(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0094762
(43) 공개일자 2023년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/052 (2021.01) *C25B 1/30* (2006.01)
C25B 1/55 (2021.01) *C25B 9/50* (2021.01)
H10K 30/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/052 (2021.01)
C25B 1/30 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2021-0184152
(22) 출원일자 2021년12월21일
심사청구일자 2021년12월21일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
장지욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
오동락
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
라쉬미 메흐로트라
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

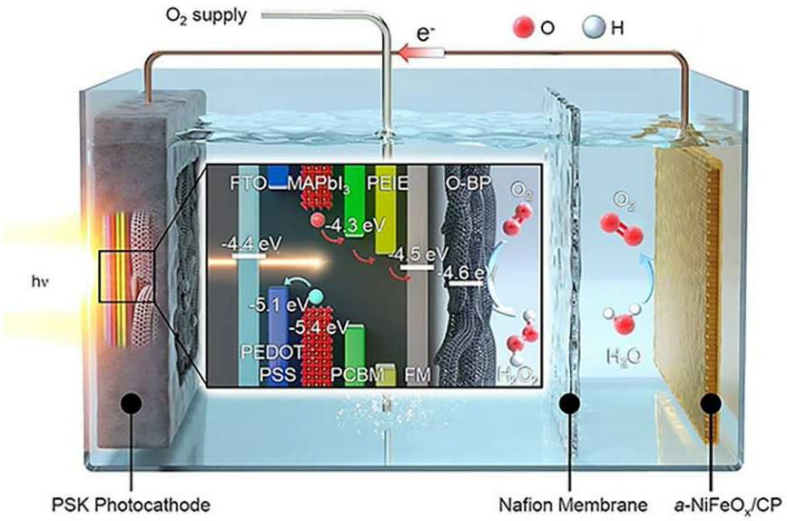
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **페로브스카이트 광전기 복합전극 및 이를 포함하는 능동적 태양광 전기화학반응 시스템**

(57) 요 약

본 발명은, 페로브스카이트 광전기복합 전극 및 이를 포함하는 능동적 태양광 전기화학반응 시스템에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 투명전극층; 및 상기 투명전극층 상에 형성된 광전기 촉매층; 을 포함하고, 상기 광전기 촉매층은, 산화처리된 버키 페이퍼(O-BP, oxidised buckypaper)를 포함하는 전기촉매층; 및 유무기 페로브스카이트층을 포함하는 광흡수층; 을 포함하는 것인, 광전기복합 전극 및 이를 포함하는 능동적 태양광 전기화학반응 시스템에 관한 것이다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C25B 1/55 (2021.01)
C25B 9/50 (2022.01)
H10K 30/151 (2023.02)
H10K 30/30 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711138749
과제번호 2021M3H4A1A03051383
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노미래소재원천기술개발(R&D)
연구과제명 무독성 유기탠덤 광전극 기반 고효율 bias-free 광-수소 변환 및 분리 기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2021.04.26 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711132575
과제번호 2017M1A2A2087630
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명 바이오·화학 융복합 기술을 이용한 리그닌의 선택적 해중합을 통한 분해 중간체 생산 원천기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2021.01.20 ~ 2022.01.19

명 세 서

청구범위

청구항 1

투명전극층; 및

상기 투명전극층 상에 형성된 광전기 촉매층;

을 포함하고,

상기 광전기 촉매층은,

산화처리된 버키 페이퍼(O-BP, oxidised buckypaper)를 포함하는 전기촉매층; 및

유무기 페로브스카이트층을 포함하는 광흡수층;

을 포함하는 것인,

광전기 복합전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전기촉매층 및 상기 광흡수층 사이에 필즈 금속을 포함하는 보호층;

을 더 포함하고,

상기 보호층은, 상기 전기촉매층의 일면에 형성된 것인,

광전기 복합전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 필즈 금속 중 비스무스 : 인듐 : 주석의 질량비(w/w)는,

31 내지 33 : 50 내지 52 : 16 내지 17인 것인,

광전기 복합전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 산화처리된 버키 페이퍼는,

50 wt% 이상의 산 수용액 내에서 50 ℃ 내지 100 ℃ 온도에서 산처리된 CNT를 포함하는 것인,

광전기 복합전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 광전기 촉매층은,

정공수송층, 전자수송층 및 전하수집층 중 적어도 하나

를 더 포함하는 것인,

광전기 복합전극.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 정공수송층은,

PEDOT:PSS(폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)), PANI:PSS(폴리아닐린:폴리(4-스티렌설포네이트), PANI:CSA(폴리아닐린: 캡퍼설폰산), PDBT(폴리(4,4'-디메톡시비티오펜), 폴리티오페닐 렌비닐렌(polyhiophenylenevinylene), 폴리비닐카바졸(polyvinylcarbazole), 폴리파라페닐렌비닐렌(poly-p-phenylenevinylene) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인,

광전기 복합전극.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 전자수송층은,

풀러렌(C60), 풀러렌(C70), 풀러렌(C80), PCBM([6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester)(C60), PCBM(C70), PCBM(C80), ThCBM((6,6)-thienyl-C61-butyric acid methyl ester; ThCBM) 및 PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인,

광전기 복합전극.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 전하수집층은,

PEI(Poly(ethyleneimine)), PEIE(Poly(ethyleneimine)- ethoxylated,) poly(ethyleneimine)-ethoxylated) 및 PFN(Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-o-dioctylfluorene)])으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인,

광전기 복합전극.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 정공수송층은,

상기 광흡수층 및 상기 투명전극층 사이에 형성된 것인,

광전기 복합전극.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전하수송층, 상기 전자수집층 또는 이 둘은,

상기 광흡수층 및 전기촉매층 사이에 형성되는 것인,

광전기 복합전극.

청구항 11

제1항의 광전기 복합전극을 포함하는 광캐소드;

애노드; 및

멤브레인;

을 포함하는,

능동적 태양광 전기화학반응 시스템.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 광애노드는,

텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co), 망간(Mn), 구리(Cu), 철(Fe), 니켈(Ni) 및 이리듐(Ir)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 및 이의 산화물으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 산화 반응용 광촉매를 포함하는 것인,

능동적 태양광 전기화학반응 시스템.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 촉매는,

탄소계 집전체 상에 코팅된 것인,

능동적 태양광 전기화학반응 시스템.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 멤브레인은,

나피온인 것인,

능동적 태양광 전기화학반응 시스템.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 광캐소드는,

산소, 질소 및 탄소 중 적어도 하나 이상을 환원하는 것인,

능동적 태양광 전기화학반응 시스템.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 광캐소드는, 산소 환원에 의한 과산화수소를 생성하고,

상기 애노드는, 물을 산화시키는 것인,

능동적 태양광 전기화학반응 시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 페로브스카이트 광전기복합 전극 및 이를 포함하는 능동적 태양광 전기화학반응 시스템에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 과산화수소(H_2O_2)는, 부산물로 H_2O와 O_2만을 생성하는 친환경 산화제로 폐수처리, 제지산업, 펄프 표백 등에서 적용되고 있다. 수성 H_2O_2(60 %; 3.0 MJ L^{-1})의 에너지 밀도는, 압축된 H_2 (2.8 MJ L^{-1} at 35 MPa)의 에너지 밀도와 동일하고, 저장 및 이동이 용이하다. 현재 95 % 이상의 H_2O_2가 “안트라퀴논 산화” 공정을 이용하여 상업적으로 제조되고 있으나, 상업화된 공정은, 상당한 에너지와 수많은 유기 화학물질이 필요한 복잡한 반응 공정과 분리 공정으로 구성된다. 또한, 수소화 반응 동안 사용되는 귀금속 Pd 기반 촉매와 고압 H_2는, 공정 비용을 증가시키고 수많은 안전 상의 문제를 야기할 수 있다.

[0003] 이와 관련하여 광촉매를 사용한 O_2의 단일 단계 환원을 통한 태양광 H_2O_2 생산은, 간단하고 안전하며 지속 가능한 대안을 제공할 수 있다. 광전극 성능과 전기촉매 선택도를 개선하여 태양광에서 화합물(예: H_2O_2)의 변환 효율(solar-to-chemical conversion efficiency, SCC; %)을 높이는 것이 중요하다. 현재 태양광 H_2O_2 생산 애플리케이션은, 무기물 기반 광전극만 사용하고 있다. 이러한 전극은, 본질적으로 조정할 수 없는 밴드 갭 및 밴드 위치에 따른 불량한 전하 전달 특성을 가지고 있으므로 낮은 성능을 나타낸다. H_2O_2 전기촉매와 관련하여 3d 전이 금속을 포함하는 포르피린 기반 물질(porphyrin-based material)은, H_2O_2 생산에 대한 높은 선택성 때문에 사용되고 있지만, 이러한 금속은, 중심 금속(예: Co)과 N 결합이 쉽게 절단되기 때문에 안정성이 낮고, 가격이 비싸다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 산화된 버키페이퍼가 통합되고, 능동적으로 태양광에 의한 전기화학반응으로 화합물(예: 과산화 수소)을 안정적으로 생산할 수 있는, 페로브스카이트 기반의 광전기 복합 전극에 관한 것이다.

