에 따른 물 분해 모듈; 및

상기 물 분해 모듈과 전기적으로 연결된 태양광셀;

을 포함하는 물 분해 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 광애노드(photoanode) 및 이를 이용한 광전기화학 물 분해 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 후지시마와 혼다가 1972년 TiO_2 광애노드를 이용해 태양광 수소(H_2)를 생산한 이래로 광전기화학(PEC) 물 분해는 태양광 수소(H_2) 생산을 위한 유망한 기술로 많은 주목을 받았다. PEC 셀의 성능은 주로 지구에 풍부한 원소로 만들어져야 하고, 물에서 안정적이며, PEC 셀을 실질적으로 실행 가능한 태양광 H_2 생산 시스템으로 만들기 위해 10% 초과인 높은 STH(solar to hydrogen) 효율을 가져야 하는 광애노드에 의해 결정된다. 이러한 광애노드를 얻기 위한 지금까지의 주요 전략은 TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 및 BiVO_4 와 같은 본질적으로 안정한 산화물 반도체를 활용하고, 도핑, 모폴로지 제어, 이종 접합 또는 이종-이종 구성을 포함한 다양한 변형 전략을 적용하여 효율을 개선하는 것이었다. 거의 50년 동안 전 세계적으로 이루어진 광범위한 연구에도 불구하고 이러한 안정적인 물질의 STH 효율은 여전히 10%라는 목표에 미치지 못했으며, 그 이유는 이들 물질의 전하 수송 특성과 밴드갭이 효율적인 광 채집 및 전환에 적합하지 않기 때문이다.

[0004] 유기-무기 금속-할라이드 페로브스카이트(PSK) 물질은 가장 유망한 PV(photovoltaic) 물질로 큰 주목을 받고 있다. 이들은 효율적인 광전극을 위한 요건인 우수한 전하 수송 특성 및 1.48~2.2 eV의 튜닝 가능한 밴드갭을 갖는다. 이들 물질은 이론상 28.7%의 높은 STH 효율에 도달할 수 있다. 그러나 PSK 물질은 수성 전해질에서의 불안정성으로 인해 PEC 적용에 치명적인 문제가 있다. 그럼에도 불구하고 다양한 페로브스카이트 물질이 연구되었으나 낮은 광전류밀도를 나타내고 있다. PSK 기반 PEC 시스템의 낮은 효율 또는 낮은 안정성에 대한 두 가지 주요 이유는 (i) PSK 광활성 층 자체의 낮은 활성 또는 안정성, 및 (ii) 부적절한 패시베이션 층 또는 전기촉매이며, 이는 전하 분리, 전하 전달 및 물 분해 활성 측면에서 나쁜 성능을 초래한다. 특히, 종래 PSK 중 납('Pb')을 함유하는 물질들은 분해(degradation)되면서 납('Pb')이 전해질로 침출되어 심각한 환경 문제를 야기할 수 있다.

[0005] PEC 물 분해 기술의 실용적인 적용을 위해서는 전술한 바와 같은 높은 STH 효율 및 수성 전해질에서의 우수한 안정성 외에도 성능의 큰 감소 없이 광애노드를 대면적화하는 것이 요구된다. 현재까지 보고된 대부분의 대면적 금속 산화물 광애노드는 작은 크기의 광애노드에 비해 훨씬 더 낮은 성능을 나타냈다. 예를 들어, BiVO_4 는 대표적인 광애노드 물질로서, 소형 광애노드($0.1\sim0.3\text{ cm}^2$)의 경우 6~8%의 높은 STH 효율을 나타낸다. 그러나, 대형 BiVO_4 광애노드($1\sim70\text{ cm}^2$)는 불소 도핑된 주석 산화물(FTO) 코팅된 유리 기판의 높은 비저항 및 BiVO_4 층의 불균일한 두께로 인해 0.1~3%의 낮은 STH 효율을 나타낸다.

[0006] 실용적인 광전기화학(photoelectrochemical, PEC) 물 분해를 위해서는 높은 효율, 안정성 및 확장 가능한 광전극의 개발이 필수적이다. 그러나 상술한 모든 요건을 충족하는 광전극은 아직까지 보고된 바가 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) KR 10-2018-0082183 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 효율적인 광전기화학 물 분해를 위한 페로브스카이트 광애노드를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 본 발명은 물 산화에 대해 높은 효율 및 우수한 안정성을 갖는 광애노드를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 본 발명은 높은 STH 효율을 갖는 대면적 광애노드를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 본 발명은 동일한 크기의 페로브스카이트 광애노드와 태양광 셀이 연결된 광전기화학 물 분해 시스템을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 1. 제1 하부 전극, 불소 도핑된 주석 산화물 기판 상에 형성된 제1 전자수송층, 제1 전자수송층 상에 형성된 페로브스카이트 제1 광흡수층, 제1 광흡수층 상에 형성된 제1 정공수송층, 제1 정공수송층 상에 형성된 제1 상부 전극, 제1 상부 전극 상에 형성된 제1 Ni 박막층 및 제1 Ni 박막층 상에 형성된 산소 발생 반응(OER) 촉매층을 포함하는 산소발생부; 및 제2 하부 전극 제2 불소 도핑된 주석 산화물층 상에 형성된 제2 전자수송층, 제2 전자수송층 상에 형성된 페로브스카이트 제2 광흡수층, 제2 광흡수층 상에 형성된 제2 정공수송층, 제2 정공수송층 상에 형성된 제2 상부 전극 및 제2 금속층 상에 형성된 제2 Ni 박막층을 포함하는 패시베이션부;를 포함하며, 제1 하부 전극은 제2 상부 전극과 전기적으로 연결되어 있는 페로브스카이트 광애노드.
- [0015] 2. 위 1에 있어서 제1 전자수송층 및 제2 전자수송층은 TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인, 페로브스카이트 광애노드.
- [0016] 3. 위 1에 있어서 제1 광흡수층 및 제2 광흡수층은 ABX_3 [화학식 1]로 표시되는 화합물로서, 화학식 1에서 A는 메틸암모늄(methylammonium, MA) 또는 포름아미디늄(formamidinium, FA) 양이온이고, B는 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 및 Fe^{2+} 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 2가의 금속 양이온이고, X는 할로젠 음이온인 화합물을 포함하는 것인, 페로브스카이트 광애노드.
- [0017] 4. 위 1에 있어서, 제1 정공수송층 및 제2 정공수송층은 2,2',7,7'-테트라키스[N,N-디(4-메톡시페닐)아미노]-9,9'-스피로비플루오렌(Spiro-OMeTAD), 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT), 폴리[2,1,3-벤조티아다리아졸-4,7-디일[4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[2,1-b:3,4-b']]디티오펜-2,6-디일]](PCPDTBT) 및 7-(9,9'-스피로바이[플루오렌]-2-일)-N-(7-(9,9'-스피로바이[플루오렌]-2-일)-9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2-일)-N-(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)-9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2-아민(CzPAF-SBF)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인, 페로브스카이트 광애노드.
- [0018] 5. 위 1에 있어서, 제1 상부 전극 및 제2 상부 전극은 금(Au), 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인, 페로브스카이트 광애노드.
- [0019] 6. 위 1에 있어서, 제1 Ni 박막층 및 제2 Ni 박막층의 두께는 0.003 내지 100 μm 인, 페로브스카이트 광애노드.
- [0020] 7. 위 1에 있어서, 산소 발생 반응 촉매층은 NiFeOOH , NiOOH 및 FeOOH 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인, 페로브스카이트 광애노드.
- [0021] 8. 위 1에 있어서, 제1 금속층과 제1 Ni 박막층 사이 및 제2 금속층과 제2 Ni 박막층 사이에 Ag 층을 더 포함하는, 페로브스카이트 광애노드.
- [0022] 9. 위 8에 있어서, Ag 층은 Ag가 코팅된 고분자 입자가 분산된 접착제의 경화층인, 페로브스카이트 광애노드.
- [0023] 10. 위 1에 따른 페로브스카이트 광애노드; 캐소드; 및 수성 전해질;을 포함하는 물 분해 모듈.
- [0024] 11. 위 10에 있어서, 광애노드는 복수로 구비되는 물 분해 모듈.
- [0025] 12. 위 10에 있어서, 수성 전해질은 염기성 전해질인 물 분해 모듈.
- [0026] 13. 위 10에 따른 물 분해 모듈; 및 물 분해 모듈과 전기적으로 연결된 태양광셀;을 포함하는 물 분해 시스템.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 광애노드는 물에 취약한 페로브스카이트가 Ni 박막층이 물의 침입을 차단하는 역할을 하여 물에서 안정하므로, 물에 침지되어 광전기화학적으로 물을 분해하여 수소를 생산할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 페로브스카이트 광애노드는 패시베이션부를 구비하여 물 분해에 충분한 전압이 제공된다.
- [0030] 본 발명의 광애노드의 Ag 층은 Ni 박막층과 페로브스카이트 광흡수층 사이에 오믹 접합을 형성하여, 산소 발생 반응을 위한 계면 및 효율적인 전하 전달을 제공할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 페로브스카이트 광애노드는 높은 광전류 밀도를 갖는다.
- [0032] 본 발명의 페로브스카이트 광애노드는 납(Pb)의 침출이 발생하지 않는다.
- [0033] 본 발명의 페로브스카이트 광애노드와 태양광 셀을 병렬로 연결한 페로브스카이트 기반 PEC 물 분해 시스템은 높은 STH 효율을 갖는다.
- [0034] 본 발명은 대면적의 페로브스카이트 광애노드의 제조를 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광애노드의 산소발생부의 개략적인 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 광애노드의 개략적인 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 광애노드의 모식도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 물 분해 모듈의 모식도이다.
- 도 5은 본 발명의 일 실시예에 따른 물 분해 모듈의 개략적인 개념도이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 FAPbI₃의 사진 및 이의 분석 결과를 나타낸다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 n-i-p 구조 FAPbI₃ PV 셀의 구조 및 성능을 나타낸다.
- 도 8은 Kubelka-Munk 함수에 따라 결정된 밴드갭을 나타낸다.
- 도 9는 흡광도 스펙트럼의 재현 가능한 스캔 및 FAPbI₃ 층의 안정성 테스트 전후의 ToF-SIMS(time-of-flight secondary-ion mass spectrometry) 분석 결과를 나타낸다.
- 도 10은 금속 캡슐화된 FAPbI₃ 광애노드의 안정성을 개선하기 위한 접합 및 계면의 모식도 및 PEC 성능 비교를 나타낸다.
- 도 11은 Ni 포일 캡슐화된 FAPbI₃ PV 셀의 성능을 나타낸다.
- 도 12는 금속 캡슐화된 FAPbI₃ 광애노드의 제조 단계를 나타내는 모식도이다.
- 도 13은 Ni 포일 상에 로딩된 다양한 산소 발생 촉매(OEC)의 전기촉매 성능을 나타낸다.
- 도 14는 n-i-p 구조 NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드의 디바이스 구조 및 PEC 성능을 나타낸다.
- 도 15는 NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드 성능에 대한 다양한 pH 및 OEC의 효과를 나타낸다.
- 도 16은 2-전극 및 3-전극 셋업에서의 PEC 성능을 나타낸다.
- 도 17은 금속-금속 접합에 대한 밴드 정렬 다이어그램을 나타낸다.
- 도 18은 상이한 금속('Ni', 'Ti' 및 'Ag') 포일의 전하 전달 및 재결합 동역학 및 NiFeOOH/금속/FAPbI₃ 광애노드의 PEC 성능에 미치는 영향을 나타낸다.
- 도 19는 NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드의 안정성 분석 결과를 나타낸다.

도 20은 PEC 반응기에서 에폭시에 노출된 FAPbI_3 광애노드의 안정성 및 이온 침출 분석 결과를 나타낸다.

도 21은 반응 첫 1시간 동안 및 안정성 테스트 전후의 $\text{NiFeOOH}/\text{Ni}/\text{FAPbI}_3$ 광애노드의 XPS 분석에 의한 표면 변화를 나타낸다.

도 22는 안정성 테스트 전후의 $\text{NiFeOOH}/\text{Ni}$ 포일 상의 $\text{O } 1s$ 의 XPS 스펙트럼을 나타낸다.

도 23은 금속 캡슐화된 $\text{NiFeOOH}/\text{Ni}/\text{FAPbI}_3$ 광애노드의 에너지 분산 X선 분광법(EDS) 매핑 분석 결과를 나타낸다.

도 24는 FAPbI_3 박막 다바이스의 단면 FE-SEM 이미지이다.

도 25는 장기 안정성이 우수한 본 발명의 일 실시예에 따른 광애노드 장치를 나타낸다.

도 26은 비보조 PEC 물 분해 시스템을 위한 $\text{NiFeOOH}/\text{Ni}/\text{FAPbI}_3$ 광애노드 미니 모듈의 모식도, 이를 이용한 대면적 모듈 및 이의 분석 결과를 나타낸다.

도 27은 PEC 패널 반응기의 설계도를 나타낸다.

도 28은 실제 PEC 패널 반응기의 사진을 나타낸다.

도 29는 $\text{NiFeOOH}/\text{Ni}/\text{FAPbI}_3$ 광애노드 및 FAPbI_3 PV 전지를 사용한 PEC-PV 시스템의 분석 결과를 나타낸다.

도 30은 본 발명의 일 실시예에 따른 물 분해 시스템의 개략적인 개념도이다.

도 31은 $\text{NiFeOOH}/\text{Ni}/\text{FAPbI}_3$ 기반 대형 셀 광애노드 및 미니 모듈에서 각 관련 셀의 성능 분석 결과를 나타낸다.

도 32는 병렬 연결된 $n \times n$ 어레이 설계를 사용하는 대형 $\text{NiFeOOH}/\text{Ni}/\text{FAPbI}_3$ 광애노드 캡슐화(en) 미니 모듈의 모식도를 나타낸다.

도 33은 en-PEC 미니 모듈의 모식도와 사진을 나타낸다.

도 34는 확장 가능한 PEC 시스템을 위한 대형 광애노드의 성능 분석 결과를 나타낸다.

도 35는 확장 가능한 PEC 시스템에 사용되는 en-PEC 미니 모듈 테스트를 위한 실험적 설정을 나타낸다.

도 36은 태양광 H_2 생산을 위한 확장 가능한 PEC 물 분할 패널의 공정 흐름도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 본 발명의 일 실시예는 제1 하부 전극, 제1 하부 전극 상에 형성된 제1 전자수송층, 제1 전자수송층 상에 형성된 페로브스카이트 제1 광흡수층, 제1 광흡수층 상에 형성된 제1 정공수송층, 제1 정공수송층 상에 형성된 제1 상부 전극, 제1 상부 전극 상에 형성된 제1 Ni 박막층 및 제1 Ni 박막층 상에 형성된 산소 발생 반응(OER) 촉매층을 포함하는 산소발생부; 및 제2 하부 전극 및 상기 제2 하부 전극 상에 형성된 제2 전자수송층, 제2 전자수송층 상에 형성된 페로브스카이트 제2 광흡수층, 제2 광흡수층 상에 형성된 제2 정공수송층, 제2 정공수송층 상에 형성된 제2 상부 전극 및 제2 상부 전극 상에 형성된 제2 Ni 박막층을 포함하는 패시베이션부;를 포함하는 페로브스카이트 광애노드를 제공한다.

[0039] 이하 도면을 참고하여, 본 발명의 실시예를 보다 구체적으로 설명하도록 한다. 다만, 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.

[0040] 본 출원에 사용된 용어 “제1”, “제2”, “제3”, “일단”, “타단”, “상면”, “저면”, “전면”, “후면”, “상부”, “하부” 등은 절대적인 위치 혹은 순서를 한정하는 것이 아니며, 서로 다른 구성 또는 부분을 구분하기 위한 상대적인 의미로 사용된다.

- [0042] <광애노드>
- [0043] 도 1에는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광애노드의 산소발생부의 적층구조가 개략적으로 도시되어 있다.
- [0044] 제1 하부 전극은 페로브스카이트 광흡수층에서 발생한 전자를 외부로 전달하는 기능을 한다. 제1 하부 전극은 전극으로 사용될 수 있는 소재라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있고, 예를 들면, 인듐-주석 산화물(ITO), 불소 도핑된 주석 산화물(FTO) 등이 사용될 수 있으며, 더 경제적인 점에서 불소 도핑된 주석 산화물이 보다 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0045] 제1 전자수송층은 페로브스카이트 광흡수층에서 발생한 전자를 하부의 하부 전극으로 이동시킨다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에서 제1 전자수송층은 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , MgO , WO_3 , PbO , In_2O_3 , Bi_2O_3 , Ta_2O_5 , BaTiO_3 , BaZrO_3 , 및 ZrO_3 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직한 일 실시예에서 본 발명의 전자수송층은 TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 보다 바람직한 일 실시예에서 본 발명의 전자수송층은 TiO_2 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 제1 페로브스카이트 광흡수층은 외부에서 조사되는 광(예를 들면 태양광)을 흡수하여 전자와 정공을 발생시킨다.
- [0048] 예시적인 실시예로서 제1 페로브스카이트 광흡수층은 ABX_3 [화학식 1]으로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다. 상기 화학식 1에서, A는 메틸암모늄(methylammonium, MA) 또는 포름아미디늄(formamidinium, FA) 양이온이고, B는 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 및 Fe^{2+} 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 2가의 금속 양이온이고, X는 할로젠 음이온일 수 있다. 일 실시예에서 본 발명의 페로브스카이트 광흡수층은 FAPbI_3 또는 MAPbI_3 를 포함하는 것일 수 있다. 바람직한 일 실시예에서 본 발명의 페로브스카이트 광흡수층은 FAPbI_3 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 제1 정공수송층은 페로브스카이트 광흡수층에서 발생한 정공을 상부로 전달한다.
- [0050] 예시적인 실시예에 있어서, 제1 정공수송층은 2,2',7,7'-테트라키스[N,N-디(4-메톡시페닐)아미노]-9,9'-스피로 비플루오렌(Spiro-OMeTAD), 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT), 폴리[2,1,3-벤조티아다디아졸-4,7-디일[4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[2,1-b:3,4-b']디티오펜-2,6-디일]](PCPDTBT) 및 7-(9,9'-스피로바이[플루오렌]-2-일)-N-(7-(9,9'-스피로바이[플루오렌]-2-일)-9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2-일)-N-(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)-9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2-아민(CzPAF-SBF)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 일 실시예에서 본 발명의 제1 정공수송층은 Spiro-OMeTAD를 포함하는 것일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 제1 상부 전극은 하부에서 발생한 정공을 상부로 전달한다.
- [0052] 예시적인 실시예에 있어서, 제1 상부 전극은 금(Au), 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 일 실시예에서 본 발명의 금속층은 Au를 포함하는 것일 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 제1 Ni 박막층은 물의 침투를 차단하여 페로브스카이트 광흡수층이 물과 접촉하는 것을 방지한다. 또한, Ni 박막층은 페로브스카이트의 납 성분이 외부로 배출되는 것도 방지할 수 있다.
- [0054] 일 실시예에서, 제1 Ni 박막층은 두께가 0.003 내지 100 μm 일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 50 μm 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 20 내지 30 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 수분 혹은 전해질이 페로브스카이트로 침투하는 것을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 산소 발생 반응 촉매층은 물을 산소로 분해시키며, 이 때 하부에서 전달된 정공이 사용된다.
- [0056] 예시적인 실시예에 있어서, 산소 발생 반응 촉매는 NiFeOOH , NiOOH 및 FeOOH 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 NiFeOOH 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 제1 상부 전극과 제1 Ni 박막층 사이에 Ag(은) 층이 추가로 더 포함될 수 있다.

