

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0034642

(43) 공개일자 2020년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $C01G\ 21/00$ (2006.01) $C07F\ 7/24$ (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 $C01G\ 21/006$ (2013.01)
 $C07F\ 7/24$ (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2019-0116346
 (22) 출원일자 2019년09월20일
 심사청구일자 2019년09월20일
 (30) 우선권주장
 1020180113281 2018년09월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 (72) 발명자
 김광수
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 아타누 자나
 44919
 (74) 대리인
 리엔목특허법인

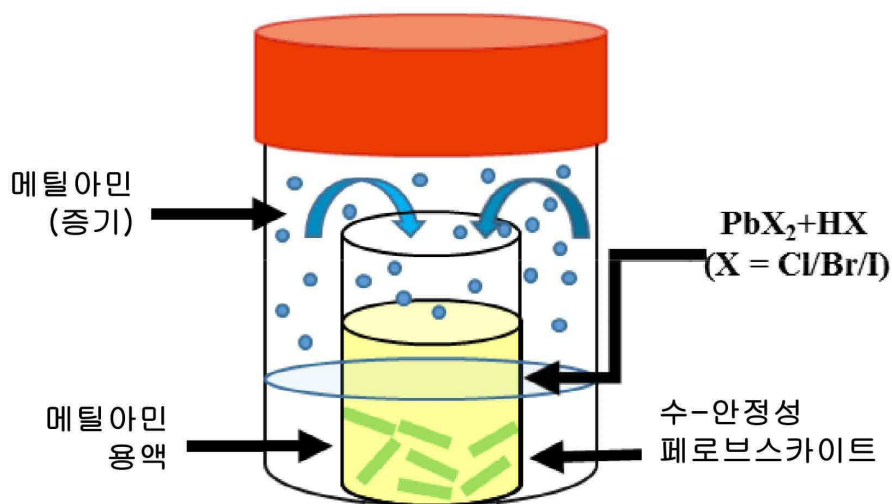
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 수-안정성 페로브스카이트 및 이의 제조방법

(57) 요약

수-안정성을 갖는, 유무기 하이브리드 또는 완전 무기 페로브스카이트 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2002/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711065862

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)

연구과제명 혁신적 나노소재 및 나노소자

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

분말 X-선 회절(PXRD)에 의해 수득된 데이터 그래프에서, 16.9° 내지 18° 의 2θ 범위에서 (200) 면에 해당하는 피크를 갖는 코팅층을 포함하고, 하기 화학식 1로 표시되는, 페로브스카이트:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중, A는 1가 유기 아민 양이온 또는 1가 무기 양이온이고, 상기 X는 할라이드이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코팅층은 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 를 포함하는, 페로브스카이트.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 1가 유기 아민 양이온은 R_1NH_3^+ 로 표시되고,

상기 R_1 은 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 아릴기 중에서 선택되고,

상기 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬기 및 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 아릴기의 치환기 중 하나 이상은 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 및 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬기 중에서 선택된, 페로브스카이트.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 1가 유기 아민 양이온은 메틸 아민 양이온, 에틸 아민 양이온, 프로필 아민 양이온, i-프로필 아민 양이온, 부틸 아민 양이온, i-부틸 아민 양이온, sec-부틸 아민 양이온, 및 t-부틸 아민 양이온 중에서 선택된, 페로브스카이트.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 1가 무기 양이온은 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , 또는 이들의 임의의 조합인, 페로브스카이트.

청구항 6

제1항에 있어서,

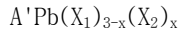
상기 X는 -F, -Cl, -Br, 및 -I 중 선택된 하나 이상인, 페로브스카이트.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트는, 하기 화학식 2로 표시되는, 페로브스카이트:

<화학식 2>



상기 화학식 2 중, A는 1가 유기 아민 양이온 또는 1가 무기 양이온이고, 상기 X_1 및 X_2 는 서로 독립적으로, 할라이드이고,

$0 \leq x < 3$ 이다.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 분말(powder) 형태인, 페로브스카이트.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 막대형(rod-shape)인, 페로브스카이트.

청구항 10

제1항에 있어서,

푸리에-변환 적외선 분광법-감쇠된 전체 반사 (FTIR-ATR) 측정에 의해 취득된 데이터 그래프에서, 3490 내지 3520 cm^{-1} 의 범위에서, IR 신축 진동수를 갖는, 페로브스카이트.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 자외선(UV) 조사시 형광을 발광하는, 페로브스카이트.