[0005] 본 발명은, 본 발명에 의한 페로브스카이트 기반의 광전기 복합전극을 광캐소드(photocathode)로 포함하고, 비보조 선택성으로 태양광에 의한 전기화학반응으로 화합물(예: 과산화 수소)을 생산하기 위한, 능동적 태양광 전기화학반응 시스템을 제공하는 것이다.

[0006] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따라, 투명전극층; 및 상기 투명전극층 상에 형성된 광전기 촉매층; 을 포함하고, 상기 광전기 촉매층은, 산화처리된 버키 페이퍼(O-BP, oxidised buckypaper)를 포함하는 전기촉매층; 및 유무기 페로브스카이트를 포함하는 광흡수층; 을 포함하는 것인, 광전기 복합전극에 관한 것이다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전기촉매층 및 상기 광흡수층 사이에 필즈 금속을 포함하는 보호층; 을 더 포함하고, 상기 보호층은, 상기 전기촉매층의 일면에 형성된 것일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 필즈 금속은, 비스무스 : 인듐 : 주석의 질량비(wt%)는 31 내지 33 : 50 내지 52 : 16 내지 17인 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전기촉매층 및 상기 보호층의 두께는, 각각, 1 ㎛ 내지 3 mm인 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전기촉매층 및 상기 보호층의 두께는, 각각, 0.1 mm 내지 3 mm인 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 산화처리된 버키 페이퍼는, 50 wt% 이상의 산 수용액 내에서 50 ℃ 내지 100 ℃ 온도에서 산처리된 CNT를 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전기 촉매층은, 정공수송층, 전자수송층 및 전하수집층 중 적어도 하나를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 정공수송층은, PEDOT:PSS(폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)), PANI:PSS(폴리아닐린:폴리(4-스티렌설포네이트), PANI:CSA(폴리아닐린:캡퍼설폰산), PDBT(폴리(4,4'-디메톡시비티오펜), 폴리티오페닐 렌비닐렌(polyhiophenylenevinylene), 폴리비닐카바졸(polyvinylcarbazole), 폴리파라페닐렌비닐렌(poly-p-phenylenevinylene) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전자수송층은, 풀러렌(C60), 풀러렌(C70), 풀러렌(C80), PCBM([6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester)(C60), PCBM(C70), PCBM(C80), ThCBM((6,6)-thienyl-C61-butyric acid methyl ester; ThCBM) 및 PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전하수집층은, PEI(Poly(ethyleneimine)), PEIE(Poly(ethyleneimine)-ethoxylated,) poly(ethyleneimine)-ethoxylated) 및 PFN(Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-o-dioctylfluorene)])으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 정공수송층은, 상기 광흡수층 및 상기 투명전극층 사이에 형성된 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전하수송층, 상기 전자수집층 또는 이 둘은, 광흡수층 및 보호층 사이에 형성된 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 광전기 복합전극을 포함하는 광캐소드; 애노드; 및 멤브레인; 을 포함하는, 능동적 태양광 전기화학반응 시스템에 관한 것이다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광애노드는, 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co), 망간(Mn), 구리(Cu), 철(Fe), 니켈(Ni) 및 이리듐(Ir)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 및 이의 산화물을 포함하는 산화 반응용 광촉매를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매는, 탄소계 집전체 상에 코팅된 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 멤브레인은, 나피온인 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광캐소드는, 산소 환원에 의한 과산화수소를 생성하고, 상기 광애노드는, 물을 산화시키는 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광캐소드는, 산소, 질소 및 탄소 중 적어도 하나 이상을 환원하는 것일 수

있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명은, 기존의 유무기 혼합 페로브스카이트 광흡수물질(예: $MAPbI_3$)과 보호층(예: 필즈 금속)을 동반한 활성 전기촉매(예: O-BP, oxidised buckypaper)를 융합하여 광에너지를 효과적으로 활용 가능한 광촉매 기반의 광전기 복합전극을 제공할 수 있다.

[0026] 본 발명은, 광촉매 기반의 광전기 복합전극을 포함하는 광캐소드 및 애노드(예: 비결정성 산화철·니켈 복합체($a\text{-}NiFeO_x$)과 연결하여 능동적 태양광 전기화학반응 시스템을 제공하고, 이는 태양광에서 화합물(예: 과산화수소)로 전환효율을 향상시키고, 안정적인 시스템 구동을 실현시킬 수 있다. 예를 들어, 본 발명은, 능동적으로 과산화수소 생산이 가능한 태양광 과산화수소 생성 시스템을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명의 광전기 복합전극을 포함하는 능동적 과산화수소 생성 시스템의 구성 및 작동을 예시적으로 나타낸 개념도이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 광전기 복합전극의 과산화수소 생성 촉매의 분석 및 성능을 나타낸 것으로, (a) O-BP의 주사 전자 현미경 사진, (b) O-BP의 단면 주사 전자 현미경 사진(Scale bar, 100 μm), 및 (c) BP 및 O-BP의 라만 스펙트럼이고, (d), (e) 및 (f) BP 및 O-BP의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 결과이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 광전기 복합전극의 과산화수소 생성 촉매의 분석 및 성능을 나타낸 것으로, (a) BP 및 O-BP의 LSV (Capacitive current compensated linear sweep voltammetry), (b) BP 및 O-BP의 패러데이 효율(FE) 및 (c) 과산화수소 생산량이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 광전기 복합전극의 촉매에서 $MAPbI_3$ PSK의 (a) 주사 전자 현미경 이미지 및 (b) 단면 주사 전자 현미경 이미지 를 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 광전기 복합전극의 촉매에서 융복합형 광전기 촉매 성능 및 분석과 물 산화 촉매의 활성도를 나타낸 것으로, 광캐소드의 (a) J-E 응답 및 (b) 파장-의존 스펙트럼 응답이고, 애노드의 (c) J-E 응답 및 (d) 시간 전위차계 테스트 결과이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 시스템에 의한 능동적 과산화수소 생성 확인 및 현재까지의 보고된 능동적 과산화수소 생성 시스템의 성능을 비교한 것으로, (a) J-E 응답의 비교, (b) H_2O_2 생성(n) 및 FE(%)의 비교 및 (c) 태양광에서 화합물(H_2O_2)의 변환 효율(solar-to-chemical conversion efficiency, SCC; %)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0029] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0030] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0031] 이하, 본 발명의 광전기 복합전극 및 광전기화학적 반응 시스템에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본 발명은, 광전기 복합전극에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전기 복합전극은, 광전기 촉

매를 이용하여 능동적으로 태양광에 의한 광전기화학적 반응(예: 산화 및/또는 환원)을 유도하여, 친환경적이고, 고효율로 화합물(예: 과산화 수소)을 생성하는데 이용될 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전기 복합전극은, 투명전극층; 및 광전기 촉매층을 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 투명전극층은, 태양광이 투과되는 높은 광투과성을 갖는 전극이며, 광전극에 적용 가능한 것이라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 투명 기판 상에 ITO, Al-doped ZnO(AZO), Ga-doped ZnO(GZO), In,Ga-doped ZnO(IGZO), Mg-doped ZnO(MZO), Mo-doped ZnO, Al-doped MgO, Ga-doped MgO, F-doped SnO_2, Nb-doped TiO_2 및 $CuAlO_2$로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전기 촉매층은, 도 1을 참조하면, 상기 투명전극층 상에 형성되고, 광흡수층 및 전기촉매층을 포함하고, 상기 광흡수층 및 상기 전기촉매층 사이에 유기, 무기 또는 이 둘을 포함하는 정공·전자 이동층;을 포함할 수 있다.

[0036] 즉, 본 발명은, 광흡수 물질과 활성 전기 촉매를 접합하여 고효율 고안정성으로 구동할 수 있는 기술을 제시하고, 이러한 광전기 복합전극 시스템을 이용하여 산소 환원뿐 아니라, 질소 환원, 이산화탄소 환원 등 다양한 환원 반응을 위한 광촉매 및 시스템 개발이 가능할 수 있다. 또한, 본 발명은, 고효율 유무기 페로브스카이트 광흡수물질의 경우 물의 직접적인 접촉에 굉장히 취약하나, 상기 전기촉매층(예: 필즈메탈(Field's metal, FM)과 산화처리된 버키페이퍼를 각각 보호층 및 활성층으로 사용함)과 동시에 원활한 정공·전자 이동층을 사용함으로써 효과적인 광에너지 활용이 가능하고, 높은 안정성을 보이며 효율적으로 광전기화학반응으로 화합물(예: 과산화수소)를 생산할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광흡수층은, 유무기 페로브스카이트를 포함하는 광흡수물질층을 포함할 수 있다. 상기 광흡수물질은, 가전자대와 전도대로 구성되어 있으며 두 에너지 준위 사이의 차이에 의한 밴드갭을 갖는 것일 수 있다.

[0038] 상기 유무기 페로브스카이트는 더 긴 전하 캐리어 확산 길이, 밴드갭 조정(bandgap tunability) 및 향상된 광흡수 계수를 가지므로, 무기 기반 광전극에 비해 많은 이점을 제공할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 예로, 상기 유무기 페로브스카이트층은, 고효율 광흡수물질에 해당되며, 하기의 화학식 1로 표시되는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물(organic/inorganic hybrid perovskite compound)일 수 있다.