Ag 층은 옴 접촉 매개체로서 작용하여 산소 발생 반응을 위한 계면 및 효율적인 전하 전달을 제공할 수 있다.

- [0058] 예시적인 실시예에 있어서, Ag 층은 Ag 단독으로 형성된 층이거나 Ag가 일부 포함된 층일 수 있다.
- [0059] Ag가 일부 포함된 층은 Ag가 전도성 소재로 충분히 기능할 수 있을 정도로 포함되지만 그 형태나 조성은 크게 제한이 없으며, 예를 들면 Ag가 코팅된 입자가 매트릭스 내에 분산된 구조를 가질 수도 있다.
- [0060] 예시적인 실시예에 있어서, Ag 층은 Ag가 코팅된 고분자 입자가 분산된 접착제가 경화된 층일 수 있다.
- [0061] Ag가 코팅되는 고분자 입자는 그 원료로 예를 들면, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 불소 수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 폴리이미드 수지, 폴리우레탄 수지, 프로필렌 수지, 폴리올레핀 수지 등과 같은 열경화성 고분자 수지; 및 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리부틸렌 수지, 폴리(메타)아크릴레이트 수지, 메틸렌 수지, 폴리스티렌 수지, 아크릴로니트릴-스티렌 수지, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 수지, 비닐 수지, 디비닐벤젠 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리아세탈 수지, 피오노마 수지, 폴리에테르 섀폰 수지, 폴리페닐옥사이드 수지, 폴리페닐렌섀폰 수지, 폴리섀폰 수지, 폴리우레탄 수지 등의 열가소성 고분자 수지를 들 수 있다.
- [0062] 접착제는 아크릴계 접착제, 에폭시계 접착제, 실리콘계 접착제 등을 들 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 패시베이션부는 산소 발생에 필요한 전위차를 제공하는 기능을 한다.
- [0064] 예시적인 실시예에서 패시베이션부는 산소 발생 반응 촉매를 제외하고는 산소발생부와 동일한 적층구조를 가질 수 있다. 따라서, 패시베이션부의 하부 전극, 전자수송층, 광흡수층, 정공수송층, 상부 전극, Ni 박막층에 대한 설명은 중복을 피하기 위해 생략하도록 한다.
- [0065] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 산소발생부의 하부전극은 패시베이션부의 상부 전극과 전기적으로 연결된다. 산소발생부에서 발생한 전자는 패시베이션부의 상부 전극으로 이동하여 패시베이션부에서 발생한 정공과 결합하여 전기적 흐름을 유지할 수 있다.
- [0066] 산소발생부와 패시베이션부는 기판 위에서 형성될 수 있으며, 기판은 빛을 투과할 수 있는 투명한 것이라면 제한이 없으며 예를 들어 유리 기판이 사용될 수 있다.
- [0067] 도 12a에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 광애노드는 그 측면이 밀봉재로 밀봉될 수 있다. 밀봉재로는 에폭시 수지 등 당 분야에서 알려진 밀봉재가 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.

[0069] **<물 분해 모듈>**

- [0070] 도 4에는 본 발명의 일 실시예에 따른 물 분해 모듈의 개략적인 모식도가 도시되어 있으며, 도 5에는 본 발명의 일 실시예에 따른 물 분해 모듈의 개략적인 개념도가 도시되어 있다.
- [0071] 일 실시예에 따른 물 분해 모듈은 광애노드, 캐소드 및 수성 전해질을 포함할 수 있다.
- [0072] 광애노드는 본 발명에 따른 광애노드가 적용된다.
- [0073] 예시적인 실시예에 있어서, 광애노드는 단수 또는 복수로 구비될 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 광애노드는 배선을 통해 캐소드와 연결될 수 있다.
- [0075] 캐소드는 본 발명의 광애노드와 함께 물 분해 전극으로 사용될 수 있는 소재로 형성된 것이면 특별한 제한이 없이 사용될 수 있으며, 예를 들면 백금(Pt), 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴 및 이리듐으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 일 실시예에서 본 발명의 캐소드는 Pt를 포함하는 것일 수 있다.
- [0076] 수성 전해질은 염기성 전해질, 산성 전해질, 중성 전해질이 사용될 수 있다. 염기성 전해질은 NaOH, KOH, Na₂SO₃ 등의 염기성 화합물의 수용액이 사용될 수 있으며, 산성 전해질로는 HCl, H₂SO₄ 등의 산성 화합물의 수용액이 사용될 수 있고, 중성 전해질로는 물(H₂O), 칼륨 포스페이트(KPi) 수용액 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 염기성 전해질이 사용될 수 있다.

[0078] <물 분해 시스템>

[0079] 도 28a에는 본 발명의 일 실시예에 따른 물 분해 시스템의 개략적인 모식도가 도시되어 있으며, 도 30에는 본 발명의 일 실시예에 따른 물 분해 시스템의 개략적인 개념도가 도시되어 있다.

[0080] 본 발명의 일 실시예에 따른 물 분해 시스템은 본 발명의 일 실시예에 따른 물 분해 모듈과 태양광 셀의 결합된 구조(PEC-PV)를 포함한다.

[0081] 예시적인 실시예에 있어서, 태양광 셀은 산소발생부의 하부 전극에서부터 상부 전극까지의 적층 구조와 동일한 구조를 가질 수 있다. 이 경우 산소 발생부의 하부 전극에 대응하는 태양광 셀의 구성 요소는 태양광 셀에서 광을 투과시키는 전면 전극으로써 기능하며, 배선을 통해 물 분해 모듈의 캐소드와 전기적으로 연결된다. 또한, 산소 발생부의 상부 전극에 대응하는 태양광 셀의 구성 요소는 후면 전극으로서 배선을 통해 물 분해 모듈의 광 애노드와 연결된다.

[0082] 예시적인 실시예에 있어서, 태양광 셀의 광흡수층(페로브스카이트)에서 발생한 전자는 배선을 통해 물분해 모듈의 캐소드로 이동하여 물이 분해되어 수소를 발생시키는 데 사용되고, 광흡수층(페로브스카이트)에서 발생한 정공은 광애노드로 이동하여 광애노드에서 발생한 전자와 결합하게 된다.

[0084] 이하에서는, 구체적인 실험예들을 참조하여 본 개시의 실시예들에 대해 추가적으로 설명한다. 실험예에 포함된 실시예 및 비교예들은 본 개시를 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 개시의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0086] 실시예

[0087] (1) 페로브스카이트 (FAPbI₃) 태양광 셀(photovoltaics, PV)의 제조

[0088] 도 1은 NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드를 나타내는 것으로, NiFeOOH-증착된 'Ni' 포일은 FAPbI₃ 층을 캡슐화하여 수분 투과로부터 보호하며, 'Ag' 페이스트는 'Au' 층과 'Ni' 포일 사이의 음 접촉 매개체로서 사용되어 산소 발생 반응을 위한 계면 및 효율적인 전자 전달을 제공한다.

[0089] 도 4는 대면적의 비보조 태양광 물 분해를 위한 페로브스카이트 기반 캡슐화(en) PEC 미니 모듈(2 × 2 어레이, 30.8 cm²)의 모식도를 나타낸다. 전해질로 채워진 태양광 물 분해 패널 반응기 내부에 위치하는 미니 모듈(2 × 2 어레이, 30.8 cm²)을 개발하기 위해 큰 규모의 NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드(2-셀, 7.68 cm²)의 2 × 2 어레이를 병렬로 연결하여 제작하였다. 큰 규모의 광애노드(2-셀, 7.68 cm²)에서, 2개의 NiFeOOH/Ni 포일 중 하나만 OER에 참여하고 나머지 하나는 FAPbI₃에 대한 보호층으로 작용한다.

[0091] 본 실시예의 페로브스카이트 태양광 셀(PSC, 도 6a)은 광 흡수체로서 FAPbI₃를 이용한다. FAPbI₃의 UV-vis 스펙트럼(도 6b)은 400-800 nm의 넓은 파장 영역에서의 흡수를 나타내며, 825 nm에서 광발광 방출 피크를 갖고(도 6c), 이는 Tauc 플롯(도 7c) 및 Kubelka-Munk 함수(도 8)에 따라 1.55 eV의 다이렉트 밴드갭(direct bandgap)을 갖는 것으로 해석된다. FAPbI₃ 층은 PbI₂ 및 δ-FAPbI₃와 같은 불순물 없이 순수한 입방체 α-FAPbI₃에 해당하는 X-선 회절 패턴을 나타내는 결정질이다(도 6d). 24.4°에서의 피크(111)는 α-FAPbI₃의 평면에 해당하며, 이는 다른 면보다 수분에 대해 상대적으로 더 안정한 것으로 알려져있다.

[0092] 본 실시예의 FAPbI₃ 페로브스카이트 PV를 도 7a의 단면 주사전자현미경(SEM) 이미지에 나타난 바와 같이 유리/FTO/TiO₂/FAPbI₃/2,2',7,7'-테트라키스[N,N-디(4-메톡시페닐)아미노]-9,9'-스피로비플루오렌(Spiro-OMeTAD)/금(Au)의 다층 n-i-p 구조로 제조하였다. 도 7b의 FAPbI₃ 층의 평면도 표면 모폴로지는, 균질하고 큰 입자 크기를 갖는 균일하게 분포되고, 조밀하고, 결정질인 박막을 나타내며, 이는 높은 전력 변환 효율(power conversion efficiency, PCE)을 갖는 PSC의 특성을 나타내는 것이다. 도 7c의 삽도는 각 층의 적절한 밴드 정렬을

도시한다. 따라서, 본 발명자들은 350-850 nm의 광범위한 흡수 범위에 걸쳐 >90%의 높은 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE)과 23.4 mA cm^{-2} 의 통합 광전류 밀도(J_{sc})를 갖는 FAPbI₃ PV를 제조하였다(도 7d). 합성 방법 및 상세한 제조 절차는 하기 <제조 방법> 항목에 기재되어 있다.

[0094] 시뮬레이션된(AM 1.5G) 1-sun 조건(100 mW cm^{-2})의 조도 하에서 본 발명의 FAPbI₃ PV 셀의 높은 성능은 도 7e의 삽입 테이블의 광전류 밀도-전압(J-V) 곡선 및 주요 파라미터에 의해 입증된다: $J_{sc} = 24.52 \text{ mA cm}^{-2}$, 개방 회로 전위(V_{oc}) = 1.16V, 충전 계수(FF) = 82.63%, PCE = 23.47%. 디바이스로부터 측정된 J_{sc} (도 7e)가 EQE로부터의 통합 J_{sc} (도 7d)에 매우 근접하다는 점에 유의해야 한다. 또한, 완전히 캡슐화된 FAPbI₃ PV 셀은 120시간 동안 최대 전력점(maximum power point, MPP) 조건에서 공기 중에서 분해되지 않고 매우 안정한 것으로 입증되었다(도 7f). 이는 흡광도 스펙트럼의 재현 가능한 스캔(도 9a) 및 또한 FAPbI₃ 층의 ToF-SIMS(time-of-flight secondary-ion mass spectrometry) 분석(도 9b-j)으로부터 확인되었다. 도 9a는 흡광도에 대한 반복적인 스캔을 나타낸다. 도 9b 내지 d는 각각 순수한 FAPbI₃층 및 ETL/FAPbI₃/HTL/Au 박막 디바이스의 ToF-SIMS 결과, 안정성 시험 전의 ToF-SIMS 결과 및 안정성 시험 후의 ToF-SIMS 결과를 나타낸다. 도 9e-j는 순수한 FAPbI₃ 층의 3D 이미지(도 9e 및 h), ETL/FAPbI₃/HTL 층의 3D 이미지(도 9f 및 i) 및 'Au' 층의 3D 이미지(도 9g 및 j)를 나타내며 이들은 안정성 테스트 전(도 9e-g) 및 안정성 테스트 후(도 9h-j)에 측정된 것이다.

[0096] (2) 페로브스카이트(FAPbI₃) 광애노드의 제조

[0097] 본 발명자들은 FAPbI₃ 박막에 두께 $25 \mu\text{m}$ 의 'Ni' 금속 포일을 부착하여 전해질의 투과를 완전히 차단하였다(자세한 절차는 방법 섹션 참조).

[0098] Ag 페이스트는 성능을 크게 저하시키지 않으면서 Ni 포일과 FAPbI₃층 사이에서 중요한 오믹 접합 금속으로 작용하였다(도 10). Ni-캡슐화에도 후에도 유사한 PV 성능을 갖는 것을 확인한 후(도 11), 산소 발생 반응(OER) 촉매로서 NiFeOOH를 Ni 및 Fe 전구체를 드롭-캐스팅하여 'Ni' 포일 상에 증착시켜 금속-캡슐화된 FAPbI₃(NiFeOOH/Ni/FAPbI₃로 표시됨) 광애노드를 제조하였다(도 12).

[0099] NiFeOOH/Ni 포일의 전기화학적 성능이 'Ni' 포일에 로딩된 귀금속 산화물(IrO_x 및 RuO_x)의 전기화학적 성능보다 훨씬 더 우수하였다(도 13). NiFeOOH/Ni 전기촉매는 Ni 포일 상에 로딩된 IrO_x 및 RuO_x 전기촉매와 비교하여 1M KOH에서 더 낮은 Tafel 기울기 및 더 낮은 전하 전달 저항으로 인해 더 많은 캐소드 개시 전위를 나타내었다(도 13a-c). Ni-Fe 전구체 용액을 드롭-캐스팅함으로써 NiFeOOH가 'Ni' 포일 상에 직접 증착되었기 때문에, NiFeOOH/Ni 계면은 전기화학 임피던스 분광법(EIS, 도 13c)의 Nyquist 플롯에 따라 IrO_x/Ni 또는 RuO_x/Ni 계면보다 우수한 전하 수송을 나타냈다. 또한 NiFeOOH/Ni 포일 전극은 안정성 시험 전후의 표면 모폴로지에서도 어떠한 유의한 변화도 없이(도 14c 안정성 테스트 전 및 13d 안정성 테스트 후) 1M KOH에서 80시간 동안 안정하였다(도 13d).

[0100] 이어서, NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드(도 14)의 PEC 물-산화 성능을, 광애노드, Hg/HgO(1M NaOH) 및 Pt 와이어를 각각 작동 전극, 기준 전극 및 상대 전극으로 하는 3-전극 셋업에서 1-sun 조도 하에 1M KOH(pH 14)에서 측정하였다. NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드의 광전류 밀도(J_{ph})는 1.23 V_{RHE} 에서 22.82 mA cm^{-2} 로서 매우 높은 수치를 나타내었다(도 14b).

[0101] 아황산염 산화에서와 촉매가 없는 Ni/FAPbI₃ 광애노드에 대해서도 성능이 측정되었다(도 15a). 아황산염이 있거나 없는 전해질(즉, 각각 아황산염 및 물 산화)에서 본 발명에 따른 NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드(도 15a)의 J-V 특성은 V_{on} 및 광전류 밀도에서 유사했다. NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드의 표면 전하 분리(η_{ph} 표면) 효율은 >94%인 반면, Ni/FAPbI₃의 표면 전하 분리 효율은 0.75 V_{RHE} 에서 33%에 불과하여(도 15b), OER 촉매로서의 NiFeOOH가

매우 효율적인 표면 전하 분리를 가능하게 한다는 것을 추가로 입증하였다.

[0102] 본 발명자들은 또한 상이한 pH의 전해질에서 NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드의 성능을 결정하였다(도 15c). 산성(0.5 M H₂SO₄, pH~1) 및 중성에 가까운(1 M KPi, pH~7) 매질과 비교하여 NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드는 기본 용액(1 M KOH, pH~14)에서 가장 높은 성능을 보였고, 결과는 염기성 전해질에서 촉매로서 NiFeOOH를 포함하는 Ni-캡슐화된 FAPbI₃ 광애노드의 성능이 가장 우수하다는 것을 확인시켜주었다.

