(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0161569
(43) 공개일자 2022년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 11/20 (2006.01) *B01J 2/00* (2018.01)
C01G 53/00 (2006.01) *C01G 53/08* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01F 11/20 (2013.01)
B01J 2/00 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2021-0068012
(22) 출원일자 2021년05월27일
심사청구일자 2021년05월27일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
김태헌
울산광역시 남구 대학로 93 울산대학교 자연과학대학 물리학과 8호관 317호
안창원
울산광역시 중구 반구정6길 36
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

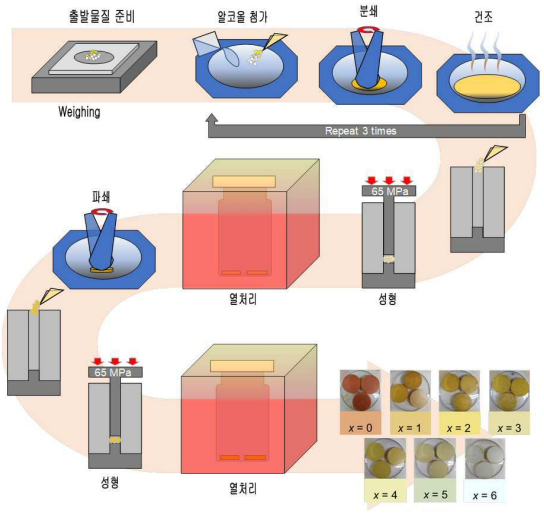
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **기계적 분쇄를 이용한 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법**

(57) 요 약

페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법에 있어서, 할로겐 원소를 포함하는 분말 형태의 출발 물질들을 제조될 페로브스카이트의 화학양론적 비율에 맞게 준비하는 단계; 상기 출발 물질들을 알코올의 존재 하에서 분쇄 및 혼합하는 단계; 및 상기 혼합된 분말들에서 알코올을 증발시키는 단계;를 포함하는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법이 개시된다. 본 발명의 일 측면에서 제공되는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법은 페로브스카이트 기반 할로겐화물을 합성 환경의 제한 없이 보다 용이하게 제조할 수 있으며, 기존 방법에 비하여 낮은 온도 및 낮은 압력에서 합성이 가능하다는 효과가 있다. 또한, 음이온이 치환된 비납계 할로겐화물 이중 페로브스카이트 제조 시, 음이온의 치환을 더욱 균일하고 용이하게 할 수 있다는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01G 53/006 (2013.01)
C01G 53/08 (2013.01)
C01P 2002/34 (2013.01)
C01P 2002/72 (2013.01)
(72) 발명자
조재훈
대구광역시 북구 구암로 17, 210동 1501호 (
관음동, 칠곡2차(수정)한양아파트)
최진산
울산광역시 남구 어은로22번길 12-1 무거동 오성빌
라B동 302호
김일원
울산광역시 남구 북부순환도로 35 무거위브자이 아
파트 104동 2005호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711134843
과제번호 2020R1F1A1057220
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 음이온 치환을 통한 새로운 전이금속 산화물의 구현
기 여 율 50/100
과제수행기관명 울산대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345332334
과제번호 2019R1A6A1A11053838
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명 그린에너지 하베스트-스토리지 소재/소자연구 (기초과학연구소)
기 여 율 25/100
과제수행기관명 울산대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345332331
과제번호 2020R1I1A3068422
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명 유연한 비납 강유전체 박막의 역학적 에너지 수확 및 에너지 저장 특성 연구
기 여 율 25/100
과제수행기관명 울산대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법에 있어서,

할로겐 원소를 포함하는 분말 형태의 출발 물질들을 제조될 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 화학양론적 비율에 맞게 준비하는 단계;

상기 출발 물질들을 알코올의 존재 하에서 분쇄 및 혼합하는 단계; 및

상기 혼합된 분말들에서 알코올을 증발시키는 단계;

를 포함하는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알코올은 무수 에탄올인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 기반 할로겐화물 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 출발 물질들을 혼합 시, 출발 물질 총 1 g에 대해 0.1 mL 내지 10 mL의 비율로 알코올을 투입하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 기반 할로겐화물은 $A_2B^1B^2X^1_{6-x}X^2_x$로 표현되는 이중 페로브스카이트인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법

(여기서, X^1 및 X^2는 할로겐 이온이다).

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 이중 페로브스카이트는 $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 기반 할로겐화물은 $ANiX_3$로 표현되는 페로브스카이트 기반 할로겐화물인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법

(여기서 A는 알칼리 금속, X는 할로겐 원소).

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 알코올을 증발시키는 단계는 50℃ 내지 300℃의 온도로 10분 내지 2시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 혼합된 분말들에서 알코올을 증발시키는 단계 후에,

상기 혼합 분말들을 가압하며 성형하여 성형체를 얻는 단계; 및

상기 성형체를 열처리하는 단계:

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 혼합된 분말들에서 알코올을 증발시키는 단계 후에,

상기 혼합된 분말들을 밀링하는 단계;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 기계적 분쇄법에 기반한 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 페로브스카이트 기반 할로겐화물 및 이중 페로브스카이트의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 화학식 ABX_3의 페로브스카이트 구조는 구조를 형성하는 원소의 조합에 따라 다양한 물리적, 화학적 성질을 띤다. 따라서 소재개발 및 물성 연구를 목적으로 하는 다양한 연구 분야에서 접할 수 있는 구조이다. 예를 들어 초전도성, 이온 전도성, 압전성, 강유전성 등이 있다. 페로브스카이트 구조는 일반적으로 양이온 A와 보다 작은 양이온 B, 그리고 음이온 X로 이루어졌다. 이상적인 페로브스카이트 구조는 양이온 A가 정육면체의 모서리에 위치하며, 양이온 B는 정육면체 내부 중심에 위치한다. 또한 6개의 음이온 X가 양이온 B를 중심으로 팔면체를 형성하며 이웃하는 다른 팔면체와 음이온 X를 서로 공유한다.