[0040] [화학식 1]

[0041] $A_aM_bX_c$

[0042] 상기 화학식 1에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가의 금속 양이온 또는 3가 금속 양이온이며, X 및 1가의 음이온이다. 구체적으로, A는 1가의 유기 양이온, 1가의 무기 양이온 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0043] 예를 들어, 1가의 유기 양이온은 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기(-NH_3), 수산화기(-OH), 시아노기(-CN), 할로겐기, 니트로기(-NO), 메톡시기(-OCH_3) 또는 이미다졸리움기가 치환된 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0044] 예를 들어, 1가의 무기 양이온은, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$ 및 $Au(I)^+$에서 선택될 수 있다.

[0045] 예를 들어, M은, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{2+}, Zr^{2+}, Hf^{2+}, Rf^{2+}, In^{3+}, Bi^{3+}, Co^{3+}, Sb^{3+} 및 Ni^{3+}에서 선택될 수 있다. 구체적으로, M이 2가 금속 양이온인 경우, a+2b=c일 수 있고, M이 3가 양이온인 경우, a+3b=c일 수 있다 .

[0046] 예를 들어, X는 F^-, Cl^-, Br^- 및 I^- 중에서 선택될 수 있다.

[0047] 바람직하게는, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은, $CH_3NH_3PbInCl_{3-n}$, $CH_3NH_3PbBr_nCl_{3-n}$, $CH_3NH_3PbInBr_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbInC_{13-n}$, $CH(NH_2)_2PbBr_nCl_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbInBr_{3-n}$, $MAPbCl_3$(methylammonium lead chloride), $MAPbI_3$

(methylammonium lead iodide), $MAPbBr_3$(methylammonium lead bromide), $FAPbI_3$ (formamidinum lead iodide), $MASnCl_3$(methylammonium tin chloride), $MASnBr_3$ (methylammonium tin bromide), $MASnI_3$(methylammonium tin iodide), $FASnCl_3$ (formamidinium tin chloride), $FASnBr_3$(formamidinium tin bromide) 및 $FASnI_3$ (formamidinium tin iodide)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 정공·전자 이동층은, 상기 광흡수물질이 밴드갭 이상의 빛 에너지를 받게 되면 전자가 가전자대에서 전도대로 이동하게 되면서 가전자대에서는 정공(h^+) 및 전도대에서는 전자(e^-)가 만들어지고, 정공(h^+) 및 전자(e^-)는 물질의 표면으로 이동하는 경향이 있으며, 이 때 정공과 전자의 이동을 효과적으로 진행시키기 위해서, 정공수송층(Hole Transfer Layer, HTL), 전자수송층(Electron Transfer Layer, ETL) 및 전하수집층(Charge Collector Layer) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 예로, 상기 정공수송층은, PEDOT:PSS(폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)), PANI:PSS(폴리아닐린:폴리(4-스티렌설포네이트), PANI:CSA(폴리아닐린: 캡퍼설폰산), PDBT(폴리(4,4'-디메톡시비티오펜), 폴리티오페닐 렌비닐렌(polyhiophenylenevinylene), 폴리비닐카바졸(polyvinylcarbazole), 폴리파라페닐렌비닐렌(poly-p-phenylenevinylene) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0050] 본 발명의 일 예로, 상기 전자수송층은, 풀러렌(fullerene, C_{60}), 풀러렌(C_{70}), 풀러렌(C_{76}), 풀러렌(C_{78}), 풀러렌(C_{80}), 풀러렌(C_{82}), 풀러렌(C_{84}), PCBM([6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester)(C_{60}), PCBM(C_{70}), PCBM(C_{80}), ThCBM((6,6)-thienyl-C61-butyric acid methyl ester; ThCBM) 등의 풀러렌 유도체, PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole), 탄소나노튜브, CdS, CdSe, CdTe, ZnSe 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0051] 본 발명의 일 예로, 상기 전하수집층은, PEI(Poly(ethyleneimine)), PEIE(Poly(ethyleneimine)- ethoxylated,) poly(ethyleneimine)-ethoxylated) 및 PFN(Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-o-dioctylfluorene)])으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0052] 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 1을 참조하면, 상기 정공수송층은, 상기 유무기 페로브스카이트층과 상기 투명전극층 사이에 형성되고, 상기 전자수송층 및 상기 전하수집층은, 유무기 페로브스카이트층 상에 적층되며, 상기 전기촉매층 및 상기 유무기 페로브스카이트층 사이에 배치될 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전기촉매층은, 환원 활성 전기촉매를 포함하고, 예를 들어, 산소, 질소 및 탄소 중 적어도 하나 이상의 환원 활성을 갖는 것일 수 있다. 바람직하게는 산소 환원 활성일 수 있다. 예를 들어, 상기 전기촉매층은, 광흡수물질로부터 산소 환원 활성 전기촉매 표면으로 이동한 전자에 의해서 산소를 환원시켜 과산화수소 생성할 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전기촉매층은, 산화처리된 버키 페이퍼(O-BP, oxidised buckypaper)를 포함할 수 있으며, 이는 광흡수물질로부터 이동한 전자에 의한 효과적이고 안정적인 환원 활성을 제공하고, 광전기화학 반응에 의해서 태양광에 의한 화합물의 생성 효율을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 효과적인 과산화수소 생성을 위해 산화처리된 카본 나노 튜브(Oxidized carbon nanotube, O-CNT) 계열의 촉매를 포함하고, 물리적 안정성과 광흡수물질과의 접합성을 높이기 위해 가루 계열에서 시트 계열(O-BP)로 적용될 수 있다. 상기 산화처리된 버키 페이퍼와 페로브스카이트 물질의 접합을 통해서 용복합형 광전기촉매를 제공할 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전기촉매층은, 친수성 표면을 가지면, 물에 대한 표면 접촉각이 30 ° 이하; 25 ° 이하; 또는 10 ° 이하일 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 예로, 상기 산화처리된 카본 나노 튜브는, 50 wt% 이상; 또는 60 wt% 이상의 산 수용액 내에서 50 ℃ 내지 100 ° C 온도에서 산처리된 것일 수 있다. 상기 산 수용액은, 질산, 황산 및 염산 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 이러한 산 처리에 의해서 CNT 표면의 산화를 유도하여 결합 부위가 무질서한 많은 작용기를 생성시키고, 이는 산화처리된 버키 페이퍼의 환원 활성(예: H_2O_2에 대한 ORR 활성)과 선택성을 동시에 증가시킬 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전기촉매층의 두께는, 1 μm 이상; 10 μm 이상; 50 μm 이상; 100 μm 이상; 300 μm 이상; 10 μm 내지 200 μm; 또는 0.1 mm 내지 3 mm일 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 상기 광흡수층의 보호 기능을 제공하고, 광전기 복합전극의 안정성 및 성능 향상을 개선시킬 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전기촉매층 및 상기 광흡수층 사이에 필즈 금속을 포함하는 보호층을 더 포함할 수 있다. 상기 보호층은, 상기 전기촉매층과 상기 광흡수층의 접합을 유도하고, 물 등에 의해 손상될 수 있는 상기 광흡수층을 보호하여 광캐소드(예: 광캐소드를 포함하는 광전기화학 시스템)의 구동 안정성을 높이고, 상기 광흡수층에 의한 효율적인 광에너지 활용과 전자/정공 이동을 원활하게 하여 장기간 동안 안정적인 성능으로 작업 성능을 제공할 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 보호층은, 상기 전기촉매층의 일면에 형성되고, 상기 필즈 금속에서 비스무스(Bi) : 인듐(In) : 주석(Sn)의 질량비는, 31 내지 33 : 50 내지 52 : 16 내지 17인 것일 수 있다. 예를 들어, Bi : In : Sn=32.5 : 51 : 16.5 (w : w : w)일 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 보호층의 두께는, 1 μm 이상; 10 μm 이상; 50 μm 이상; 100 μm 이상; 200 μm 이상; 1 μm 내지 100 μm; 또는 0.1 mm 내지 3 mm일 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 상기 전기촉매층 및 상기 광흡수층의 연결 및 통합시켜 융복합형 광전기촉매를 형성하고, 상기 광흡수층의 보호 기능을 제공하여 광전기 복합전극의 안정성 및 성능 향상을 개선시킬 수 있다.

[0061] 본 발명은, 본 발명에 의한 광전기 복합전극을 포함하는 광전기화학반응 시스템에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 광전기 복합전극을 포함하는 광캐소드; 애노드; 및 멤브레인;을 포함할 수 있다.