[0103] 본 발명자들은 또한 NiFeOOH/Ni/MAPbI₃ 광애노드의 성능을 측정하였다. 1.23 V_{RHE}에서 18.72 mA cm⁻²의 J_{ph}가 측정되었으며, 이는 본 발명의 광애노드보다 낮은 값이다(도 14b). NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드의 1.23 V_{RHE}에서의 입사 광자-전류 효율(IPCE)은 400-800 nm 범위에서 광자에 대해 87%에 근접했고, 통합 광전류 값은 22.56 mA cm⁻²였으며, 이는 J-V 측정(도 14b)에서의 값(22.82 mA cm⁻²)과 일치했다. 이러한 IPCE 결과는 또한 더 넓은 광범위에 걸쳐 MAPbI₃-기반 광애노드에 비해 NiFeOOH/Ni/FAPbI₃의 개선된 성능의 이유가 더 작은 밴드갭 때문임을 보여주었다(도 14c). NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드는 지금까지 보고된 모든 단일 반도체 기반 광애노드 중에서 0.99 V의 가장 높은 광전압(V_{ph})을 나타냈으며, 이는 0.41 V_{RHE}의 낮은 V_{on}을 야기했다. 이러한 높은 광전류 밀도 및 낮은 V_{on}은 3-전극 셋업에서 0.765 V_{RHE}에서의 7.93%라는 높은 ABPE를 초래하였다(도 16a 및 b). 이와 유사하게, 0.728 V vs. 상대 전극(V_{CE})에서 7.31%의 ABPE를 2-전극 셋업에서 얻었다(도 16c 및 d).

[0104] 최대 %ABPE에 해당하는 0.85 V_{RHE}의 인가 전위에서 NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드로부터 방출된 가스를 가스 크로마토그래피(GC)로 정량화했으며, 이는 H₂ 및 O₂ 발생 모두에 대해 >97%의 FE를 보여주었고(도 14d), O₂:H₂(1:2 몰비)의 가스가 감소되지 않고 연속적으로 발생되었다(도 14e). 이는 관찰된 광전류가 전적으로 물 분해 반응 때문임을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드는 도 14f에 요약된 바와 같이 지금까지 보고된 모든 PSK 기반 광애노드, 금속 산화물 광애노드, 실리콘 광애노드, 유기-기반 광애노드 중에서 최상의 V_{on}, %ABPE뿐만 아니라 뛰어난 안정성을 갖는다는 것이 입증되었다.

[0106] (3) NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드의 고효율 및 안정성의 원인 이해

[0107] a) 'Ni' 포일 캡슐화는 FAPbI₃ 층을 수분 침투로부터 보호할 뿐만 아니라 효율적인 물 산화를 위한 재결합 없이 NiFeOOH 촉매로의 효율적인 광생성 정공 수송을 촉진시키기 때문에 금속 포일의 선택도 중요한 것으로 확인되었다. 예를 들어, 본 발명자들은 전하 수송 및 물 산화의 동역학에 대한 다양한 금속 포일('Ni', 'Ag' 및 'Ti')의 영향을 연구하였으며 그 결과를 도 17 및 18에 나타냈다. NiFeOOH/Ni 포일은 효율 및 안정성 측면에서 FAPbI₃ 광애노드 상에 적용하기에 가장 적합한 금속 포일이었다. Ag 및 Ti 포일과 비교하여, NiFeOOH/Ni 포일은 OER에 대한 개선된 전하 전달 동역학, 더 높은 η_{surface} , 더 이른 턴-온(turn-on) 전압(V_{on}), 더 높은 광전압(V_{ph}, 도 18f), 및 염기 용액에서 더 양호한 안정성을 갖게 했다.

[0109] b) 본 발명자들은 또한 25번의 스캔을 반복적으로 수행하고 매 스캔이 거의 동일한 성능을 나타내는 것을 확인함으로써 안정성을 검증하였다(도 19a). 연속적인 광 조사 하에서의 전압 의존적 크로노암페로메트리(도 19b) 및 불연속적인 광 조사 하에서의 전압 의존적 크로노암페로메트리(도 19c) 또한 상이한 전위에서의 본 발명의 광애노드의 안정성을 보여주었다. NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드에 대해 X선 광전자 분광법(XPS)을 수행하고 안정성 테스트 전후의 전해질에 대해 유도 결합 플라즈마-광학 방출 분광법(ICP-OES) 측정을 수행하여 NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드의 안정성을 측정했다(도 19-21). 측정 결과는 NiFeOOH의 재구성이 반응의 처음 1시간 동안 발생하지만 NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광양극이 1시간 후에 안정화되었음을 나타낸다. NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드의 에너지 분산 X선 분광법(EDS) 매핑 및 단면 SEM 이미지는 안정성 시험 전후의 각 층의 두께에서 관찰 가능한 변화 없이 균일한 원소(Ni, Fe, O) 분포를 추가로 보여주었다(도 23-24).

[0111] c) 용해된 'Pb'가 43시간부터 전해액에서 관찰되었다(도 20d). 위에서 논의한 바와 같이 FAPbI_3 가 광안정적이고 NiFeOOH 전기촉매 자체도 안정하다는 것을 밝혀냈다(도 7f, 도 9 및 도 20-21). 따라서 절연 에폭시가, 관찰된 Pb 분해의 원인이 될 수 있다고 추정했다. 추측 검증을 위해 절연 에폭시가 전해질에 노출되지 않은 새로운 반응기를 설계하였다(도 25a 및 b). 새로 설계된 반응기에서 $\text{NiFeOOH}/\text{Ni}/\text{FAPbI}_3$ 광애노드는 3일 동안 안정적으로 유지되었다(도 25c). 또한, 5, 10, 30, 43, 50 및 70 시간의 반응 시간에 ICP-OES 측정을 수행하여 'Ni', 'Fe' 이온 및 특히 'Pb'의 침출 가능성 여부를 확인하였다(도 25d). 안정성 테스트 동안 'Ni', 'Fe' 또는 특히 'Pb'의 침출이 관찰되지 않았으며, 이로서 에폭시가 이전 안정성 테스트에서 43시간 후에 Pb가 용해된 주요 원인을 확인하였다(도 20b).

[0113] (4) 확장 가능한 PEC-PV 시스템 제조

[0114] $\text{NiFeOOH}/\text{Ni}/\text{FAPbI}_3$ 광애노드와 Pt 캐소드(Pt 와이어)를 PEC 반응기 내부의 전해질에 담그고, 다른 FAPbI_3 PV 셀을 도 29a에 도시된 바와 같이 병렬로(나란히) 전해질 외부에 설치하였다. PEC 패널 반응기의 도식 및 사진은 도 27 및 28에 나타났다.

[0116] PEC-PV 시스템의 성능은 2-전극 셋업을 사용하여 1 M KOH(pH 14)에서 측정되었다. 도 26b에 도시된 바와 같이, PEC-PV의 작동 지점은 두 디바이스의 J-V 곡선의 교차점에서 결정된다: 16.88 mA cm^{-2} 의 J_{op} 와 $0.91 \text{ V}_{\text{CE}}$ 의 V_{op} , 이는 10.38%의 STH 효율에 대응한다(3-전극 셋업에서의 결과는 도 29에 도시됨). 도 26c의 비보조 조건(0 V_{CE})에서 H_2 및 O_2 의 실제 발생량(각각 1시간 동안 299.7 및 $150.1 \text{ } \mu\text{mol s cm}^{-2}$)으로부터 측정된 STH 효율 9.8%가 결정되었다. STH 효율도 패러데이의 전기분해 법칙을 이용하여 계산하였는데, 이는 상술한 작동 지점에서의 효율과 일치하였다. 도 26 d는 하나의 PEC 패널 반응기에 설치된 금속-캡슐화 페로브스카이트 기반 en-PEC 미니 모듈(2×2 어레이, 30.8 cm^2)의 도식이다. 도 26 e는 PEC 성능에 대한 상이한 활성 셀 영역의 효과를 나타내는 비보조 대형 셀 광애노드의 작동 J-V 곡선을 나타낸다. 도 26 f는 비보조 조건(0 V_{CE})에서 2-전극 셋업에서 측정된 대형 광애노드(2-셀, 7.68 cm^2)의 J-t 곡선을 나타낸다. 도 26 g는 PEC 패널 반응기에 있는 en-PEC 미니 모듈(2×2 어레이, 30.8 cm^2)의 이미지이고, 도 26 h는 en-PEC 미니 모듈의 1×2 어레이 멀티-반응기($30.8 \text{ cm}^2 \times 2 = 61.6 \text{ cm}^2$)의 이미지이고, 도 26 i는 en-PEC 미니 모듈의 2×2 어레이 멀티-반응기($30.8 \text{ cm}^2 \times 4 = 123.2 \text{ cm}^2$)의 이미지이다. 도 26 j는 미니 모듈과 모듈 스케일 데모를 사용하여 $<1 \text{ cm}^2$ 내지 $>100 \text{ cm}^2$ 의 활성 조도 영역을 갖는 대규모 PEC 시스템의 STH 효율을 나타낸다. 본 발명의 페로브스카이트 기반 PEC-PV 시스템은 비보조 물 분해에 대해 보고된 종래의 모든 PSK 광애노드-기반 또는 금속 산화물(또는 질화물)-기반 PEC-PV 시스템 중에서 9.8%의 가장 높은 STH 효율을 갖는다.

[0118] 본 발명자들은 $\text{NiFeOOH}/\text{Ni}/\text{FAPbI}_3$ 광애노드를 0.25 cm^2 에서 123.2 cm^2 까지 단계적으로 확장하고 실험실뿐만 아니라 야외 태양광 조건에서도 성능을 입증했다.

[0120] 도 31에 대면적 $\text{NiFeOOH}/\text{Ni}/\text{FAPbI}_3$ 광애노드 미니 모듈을 제조하기 위해 요구되는 셀의 수를 개시하였다. $1.23 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 에서 하나의 대형 전지 광애노드(3.84 cm^2)의 광전류 밀도는 20.4 mA cm^{-2} 로 소형 셀(0.25 cm^2)에서의 광전류 밀도($1.23 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 에서 22.8 mA cm^{-2})와 매우 유사했으며, 단위 셀의 대면적화로 인해 약 10%만이 감소했다(도 31b 및 e). 본 발명자는 비보조 PEC 물 분해를 위한 충분한 광전압을 얻기 위해 2개의 단위 셀($2 \times 3.84 \text{ cm}^2$)로 구성된 대형 광애노드(2-셀, 7.68 cm^2 ; 도 32-33)를 제조하였다(도 26 e). 이 침지된 대형 광애노드(2-셀, 7.68 cm^2)는 추가의 FAPbI_3 PV 셀 없이 2-전극 셋업으로 0 V_{CE} 에서 7.43 mA cm^{-2} 의 광전류 밀도를 나타내었다(도 26 d-

e, 도 31 c-e). 대형 광애노드(2-셀, 7.68 cm^2)에서, 2개의 NiFeOOH/Ni 포일 중 하나만이 OER에 능동적으로 참여하고, 다른 하나는 (도 4 및 도 33a에 도시된 바와 같이) 바이어스 전압을 공급하기 위해 FAPbI₃ PV 셀에 대한 보호층으로서 주로 기능한다는 점에 유의해야 한다.

[0122] 직렬 연결 수가 2셀에서 5셀로 증가하면 광전압은 증가하는 반면 광전류 밀도는 감소하였다(도 31c-e). 그러나, 대형 광애노드(2-셀, 7.68 cm^2)는 $-1.0 \text{ V}_{\text{CE}}$ 의 V_{on} 으로 물을 분해하기에 충분한 광전압을 나타냈기 때문에 대면적화를 위한 대형-셀 광애노드의 기본 단위로 2-셀을 선택했다(도 31d). 이 대형 광애노드(2-셀, 7.68 cm^2)는 $135.4, 67.7 \text{ } \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 의 H₂와 O₂의 가스 생산율을 보였으며, 이는 8.9%의 STH 효율에 해당한다(도 26f 및 도 34c). 또한, en-PEC 미니 모듈(2×2 어레이, 30.8 cm^2)을 제작하기 위해 병렬로 연결하여 활성 영역을 30.8 cm^2 까지 확장했다(도 33 및 34). en-PEC 미니 모듈(2×2 어레이, 30.8 cm^2)은 213 mA (6.91 mA cm^{-2} , 도 34d)의 절대 광전류 및 8.54%의 STH 효율에 해당하는 129.8 및 $65.5 \text{ } \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 의 비율로 생성된 H₂ 및 O₂를 보여준다(도 34d 및 e). 이러한 대면적화 단계($7.68 \rightarrow 30.8 \text{ cm}^2$)에서 포화 광전류 밀도가 6% 감소하는데 그쳤다(도 26e, 및 도 34a 및 b).

[0123] $1 \times 2, 2 \times 2$ 어레이 멀티 반응기(각각 총 면적 61.6 및 123.2 cm^2)의 배열로 반응기 수를 증가시켜 미니 모듈을 추가로 확장했다(도 26h 및 i, 및 도 35c-i). 이러한 대면적화 모듈($30.8\text{--}123.2 \text{ cm}^2$)은 2시간 동안 8.5%의 STH 효율과 >128.9 및 $>64.5 \text{ } \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 의 H₂ 및 O₂의 가스 생산성 비율을 보였다(도 34e-g). 따라서, 각각의 en-PEC 미니 모듈(2×2 어레이, 30.8 cm^2)은 유사한 성능을 가지기 때문에 증가된 면적(단일 소형 셀, 대형 셀, 멀티 셀 및 멀티 반응기 접근법; 도 34h)으로도 높은 STH 효율을 유지할 수 있었다. 또한, 2×2 어레이 멀티 반응기 물 분해 패널(123.2 cm^2)을 사용하면 전해질의 연속적인 흐름과 생성된 가스의 수집을 별도의 저장소에서 동시에 수행할 수 있는 이점이 있다(도 36). 이는 금속-캡슐화된 PSK 광애노드를 사용한 최초의 대면적화 PEC 시스템이며, 본 발명이 달성한 8.5% 이상의 STH 효율은 $>1 \text{ cm}^2$ 의 보고된 종래의 모든 대면적 광애노드의 효율 중에서 가장 높은 값이다(도 26j). 높은 STH 효율성과 우수한 안정성이 대면적 광애노드에서 유지되었기 때문에 TEA(Techno-Economic Analysis)는 전체 PSK 기반 en-PEC 시스템이 PSK 기반 PV-EC에 비해 비용 경쟁력이 있다는 것을 보여주었다(도 34).

[0125] 요약하면, 본 발명자들은 전체 PSK 기반 PEC 물 분해를 위한 광애노드를 제조하기 위해 NiFeOOH 전기촉매가 로딩된 Ni 포일로 캡슐화하여 안정화시킨 후 FAPbI₃를 적용했다. NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드는 시뮬레이션된 1-sun 조도 하에서 각각 $1.23 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 에서 22.82 mA cm^{-2} 및 $0.728 \text{ V}_{\text{CE}}$ 에서 7.31%의 광전류 밀도 및 ABPE를 기록했다. 광애노드는 어떠한 분해의 조짐도 없이 연속적인 태양광 조사 하에 수용액에서 3일 동안 안정적이었고, 이는 물이 FAPbI₃ 층으로 전혀 침투하지 않았음을 의미한다. 또한 NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드를 다른 FAPbI₃ PV 셀(PEC-PV)과 병렬로 결합하여 보고된 종래의 모든 PSK 기반 광애노드 중에서 가장 우수한 STH 효율을 기록함으로써 비보조 태양광 H₂ 생산을 달성했다. 또한 단위 셀 크기를 늘리고, 셀 수를 늘리고(다중 셀 접근), 반응기 수를 늘려서(다중 반응기 접근) STH 효율의 큰 감소 없이(15% 미만) NiFeOOH/Ni/FAPbI₃ 광애노드를 0.25 에서 123.2 cm^2 (500배 더 큼)로 확장했다. 그 결과 소형-셀의 높은 STH 효율이 대형-셀 광애노드에서 유지될 수 있다는 가능성을 입증했다.

[0127] <제조방법>

[0128] (1) 재료

[0129] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99.99%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Kanto Chemicals > 98.5%) 및 전해질(1M KOH, 0.5M H_2SO_4)과 같은 모든 화학물질을 각 제조사에서 입수한대로 추가 공정 없이 사용하였다. 1M Na_2SO_3 (pH 9.3) 및 1M KPi(pH 7)와 같은 전해질은 본 발명자들이 직접 제조하여 사용하였다.

[0131] (2) FAPbI_3 페로브스카이트 잉크의 합성

[0132] 20 mg의 포름아미딘 아세테이트 염(99%, Alfa Aesar)을 30 mL의 수성 HI 용액(57 중량%, Sigma-Aldrich)과 250 mL 플라스크에서 60°C 및 1 mbar에서 1시간 동안 교반하면서 반응시켜 포름아미디늄 요오다이드(FAI)의 백색 분말을 합성하였다. 침전된 생성물은 60°C에서 1시간 동안 증발시켜 얻었다. FAI 생성물을 에탄올에 용해시키고, 디에틸 에테르와 혼합하여 재결정화한 후, 최종적으로 상온에서 24시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. 합성된 FAI 및 PbI_2 (99.99%, TCI chemicals) 혼합물(1:1 몰비) 19.5 mmol을 70 mL 바이알에 2-메톡시 에탄올(2-ME, 무수 99.8%, Sigma-Aldrich) 11 mL에 넣고 연속 교반하여 포름아미디늄 트리아이오다이드(FAPbI_3)의 흑색 분말을 합성하였다. 혼합 용액을 120°C까지 가열한 후 역행 방법으로 침전시켰다. 여과된 FAPbI_3 분말을 150°C에서 30 분 동안 구웠다. FAPbI_3 (889 mg mL^{-1}) 잉크를, FAPbI_3 PV 전지의 제어된 제조를 달성하기 위해 적절한 비율로 취해진 8:1 v/v 비율의 디메틸포름아미드(Sigma-Aldrich) 및 디메틸 설펍사이드(Sigma-Aldrich)의 이원 용매 중에서 제조하였다. Spiro-OMeTAD/클로로벤젠(90mg mL^{-1}) 용액을 39.5 μL 의 4-tert-부틸피리딘(TBP), 23 μL 의 Li-비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(Li-TFSI)/아세트니트릴(520 mg mL^{-1}) 및 10 μL 의 Co-TFSI/아세트니트릴(375mg mL^{-1})의 혼합물에서 제조하였다.