[0004] 페로브스카이트는 구조를 형성하는 음이온 X의 원소 종류에 따라 산화물, 할로겐화물, 황화물 페로브스카이트 등으로 분류할 수 있다. 그 중 페로브스카이트 기반 할로겐화물은 반도체 특성이 나타나기 때문에 태양광 전지, 발광 다이오드와 레이저, 광 검출기와 같은 반도체 특성을 활용한 다양한 소자 개발이 진행 중이다. 이처럼 다양한 소자개발 및 연구가 진행될 수 있었던 이유는 페로브스카이트 기반 할로겐화물을 구성하는 음이온 X를 할로겐 원소(F, Cl, Br, I)의 비율 조절을 통해 물질의 밴드갭을 조절할 수 있는 장점을 갖고 있기 때문이다.

[0005] 특히, 무연 이중 페로브스카이트 할로겐화물 Cs_2AgBiX_6(X = Cl, Br 및 I)는 친환경 광전자 공학에 대한 장치 응용 측면에서 유망한 관심 대상이다. 지난 수십 년 동안 납 기반 페로브스카이트 할로겐화물(즉, $MAPbX_3$ 및 $CsPbX_3$)은 발광 다이오드 (LED), 광 검출기, 광촉매, x-ray 검출기 및 태양 전지와 같은 다양한 광전자 분야에서 엄청난 관심을 끌고 있다. 그러나 독성을 가지는 납(Pb) 원소의 제한으로 인해 무연 이중 페로브스카이트 할로겐화물이 대체 후보로 제안되었다. 이중 페로브스카이트 할로겐화물인 $CsPbX_3$에서 2가 Pb^{2+} 이온이 1가 Ag^{+} 및 3가 Bi^{3+} 이온으로 대체된다. 납 기반 페로브스카이트 할로겐화물은 습도, 자외선 및 열에 취약한 반면, 이중 페로브스카이트 할로겐화물은 공기 중에서 분해되지 않고 비교적 안정하다.

[0006] 이러한 이중 페로브스카이트 할로겐화물에서 밴드갭을 엔지니어링하는 것은 다양한 광전자 장치에 대한 응용을 위해 필수적이다. 재료를 광전자 장치로 사용하려면 대상 장치가 작동하는 광자 에너지 범위 내에서 전자 밴드갭을 조정하여야 한다. 예를 들어, 태양 스펙트럼은 가시 광선에 대해 가장 높은 방사 조도를 나타내기 때문에 효율적인 작동을 위한 광전지 재료의 밴드갭은 약 1.39 eV이다. 반면, X 선 및 감마선 검출기의 경우 재료의 밴드갭이 2.0 eV에 가까울 수 있다.

[0007] 무연 이중 페로브스카이트 할로겐화물의 예인 $Cs_2AgBiCl_6$ 및 $Cs_2AgBiBr_6$는 전자 구조에서 각각 2.77 eV 및 2.19 eV의 간접 밴드갭을 나타낸다. 따라서 밴드갭은 태양 전지, 광/X-선 검출기, LED와 같은 실제 광전자 장치에 적용되기 위해서는 조정되어야 한다.

[0008] 밴드갭의 조정은 할로겐화물에서 음이온의 교환을 통해 가능하다. 납 기반 페로브스카이트 할로겐화물의 광학 밴드갭은 할로겐 이온을 다른 할로겐 이온으로 대체하여 조정할 수 있다는 것이 알려져 있다. 벌크 $CsPbBr_3$의 일부 Br 음이온이 등가 Cl 음이온으로 대체 될 때 CsPbBr3의 밴드갭(2.44 eV)은 음이온 혼합 $CsPbBr_{3-x}Cl_x$는서 치환되는 할로겐(Cl) 이온의 농도(x)가 증가함에 따라 점진적으로 증가한다. 예를 들어, x=3 인 경우 $CsPbBr_{3-x}Cl_x$는 $CsPbCl_3$이되고 초기 밴드 갭인 2.44 eV가 3.11 eV로 증가한다. Cl 음이온의 이온 반경이 비교적 더 작기 때문에 Cl 2p 오비탈의 대역폭은 Br 3p 오비탈보다 작다. 이러한 두 할로겐 원자 사이의 이온 크기 차이로 인하여 좁아지는 밴드는 $CsPbBr_{3-x}Cl_x$의 밴드갭의 증가를 유도한다.

[0009] 이러한, 페로브스카이트 기반 할로겐화물에 대한 연구의 시작은 안정된 구조의 납 기반 페로브스카이트 기반 할로겐화물 태양전지 합성이 성공함으로써 본격적으로 시작되었다. 대부분의 페로브스카이트 기반 할로겐화물 합성 과정은 산소가 차단된 용매 속에서 합성하거나, 산소가 차단된 공간에서 원료를 가열하여 용융상태로 변화시킨 후, 천천히 식히면서 단결정을 생성하는 방법 등을 택한다. 페로브스카이트 기반 할로겐화물은 대기 중에 존재하는 산소와 수분, 그리고 빛 등으로 인해 페로브스카이트 구조가 분해가 될 수 있다. 따라서 분해 과정을 막기 위해 외부 조건으로부터 차단된 공간은 페로브스카이트 기반 할로겐화물을 합성하기 위한 중요한 조건 중 하나이다. 이러한 합성 환경의 제한은 다양한 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 물성 연구 및 소재 개발을 더디게 방해하는 요소라 볼 수 있다. 따라서 이를 극복할 다양한 합성 방법 개발이 필요한 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2001-0071921호

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) J. Mater. Chem. C, 2019, 7, 9686

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 페로브스카이트 기반 할로겐화물을 보다 용이하고 효율적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에서

[0016] 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법에 있어서,

[0017] 할로겐 원소를 포함하는 분말 형태의 출발 물질들을 제조될 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 화학양론적 비율에 맞게 준비하는 단계;

[0018] 상기 출발 물질들을 알코올의 존재 하에서 분쇄 및 혼합하는 단계; 및

[0019] 상기 혼합된 분말들에서 알코올을 증발시키는 단계;

[0020] 를 포함하는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법은 페로브스카이트 기반 할로겐화물을 합성 환경의 제한 없이 보다 용이하게 제조할 수 있으며, 기존 방법에 비하여 낮은 온도 및 낮은 압력에서 합성이 가능하다는 효과가 있다.