[0062] 본 발명의 일 실시예에 따라, 애노드는 산화 활성을 갖는 전기촉매를 포함하고, 예를 들어, 물산화 활성 전기촉매를 포함할 수 있고, 산소 환원을 통해 효율적으로 과산화수소를 생성할 수 있는 산화처리된 버키페이퍼(oxidized buckypaper, O-BP)와 광에너지를 효율적으로 활용할 수 있는 유·무기 혼합 페로브스카이트를 융복합하여 능동적 태양광 전기화학반응 시스템(예: 능동적 과산화수소 생성 시스템)을 제공할 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 애노드는, 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co), 망간(Mn), 구리(Cu), 철(Fe), 니켈(Ni) 및 이리듐(Ir)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 및 이의 산화물 중 적어도 하나 이상을 포함하는 산화 반응용 광촉매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 이리듐 산화물(IrO_x), 니켈철 산화물($NiFeO_x$), 코발트철 산화물($CoFeO_x$), 니켈코발트 산화물($NiCoO_x$)(x는 양의 유리수이다.) 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는 효과적인 물 산화를 위해서 비결정성 산화철니켈 복합체를 적용할 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 예로, 상기 애노드는 탄소계 집전체 상에 코팅된 촉매를 포함할 수 있다. 상기 탄소계 집전체는, 탄소, 흑연, 탄소나노튜브, 활성탄 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 탄소계 집전체는 다공성 카본 집전체이며, 상기 촉매는 잉크를 이용하여 집전체 상에 로딩되어 넓은 촉매 분포를 확보할 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 멤브레인은, 광전기화학반응 시스템에 적용 가능하고, 캐소드 및 애노드의 작동을 위해 멤브레인 기능을 갖는 이들을 구획화할 수 있는 것이라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 술폰산기($-SO_3H$)를 가진 퍼플루오로술폰산계 이온교환막일 수 있으며, 보다 구체적으로 Nafion막, Gore막, Flemion막, Aciplex막 등일 수 있다. 바람직하게는 Nafion막일 수 있다. 예를 들어, 산화전극에서의 반응과 환원전극에서의 반응은, 나피온(Nafion) 분리막을 통해 각각 독립적인 공간에서 산화 환원 반응을 유도할 수 있다.

[0066] 본 발명이 일 실시예에 따라, 상기 광전기화학반응 시스템은, 작동 및 원하는 생성물을 획득하기 위해서 추가 구성을 더 포함할 수 있으며, 예를 들어, 과산화수소의 생성을 위해서 광캐소드에 산소 공급을 위한 공급관을 더 포함할 수 있다.

[0067] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전기화학반응 시스템은, 상기 광캐소드에서 산소, 질소 및 탄소 중 적어도 하나 이상의 환원 활성을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 산소 환원활성에 의해서 과산화수소를 생성할 수 있다. 즉, 도 1을 참조하면, 산소 환원을 통해 효율적으로 과산화수소를 생성할 수 있는 산화처리된 버키페이퍼(oxidized buckypaper, O-BP)와 광에너지를 효율적으로 활용할 수 있는 유·무기 혼합 페로브스카이트를 융복합한 광캐소드를 포함하는 능동적 과산화수소 생성 시스템이며, 반대 영역에 있는 애노드 영역은, 비결정성 산화철·니켈 복합체($a\text{-}NiFeO_x$)에서 물을 산화시켜 산화·환원 전하 균형을 맞출 수 있다. 반대 영역에 있는 비

결정성 산화철·니켈 복합체(a-$NiFeO_x$)에서 물을 산화시켜 산화·환원 전하 균형을 맞추고, 광흡수물질로부터 물 산화 활성 전기촉매 표면으로 이동한 정공은, 물을 산화시켜 산소를 생성할 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전기화학반응 시스템은, 0.740 μmol min^{-1} cm^{-2} 이상; 0.750 μmol min^{-1} cm^{-2} 이상; 또는 0.751 μmol min^{-1} cm^{-2} 이상의 H_2O_2 생산율 및 1.45 % 이상; 1.46 % 이상; 1.463 % 이상의 SCC를 제공할 수 있다.

[0069] 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 하기의 특허 청구의 범위, 발명의 상세한 설명 및 첨부된 도면에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.

[0070] **실시예**

[0071] **산화된 CNT(O-CNT)의 제조**

[0072] 다중벽 CNT(MWCNT)는, 통상적으로 알려진 방법에 따라 산 처리에 의해 산화하였다. MWCNT(400 mg)와 질산(60 wt%, 400 mL)을 500 mL 3구 둥근 바닥 유리 플라스크에 첨가하였다. 다음으로, 플라스크에 자기 교반기 및 온도계를 장착하고 환류 시스템 내의 온도 조절기에 두었다. 온도를 80 ℃에서 48 시간 동안 유지한 후, 슬러리를 실온(~25 ℃)으로 냉각하고, 붓고, 여과하고, 중성 pH에 도달할 때까지 증류수로 여러 번 세척하였다. 마지막으로, 샘플을 진공 오븐에서 60 ℃에서 밤새 건조시켰다.

[0073] **탄소 재료 시트 준비**

[0074] 탄소 분말(50 mg)과 150 mL의 DMF(150 mL, Sigma-Aldrich, 무수, 99%)를 250 mL chemical storage bottle 에 넣고 15분 동안 25 % 진폭으로 팁 초음파 처리한 후 bath ultrasonication 2 시간 동안 분산시켰다. 분산액을 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인(0.45 μm 기공 크기)을 통해 여과하고 아세톤(600 mL)으로 3회에 걸쳐 세척하였다. 다음으로, as-formed 탄소 시트를 멤브레인에서 조심스럽게 떼어내고, 60 ℃의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0075] **촉매 전극 준비**

[0076] 전극을 준비하기 위해 탄소 시트(약 1.0 × 0.7 cm^2)를 절단하여 FM으로 덮인 유리 위에 놓고 절연 구리 와이어와 은 전도성 페인트로 인터페이스하고 에폭시 수지로 덮어 0.25 cm^2 면적(geometrical area)을 형성하였다.

[0077] **페로브스카이트 광캐소드 제작**

[0078] PbI_2(Sigma-Aldrich, 약 1 M, >99% purity) 전구체는 9:1(v:v) DMF 및 DMSO(Sigma Aldrich, 무수, 99%)에 PbI_2 분말(정확히 462 mg)을 용해시켜 제조하였다. 클로로벤젠(Sigma-Aldrich, 무수, 99 %)에 녹인 PCBM 용액(20 mg mL^{-1})을 70 ℃에서 밤새 일정하게 교반하면서 유지하고, MAI(10 mg mL^{-1}; a great solar cell)는 2-프로판올(Sigma Aldrich, anhydrous, 99%)에 용해하였다. 혼합 할로겐화물 페로브스카이트 필름의 역 구조(inverse structure)는 이전에 보고된 2단계 스핀 코팅 방법을 제작하였다. 즉, PEDOT:PSS를 1 × 1.5 cm^2 FTO 유리 기판에 4,000 rpm에서 60초 동안 스핀 코팅하고 120 ℃에서 20분 동안 어닐링하여 HTL을 형성하였다.

[0079] 상대 습도는 ~20%로 유지하였다. 다음 샘플을 즉시 N_2로 채워진 글로브 박스로 옮겼다. 샘플은 각각 약 5분 동안 핫 플레이트에서 146 ± 4 ℃로 예열되고, 150 μL의 뜨거운 PbI_2 잉크(150 μL)를 분배하여 440 rpm s^{-1}의 가속으로 2,200rpm에서 20초 동안 스핀 코팅하고, 다음으로 밀폐된 페트리 접시에 7분 동안 두었다. 다음으로, 필름을 70 ℃에서 15분 동안 어닐링한 다음 글러브 박스 온도(약 27-29 ℃)로 냉각하였다. 암갈색 $MAPbI_3$ 필름은 MAI(0.063 M, 350 μL)를 0 rpm에서 40초 동안, 2,700 rpm에서 20초 동안 분배하여 FTO에서 남은 프로판올을 씻어내어 현성된다. 스핀 코팅 후 필름을 85 ℃에서 10분 동안 어닐링하였다. 이어서, PCBM-클로로벤젠 용액(80 μL)을 2,000 rpm에서 30초 동안 증착하여 완성된 구조를 얻었다. 촉매에 의한 더 나은 전자 추출을 위해 PEIE 용액(2-프로판올 5 mL 중 0.1 mL)의 얇은 층을 3,000 rpm에서 30초 동안 스핀 코팅하였다. 열화로부터 페로브스카이트를 보호하기 위해 FM 시트(1.0 × 0.7 cm^2)를 섭씨 ≤ 70 ℃ 이하의 온도에서 페로브스카이트층 상에 녹이고 글러브 박스 안에 밤새 보관하여 건조하였다.

[0080] **페로브스카이트 장치 통합**

[0081] 광캐소드를 준비하기 위해 O-BP 시트(약 1.0 × 0.7 cm^2)를 용융된 FM/PSK 광캐소드에 정밀하게 접합하고, 전기 촉매와 FTO 기판 후면에 0.25 cm^2의 기하학적 영역을 제공하기 위해 에폭시 수지로 동시에 덮었다. FTO 기판에 마지막으로 절연 동선을 연결하여 소자 제작을 완료하였다.