[0134] (3) FAPbI_3 PV 셀의 제조

[0135] n-i-p 구조의 FAPbI_3 PV 전지를 제조하였다. 조밀한 TiO_2 정공 차단 층(b1- TiO_2)을 2.5 cm × 2.5 cm의 불소 도핑된 주석 산화물(FTO)(TEC 8; Pilkington, 10-15 $\Omega \text{ cm}^{-2}$, Sigma-Aldrich) 상에 450°C의 20 mM 티타늄 디이소프로폭사이드 비스(아세틸아세토네이트)-Ti(acac)₂ (이소프로필 알코올 중 75 중량%, IPA, Sigma-Aldrich)의 분무 열분해 침착으로 코팅하였다. 이 층은 FTO와 정공 수송층(HTL) 사이의 직접적인 접촉을 방지하기 위해 증착되었다. 2-ME:테르피네올(3.5:1 w/w)의 혼합물에 용해된 TiO_2 페이스트(SC-HT040, ShareChem)를 사용하여 b1- TiO_2 /FTO 기판 상에 200 nm 두께의 메조포러스 TiO_2 (입자 크기가 50 nm인 mp- TiO_2 , 아나타제 상)를 1500 rpm에서 40초 동안 스핀 코팅하였다. 필름을 500°C에서 1시간 동안 하소하여 유기 성분을 제거하였다. FAPbI_3 층을 mp- TiO_2 /b1- TiO_2 /FTO 상에 스핀 코팅하였다. FAPbI_3 층을 먼저 150°C에서 10분 동안 열처리하고 100°C에서 10분 동안 다시 어닐링(annealing)하였다. FAPbI_3 층의 표면 패시베이션을 위해, IPA(Sigma-Aldrich)에 용해된 15 mM 페네틸암모늄 요오다이드-PEAI(98%, Greatcell Solar)를 5000 rpm으로 스핀 코팅하였다. 이 표면 처리된 필름을 패시베이션 조건에 따라 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시키거나 100°C에서 5분 동안 어닐링하였다. HTL의 경우, Spiro-OMeTAD(99%, Sigma-Aldrich) 용액을 3000 rpm에서 30초 동안 스핀 코팅하였다. 마지막으로, 추가 옴 접촉을 위해 FTO 부분(하부 전극) 상에 인듐을 결합시키고, 열 증발을 이용하여 금 상대 전극(상부 전극)을 증착하였다. 관련 사진은 도 6에 나와 있다.

[0137] (4) $\text{NiFeOOH}/\text{Ni}$ 포일 전극의 제조

[0138] 요구되는 크기(0.5cm × 0.5cm, 1cm × 1cm, 6.5cm × 0.7cm)의 Ni 포일(10, 25, 50 및 100 μm , >99% 금속 Alfa Aesar)을 베스 초음파 처리 하에 각각 10분 동안 탈이온수, 에탄올 및 탈이온수로 다시 처리했다. NiFeOOH 전기촉매는 침전 금속 질산염 침전(PMND) 방법에 의해 제조하였다. 0.0290 g의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99.999%) 및 0.0404 g의 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Kanto Chemicals, >98.5%)의 전구체를 5 mL의 2-ME에 용해시켜 0.02 M의 Ni 및 Fe 전구체 용액을 제조했다. 두 전구체 용액을 1:1의 몰비로 혼합한 후, 실온에서 10분간 초음파 처리 및 60분간 교반하였다. 단일 금속 기준 촉매를 제조하기 위해, 0.02 M의 NiOOH 또는 FeOOH 잉크를 각각 제조하

였다. 각각의 촉매 잉크 용액을 사용하여 전극을 제조하였다. $10 \mu\text{L cm}^{-2}$ 의 잉크 용액을 다양한 크기의 처리된 Ni 포일 기판에 드롭 캐스팅했다. 용액을 60°C 의 오븐에서 5분 동안 건조시킨 후, 1 M KOH 용액에 10초 동안 침지시켜 기판 상에 전기촉매를 침전시켰다. 전극 표면 상의 잔여 KOH는 탈이온수로 행구었다.

[0140] (5) RuO_x/Ni 포일 및 IrO_x/Ni 포일 전극의 제조

[0141] Ru 기반 전기촉매 및 Ir 기반 전기촉매 잉크 0.02 M을 제조하기 위해, 아세틸아세톤 10 mL에 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 99.9%) 0.041g, $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 99.9%) 0.0947g을 첨가하였다. 이들 용액의 $10 \mu\text{L cm}^{-2}$ 의 잉크를 처리된 Ni 포일($0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$) 상에 로딩하고 80°C 의 오븐에서 20분 동안 건조시켰다. 이들 막을 퍼니스에서 500°C 에서 1시간 동안 어닐링하여 금속 산화물 막을 얻었다.

[0143] (6) Pt 캐소드의 제조

[0144] H_2PtCl_6 (Sigma-Aldrich, 8 중량%) 400 μL 및 에탄올 2800 μL 를 사용하여 Pt 용액을 제조하였다. 이 용액의 10 $\mu\text{L cm}^{-2}$ 의 잉크를 처리된 FTO 또는 Ni 폼 전극(최대 30.8 cm^2) 상에 로딩한 후 450°C 에서 1시간 동안 최종 어닐링하였다.

[0146] (7) $\text{NiFeOOH}/\text{Ni}/\text{FAPbI}_3$ 광애노드의 제조

[0147] 제조된 FAPbI_3 PV 셀을 도 12a-b에 도시된 상세한 제조 단계에 따라 광애노드의 제조에 사용하였다. Ni 포일(25 μm 두께, 99% 금속, Alfa Aesar)을 Ag 페이스트를 사용하여 Au 층(정공 수송층의 상부 전극)에 물리적으로 부착하였다. 여기서, Ag 페이스트는 Ni 포일 상의 OER에 대한 전기적 계면 및 효율적인 전하 전달을 제공하기 위해 Au 층과 Ni 포일 사이의 음 접촉 매개체로서 사용되었다. 하부 전극(FTO 층을 향하는 전자 수송)은 추가 테스트를 위해 구리 와이어와 물리적으로 연결되었다. 전체 $\text{NiFeOOH}/\text{Ni}/\text{FAPbI}_3$ 광애노드를 2-성분 에폭시 접착제(J-B Weld, USA)를 사용하여 보호하고 실온에서 밤새 건조시켰다. OEC로서의 NiFeOOH 잉크(1:1 비율의 Ni:Fe) 10 μL 를 Ni 포일 상에 드롭 캐스팅하고 5분 동안 건조시킨 다음 1 M KOH 용액에 10초 동안 침지시켰다. 도 12b-d와 같이 $>1 \text{ cm}^2$ 면적의 큰 셀에 대한 광애노드를 제조하기 위해 동일한 방법을 적용했다.

[0149] (8) FAPbI_3 PV 모듈의 제조

[0150] 7 cm $\times$ 7 cm의 사전 패터닝되고 세척된 FTO 기판 상에, b1- TiO_2 및 mp- TiO_2 층을 상술한 분무 열분해를 이용하여 증착하였다. FAPbI_3 전구체를 2-ME 및 1-사이클로헥실-2-피롤리돈에 혼합하였다. 또한, FAPbI_3 PV 셀의 결정 배향을 개선하고 대면적 디바이스의 성능을 향상시키기 위해 5% MAPbBr_3 를 FAPbI_3 전구체 잉크에 첨가하여 $(\text{FAPbI}_3)_{0.95}(\text{MAPbBr}_3)_{0.05}$ 의 0.83 M 용액을 증착시켰다. 레이저 스크라이빙을 사용하지 않고 미니-모듈을 제조하기 위해, FAPbI_3 잉크를 7 cm $\times$ 7 cm mp- TiO_2 층 상에 25 mm s^{-1} 의 속도로 바-코팅(bar-coating)하여 기판과 바 사이에 0.27 mm의 갭을 두었다. 이어서 에어 나이프(air knife)로 160 L min^{-1} 유속의 연속 질소 가스 블로잉을 수행했다. 그런 다음 FAPbI_3 층을 각각 150°C 및 100°C 에서 15분 동안 어닐링했다. FAPbI_3 층의 표면 패시베이션을 위해 2-프로판올 중 6 mM의 아세틸콜린 브로마이드를 30 mm s^{-1} 의 속도로 바-코팅했다. HTL을 스핀 코팅한 후 열 증발기를 사용하여 Au 층 증착을 수행하였다.

[0152] (9) en-PEC 모듈 제작

[0153] 금속 캡슐화된 FAPbI_3 광애노드 모듈의 제조를 위해 본 발명자들은 Ni 호일을 Au 후면 접촉부에 부착하는 신규

한 방법을 사용하였다. 구체적으로, Ni 포일과 상부 전극(Au 층)의 적절한 전기적 접촉을 제공하기 위해, Ag-코팅된 폴리메틸-메타크릴레이트(PMMA) 입자(0.5 중량%의 PMPMS-AG-1.53, Cospheric, 250 nm 두께의 Ag 층으로 코팅된 45-53 마이크론 크기의 PMMA 입자)와 혼합된 아크릴 기반(Loctite 401, Henkel) 접착제를 Au 층 상에 균일하게 페이스트한 후, 10분 동안 상온 건조시켰다. 이 접착제는 두 가지 역할을 하였다: (i) 활성 셀 상에 대형 Ni 포일 스트립($3.84, 7.68 \text{ cm}^2$)의 적절한 부착을 제공, (ii) PMMA 중합체로 인한 에폭시의 직접적인 접촉으로부터 FAPbI_3 층을 보호(도 33a 참조). 마지막으로, 하부 전극을 구리 와이어로 물리적으로 연결하였다. Ni/ FAPbI_3 광애노드의 전체 모듈(도 33)을 2-성분 에폭시 접착제(J-B weld, USA)를 사용하여 보호하고 밤새 실온에서 건조시켰다. 테스트를 위하여, OEC로서 NiFeOOH 잉크 $10 \mu\text{L cm}^{-2}$ 를 Ni 포일/ FAPbI_3 광애노드에 드롭 캐스팅하였다.

[0155] (10) 비보조 물 분해 PEC 패널 반응기 제조

[0156] PEC 패널 반응기를 AUTOCAD의 3D MAX 소프트웨어를 사용하여 설계하였으며, 투명 아크릴 플라스틱으로 PEC 패널 반응기를 제조하였다. 모든 개별 광애노드의 성능 평가 및 물 분해 반응은 2개의 구획을 갖는 PEC 패널 반응기에서 수행되었다. 상세한 도식 및 사진은 도 27 및 28에 기재되어 있다.

[0158] (11) 물질 특성 측정

[0159] FAPbI_3 박막의 모폴로지 및 NiFeOOH/Ni 포일 표면의 EDS(Energy-dispersive X-ray spectroscopy)를 주사전자현미경(Cold FE-SEM, SU-8220, Hitachi High-Technologies)을 이용하여 측정하였다. FAPbI_3 PV 셀 및 NiFeOOH/Ni/ FAPbI_3 의 광학적 특성은 안정성 테스트 전후의 광애노드의 흡광도에 대해 UV-Vis 분광 광도계(Shimadzu, UV-2600) 및 UV-Vis-NIR 분광 광도계(Shimadzu, UV-3600)를 사용하여 측정되었다. X선 회절(XRD) 측정은 고해상도 XRD 기기(D8 Discovery, Bruker)를 사용하여 수행하였다. Metrohm Autolab(AUT302N) 시스템을 사용하여 전기화학 임피던스 분광법(EIS) 측정을 수행했다. X선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼은 200 eV - 3 keV의 높은 플럭스 에너지 범위를 갖춘 고투과 기기(K-alpha, ThermoFisher Scientific)를 사용하여 기록되었고 스펙트럼은 Origin 소프트웨어에서 가우시안 방법을 사용하여 피팅되었다. ToF-SIMS 깊이 프로파일링 및 3D 분석은 이중 빔(ToF-SIMS 5, IONTOF) 장비를 사용하여 수행하였다. Bi^{3+} 펄스 1차 이온 빔은 $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ 기관 크기에 대한 침식을 위해 30 keV를 인가 전위로, 1.2 pA를 전류로 사용하여 분석을 위한 1차 소스로 사용되었다. 안정성 시험을 위해 1 M KOH 전해질에서 'Ni', 'Fe' 및 'Pb'의 침출을 측정하기 위해 유도 결합 플라즈마-광학 방출 분광법(ICP-OES, 700-ES Varian)을 수행하였다.

[0161] (12) 광기전력 측정

[0162] FAPbI_3 PV 전지의 성능은 태양광 시뮬레이터(Newport, Oriel Sol3A class AAA)와 미국 NREL에서 인증한 보정된 실리콘 기준 전지를 사용하여 측정하였다. FAPbI_3 PV 셀의 J-V 특성은 100 mW cm^{-2} 의 조사 강도로 시뮬레이션된 (AM 1.5G) 1-sun 조건의 조도 하에서 태양 시뮬레이터에 의해 Keithley source meter(Keithley 2400)를 사용하여 측정되었다. 스텝 전압은 10 mV이고 지연 시간은 40 ms이다. 활성 영역은 광전류 밀도의 정확한 측정을 위해 PSC 앞에 배치된 금속 마스크(0.094 cm^2 의 개구 크기)에 의해 제어되었다. 고효율 디바이스의 측정을 위하여 표면에 반사방지 코팅을 하였다.

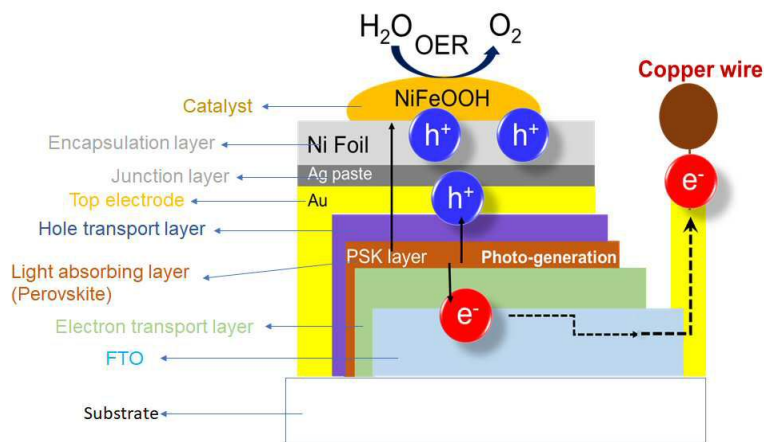
[0164] (13) 광전기화학적 측정

[0165] 모든 PEC 측정은 본 발명의 물-분해 PEC 반응기 셀에서 3-전극 또는 2-전극 셋업을 사용하여 수행하였다. 산성($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, pH 0.3), 염기성(1 M KOH , pH 14) 및 중성(pH 7에서 0.5 M KPi , pH 9에서 $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$) 전해질을 테스트하였다. NiFeOOH/Ni/ FAPbI_3 광애노드 및 FAPbI_3 PV 전지의 크기는 0.25 cm^2 로 동일하게 유지하였다. 태

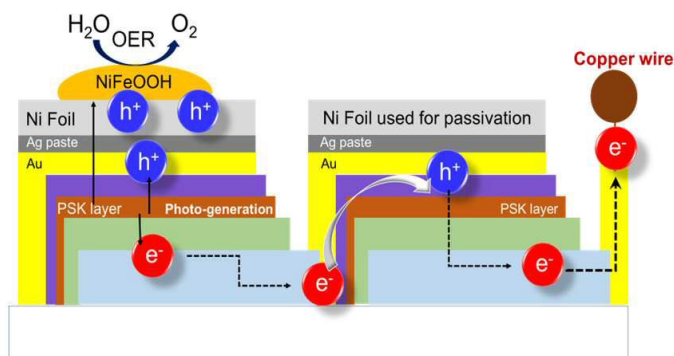
양광 시뮬레이터(Oriel Sol3A, Newport, USA)는 1-sun 조건의 시뮬레이션된 태양광(AM 1.5G, 100 mW cm^{-2})을 생성하는 데 사용되었으며, 전기화학적 셋업(Iviumstat interface, IVIUM Technologies, USA)은 1-sun 조도 하에서 선형 스위프 전압 전류 측정(J-V) 및 크로노암페로메트리(J-t) 측정에 사용되었다. 광 강도는 0.19 내지 $10.6 \mu\text{m}$ 의 스펙트럼을 갖는 써모파일 검출기를 사용하여 100 mW cm^{-2} 로 측정되었다(Newport, 818P-020-12). 3-전극 셋업(Iviumstat interface, IVIUM Technologies, USA)에서 0.1 Hz-1000 kHz의 주파수 범위에서의 최대 %ABPE에 해당하는 전위에서 광전기화학적 임피던스 분광법(PEIS) 측정을 수행하였다. 모든 전기화학 측정은 조도 없이 상기에 기술한 것과 동일한 조건에서 수행하였다.