청구항 12

(A) 할로젠산을 포함하는 제1 용기 내에 할로젠화 납을 용해시키는 단계;

(B) 상기 제1 용기를 밀봉하지 않은 상태로, 유기 아민 용액을 포함하고, 상기 제1 용기보다 부피가 큰 제2 용기 내에 배치하는 단계; 및

(C) 상기 제2 용기를 밀봉하고 보관하는 단계를 포함하는, 페로브스카이트의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 단계 (A) 내지 (C)는 실온에서 수행되는, 페로브스카이트의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 유기 아민 용액에 포함된 유기 아민 중 일부는 실온에서 기화하여 기체 형태로 존재하는, 페로브스카이트의 제조 방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 단계 (A)에서, 상기 제1 용기에 1가 무기 양이온의 고체염을 첨가하는 과정을 더 포함하는, 페로브스카이트의 제조 방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 단계 (C)에서, 상기 제2 용기를 밀봉하고 보관하는 시간은 i) 상기 페로브스카이트가 유무기 하이브리드 페로브스카이트인 경우, 10일 이상이고, ii) 상기 페로브스카이트가 완전 무기 페로브스카이트인 경우, 1일 이상인, 페로브스카이트의 제조 방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 단계 (C) 이후, 발생한 침전물을 여과, 세척 및 건조하는 단계 (D)를 더 포함하는, 페로브스카이트의 제조 방법.

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 단계 (B) 이후, 상기 제1 용기 내의 용액은 산성인, 페로브스카이트의 제조 방법.

청구항 19

제12항에 있어서,

상기 단계 (C) 이후, 상기 제1 용기 내의 용액은 염기성인, 페로브스카이트의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수-안정성 페로브스카이트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2018년9월20일에 출원한 한국 특허 출원 제2018-0113281호에 대한 우선권 주장을 수반하며, 그 내용은 본원에 참조로서 모두 포함된다.

배경 기술

[0003] 외부의 부동태화(surface-passivating) 리간드의 첨가 없이 수용성 매질 중에서 페로브스카이트를 안정화시키는 것은 광전자 공학, 생물 의학 및 촉매 분야에서 필수적이다. 그러나, 이러한 물질들은 고유한 이온성 때문에 수중에서 즉각적으로 분해된다. 본 출원의 발명자들은 팔면체의 페로브스카이트 기하학적 구조(geometry)의 외주면을 제어함으로써, 대기 조건(ambient conditions)에서 산성 및 염기성 매질 중 캡핑 리간드(capping ligands) 없이, 대규모로 일련의 막대형 형광 하이브리드 페로브스카이트를 재현성있게 합성하였다. 이의 밴드 갭은 적색에서 하늘색(sky-blue) 영역까지 뚜렷한 방출 피크를 갖도록 조절될 수 있다. 브롬화 납 페로브스카이트는 수중에서 구조적 변화 없이 6개월 이상 안정하다. 본 출원의 간단한 합성법은 수용성(in aqueous) 환경에서의 실용화를 위한 오랜 문제점을 해결하였다.

[0004] 완전(fully) 무기 페로브스카이트 및 하이브리드 할로젠화 납 페로브스카이트는, 특히 태양 전지, 고체 발광 다이오드 및 수많은 광전자 장치분야 등의 물질 연구회에서 핵심이 되었다. 그러나, 두 가지의 페로브스카이트의 고유한 이온성은 페로브스카이트를 수중에서 극도로 불안정하게 한다. 이는 물이 존재하는 모든 분야에 대해 적용 가능성에 악영향을 준다. 양쪽성 이온(Zwitterions), 유무기 하이브리드 이온쌍, 티오펜 및 피리딘과 같은 유기 루이스 염기, 및 SiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 와 같은 몇몇의 금속 산화물로, 금속 할로젠화물 페로브스카이트를 부동화시키기 위해 여러 노력이 이루어졌다. 이러한 방법들은 수중에서의 안정성 문제를 해결하는데 매우 주목할 만하다. 더욱이, 어떤 경우에는 물이 페로브스카이트의 합성 중에 도입된다. 이는 페로브스카이트는 pH 조절, 적절한 금속 할로젠화물 염, 유기 성분의 다른 상 등을 조절하는 것과 같은 적절한 조건을 선택함으로써, 수중 매질에서 합성될 수 있음을 나타낸다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 페로브스카이트는 육방면체 구조의 결정성 물질로 고체 상태의 조명, 광 검출기, 레이저 등의 산업분야에 응용되고 있다. 특히 태양전지로 활용하려는 연구가 활발하게 진행되면서 광전변환효율이 크게 개선돼 차세대 태양

전지 물질로 주목받고 있다.