[0023] 또한, 음이온이 치환된 비납계 할로겐화물 이중 페로브스카이트 제조 시, 음이온의 치환을 더욱 균일하고 용이하게 할 수 있다는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중 페로브스카이트의 제조방법을 모식적으로 나타낸 것이고,

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 니켈계 페로브스카이트의 제조방법을 모식적으로 나타낸 것이고,

도 3a 내지 도 3c는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이중 페로브스카이트에 대하여, 치환된 음이온의 농도에 따른 이미지 및 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 4a 및 도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이중 페로브스카이트에 대하여, 치환된 음이온의 농도에 따른 SEM 이미지, EDS 스펙트럼 및 원자 비율을 나타낸 것이고,

도 5a 및 도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이중 페로브스카이트에 대하여, 흡수 스펙트럼의 Tauc 플롯 및 밴드갭 에너지를 나타낸 것이고,

도 6a 내지 도 6c는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 니켈계 페로브스카이트에 대한 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 7a 내지 도 7c는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 니켈계 페로브스카이트에 대한 EDX 측정 결과를 나타낸 것이고,

도 8a 및 도 8b는 본 발명의 무수 에탄올 첨가 여부에 따른 이중 페로브스카이트의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서

사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0028] 본 발명의 일 측면에서

[0029] 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법에 있어서,

[0030] 할로겐 원소를 포함하는 분말 형태의 출발 물질들을 제조될 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 화학양론적 비율에 맞게 준비하는 단계;

[0031] 상기 출발 물질들을 알코올의 존재 하에서 분쇄 및 혼합하는 단계; 및

[0032] 상기 혼합된 분말들에서 알코올을 증발시키는 단계;

[0033] 를 포함하는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법이 제공된다.

[0035] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법에 대하여, 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0037] 먼저, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법은 할로겐 원소를 포함하는 분말 형태의 출발 물질들을 제조될 페로브스카이트의 화학양론적 비율에 맞게 준비하는 단계를 포함한다.

[0038] 일 실시예에서 상기 페로브스카이트 기반 할로겐화물은 $A_2B^1B^2X^1_{6-x}X^2_x$로 표현되는 이중 페로브스카이트일 수 있다. 여기서, A는 1가의 양이온으로 알칼리 이온, 유기 암모늄 이온 및 아미디니움계(amidinium group) 이온에서 하나 이상 선택되며, B^1은 1가의 금속 이온이고, B^2는 3가의 금속 이온이며, X^1 및 X^2는 할로겐 이온일 수 있다.

[0039] 예를 들어, 상기 이중 페로브스카이트는 $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$일 수 있다.

[0040] 이 때, 출발 물질은 CsBr, CsCl, AgBr, AgCl, $BiBr_3$, $BiCl_3$일 수 있다.

[0041] 다른 일 실시예에서 상기 페로브스카이트 기반 할로겐화물은 $ANiX_3$로 표현되는 니켈계 페로브스카이트일 수 있다. 여기서, A는 알칼리 금속, X는 할로겐 원소일 수 있다. 예를 들어, A는 Na, K, Ag일 수 있으며, X는 F일 수 있다.

[0042] 이 때, 출발 물질은 NaF 또는 KF 또는 AgF 및 NiF_3일 수 있다.

[0044] 다음으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법은 상기 출발 물질들을 알코올의 존재 하에서 분쇄 및 혼합하는 단계를 포함한다.

[0045] 일 실시예에서, 상기 알코올은 무수 에탄올, 무수 메탄올 및 이소프로필 알코올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0046] 출발 물질들을 분쇄 및 혼합할 때 알코올을 첨가하는 경우, 출발 물질들이 더욱 균일하게 혼합되기에, 페로브스카이트의 합성이 더욱 잘 이루어질 수 있다.

[0047] 예를 들어, 상기 알코올을 첨가하여 음이온이 일부 치환된 할로겐화물 이중 페로브스카이트를 제조하는 경우에, 출발 물질의 비율 조정에 따라 음이온의 치환이 더욱 잘 일어날 수 있다. 따라서, 이중 페로브스카이트의 밴드갭 조절이 보다 용이할 수 있다.

[0048] 또한, 상기 알코올을 첨가하여 니켈계 할로겐화물 페로브스카이트를 제조하는 경우, 음이온 치환 시 균일한 결정상을 얻을 수 있는 이점이 있다. 알코올을 첨가하지 않은 경우, 음이온 치환 시 이차 상이 쉽게 발생 할 수 있으나, 알코올을 첨가하는 경우, 이차 상 발생 없이 균일한 결정상을 얻을 수 있다.

[0049] 상기 단계에서, 출발 물질 총 1 g에 대해 0.1 mL 내지 10 mL의 비율로 알코올을 투입할 수 있으며, 바람직하게

는 출발 물질 총 1 g에 대해 0.5 mL 내지 5 mL, 더 바람직하게는 출발 물질 총 1 g에 대해 0.7 mL 내지 2 mL의 알코올을 투입할 수 있다.

[0050] 출발 물질 총 1 g에 대해 0.1 mL 미만의 알코올을 투입하는 경우, 출발물질이 부분적으로 결집되어 균일하게 혼합 되지 않는 문제점이 발생할 수 있으며, 10 mL를 초과하는 알코올을 투입하는 경우, 과도한 알코올 량 때문에 혼합 효율이 낮아지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0052] 다음으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법은 상기 혼합된 분말들에서 알코올을 증발시키는 단계를 포함한다.

[0053] 상기 단계는 50℃ 내지 300℃의 온도로 10분 내지 2시간 동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 70℃ 내지 200℃의 온도로 15분 내지 90분 동안 수행될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 80℃ 내지 150℃의 온도로 20분 내지 60분 동안 수행될 수 있다.