[0082] ***a*-$NiFeO_x$/CP 애노드**

[0083] a-NiFeOx/CP 애노드는, 철(III) 에틸헥사노에이트(iron (III) ethylhexanoate, 0.0358 g, 50% w/w in mineral spirits, Strem Chemicals) 및 니켈(II) 에틸헥사노에이트(nickel (II) ethylhexanoate, 0.0169 g, 78 % (w/w) in 2-ethylhexanoic acid, Strem Chemicals)를 바이알에 넣고 헥산(0.1520 g)과 혼합하였다. 다음으로, 형성된 용액의 일부(0.1 mL)를 헥산(희석률 1:10)으로 희석하였다. 다음으로, 전구체 용액의 일부(정확히 2.5 μL)를 CP (0.25 cm^2)에 직접 드롭 캐스트하였다. 공기 중에서 5분 동안 건조시킨 후 전극을 100 ℃의 오븐에서 1시간 동안 어닐링하였다. 마지막으로 와이어 노출 영역을 *J-B* Weld epoxy-steel resin로 캡슐화하여 구리 와이어를 애노드에 연결하여 0.25 cm^2 의 면적을 확보하였다.

[0084] **전기화학적 측정**

[0085] 전기화학적 측정은, Nafion 117 멤브레인(DuPont)에 의해 분리된 캐소드와 애노드가 있는 표준 3전극 시스템에서 수행하였다. HO_2^- 음이온을 농축하기 위해 Nafion proton exchange membrane을 선택했으며, Pt mesh (1 × 1 cm^2), Hg/HgO 및 carbon sheet를 각각 카운터 전극, 기준 전극 및 작업 전극으로 사용하였다. 본 실험에서 모든 전위는 Hg/HgO 전극에 대해 측정되었으며 방정식 E(V *vs.* RHE) = E(V *vs.* Hg/HgO) + 0.0592 × pH + 0.118에 의해 RHE 기준 척도로 변환되었다. 테스트하기 전에 Nafion 117 멤브레인을 ~ 2시간 동안 증류수로 적셔 충분히 팽창시켰다. 전기 분해(electrolysis) 이전에 전해액은 반응 시스템의 잔류 공기를 제거하기 위해 최소 10분 동안 고순도 O_2(99.995 %)로 퍼징하였다. 전기분해 동안, 고순도 O_2(99.995 %)가 자기 교반과 함께 캐소드 구획으로 연속적으로(50 cc min^{-1}의 비율로) 공급되었다. 비교를 위해, 동일한 실험 조건에서 고순도 Ar(99.999%) 포화 전해액에서 전기분해 시험도 수행하였다. 모든 전류 밀도는 전극의 기하학적 영역으로 정규화하였다.

[0086] **PEC측정**

[0087] 활성(특히 JV 곡선)을 확인하기 위한 광전기화학적 측정은 반쪽 전지 반응기를 사용하는 표준 3전극 시스템에서 수행되었다. Pt 메쉬(1 × 1 cm^2), Hg/HgO(1M NaOH) 및 O-BP/FM/PSK 광캐소드를 각각 카운터, 기준 및 작업 전극으로 사용하였다.

[0088] 본 실험에서 모든 전위는, Hg/HgO 기준 전극에 대해 측정되었으며 방정식 E(V *vs.* RHE) = E(V *vs.* Hg/HgO) + 0.0592 × pH + 0.118에 의해 RHE 기준 척도로 변환되었다. 성능을 확인하기 위한 PEC 측정(특히 장기 안정성을 시각화하기 위해)은, 2구획 반응기(two-compartment reactor)의 표준 2전극 시스템에서 수행되었다. 애모드 챔버과 캐소드 챔버 모두에 0.1M KOH 용액(7.5 mL)이 들어 있는 2구획 반응기를 Nafion 117 멤브레인으로 분리하고, 반응 전 2시간 동안 탈이온수에서 유지하여 활성화하였다. *a*-$NiFeO_x$/CP 애노드와 O-BP/FM/PSK 광캐소드는, 각각 카운터 전극과 작업 전극으로 사용되었다.

[0089] 광전기분해(photoelectrolysis) 전에 전해액을 고순도 O_2(99.995%)로 최소 30분(유속 50 cc min^{-1}) 동안 퍼지하여 반응 시스템의 잔류 공기를 제거하였다. 또한, photoelectrolysis 동안 고순도 O_2를 전기촉매 표면 근처에서 캐소드 구획으로 자기 교반과 함께 연속적으로 공급하여 물질 전달 제한을 극복하였다. 비교를 위해 동일한 실험 조건에서 고순도(99.999 %) Ar-포화 전해액에서 전기분해 실험도 수행하였다. 모든 전류밀도는, 광전극의 기하학적 면적으로 정규화되었고, 측정 중 스캔 속도는 5 mV s^{-1}로 유지되었다. 300 W 크세논 램프를 사용하여 정수 필터로 시뮬레이션된 1-sun 조사를 생성하였다. 실리콘 기준 셀(certified by Newport Corporation; PEC-SI01, Peccell Technologies)을 크세논 램프의 빔 광과 평행하게 배치하여 FTO 측면(후면 조명)에서 광도를 1-sun으로 조정하였다.

[0090] **PEC H_2O_2 검출 및 정량화**

[0091] H_2O_2 농도는, 캐소드액에서 일정한 간격으로 원하는 부피의 분취액을 수집하고 측정하기 전에 냉장고에 보관한 후 결정하였다. 일반적으로 사용되는 *N,N*-디에틸-1,4-페닐렌-디아민 설페이트(DPD, *N,N*-diethyl-1,4-phenylene-diamine sulphate)-과산화효소(POD, peroxidase) 방법을 사용하여 551 nm에서 농도를 결정하였다. 즉, DPD(50 mg, ≥98.0%, Sigma-Aldrich) 및 POD(5 mg, horseradish, Sigma-Aldrich)를 각각 0.1 N H_2SO_4 (5 mL) 및 탈이온수(5 mL)에 용해시키고 5 ℃에서 암실에 보관하였다. 마지막으로, 0.1 M 인산나트륨 완충액(sodium phosphate buffe, 2.7 mL, ~pH 6.0), DPD(0.05 mL) 및 POD(0.05 mL) 용액의 일부, 및 음극액(0.2 mL)을 혼합하였다. 생성된 H_2O_2의 농도에 따라 샘플을 0.1 M KOH로 희석하여 검출 한계를 초과하지 않도록하였다. 정량화를 위해 표준 보정 곡선을 농도 및 흡광도에 대해 플롯팅했으며(Supplementary Fig. 29a,b) 이에 따라 생성된 농축 H_2O_2의 값이 시간의 함수로 결정된다. IPCE 측정은 300 W 크세논 램프를 광원으로 사용하고 대역폭 제한이 20 nm인 단색기를 사용하여 수행되었다. 참조광의 강도는 IPCE 측정 전에 보정되었다.

[0092] **산소환원 전기촉매 개발 및 이를 이용한 능동적 과산화수소 생성 시스템**

[0093] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 산화처리된 버키페이퍼-페로브스카이트 융복합형 광전기촉매를 이용한 능동적 과산화수소 생성 시스템의 개념도를 나타낸 것이다.

[0094] 산화된 버키페이퍼(O-BP)가 있는 역구조 $MAPbI_3$(methylammonium lead triiodide) 페로브스카이트(PSK) 광캐소드와 탄소 종이(CP, carbon paper) 기판이 있는 *a*-$NiFeO_x$(amorphous-based nickel-iron oxide)이 bias-free H_2O_2 생산을 위해 연결된다 내장된 구리 와이어는, 광캐소드와 애노드를 연결하여 광생성된 정공-전자 쌍이 폐쇄 회로(closed circuit)에서 흐를 수 있도록 하였다. 용존 O_2는, 광캐소드-장착된 O-BP에 의해 H_2O_2로 환원된다. 산소 발생 반응(OER)은, *a*-$NiFeO_x$/CP에서 발생한다. 빨간색 화살표는, 전자의 이동 방향을 나타내고, 파란색 화살은 동시에 생성된 정공 방향을 나타낸다. 도 1에서 PCBM ([6,6]-phenyl C_{61} butyric acid methyl ester), PEIE(polyethyleneimine) 및 FTO(fluorine-doped tin oxide)이다.

[0095] 도 2는, 과산화수소 생성 촉매의 분석 및 성능을 나타낸 것이다.

[0096] (a) O-BP의 주사 전자 현미경 사진이며, 삽입 사진은, 폴리테트라플루오로에틸렌 막에서 제거된 O-BP이다(Scale bar, 1 μm). (b) O-BP의 단면 주사 전자 현미경 사진이다(Scale bar, 100 μm). 즉, 시트 계열 촉매의 다공성을 통해 넓은 표면적을 확보 가능하다(도 2의 (a) 및 (b)).

[0097] (c) BP 및 O-BP의 라만 스펙트럼이다.

[0098] (d) BP 및 O-BP의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 결과이다. BP(e) 및 O-BP(f)의 Deconvoluted carbon 1*s* spectra이다.

[0099] 즉, 일반적인 CNT보다 산소 환원에 유리한 활성 부위를 확인할 수 있다(도 2의 (c), (d), (e), (f)).

[0100] 도 3은, 과산화수소 생성 촉매의 분석 및 성능을 나타낸 것이다.