[0006] 그러나 이 물질은 수분에 취약하여 물이 존재할 경우 광전변화효율이 급격히 감소해 안정성 떨어진다. 따라서 태양전지뿐 아니라 광전자공학, 생의학 및 촉매 분야 등 다양한 분야에서 페로브스카이트를 사용하려면 물이 있는 환경에서도 안정한 성질을 유지하는 게 중요하다.

과제의 해결 수단

[0007] 한 측면에 따라, 분말 X-선 회절(PXRD)에 의해 수득된 데이터 그래프에서, 16.9° 내지 18° 의 2θ 범위에서 (200) 면에 해당하는 피크를 갖는 코팅층을 포함하고, 하기 화학식 1로 표시되는, 페로브스카이트가 제공된다:

[0008] <화학식 1>

[0009] $APbX_3$

[0010] 상기 화학식 1 중, A는 1가 유기 아민 양이온 또는 1가 무기 양이온이고, 상기 X는 할라이드이다.

[0011] 일 구현예에 있어서, 상기 코팅층은 $Pb(OH)_2$ 를 포함할 수 있다.

[0012] 일 구현예에 있어서, 상기 1가 유기 아민 양이온은 $R_1NH_3^+$ 로 표시되고,

[0013] 상기 R_1 은 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{20} 아릴기 중에서 선택되고,

[0014] 상기 치환된 C_1 - C_{20} 알킬기 및 치환된 C_6 - C_{20} 아릴기의 치환기 중 하나 이상은 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 및 C_1 - C_{10} 알킬기 중에서 선택될 수 있다.

[0015] 일 구현예에 있어서, 상기 1가 유기 아민 양이온은 메틸 아민 양이온, 에틸 아민 양이온, 프로필 아민 양이온, i-프로필 아민 양이온, 부틸 아민 양이온, i-부틸 아민 양이온, sec-부틸 아민 양이온, 및 t-부틸 아민 양이온 중에서 선택될 수 있다.

[0016] 일 구현예에 있어서, 상기 1가 무기 양이온은 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다.

[0017] 일 구현예에 있어서, 상기 X는 -F, -Cl, -Br, 및 -I 중 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0018] 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트는, 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

[0019] <화학식 2>

[0020] $A'Pb(X_1)_{3-x}(X_2)_x$

[0021] 상기 화학식 2 중, A는 1가 유기 아민 양이온 또는 1가 무기 양이온이고, 상기 X_1 및 X_2 는 서로 독립적으로, 할라이드이고,

[0022] $0 \leq x < 3$ 이다.

[0023] 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트는 분말(powder) 형태일 수 있다/

[0024] 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트는 막대형(rod-shape)일 수 있다.

[0025] 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트는 푸리에-변환 적외선 분광법-감쇠된 전체 반사 (FTIR-ATR) 측정에 의해 수득된 데이터 그래프에서, 3490 내지 3520 cm^{-1} 의 범위에서, IR 신축 진동수를 가질 수 있다.

[0026] 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트는 자외선(UV) 조사시 형광을 발광할 수 있다.

[0027] 다른 한 측면에 있어서, (A) 할로젠산을 포함하는 제1 용기 내에 할로젠화 납을 용해시키는 단계;

[0028] (B) 상기 제1 용기를 밀봉하지 않은 상태로, 유기 아민 용액을 포함하고, 상기 제1 용기보다 부피가 큰 제2 용기 내에 배치하는 단계; 및

[0029] (C) 상기 제2 용기를 밀봉하고 보관하는 단계를 포함하는, 페로브스카이트의 제조 방법이 제공된다.

[0030] 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (A) 내지 (C)는 실온에서 수행될 수 있다. 여기서, 상기 실온은 약 25°C 일 수

있다.