도면

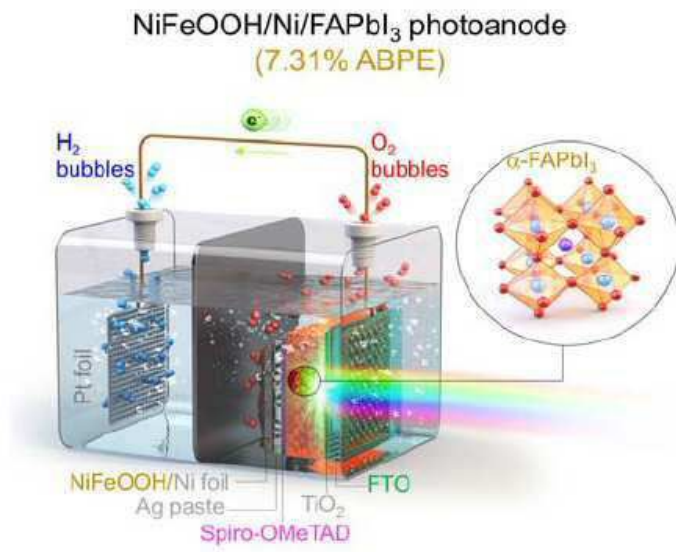
도면1



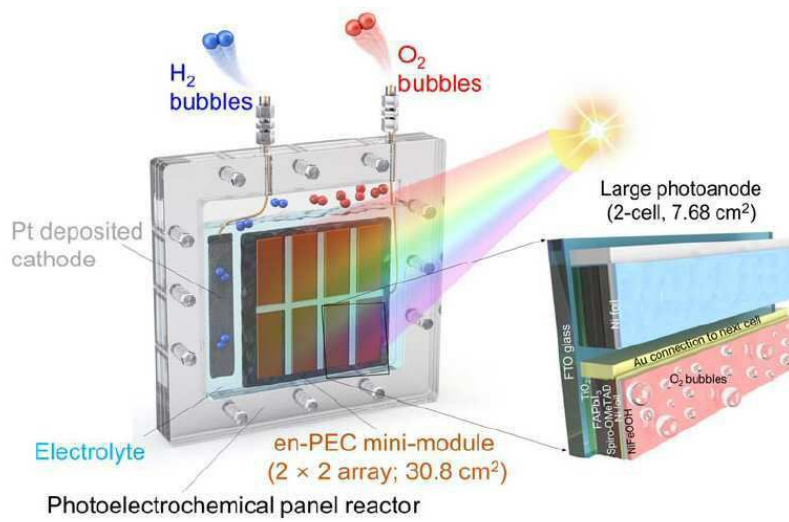
도면2



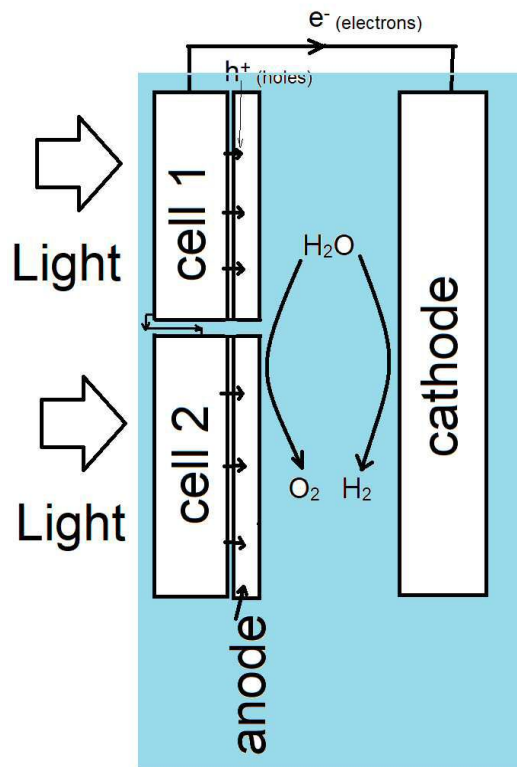
도면3



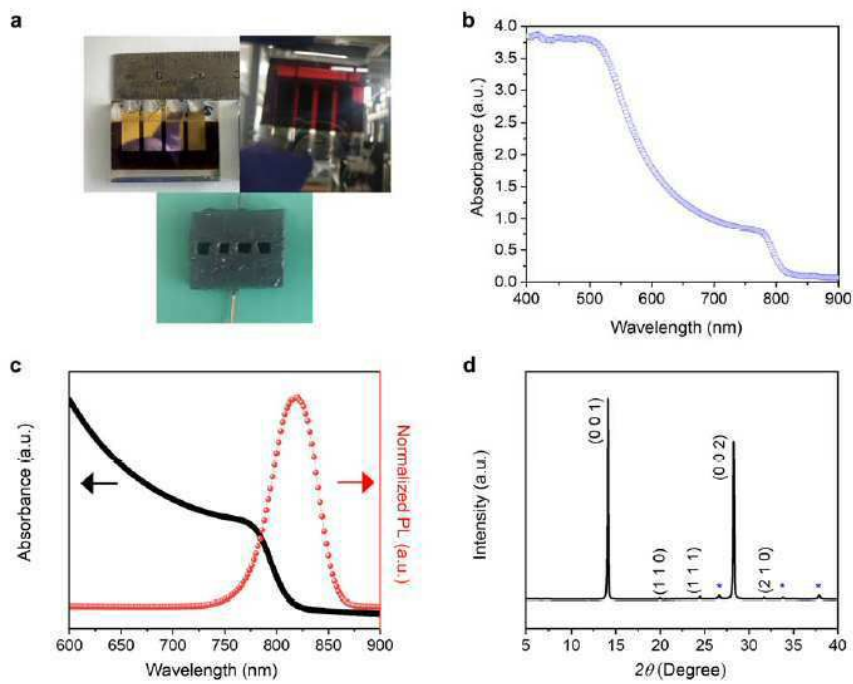
도면4



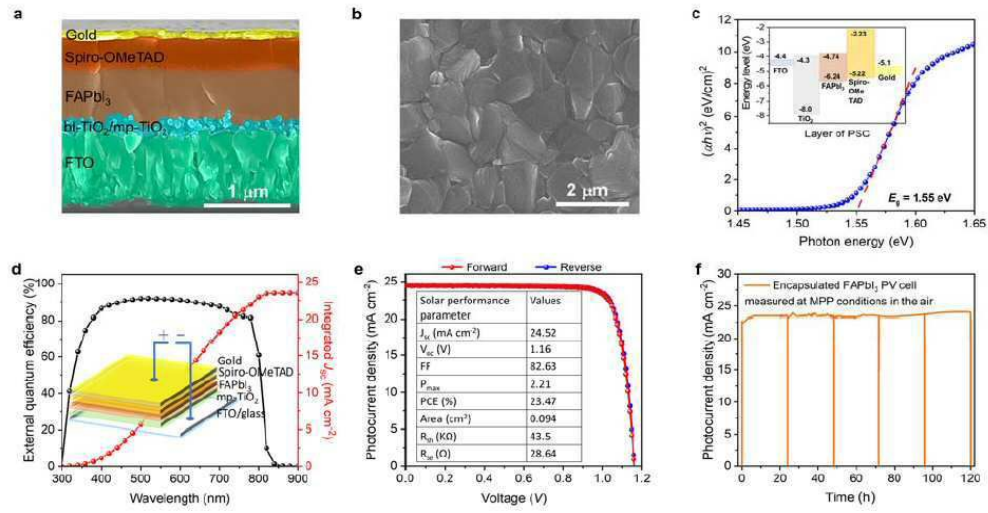
도면5



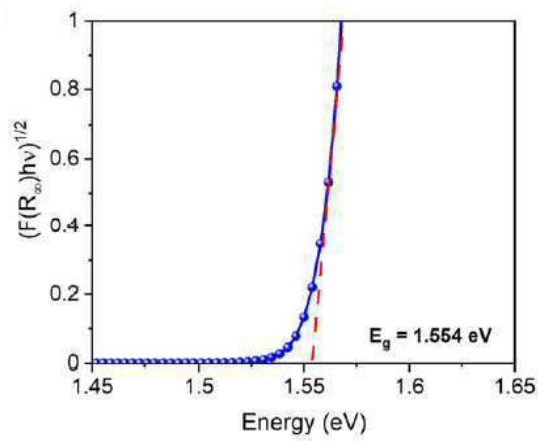
도면6



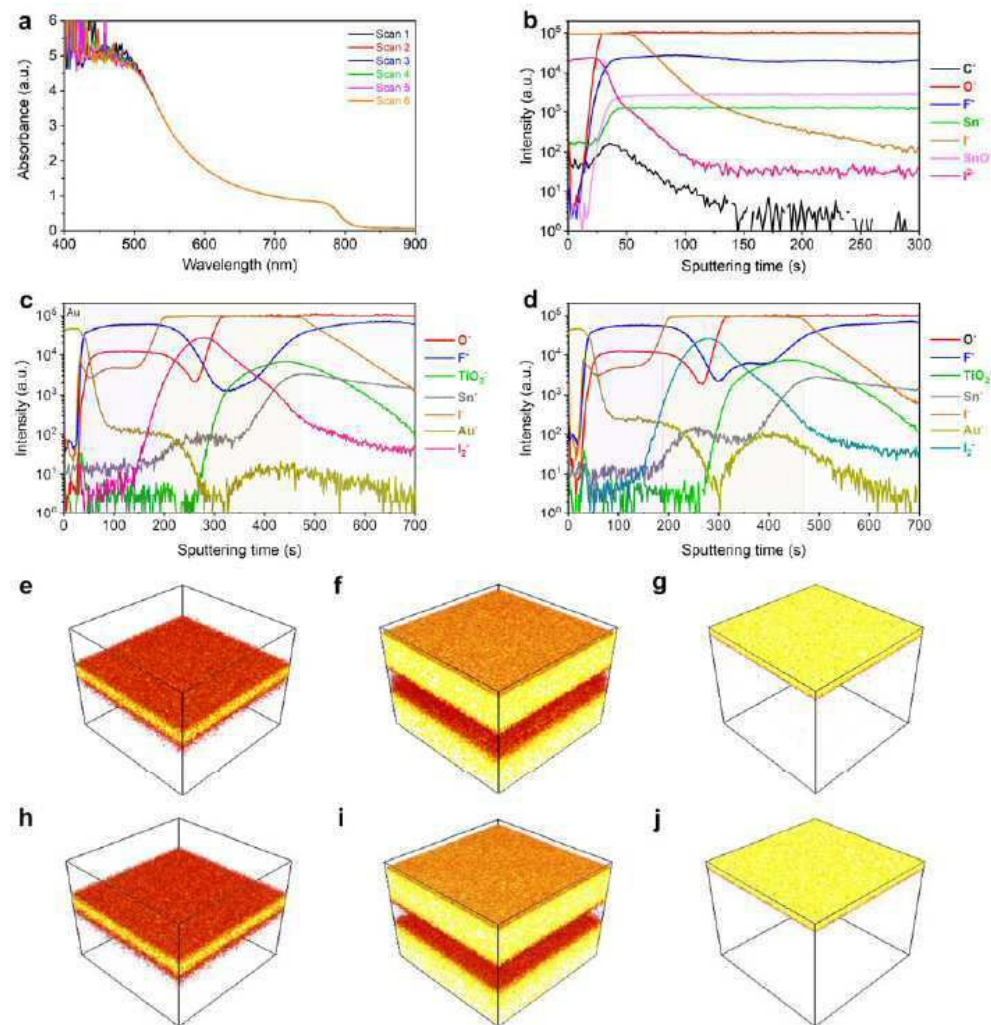
도면7



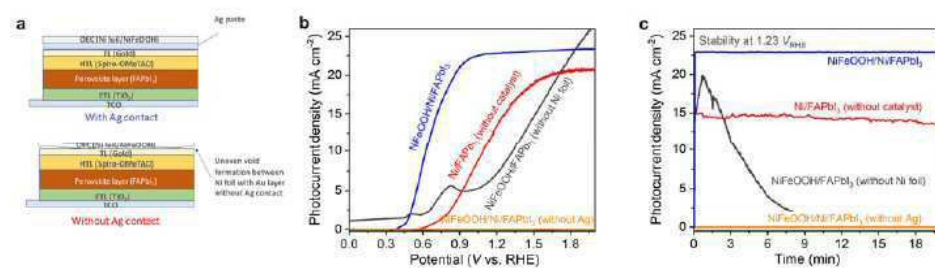
도면8



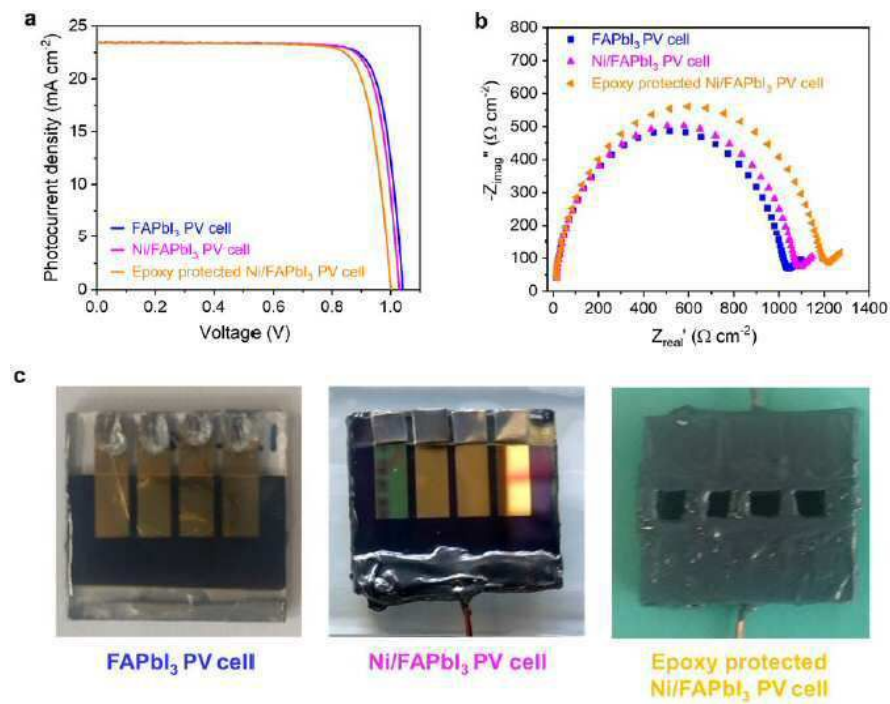