[0101] 도 3의 (a) 10 mV s^{-1} 스캔 속도에서 평가된 BP 및 O-BP의 LSV (Capacitive current compensated linear sweep voltammetry)이다.

[0102] (b) (c) CPE(controlled potential electrolysis)의 12 시간 동안 생성된 양(n) 및 BP 및 O-BP의 패러데이 효율(FE)이며, 여기서 오차 막대는 표준 편차를 나타낸다.

[0103] (a-c) -0.6 V *vs.* RHE 에서 O-BP의 장기 CPE 테스트이며, 모든 실험은, O_2 및 주변 조건에서 교반하면서 0.1M KOH 용액(pH 약 13.17)에서 수행되었다. 즉, 일반적인 CNT보다 뛰어난 산소 환원 능력을 확보할 수 있다(도 3의 (a), (b), (c)).

[0104] 도 2의 (a)에서 O-CNT는 질산(60 wt%)에서 80 ℃에서 48 시간 동안 CNT를 산 처리하여 합성하였고. BP(Buckypaper) 및 O-BP는, 각각 CNT 및 O-CNT의 여과에 의해 합성되고, BP와 O-BP의 주사 전자 현미경 사진(SEM)과 이미지(삽입)는 서로 밀접하게 연결된 무작위로 자체 정렬된 CNT와 O-CNT를 나타낸다.

[0105] 도 2의 (b)에서 나타낸 바와 같이, BP와 O-BP는, 조밀하게 쌓여 있지만 많은 중간 기공이 있는 높은 표면적을 가지고 있습니다. 화학 구조를 조사하기 위해 Raman 및 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 수행하였다. 라만 스펙트럼(도 2의 (c))은 BP 및 O-BP에 대해 각각 1.08 및 1.14의 D(약 1350cm^{-1})-대-G(약 1580cm^{-1}) 피크 비율을 갖는다. CNT의 산성 처리는 구조적 무질서를 유발하여 O-CNT에 많은 결함을 생성하고, 자세한 표면 구조를 추가로 조사하기 위해 XPS 분석도 수행하였다(도 2의 (d) 내지 (f)).

[0106] 도 2의 (d)는, BP 샘플과 비교하여 O-BP에 대해 산소 대 탄소 비율이 증가하므로, CNT가 산 처리 중에 산화됨을 나타낸다. 열중량 분석(TGA) 분석에서 기능화된 탄소 재료(O-BP 및 O-CNT) 관능기의 탈착으로 인한 탄소 재료; 이들의 무게 감소는, 온도가 500 ℃까지 증가했을 때 발생한다. BP(및 O-BP)의 탄소 1s 스펙트럼은, 각각, 284.6 eV(및 284.7 eV), 285.5 eV(및 285.4 eV), 286.4 eV(및 286.7 eV) 및 289.1 eV(및 289.1 eV)이고; 탄소의 특징적인 shakeup line 은, 291.1 eV(및 291.1 eV, 도 2의 (e) 및 도 2의 (f))에서 확인되며, 여기에서 shakeup line 은, 바닥 수준 전자의 여기(π-π* 전이)에 따라 방출된 광전자의 즉각적인 에너지 손실로 인해 발생한다.

[0107] 이러한 XPS 결과는, O-BP가 2-전자 산소 환원 반응(ORR, two-electron oxygen reduction reaction)에 대한 고도로 활성인 H_2O_2 생성 부위로 알려진 sp3 탄소와 같은 구조적 장애 및 O-adhering carbon와 같은 작용기를 포함하여 BP보다 더 많은 결함 부위를 가지고 있음을 보여준다. 또한, O-adhering carbon이 증가되어 O-CNT는 탈이온수 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에서 더 분산 가능하여 O-BP가 BP보다 물과 더 친밀한 상호 작용을 나타낸다. O-BP와 BP의 접촉각이, 각각 25 ° 와 134 ° 이며, 이는 O-CNT가 CNT보다 친수성임을 나타낸다. O-CNT는, 또한 CNT보다 0.1M KOH 수용액에서 더 큰 음의 제타 전위를 나타내어 더 쉽게 생성물 분리($O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$)하고, 더 향상된 H_2O_2(HO_2^- in alkaline solution) 생성을 나타낸다.

[0108] BP 및 O-BP의 ORR 성능을 평가하기 위해 연속 O_2 흐름(50 cc $min^{-1)}$ 에서 수용액(0.1 M KOH, pH 약 13.17)에서 BP 및 O-BP의 LSV(capacitive compensated linear sweep voltammetry) 곡선을 획득하였다(도 3의 (a)). O-BP는 BP 보다 높은 개시 전위 및 높은 전류 밀도를 나타낸다. O-BP의 개시 전위는 표준 환원 전위((E° = 0.74 V vs. RHE; possible initially by the Nernst equation) 보다 높다.

[0109] 여기서, 개시 전위는, 0.1 mA cm^{-2}에서의 전위로 정의된다. 더욱이, H_2O_2 생산에 대한 O-BP의 선택성은, 100%에 근접하고, 이는 0.6 V 이상의 전위에서 BP에 대해 관찰된 것보다 높다(도 3의 (b)).

[0110] 특히, O-BP는, 인가된 모든 전위에서 BP보다 더 높은 절대량의 H_2O_2를 생성한다(도 3의 (b)). 상술한 바와 같이, 산 처리는, CNT 표면의 산화를 유도하여 결함 부위가 무질서한 많은 작용기를 생성하여 H_2O_2에 대한 ORR의 활성과 선택성을 모두 향상시킬 수 있다. 전류 밀도와 FE는, 0.6 V *vs.* RHE에서 100 % 선택성으로 12시간 동안 안정적이며, 여기서 O-BP는 가장 높은 선택성과 H_2O_2 양을 보여준다(도 3의 (c)).

[0111] 도 4 및 도 5는, 융복합형 광·전기 촉매 성능 및 분석과 물 산화 촉매의 활성도를 나타낸 것이며, O-BP 융복합된 PSK 광캐소드의 특성화 및 ORR 활성에 관련된다.

[0112] 도 4의 (a) 및 (b) 개별 층의 두께를 보여주는 형성된 $MAPbI_3$ PSK의 표면 및 단면 주사 전자 현미경 사진이다. 즉, 광흡수 물질의 표면 및 단면 구조를 확인 가능할 수 있다(도 4의 (a) 및 (b)).

[0113] 도 5의 (a)는, 애노드 이동(anodic shift)을 나타내는 O-BP 전기 촉매, 필즈 금속(FM)/PSK 광캐소드 및 복합형 O-BP/FM/PSK 광캐소드 장치의 J-E 응답을 나타낸 것이다. 복합형 O-BP/FM/PSK 광캐소드 장치는 1-sun 및 1.5G의 air mass 하에서 시뮬레이션되었으며 평균 순환 전압전류도(Avg. CV) 스캔은 O_2 공급이 있는 경우 빛이 없고 광 조사가 없는 상태에서 측정된 것이다(빨간색 화살표는 실험 중 스캔 방향을 나타냄).

[0114] 즉, 융복합형 광·전기촉매를 이용하여 산소를 환원시킬 경우 약 1 V의 개시전압 확보하여 1.77 V의 산소환원 개시전압을 보여준다(도 5의 (a)).

[0115] 도 5의 (b)는, 파장-의존 스펙트럼 응답(즉, IPCE (incident-photon-to-current efficiency)) 및 0 V *vs.* RHE에서 융복합형 장치의 상응하는 통합 광전류 밀도이다. 즉, 유·무기 페로브스카이트를 이용하여 가시 광선 영

역에서도 뛰어난 광전류 전환 효율을 보여준다.

[0116] 도 5의 (c)는, 교반 없이 *a*-$NiFeO_x$/CP 애노드의 J-E 반응이며, 삽입된 도면은, OER에 대한 정확한 과전위를 나타낸다.

[0117] 도 5의 (d)는, 3전극 설정에서 수행된 *a*-$NiFeO_x$/CP 애노드의 시간 전위차계 테스트(chronopotentiometry test) 결과이다.

[0118] 도 5의 의 (a-d)에서 0.1M KOH 용액(pH 약 13.17)에서 스캔 속도가 5 mV s^{-1}인 주변 조건에서 실험을 수행하였고, 모든 스케일 바는 1 μm로 동일하다. 즉, 물 산화 촉매의 경우 1.52 V의 개시전압에 및 고안정성을 확인할 수 있다(도 5의 (c), (d)).

[0119] 도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 능동적 과산화수소 생성 확인 및 보고된 능동적 과산화수소 생성 시스템의 성능을 비교한 것이다. 융복합형 광·전기 촉매와 물 산화 촉매를 연결하여 능동적 과산화수소 생성이 가능함을 개시전압을 통해 확인할 수 있고, 능동적 과산화수소 생성 확인 및 보고된 능동적 과산화수소 생성 시스템의 성능 비교한 것이다.

[0120] 도 6의 (a)는, 생성된 태양광 H_2O_2에 대해 *a*-$NiFeO_x$/CP 애노드와 O-BP/FM/PSK 광캐소드의 통합 시스템의 중첩에서 얻은 작동점은, 캐소드액 내에서 태양광 H_2O_2의 생산을 위한 ~2.51 mA cm^{-2} 의 광전류를 제공한다.