- [0031] 일 구현예에 있어서, 상기 유기 아민 용액에 포함된 유기 아민 중 일부는 실온에서 기화하여 기체 형태로 존재할 수 있다.
- [0032] 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (A)에서, 상기 제1 용기에 1가 무기 양이온의 고체염을 첨가하는 과정을 더 포함할 수 있다. 이렇게 상기 1가 무기 양이온의 고체염을 첨가하는 과정을 더 포함할 경우, 상기 제조 방법에 의해 제조된 페로브스카이트는 완전 무기 페로브스카이트일 수 있고, 반면에 상기 고체염을 첨가하지 않을 경우, 상기 제조 방법에 의해 제조된 페로브스카이트는 유무기 하이브리드 페로브스카이트일 수 있다.
- [0033] 예를 들어, 상기 1가 무기 양이온의 고체염은 탄산염, 질산염, 황산염, 또는 초산염일 수 있다.
- [0034] 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (C)에서, 상기 제2 용기를 밀봉하고 보관하는 시간은 i) 상기 페로브스카이트가 유무기 하이브리드 페로브스카이트인 경우, 10일 이상이고, ii) 상기 페로브스카이트가 완전 무기 페로브스카이트인 경우, 1일 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 페로브스카이트가 유무기 하이브리드 페로브스카이트인 경우, 보관하는 시간은 10일 내지 15일일 수 있다. 상기 페로브스카이트가 유무기 하이브리드 페로브스카이트인 경우, 보관하는 시간은 1일 내지 5일일 수 있다.
- [0035] 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (C) 이후, 발생한 침전물을 여과, 세척 및 건조하는 단계 (D)를 더 포함할 수 있다.
- [0036] 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (B) 이후, 상기 제1 용기 내의 용액은 산성일 수 있다.
- [0037] 여기서, 산성은 pH가 7 미만인 상태를 의미하며, 예를 들어, pH가 5 이하인 상태일 수 있고, 예를 들어, pH가 3 이하인 상태일 수 있다.
- [0038] 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (C) 이후, 상기 제1 용기 내의 용액은 염기성일 수 있다.
- [0039] 여기서, 염기성은 pH가 7 이상인 상태를 의미하며, 예를 들어, pH가 9 이상인 상태일 수 있고, 예를 들어, pH가 11 이상인 상태일 수 있다.

발명의 효과

- [0040] 본 발명에 따른 페로브스카이트 제조방법은, 산성 및 염기성 매질에서의 다양한 하이브리드 및 완전 무기 할로겐화물 페로브스카이트의 수용성 합성이 가능하다. 제조된 막대형 페로브스카이트는 수중에서 6개월 이상 안정했으며, 고체상태 및 용액 모두에서 높은 형광성이었다. 수중에서 페로브스카이트의 매우 풍부한 화학물질이 존재하며, 이는 아직 발견되지 않았음을 밝혀냈다.
- [0041] 페로브스카이트 표면에 형성된 수산화납 보호막은 표면층을 환원시킨다. 또 구조가 안정적이라 수분과 만나도 반응하지 않는다. 그 덕분에 페로브스카이트 내부로 침투하는 물 분자를 막아 페로브스카이트의 내수성과 수명을 현저히 증가시켰다. 이렇게 개발한 물질은 물속에서도 현재 1년 이상 페로브스카이트 본연의 특성을 유지했다. 즉 높은 에너지 전환 효율, 에너지 때 조절을 통한 형광 특성이 손상되지 않았다. 이는 긴 수명을 가진 광전자기기나 태양전지, 발광다이오드 등 다양한 분야로 적용이 가능하다.
- [0042] 새로 개발된 합성법은 그 동안 페로브스카이트 물질과 철저히 분리돼야 했던 습한 환경이라는 조건 속에서도 페로브스카이트가 사용될 가능성을 열었다. 페로브스카이트가 기존과는 다른 새로운 분야에 사용되는 시발점이 될 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0043] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 페로브스카이트 합성 방법을 설명하기 위한 모식도이다.
- 도 2는 합성에 1 내지 6에 따라 제조된 페로브스카이트의 모폴로지이다.
- 도 3은 페로브스카이트 1 내지 11의 환경광(ambient light)에서의 색을 나타낸 이미지이다.
- 도 4는 페로브스카이트 3, 5 및 11의 합성 조건 하에서의 이미지이다.
- 도 5는 하이브리드 페로브스카이트 및 완전 무기 페로브스카이트의 구조를 분석한 PXRD 그래프이다.
- 도 6은 페로브스카이트 1, 2, 4, 6, 9 및 10의 구조를 분석한 PXRD 그래프이다.