도면9



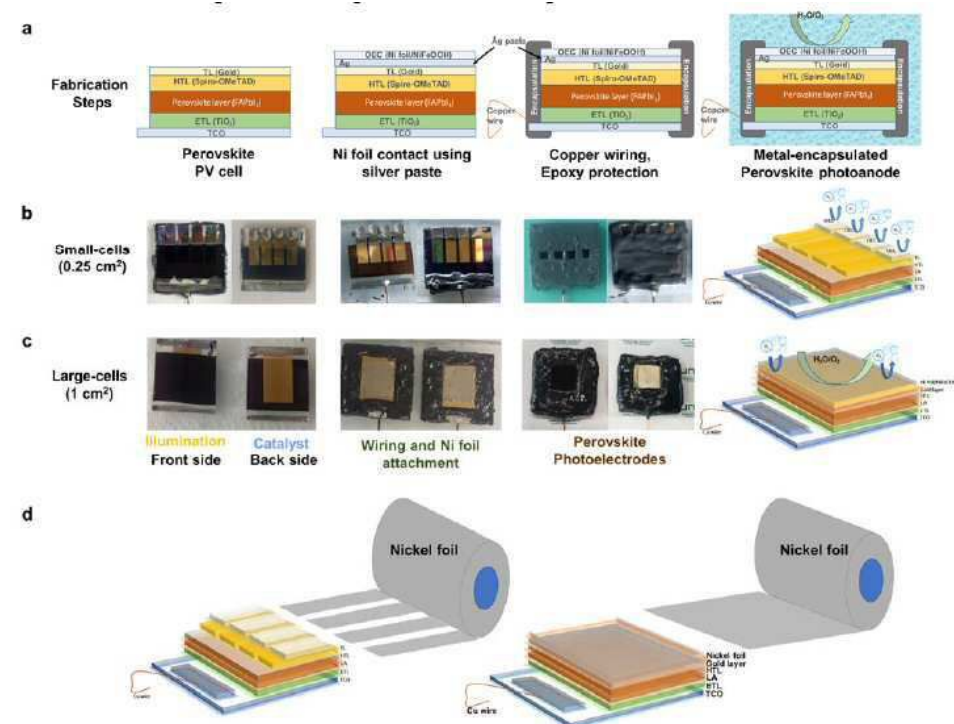
도면 10



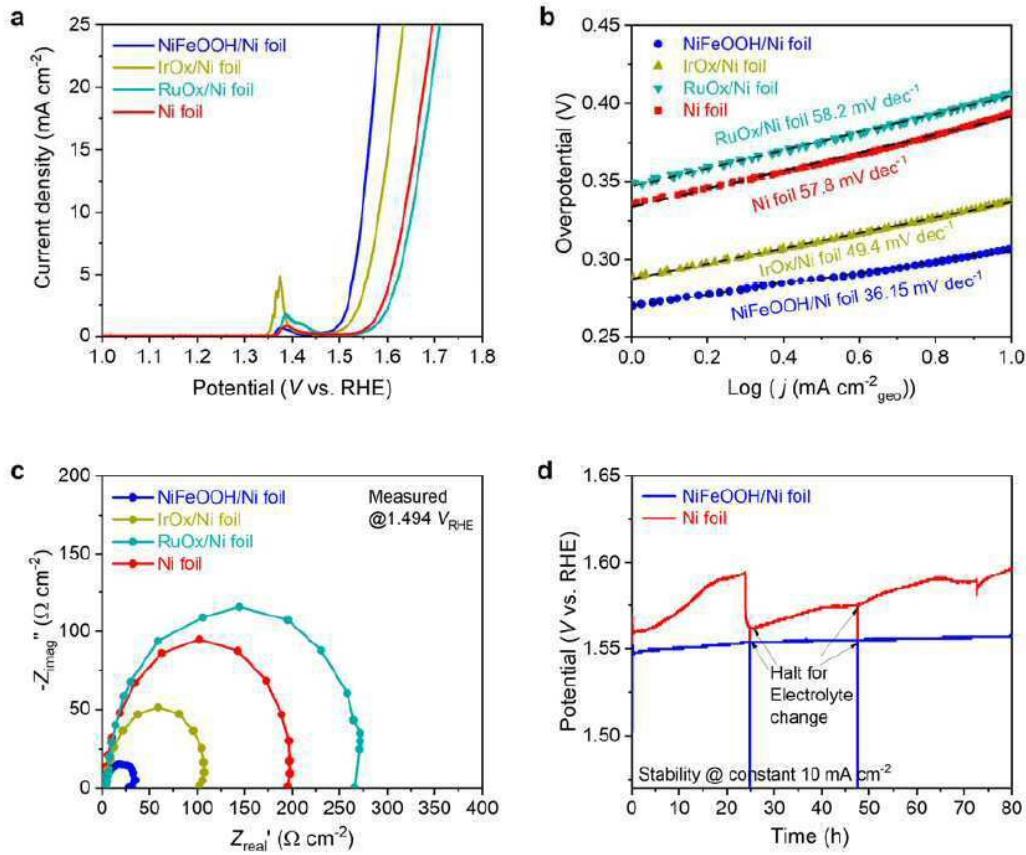
도면11



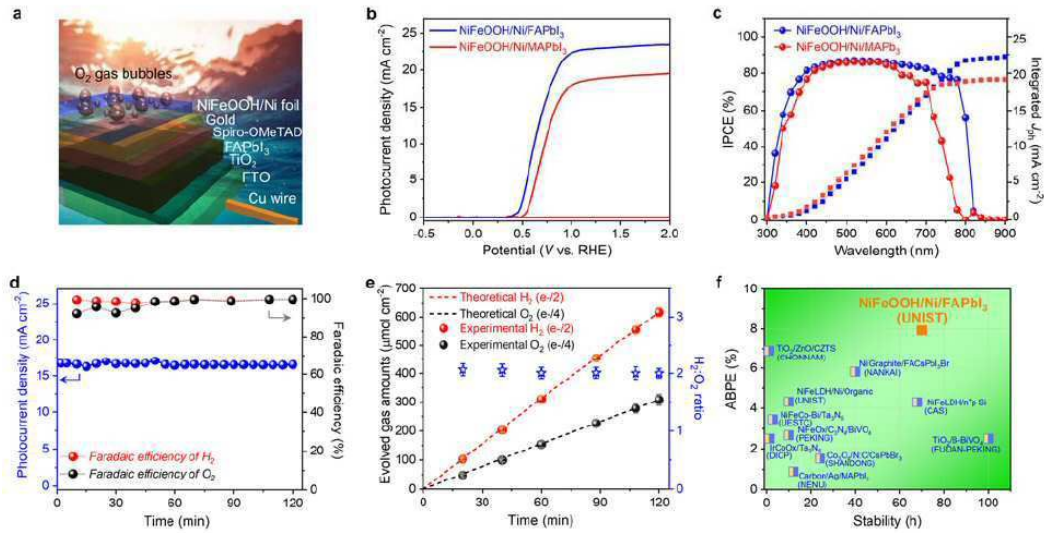
도면 12



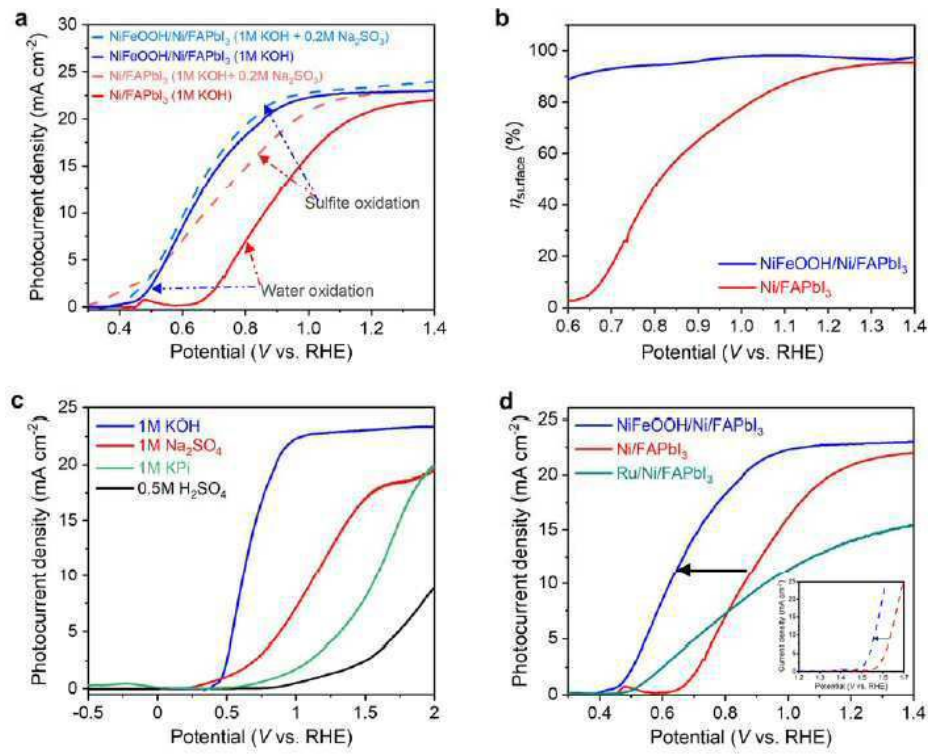
도면13



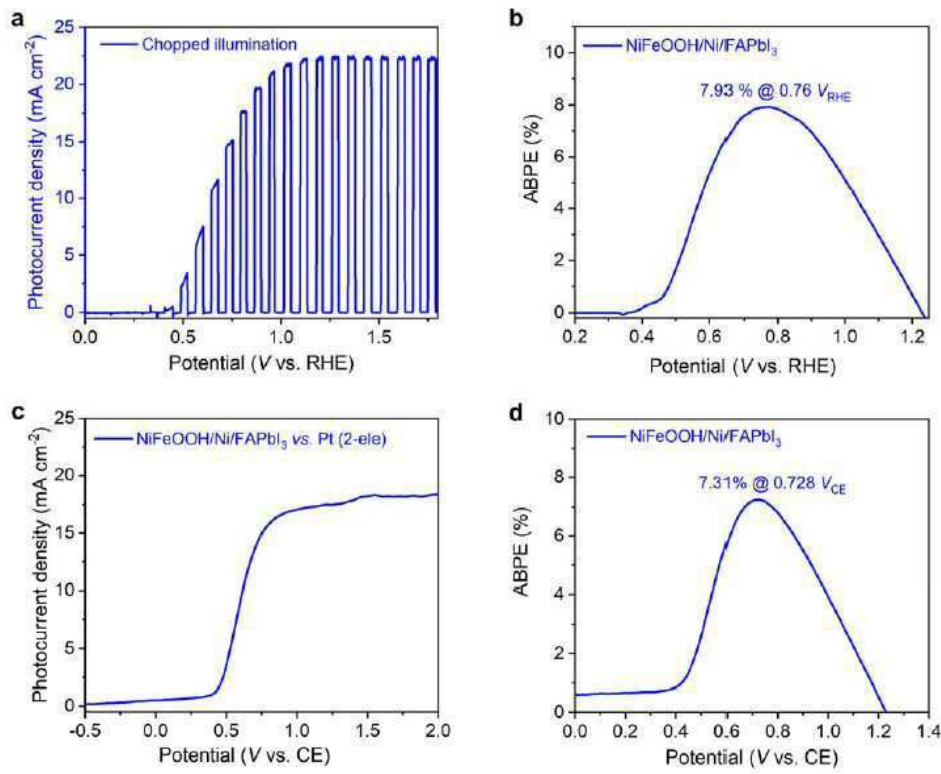
도면14



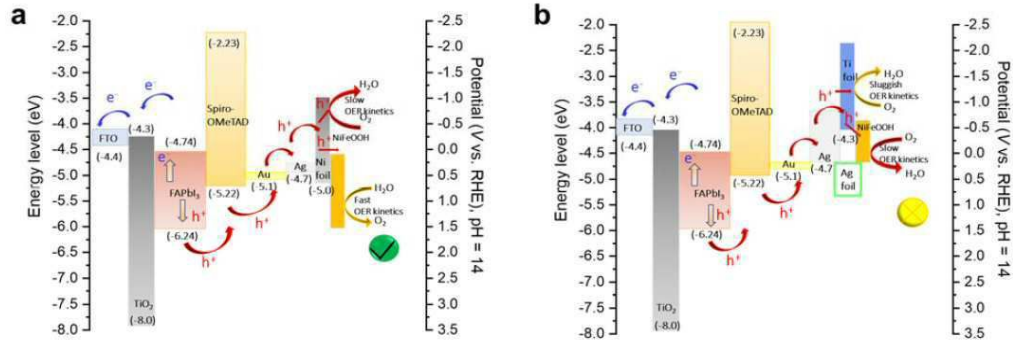
도면15



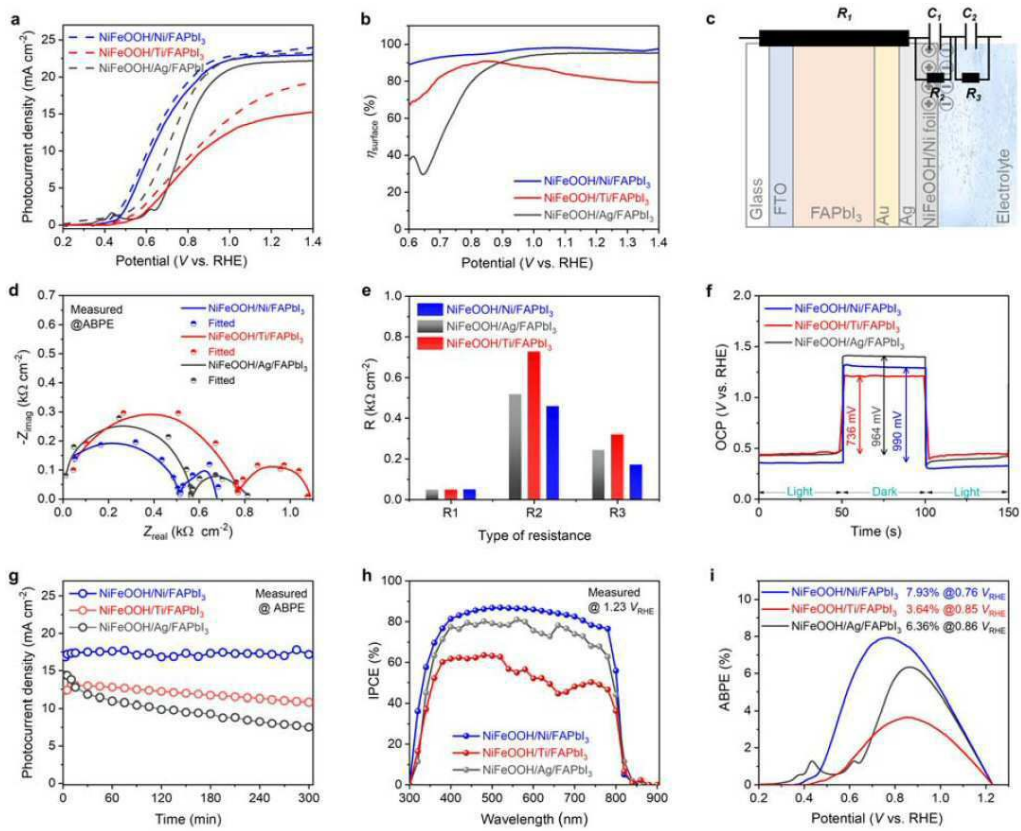
도면16



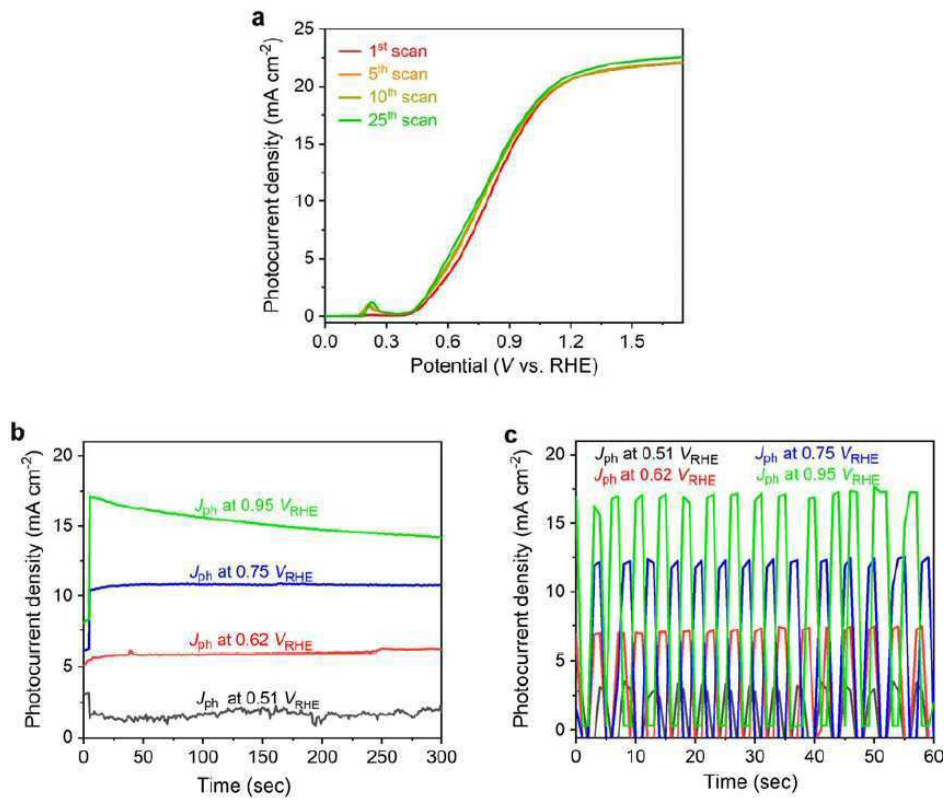