[0054] 상기 단계가 50℃ 미만에서 수행되는 경우, 알코올이 충분히 증발되지 않거나 알코올 증발에 과도한 시간이 소요될 수 있다는 문제점이 발생할 수 있으며, 상기 단계가 300℃를 초과하여 수행되는 경우, 할로겐 원소들이 휘발하거나 출발 물질들이 녹을 수 있다는 문제점이 발생할 수 있다.

[0055] 또한, 상기 단계가 10분 미만으로 수행되는 경우, 균일하게 합성이 되지 않는 문제점이 발생할 수 있으며, 상기 단계가 2시간을 초과하여 수행되는 경우, 휘발하기 쉬운 원소들이 휘발하게 되어 이차 상이 생성되는 문제점이 발생할 수 있다.

[0056] 이 때, 상기 출발 물질들을 알코올의 존재 하에서 분쇄 및 혼합하는 단계 및 상기 혼합된 분말들에서 알코올을 증발시키는 단계는 반복되어 실시될 수 있다.

[0058] 또한, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법은 상기 혼합된 분말들에서 알코올을 증발시키는 단계 후에, 상기 혼합 분말들을 가압하며 성형하여 성형체를 얻는 단계 및 상기 성형체를 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0059] 이 때, 상기 성형체를 열처리하는 단계는 100℃ 내지 400℃의 온도로 30분 내지 4시간 동안 수행될 수 있다.

[0060] 상기 성형하는 단계 및 열처리하는 단계는 반복되어 실시될 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 페로브스카이트 기반 할로겐화물의 제조방법은 상기 혼합된 분말들에서 알코올을 증발시키는 단계 후에, 상기 혼합된 분말들을 밀링하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0063] 상기 밀링은 볼 밀링에 의하여 수행될 수 있으며, 일 실시예에서 고 에너지 볼 밀링일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 상기 성형하는 단계 및 열처리하는 단계 또는 상기 밀링하는 단계는 선택적으로 어느 하나의 단계만 수행될 수도 있고, 두 단계가 모두 수행될 수도 있다.

[0066] 형성이 어려운 결정상 제조 시, 두 단계를 모두 수행함으로써 보다 합성을 안정적으로 수행할 수도 있다.

[0068] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 본 발명의 범위는 특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

[0070] **<실시예 1> 할로겐화물 이중 페로브스카이트의 제조**

[0071] 출발 물질은 상업적으로 판매하는 CsBr (Sigma aldrich, 99.9%), CsCl (Sigma aldrich, 99.9%), AgBr (Sigma

aldrich, 99%), AgCl (Sigma aldrich, 99%), $BiBr_3$ (Sigma aldrich, ≥ 98%), $BiCl_3$ (Sigma aldrich, ≥ 98%)을 사용하였다. $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$ 분말을 합성하기 위하여 출발 물질을 화학양론적 비율로 평량하고, 막자 사발을 이용하여 무수 에탄올과 함께 약 10 분간 분쇄 및 혼합을 수행하였다. 이 때, 출발 물질과 무수 에탄올의 비율은 약 1 g : 1 mL 이다. 혼합된 분말은 에탄올을 증발시키기 위하여 100℃ 오븐에서 30분간 건조 과정을 수행하였다. 막자 사발을 이용한 분쇄 및 혼합과 건조과정을 3회 반복 후 얻어진 분말은 스테인레스 성형틀과 유압 압착기를 이용하여 동전 모양으로 성형하였다. 이 때 성형틀의 지름은 7 mm 이고, 압착기의 압력은 약 65 MPa 이다. 성형된 시료들은 250℃ 에서 2시간 동안 열처리하였다. 열처리된 시료들은 다시 막자 사발을 이용하여 분쇄한 후, 성형과 열처리를 동일한 조건으로 1회 더 반복하여 합성된 시료를 얻었다. 합성이 끝난 분말은 X-선 회절 실험을 이용하여 결정상을 분석하였다.

[0073] **<실시예 2> 니켈 기반의 페로브스카이트의 제조**

[0074] 출발 물질은 상업적으로 판매하는 NaF (Sigma aldrich, >99%), KF (Sigma aldrich, >99.0%), AgF (Sigma aldrich, 99%) 그리고 NiF_2 (Sigma aldrich, ≥ 95%)을 사용하였다. $ANiF_3$ (A = Na, K, Ag) 분말 합성을 위해 출발 물질을 화학양론적 비율로 평량하고, 막자 사발을 이용하여 무수 에탄올과 함께 약 10분간 분쇄 및 혼합을 수행하였다. 이 때, 출발물질과 무수 에탄올의 비율은 약 1 g : 1 mL 이다. 혼합된 분말은 에탄올을 증발시키기 위하여 100℃ 오븐에서 30분간 건조 과정을 수행하였다. 혼합된 분말을 직경 5 mm의 지르코니아 볼과 함께 테플론(내부)/스테인레스(외부) 이중 구조의 병에 넣고 high energy ball mill(Fritsch, Germany) 기기를 이용한 합성을 수행하였다. 이 때, 혼합 분말과 지르코니아 볼의 질량비는 1 : 10 (1 g : 10 g) 이다. High energy ball mill 공정은 공전 속도 900 rpm, 자전 속도 1800 rpm (공전 방향과 반대방향)의 조건으로 30분간 수행되었다. 합성이 끝난 분말은 X-선 회절 실험을 이용하여 결정상을 분석하였다.

[0076] **<비교예 1>**

[0077] 실시예 1과 동일하게 제조하되, 출발 물질의 분쇄 및 혼합 시 무수 에탄올을 첨가하지 않았다.

[0079] **<실험예 1> 할로겐화물 이중 페로브스카이트의 특성 확인**

[0080] 실시예 1의 펠릿에 대하여 Cl을 치환할 수 있는 Br의 농도(x)가 증가함에 따른 색상을 관찰하여 도 3a 내지 도 3c에 나타내었다.

[0081] 샘플의 색상은 주황색 (x = 0) → 노란색 (x = 3) → 흰색 (x = 6)으로 점진적으로 변화하였다. 절연체는 일반적으로 3.3eV보다 큰 밴드 갭으로 인해 가시광선 (1.60 ~ 3.26 eV)에 대해 투명하지만 도체는 밴드갭이 없어 불투명하다.