[0121] 도 6의 (b)는, 시뮬레이션된 1-sun 조건의 2전극 설정에서 융복합 O-BP/FM/PSK 장치의 보조되지 않은 H_2O_2 생성 (n)은 12 동안 0 V에서 열화 없이 약 442 ± 15.2 μmol cm^{-2}의 H_2O_2를 지속적으로 생성할 수 있다. 오차 막대는 n_{H2O2} 및 FE(%)를 나타내는 5개의 융복합 장치의 평균 데이터를 기반으로 한 표준 편차를 나타낸다. 즉, 융복합형 광·전기 촉매와 물 산화 촉매를 연결하여 능동적 과산화수소 생성이 가능함을 실험적으로 증명한 것이다(도 6의 (a) 및 (b)).

[0122] 도 6의 (c) 왼쪽 y축에 태양광 H_2O_2의 생성 비율을 보여주는 그래프, 오른쪽 y축에 해당 태양광에서 화학 물질로의 변환 효율((Solar to chemical efficiency, SCC); %)이 표시된다. 가장 높은 SCC 효율은, 반응 2시간 후에 최고조에 해당된다. 즉, 본 연구를 통해 개발한 능동적 과산화수소 생성 시스템은, 현재까지 개발된 시스템 중 가장 뛰어난 연료 전환 효율을 보여준다(도 6의 (c)).

[0123] 본 발명은, 물 침투를 방지하기 위해 필즈 금속(Field's Metal, FM)과 결합될 때 보호층 및 H_2O_2 생산을 위한 선택적 전기촉매(electrocatalyst)로 작용하는, 산화-버키페이퍼(O-BP, oxidised buckypaper)를 사용하여 고성능 무기-유기 페로브스카이트(perovskite, PSK) 광전극을 성공적으로 부동태화하는데 성공하였다. O-BP 전기촉매의 H_2O_2 생산 선택성은, 100 %(Faradaic efficiency, FE = 100%)에 근접했으며, 반응 시스템에 새로운 전해질을 주기적으로 공급하여 100 시간 동안 우수한 안정성을 보였다. 또한, O-BP/FM/PSK 광캐소드와 a-NiFeOx 애노드로 구성된 2전극 시스템을 사용하여 비보조 태양광 H_2O_2 생산을 시연했으며, 이는 현재까지 광전극 시스템에 대해 보고된 가장 높은 값인 약 1.463 %의 SCC를 나타낸다. 또한 이 시스템은, 100 % H_2O_2 생산 선택성을 가지면서 1-sun 조명 하에서 45 시간 동안 안정적이다. PSK, ETL, HTL 및 전기촉매 구성요소를 최적화하여 전체 시스템의 SCC(%) 및 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 이 부동태화 전략은, PSK 광전극의 전극 촉매를 간단히 변경하여 CO_2 및 N_2 환원과 같은 다양한 반응에 적용할 수 있습니다. 따라서, 본 발명은, 탄소 기반 연료 응용 프로그램 및 NH_3를 위한 다른 가치있는 태양광 화학 물질을 효율적으로 생산하기 위한 전략을 제공할 수 있다.

[0124] 본 발명은, H_2O_2 생산을 위한 전기촉매로 선택적이고 안정적인 산화-버키페이퍼(O-BP, oxidised buckypaper)와 필즈 금속(Field's Metal, FM)에 의해서 부동태화되는 고효율 무기-유기 페로브스카이트(perovskite, PSK)(예: $MAPbI_3$) 기반 광캐소드를 제공할 수 있다.

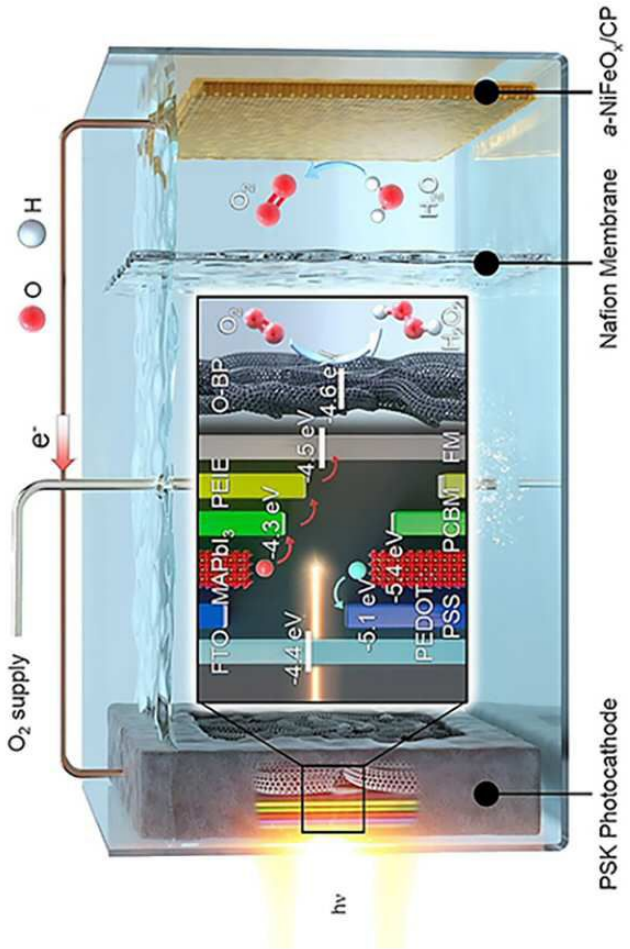
[0125] 본 발명에서 무기-유기 페로브스카이트(perovskite, PSK)는, FM 연결된 O-BP 전기 촉매에 의해 효율적으로 보호될 수 있다. O-BP는, 알려진 효율적인 H_2O_2 전기촉매인 산화 탄소 나노튜브(O-CNT, oxidised carbon nanotubes)를 여과하여 제작될 수 있고, O-BP의 가교된 O-CNT 구조는 선택적이고 효율적인 전기 촉매 역할을 할

수 있다. FM(약 65 ℃에서 녹고 상온에서 고형화)은, PSK 필름을 O-BP에 단단히 부착하는 데 사용되지만, 또한, 이들 사이의 전하 이동을 촉진하고 수분 침투로부터 PSK 필름을 위한 보호층 기능을 제공할 수 있다. 이러한 복합 시스템은, 몇분 내에 활성을 잃는 비 비동태화 PSK 층과 비교하여 장시간 동안 안정성을 보여준다. 또한, 약 0.751 μmol min^{-1} cm^{-2}의 H_2O_2 생산율과 약 1.463 %의 SCC가 달성되었으며, 이는 지금까지 보고된 광전기촉매 시스템을 통한 태양광 H_2O_2 생산에 대한 가장 높은 값에 해당된다.

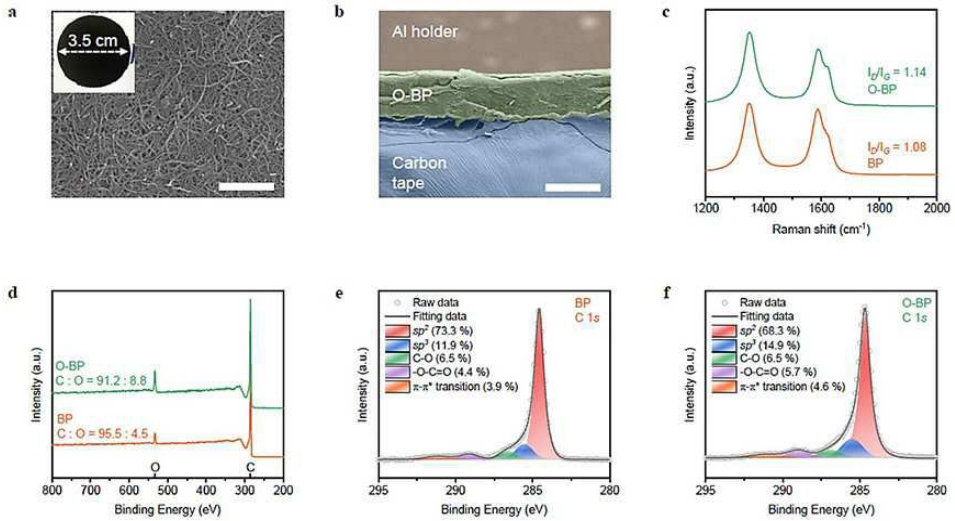
[0126] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