도면17



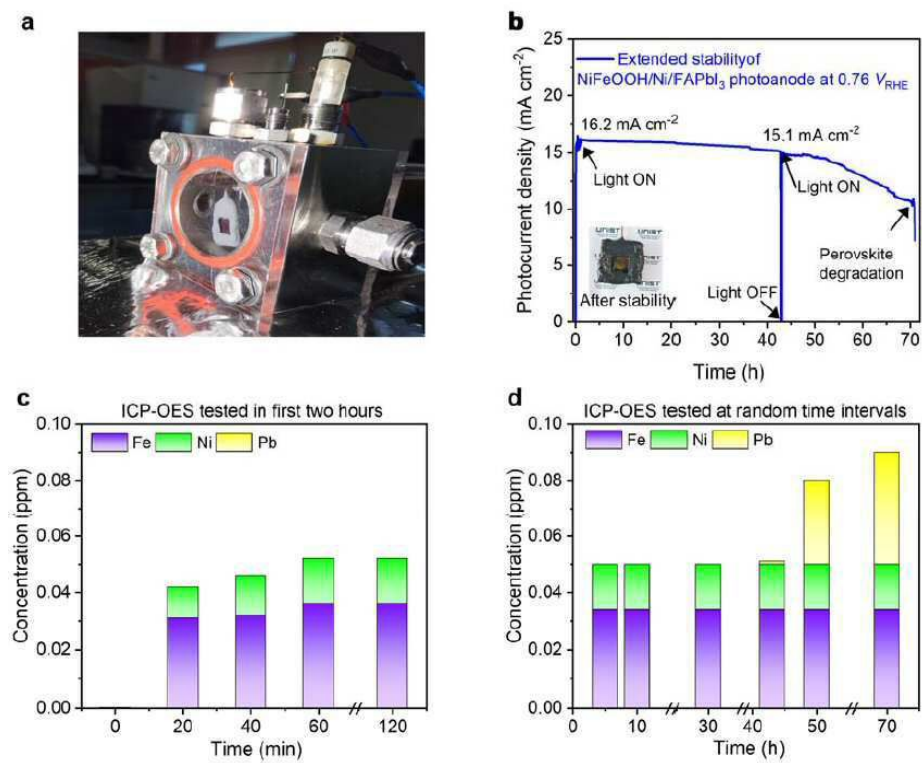
도면18



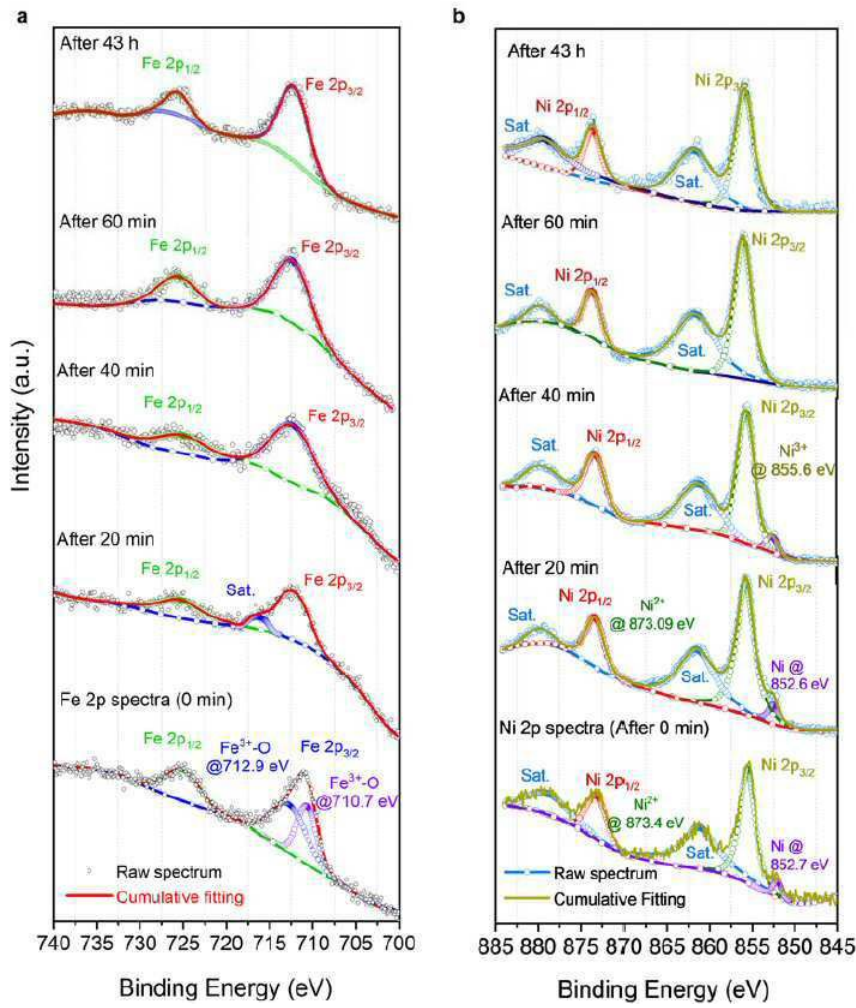
도면19



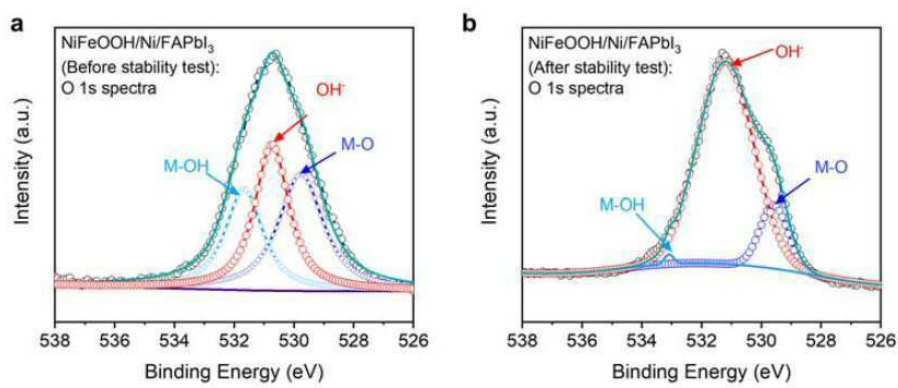
도면20



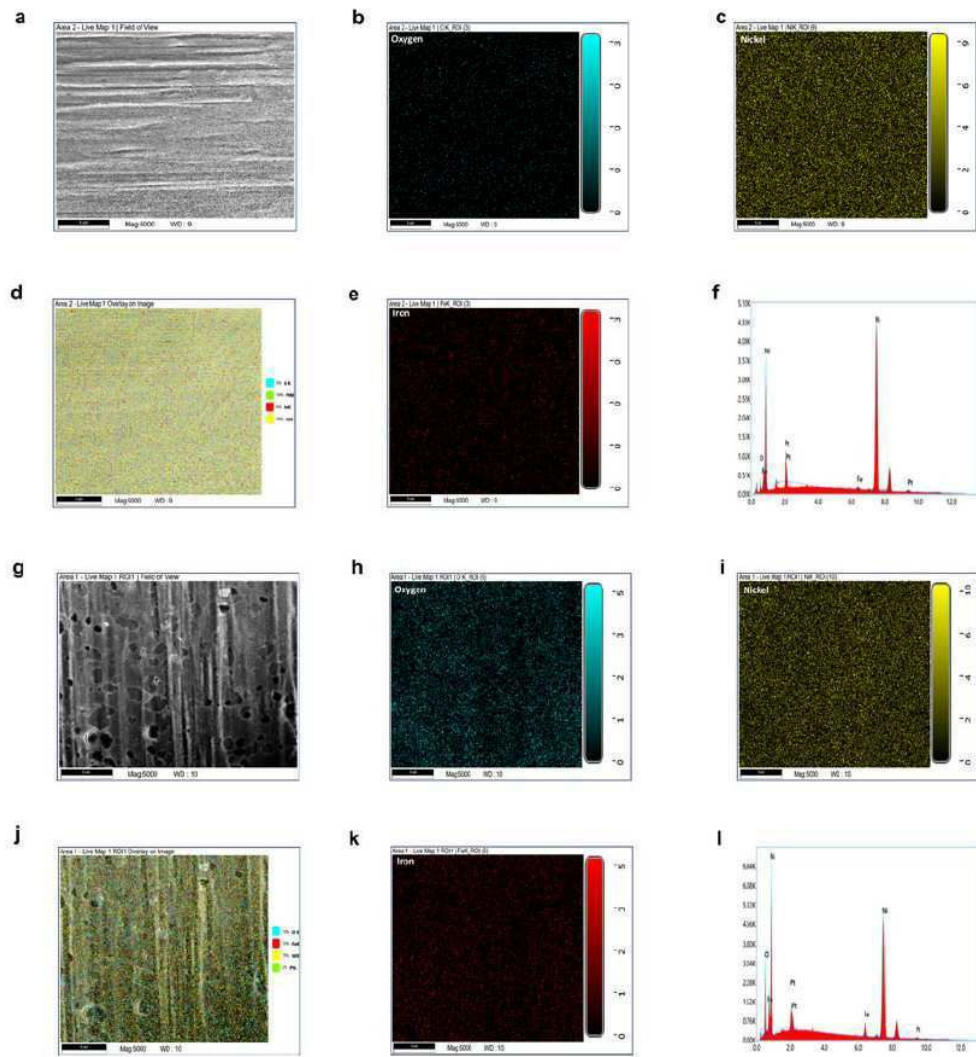
도면21



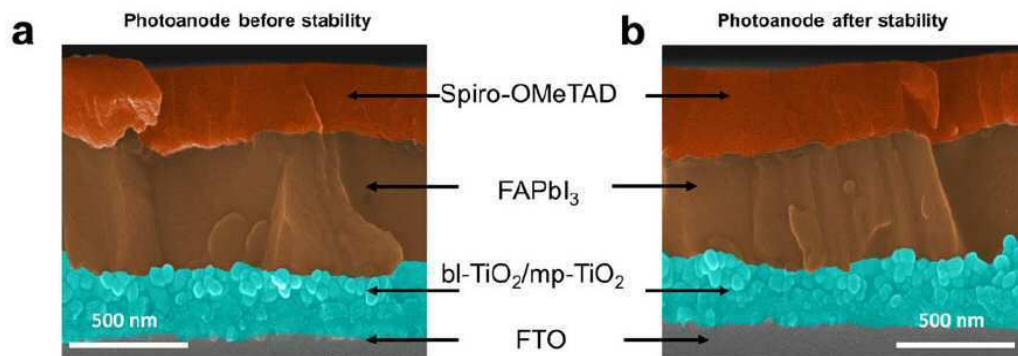
도면22



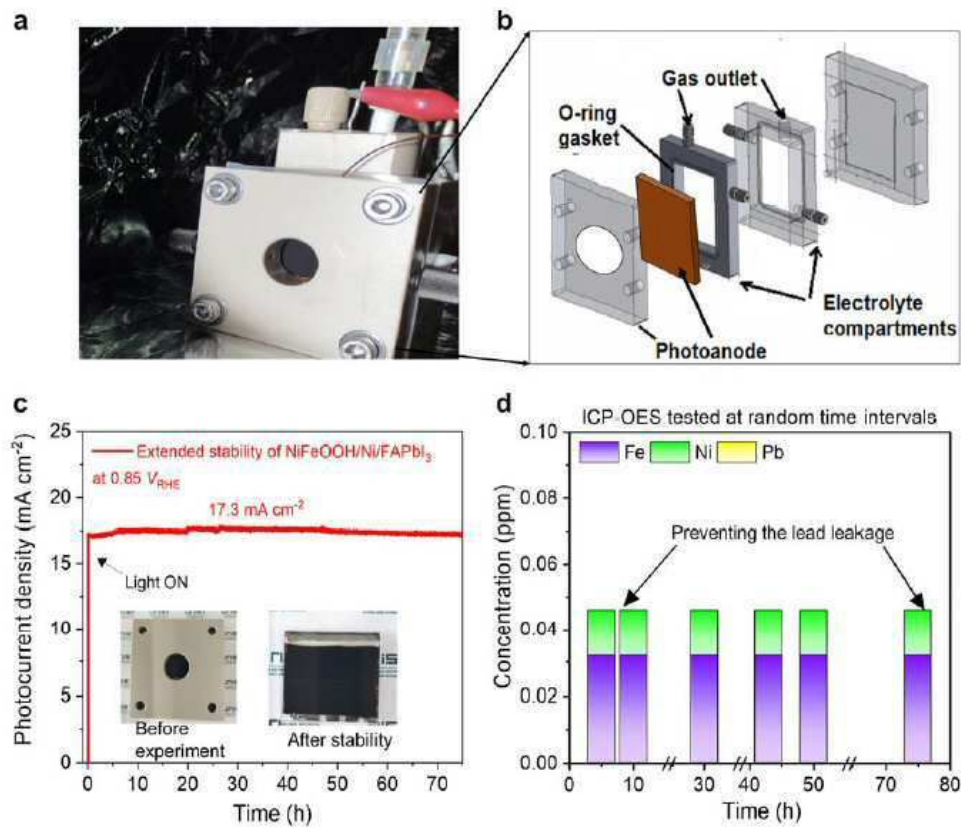
도면23



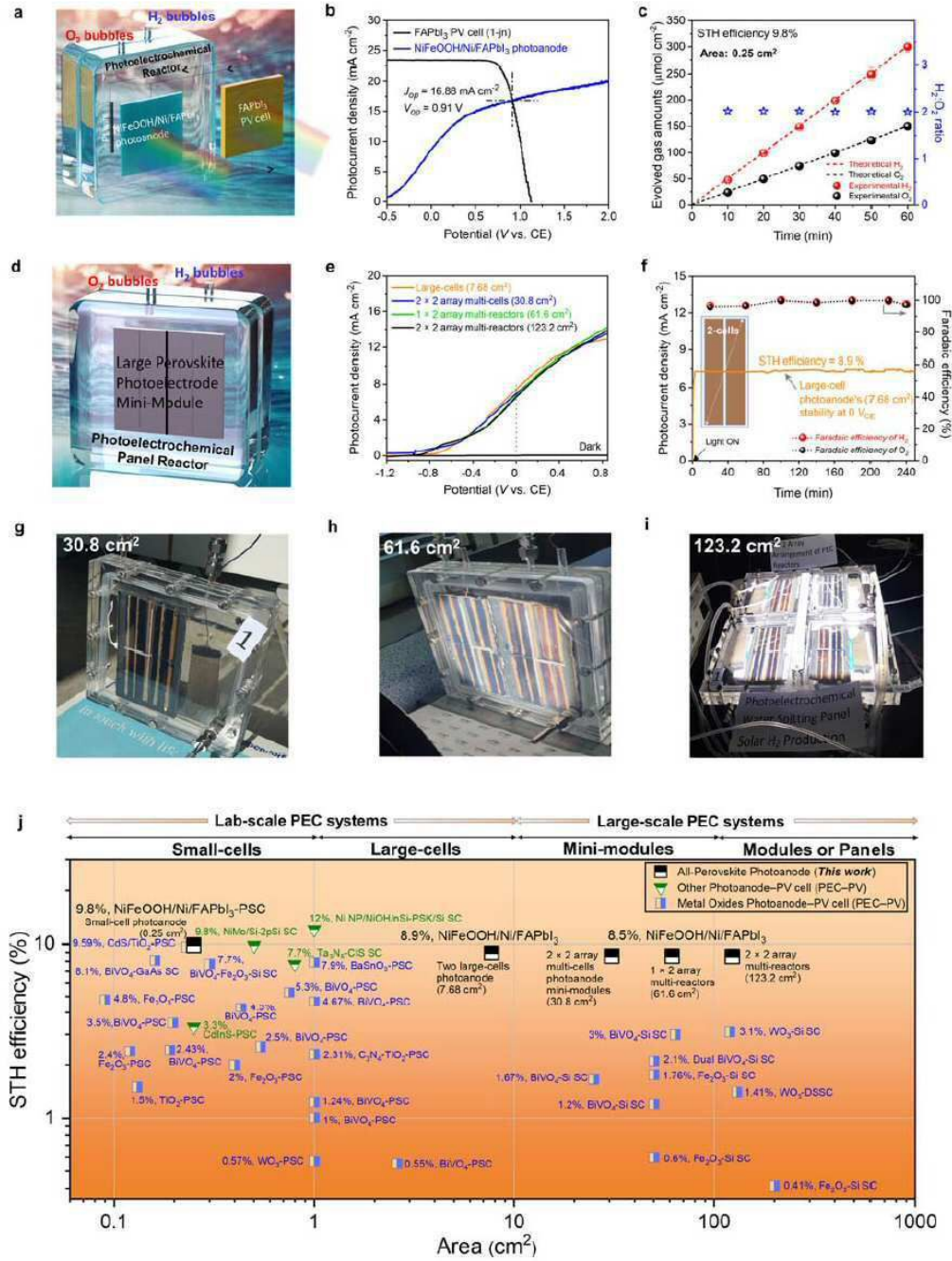
도면24



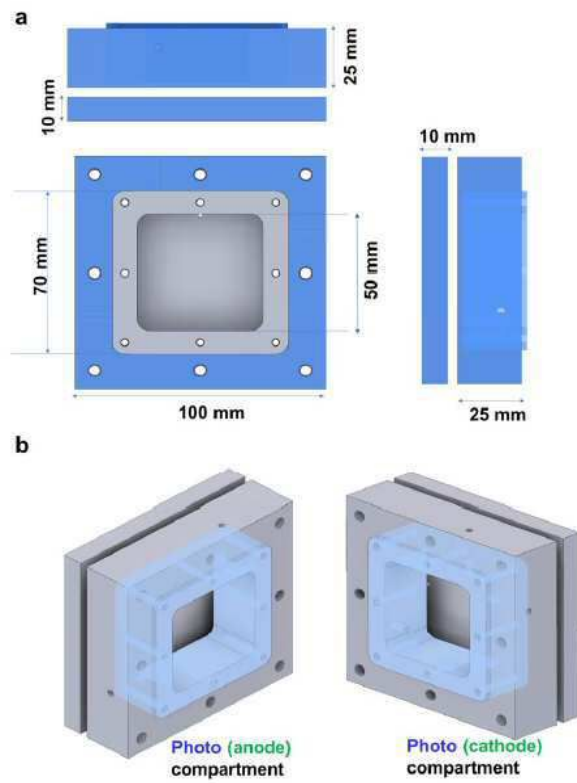
도면25