[0082] 따라서, $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$ 펠릿의 색상이 주황색으로 갈수록 밴드갭이 작아지며, 흰색으로 갈수록 밴드갭이 커진다는 것을 유추할 수 있다.

[0083] 이러한 샘플에 대하여 구조적 위상을 확인하기 위해 도 3b와 같이 X-선 회절(XRD) 실험을 수행하였다. x = 0 및 6에서 $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$의 두 말단 화합물은 각각 $Cs_2AgBiBr_6$(입방체, Fm-3m) 및 $Cs_2AgBiCl_6$(입방체, Fm-3m)에 해당함이 명확하며, 이 두 $Cs_2AgBiBr_6$(빨간색) 및 $Cs_2AgBiCl_6$(보라색) 분말의 패턴은 레퍼런스 XRD 스펙트럼과 잘 일치한다.

[0084] 모든 $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$ 화합물의 경우 이중 페로브스카이트 구조의 1차 상을 제외하고는 2차 상이 검출되지 않았다. $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$의 음이온 치환에 따른 구조적 전이를 명확하게 나타내기 위하여, Cl 할로겐 이온의 치환 수준(x)의 함수로 (220) 회절 피크의 확대된 스펙트럼을 플로팅하였다.

[0085] x가 증가함에 따라 피크 위치는 (220) 격자 평면의 d 간격 감소를 나타내는 더 높은 2Θ 각도로 오른쪽으로 이동하였다. 입방 $Cs_2AgBiCl_6$의 격자 매개 변수 (10.77 Å)가 입방 $Cs_2AgBiBr_6$(11.25 Å)보다 작다는 점을 고려할 때 음이온이 혼합된 $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$에서 관찰된 피크 이동은 Br^- 이온을 Cl^- 이온으로 대체함으로써 유도되는 유

사 입방 격자 상수의 감소에 기인한 것으로 추정된다.

[0087] $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$에 포함 된 Br 및 Cl 원자의 함량을 정량화하기 위해 EDS가 장착된 SEM 기계를 사용하여 모든 분말에 대해 원소별 분석을 수행하였다(도 4a).

[0088] 먼저 $Cs_2AgBiBr_6$ (x = 0) 및 $Cs_2AgBiCl_6$ (x = 6) 분말에 각각 Cl 및 Br 원자가 없음을 확인하였다. x가 증가함에 따라 음이온 혼합 $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$ 화합물에서 Cl의 함량은 계속 증가하며, 도 4b는 $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$에서 Cl(Br) 원소의 원자 백분율이 대략 x 값에 선형으로 비례함을 보여준다. $Cs_2AgBiBr_6$(x = 0), $Cs_2AgBiBr_3Cl_3$(x = 3) 및 $Cs_2AgBiCl_6$(x = 6)의 경우 Cl 함량에 대응되는 원자 백분율은 각각 0%, 28.4%, 58.6%이고, Br 함량에 대응되는 백분율은 59.7%, 30.9% 및 0%이다. 그러나, Cs, Ag 및 Bi 원소의 원자 백분율은 x에 관계없이 각각 20%, 10% 및 10%의 값으로 거의 일정하다는 것을 확인할 수 있다.

[0089] $Cs_2AgBiBr_3Cl_3$ 분말에서 측정된 Cs, Ag, Bi, Br 및 Cl 원소의 원자 백분율을 기준으로, 모든 성분 간의 추정되는 몰비는 Cs, Ag, Bi, Br 및 Cl 원자에 대해 약 2.1 : 1.0 : 1.0 : 3.1 : 2.8로, 각각 화학양론적 $Cs_2AgBiBr_3Cl_3$의 몰비에 매우 가깝다. 마찬가지로, 다른 분말의 모든 성분 간의 추정되는 몰비도 $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$의 화학식과 일치한다는 것을 아래의 표 1을 통하여 확인할 수 있다.

표 1

[0090]

x	Chemical formula	Molar ratio calculated from EDS analyses Cs : Ag : Bi : Br : Cl
0	$Cs_2AgBiBr_6$	2.0 : 1.1 : 1.0 : 6.0 : 0.0
1	$Cs_2AgBiBr_5Cl_1$	2.2 : 1.0 : 1.0 : 4.9 : 0.9
2	$Cs_2AgBiBr_4Cl_2$	2.3 : 0.8 : 1.0 : 3.8 : 2.1
3	$Cs_2AgBiBr_3Cl_3$	2.1 : 1.0 : 1.0 : 3.1 : 2.8
4	$Cs_2AgBiBr_2Cl_4$	2.1 : 1.1 : 1.0 : 1.9 : 3.8
5	$Cs_2AgBiBr_1Cl_5$	2.1 : 1.1 : 1.0 : 1.1 : 4.7
6	$Cs_2AgBiCl_6$	2.1 : 1.0 : 1.0 : 0.0 : 5.9

[0092] 따라서 실시예 1을 통하여 제조된 $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$ 화합물의 각 성분은 거의 변동 없이 화학양론비에 부합한다는 것을 확인할 수 있다.

[0093] UV-VIS 흡수 분광법을 사용하여 이종 음이온 $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$ 분말의 밴드갭이 Cl 음이온의 치환 농도(x)에 따라 어떻게 변화하는지 확인하였다. 도 5a는 모든 $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$ 분말에서 얻은 흡수 스펙트럼의 Tauc 플롯을 나타낸다. 여기서 $(\alpha h\nu)^{1/2}$의 값은 입사광의 광자 에너지 ($h\nu$)의 함수로 광학 밴드갭 (E_g)을 결정하도록 플로팅되었으며, 여기서 α는 재료의 흡수 계수를 의미한다.

[0094] Tauc 플롯에서 모든 스펙트럼은 광자 에너지와 유사한 경향을 나타낸다. $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$ 분말의 E_g 아래의 낮은 $h\nu$ 영역에서의 $(\alpha h\nu)^{1/2}$의 스펙트럼은 유한한 값으로 거의 평평하며, E_g 부근의 중간 $h\nu$ 영역에서 $(\alpha h\nu)^{1/2}$의 값은 $h\nu$가 증가함에 따라 급격히 감소한다. E_g 위의 높은 $h\nu$ 영역에서 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 값은 광자 에너지가 증가함에 선형적으로 증가한다.