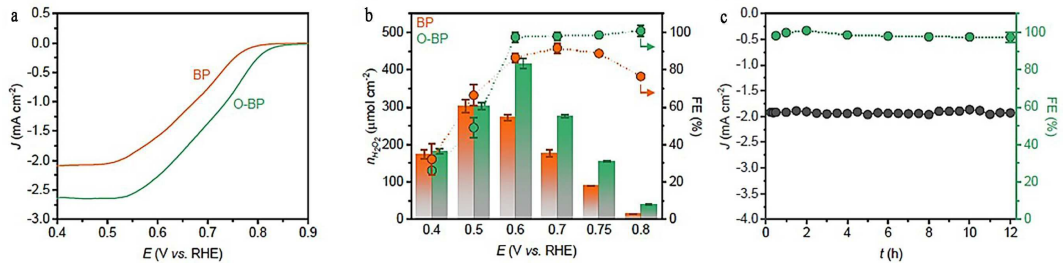
도면1



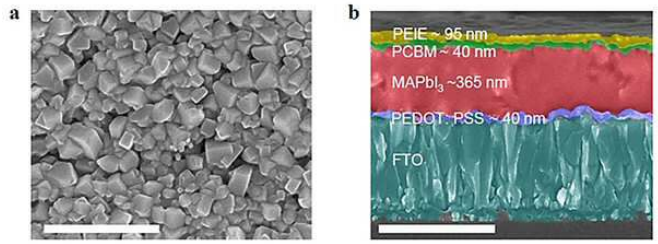
도면2


a
3.5 cm
b
Al holder
O-BP
Carbon tape
c
Intensity (a.u.)
I_D/I_G = 1.14
O-BP
I_D/I_G = 1.08
BP
1200 1400 1600 1800 2000
Raman shift (cm^{-1})
d
Intensity (a.u.)
O-BP
C : O = 91.2 : 8.8
BP
C : O = 95.5 : 4.5
O
C
800 700 600 500 400 300 200
Binding Energy (eV)
e
Raw data
Fitting data
sp^2 (73.3 %)
sp^3 (11.9 %)
C-O (6.5 %)
-O-C=O (4.4 %)
π-π* transition (3.9 %)
BP
C 1s
Intensity (a.u.)
295 290 285 280
Binding Energy (eV)
f
Raw data
Fitting data
sp^2 (68.3 %)
sp^3 (14.9 %)
C-O (6.5 %)
-O-C=O (5.7 %)
π-π* transition (4.6 %)
O-BP
C 1s
Intensity (a.u.)
295 290 285 280
Binding Energy (eV)

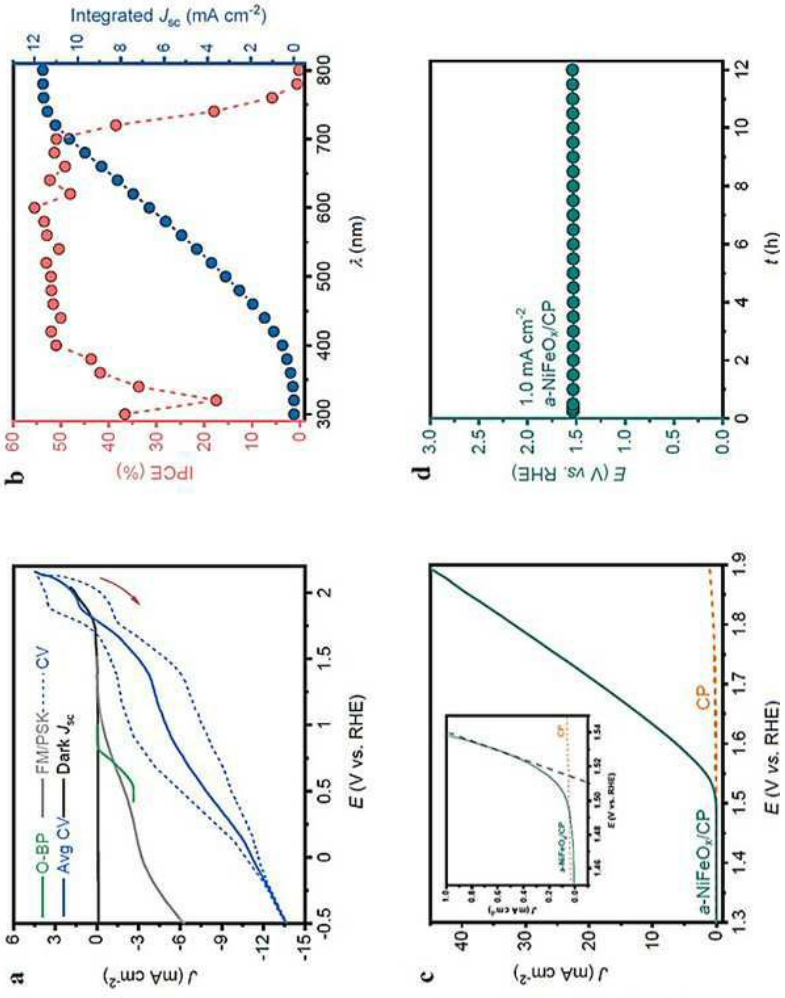
도면3


a
BP
O-BP
J (mA cm^{-2})
0.5 0.0 -0.5 -1.0 -1.5 -2.0 -2.5 -3.0
0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9
E (V vs. RHE)
b
BP
O-BP
$n_{H_2O_2}$ (μmol cm^{-2})
500 400 300 200 100 0
FE (%)
100 80 60 40 20 0
0.4 0.5 0.6 0.7 0.75 0.8
E (V vs. RHE)
c
J (mA cm^{-2})
0.0 -0.5 -1.0 -1.5 -2.0 -2.5 -3.0 -3.5 -4.0
FE (%)
100 80 60 40 20 0
0 2 4 6 8 10 12
t (h)

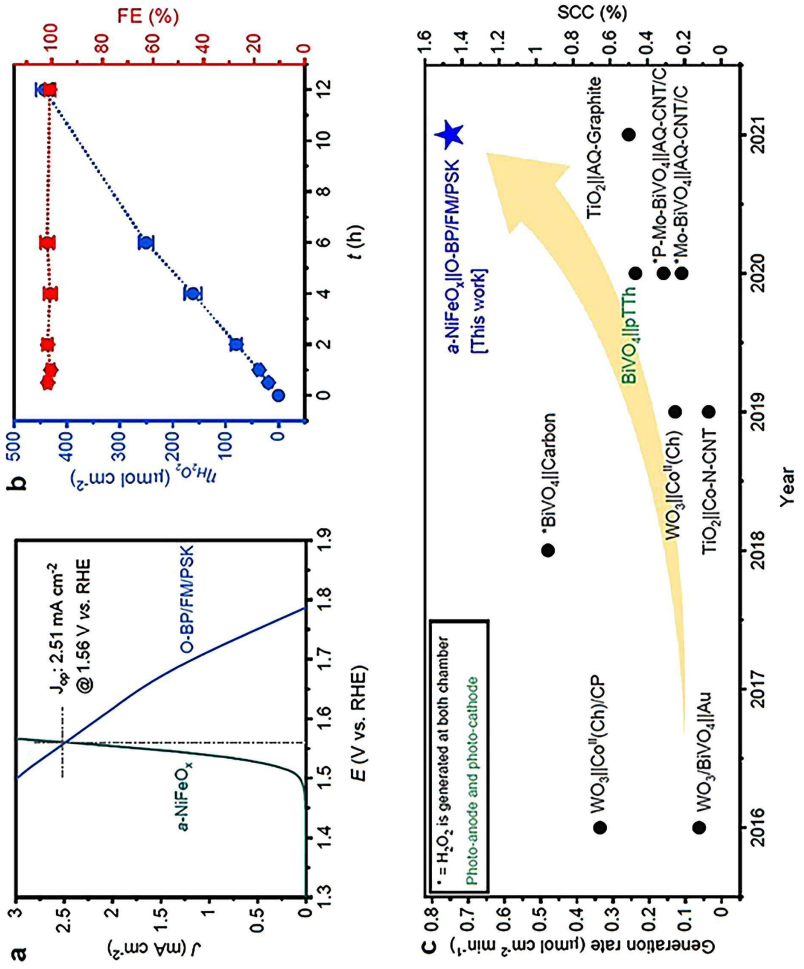
도면4


a
b
PEIE ~ 95 nm
PCBM ~ 40 nm
$MAPbI_3$ ~365 nm
PEDOT:PSS ~ 40 nm
FTO

도면5


a
b
c
d
Integrated J_{sc} (mA cm^{-2})
IPCE (%)
λ (nm)
J (mA cm^{-2})
E (V vs. RHE)
O-BP
Avg CV
FM/PSK
Dark J_{sc}
CV
CP
a-NiFeO$_x$/CP
1.0 mA cm^{-2}
E (V vs. RHE)
t (h)

도면6


a
J (mA cm⁻²)
E (V vs. RHE)
J_op: 2.51 mA cm⁻²
@ 1.56 V vs. RHE
O-BP/FM/PSK
a-NiFeO_x
b
FE (%)
t (h)
c
Generation rate (μmol cm⁻² min⁻¹)
SCC (%)
Year
* = H2O2 is generated at both chamber
Photo-anode and photo-cathode
a-NiFeO4||O-BP/FM/PSK [This work]
*BiVO4||Carbon
WO3||Co^II(Ch)/CP
WO3/BiVO4||Au
WO3||Co^II(Ch)
TiO2||Co-N-CNT
BiVO4||pTTh
TiO2||AQ-Graphite
*P-Mo-BiVO4||AQ-CNT/C
*Mo-BiVO4||AQ-CNT/C