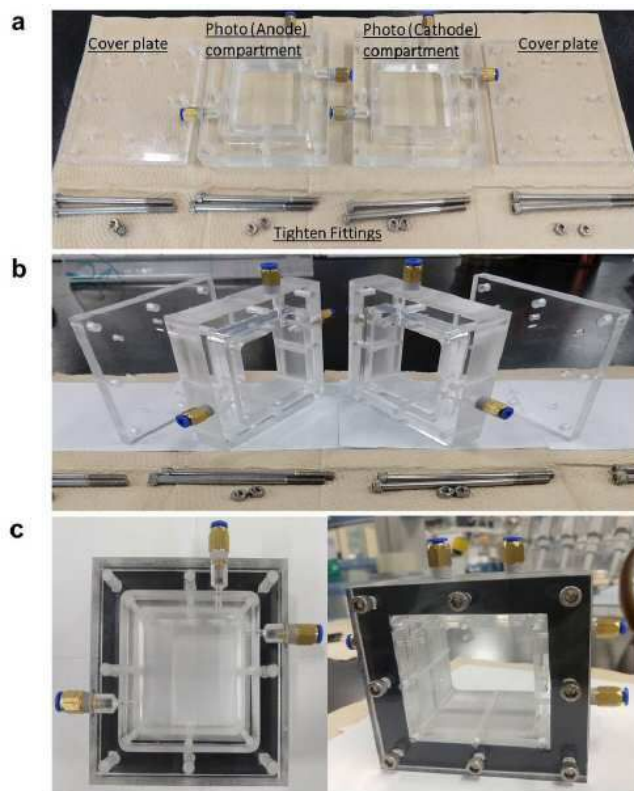
도면26



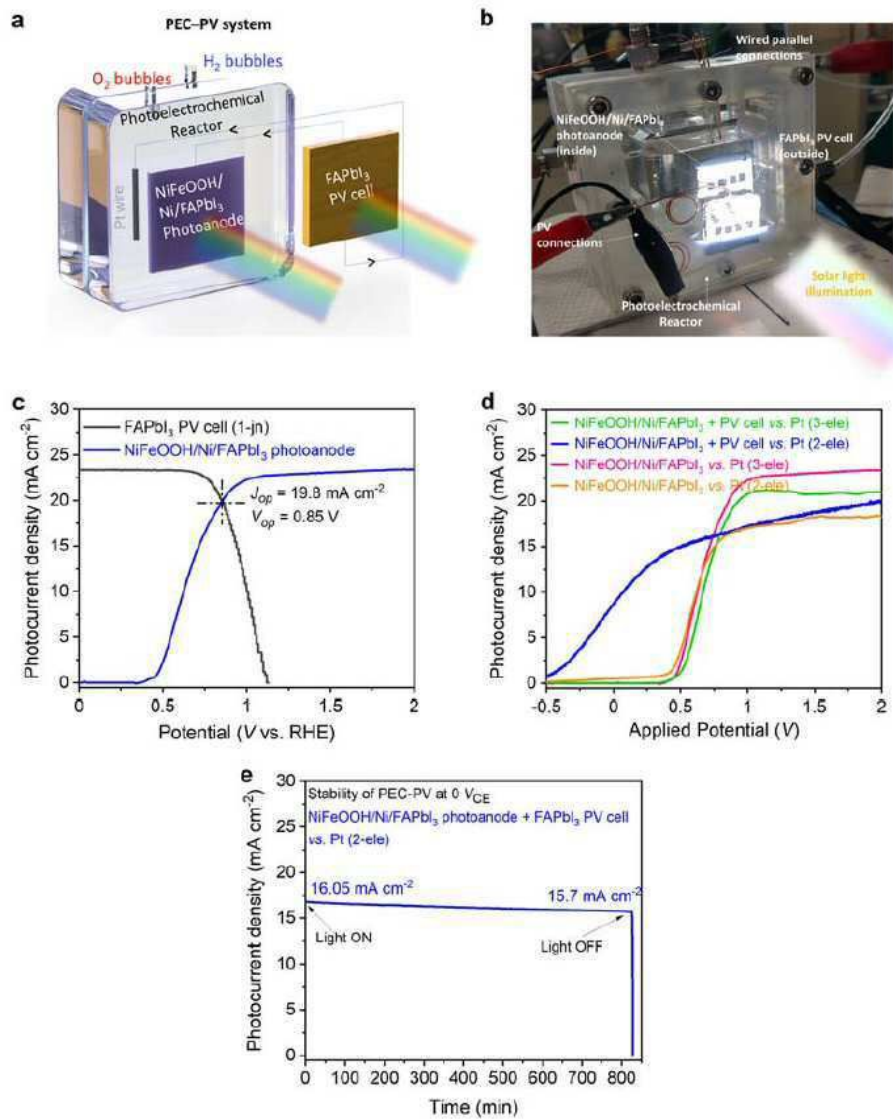
도면27



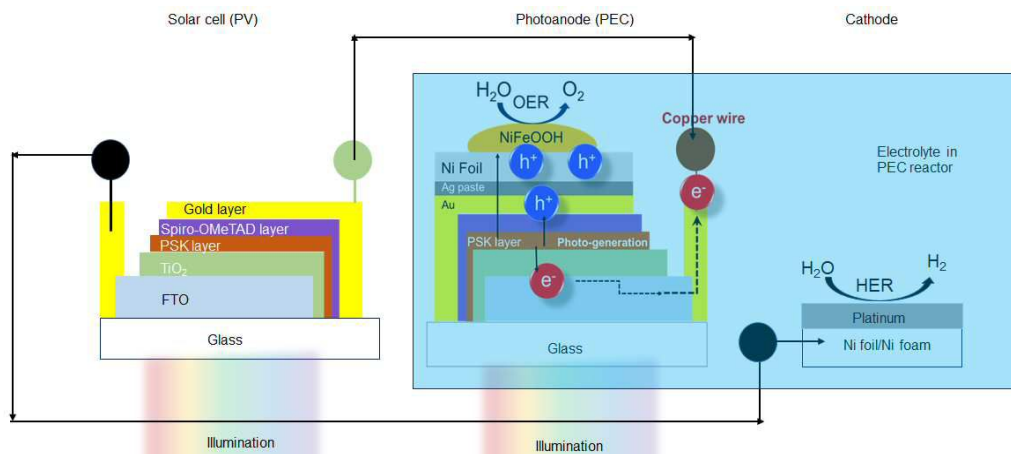
도면28



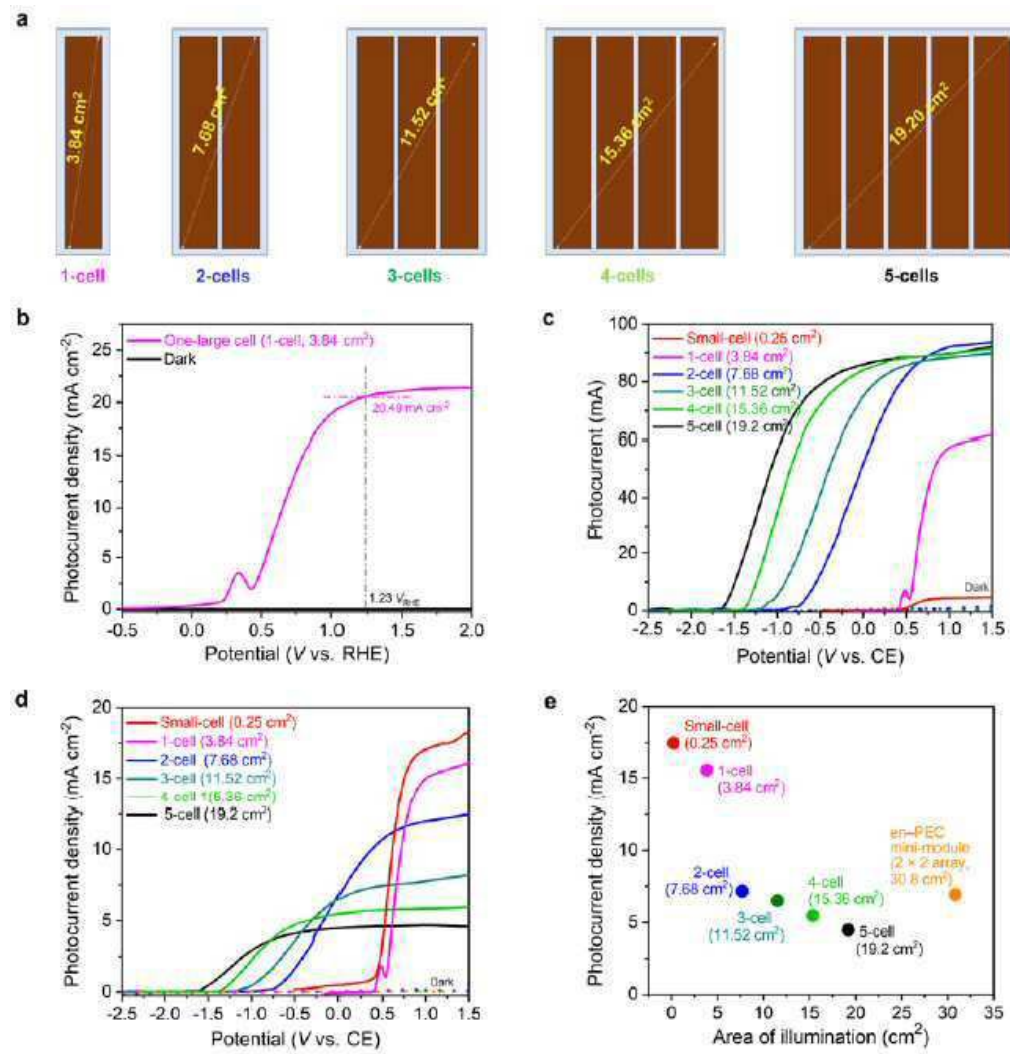
도면29



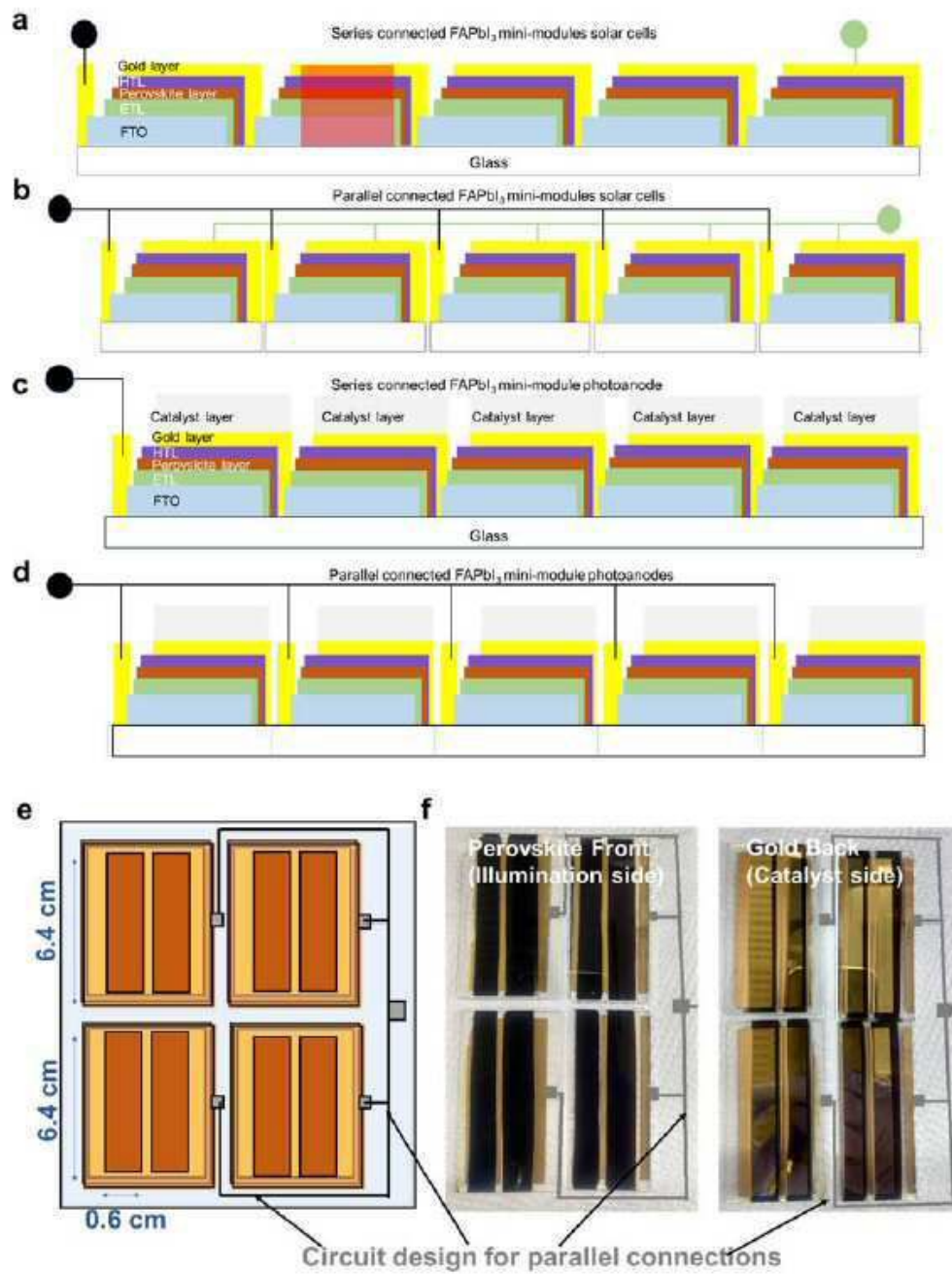
도면30



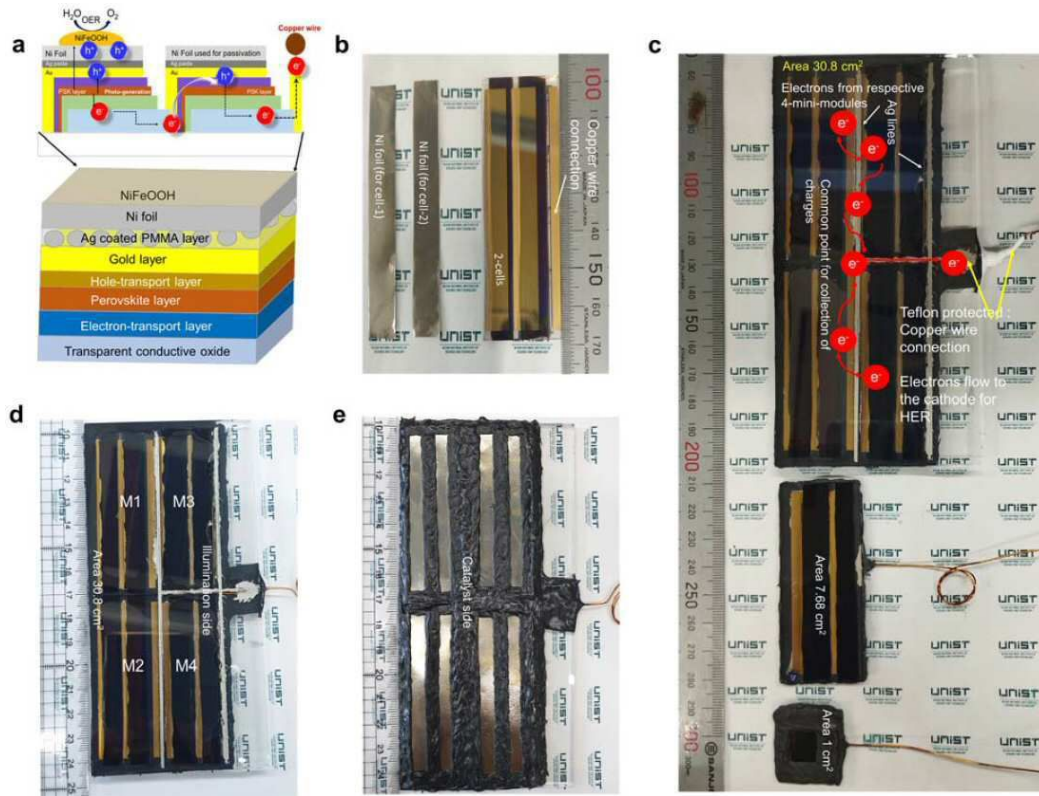
도면31



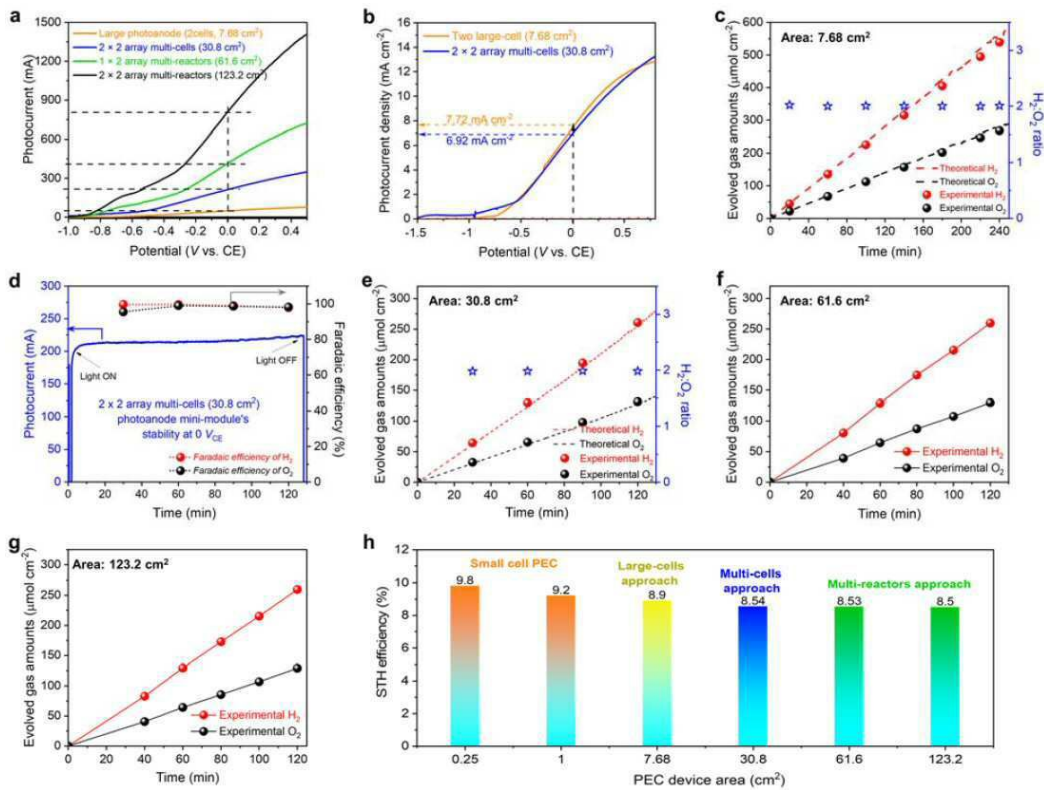
도면32



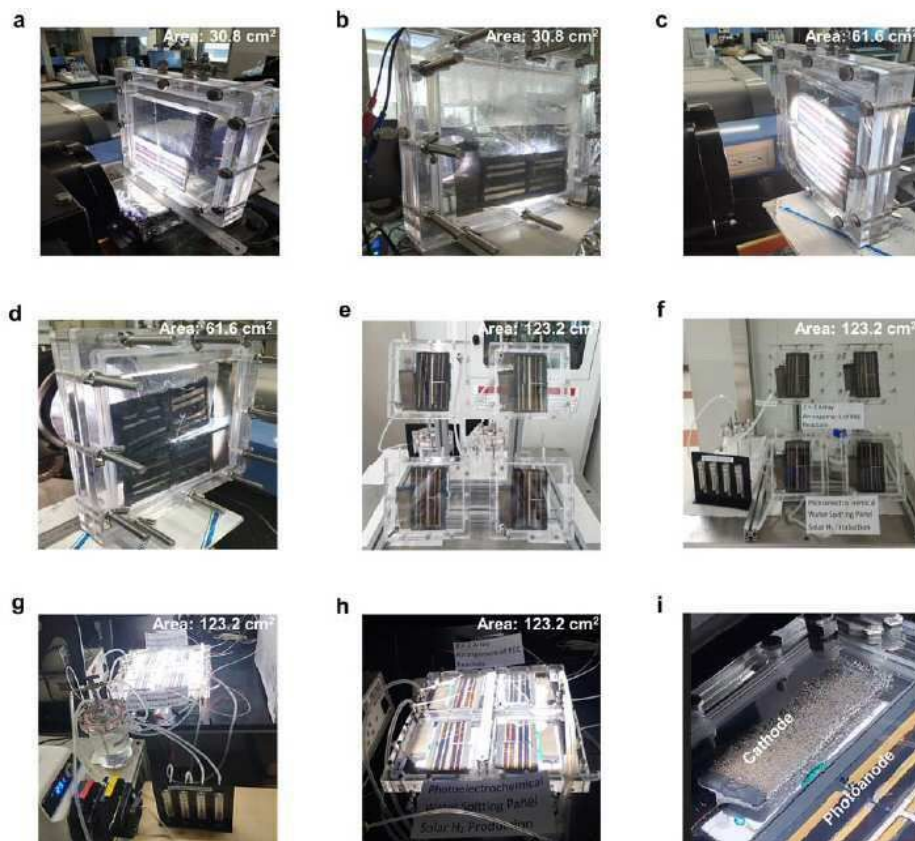
도면33



도면34



도면35



도면36