[0095] 중간 $h\nu$ 영역에서 광학 스펙트럼의 선형 피팅으로부터 E_g를 추출하는 것도 또한 가능하다. 도 5b에 나타난 바와 같이, 음이온이 혼합된 $Cs_2AgBiBr_{6-x}Cl_x$에서 Cl 치환 농도(x)가 증가함에 따라, 도출된 E_g 값이 점진적으로 증가

하는 것을 확인할 수 있다.

[0097] **<실험예 2> 니켈 기반의 페로브스카이트의 특성 확인**

[0098] 실시예 2의 샘플에 대하여, X-선 회절분석기 (wavelength λ = 1.5406 Å(Cu $K\alpha_1$), Bruker D8 Advance, Germany)를 이용하여 θ-2θ 측정을 수행하였다. 2θ의 측정범위는 20~80°이며, 스텝당 측정 시간은 0.2 sec, 스텝의 증가량은 0.005°이다. 또한 192개의 Detector(1D mode)를 활용하여 측정을 수행하였다.

[0099] 이에 대한 결과는 도 6a 내지 도 6c에서 확인할 수 있다.

[0100] 도 6a 내지 도 6c는 합성된 분말시료의 XRD θ-2θ 측정결과와 리트벨트 분석 (Rietveld Refinement)으로 시뮬레이션한 결과이다. XRD θ-2θ 스캔 데이터는 검정색의 속이 빈 원형으로 표현하였으며, 시뮬레이션을 통해 확인된 물질의 powder diffraction은 실선으로 표현하였고, 각 물질의 powder diffraction의 시뮬레이션 결과를 합하여 붉은색 실선으로 나타내었다.

[0101] 도 6a는 원재료 NaF와 NiF_2으로 합성된 $NaNiF_3$에 대하여 나타낸 것으로, NaF의 powder diffraction은 주황색 실선으로 표현하였으며, NiF_2의 powder diffraction은 초록색 실선, 페로브스카이트 구조의 $NaNiF_3$(orthorhombic, *Pnma*)를 파란색 실선으로 표현하였다.

[0102] 도 6b는 원재료 KF와 NiF_2으로 합성된 $KNiF_3$를 나타낸 것으로, Perovskite 구조의 $KNiF_3$(Cubic, Pnma)를 파란색 실선으로 나타내었다.

[0103] 도 6c는 원재료 AgF와 NiF_2으로 합성된 $AgNiF_3$에 대하여 나타낸 것으로, AgF는 주황색 실선으로 표현하였으며, NiF_2는 초록색 실선으로 나타내었고, $AgNiF_3$ (Cubic, *Pm3m*)로 예상되는 시뮬레이션 결과는 파란색 실선으로 표현하였다.

[0105] 또한, 실시예 2에 대하여, 분말시료의 화학양론적 원소 비율을 확인하기 위해 energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX, FE-SEM, JSM-7600, JEOL, Japan)를 수행하였다(도 7a 내지 도 7c). 측정하기에 앞서 DC sputter를 이용한 금 코팅을 진행하였다. 페로브스카이트 $ANiF_3$ (A = Na, K, Ag)를 구성하는 원소를 고려하여 원소 A, Ni, F 원소만을 고려하여 스펙트럼을 분석하였다. EDX는 탄소 테이프 위에 올린 분말시료의 표면 영역을 택하여 측정하였다.

[0106] 측정 결과 각 샘플의 이상적인 원소 비율 A : Ni : F = 1 : 1 : 3에 비하여 F의 비율이 다소 많기는 하나, 실시예와 같은 제조방법이 다양한 종류의 전이금속 기반의 페로브스카이트 기반 할로겐화물 합성 방법 연구에 응용될 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

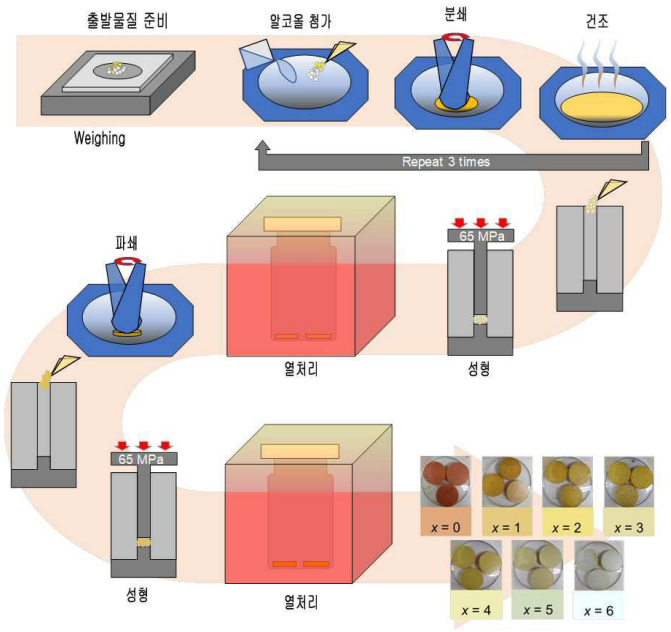
[0108] **<실험예 3> 알코올 첨가 여부에 따른 결정상 확인**

[0109] 실시예 1 및 비교예 1에 대하여 XRD를 측정하여, 도 8a 및 도 8b에 나타내었다.

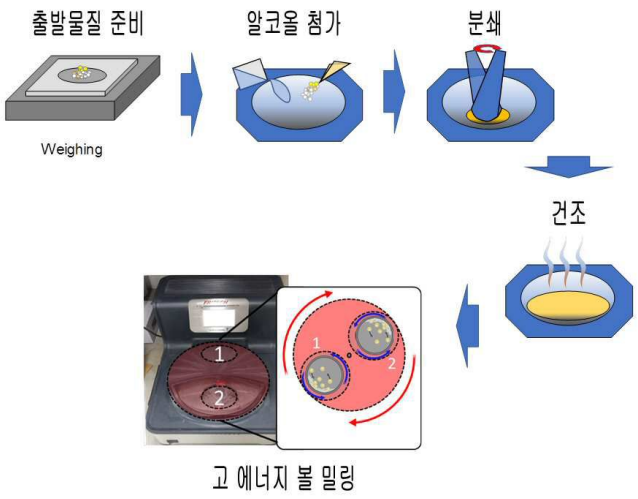
[0110] 도 8a 및 도 8b에서 확인할 수 있듯이, 실시예 1과 같이 무수 에탄올을 첨가한 경우(도 8b)에는 이차 상의 발생 없이 균일하게 합성이 되는 반면, 비교예 1과 같이 무수 에탄올을 첨가하지 않은 경우(도 8a)에는 균일한 합성이 어려워 이차 상이 쉽게 발생하게 된다.

도면

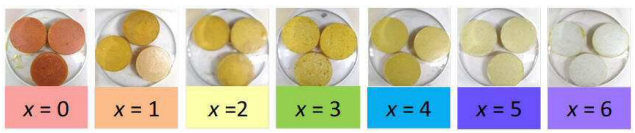
도면1



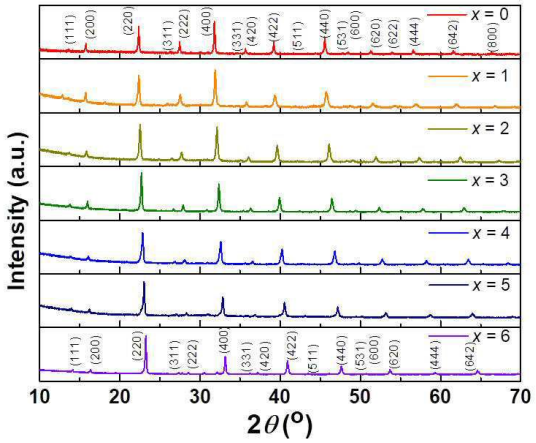
도면2



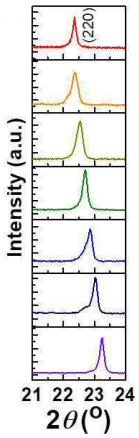
도면3a



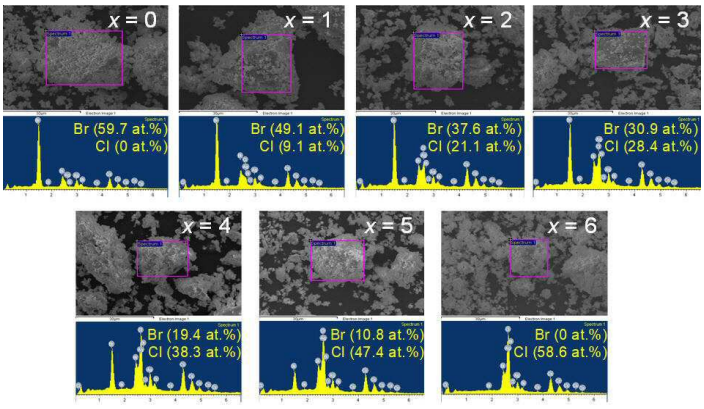
도면3b



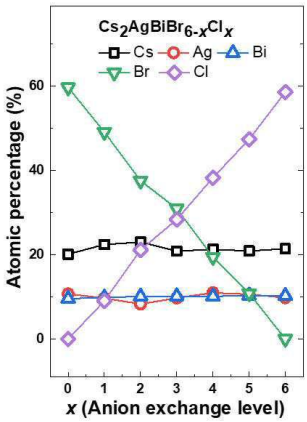
도면3c



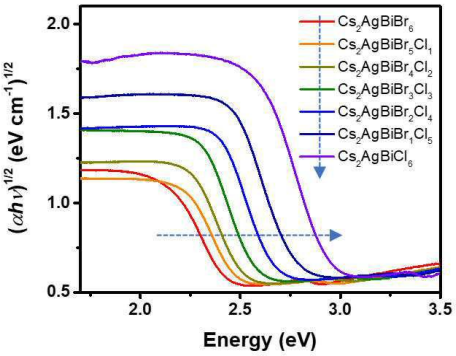
도면4a



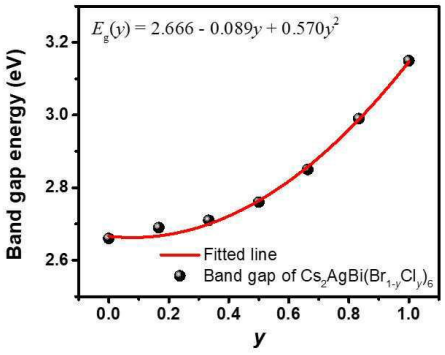
도면4b



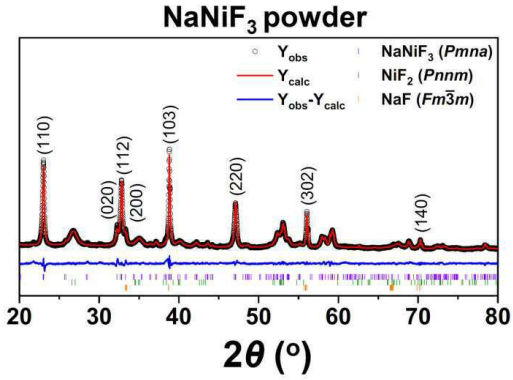
도면5a



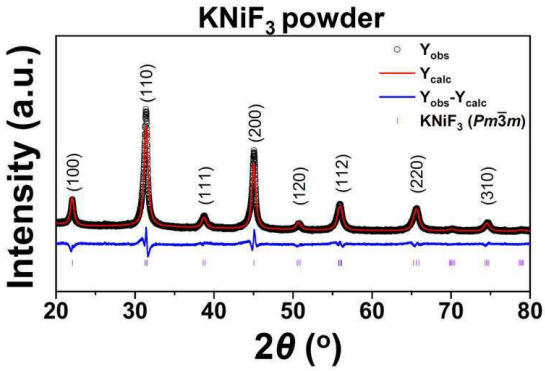
도면5b



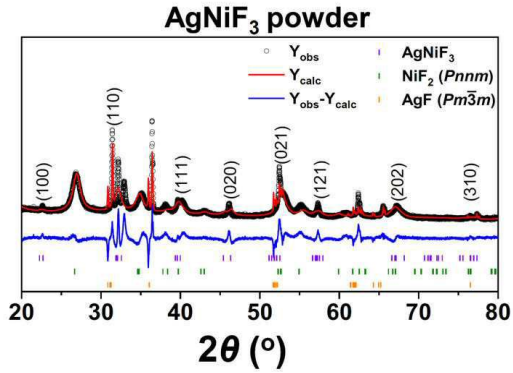
도면6a



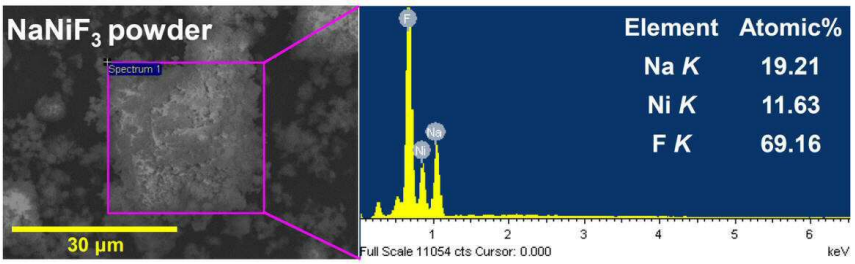
도면6b



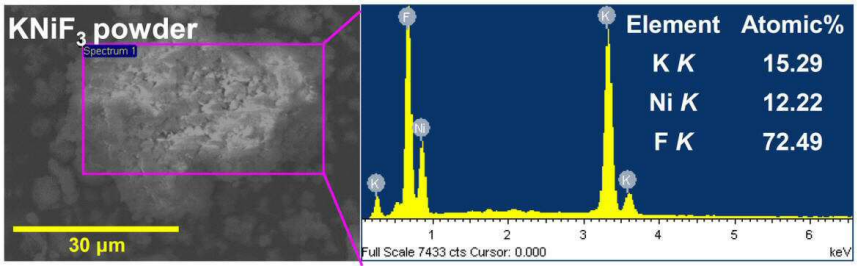
도면6c



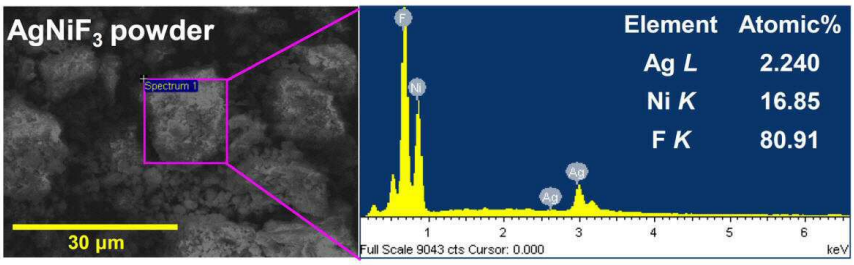
도면7a



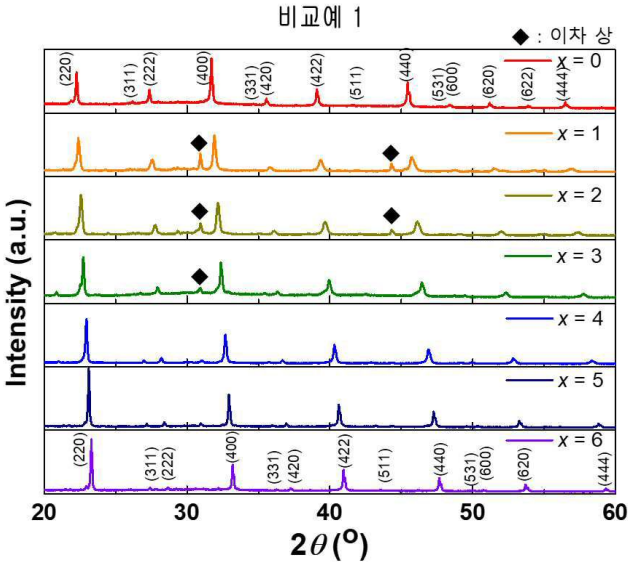
도면7b



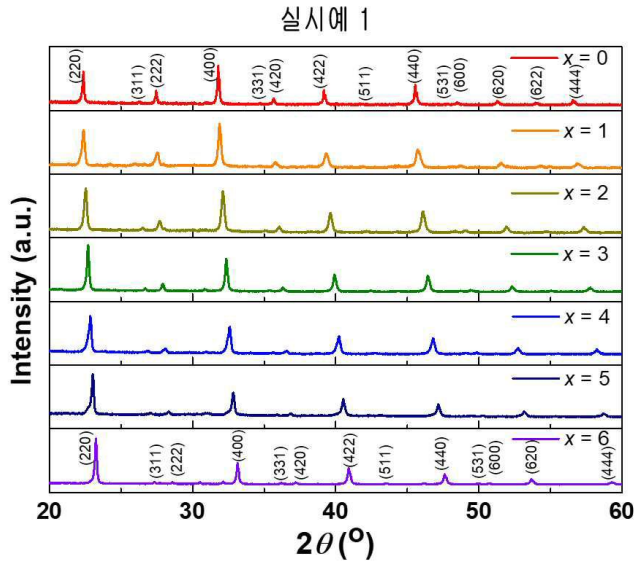
도면7c



도면8a



도면8b


실시예 1
Intensity (a.u.)
2θ (°)
20
30
40
50
60
x = 0
x = 1
x = 2
x = 3
x = 4
x = 5
x = 6
(220)
(311)
(222)
(400)
(331)
(420)
(422)
(511)
(440)
(531)
(600)
(620)
(622)
(444)