도 7은 페로브스카이트 2 및 3의 구조를 분석한 PXRD 그래프이다.

도 8은 페로브스카이트 1 내지 11의 SEM 이미지이다.

도 9는 페로브스카이트 1 내지 11의 SEM-EDS 그래프이다.

도 10은 수화-탈수화 단계(a-g) 및 자외선 하에서 수중 P_g 의 존재를 나타낸 이미지이다.

도 11은 페로브스카이트 11을 60℃로 가열하기 전후의 PXRD 그래프이다.

도 12는 페로브스카이트 11을 60℃로 가열하기 전후의 SEM 이미지이다.

도 13은 페로브스카이트 3, 5, 7, 9 및 11의 XPS 스펙트럼이다.

도 14는 페로브 스카이트 2, 3(도 14(a)), 4, 5(도 14(b)), 6, 7(도 14(c)), 8, 9(도 14(d)), Pint, 10, 12(도 14(e)), 11(도 14(f))의 FTIR-ATR 분석 결과이다.

도 15는 각각 HBr 존재(a) 또는 무존재(b) 하에서 톨루엔 중 벌크(bulk) MAPbBr₃를 두었을 때의 이미지이다.

도 16은 수-안정성 페로브스카이트 11의 형성 단계 (a) 내지 (f)를 나타낸 이미지이다.

도 17은 페로브스카이트 12의 형성 단계들의 SEM 이미지이다.

도 18은 페로브스카이트 10, 12 및 P_{int} 의 PXRD 그래프이다.

도 19는 페로브스카이트 3, 5 및 11을 분쇄한 후의 수중 이미지이다.

도 20은 페로브스카이트 3, 5 및 11의 초음파 분해 전(a) 후(b)의 안정성 테스트 결과를 나타낸 이미지이다.

도 21은 페로브스카이트 1, 2, 4, 7, 8 및 11의 UV-Vis 확산 반사 스펙트럼이다.

도 22는 자외선 하에서 고체 상태의 페로브스카이트 3, 5 및 11을 나타낸 이미지이다.

도 23은 페로브스카이트 3, 5, 9 및 11의 쿠벨카-몽크 플롯(K-M plot)이다.

도 24는 페로브스카이트 3, 5, 9 및 11의 UV-Vis 확산 반사 스펙트럼(a), 고체 상태에서의 실온 형광 그래프(b), 중성수에서의 가시광 이미지(c) 및 자외선 이미지(d)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 여러 실시예들에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예들에 한정되지 않는다.
- [0045] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.
- [0046] 또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.
- [0047] 또한, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0048] 본 발명에서는 '염기성 증기 확산법'을 이용해 페로브스카이트 표면에 '수산화납 보호막'을 형성시켜 '유-무기 복합/페로브스카이트'의 내수성을 높였다. 페로브스카이트 물질을 합성하는 방식을 새롭게 제안해 자연스럽게 보호막이 생기게 만드는 방식이라, 외부에서 다른 물질을 가져오지 않아도 된다.
- [0049] 이번에 개발한 수-안정성 페로브스카이트 물질 합성법은 간단하다. 우선 작은 유리병(제1 용기)과 큰 유리병(제2 용기)을 준비한다. 작은 유리병에는 산성 용액에 녹아 있는 페로브스카이트 물질(할로젠 산-할로젠화 금속 전구체 염)을 넣고, 큰 유리병에는 염기성 용액(메틸아민)을 담는다. 그런 다음 작은 유리병의 뚜껑을 연 채 큰 유리병 속에 넣고, 큰 유리병의 뚜껑만 닫는다. 이렇게 되면 메틸아민이 증발하면서 작은 유리병 속으로 들어가는데, 이때 페로브스카이트 물질이 합성되면서 내부에 자연스럽게 수산화납(PbO_2) 보호막이 형성된다.

- [0050] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 페로브스카이트 합성 방법을 설명하기 위한 모식도이다.
- [0051] 도 1을 참조하면, 루이스 염기 증기 확산법에 따른 상이한 하이브리드 및 완전 무기 페로브스카이트의 일반적인 합성 절차가 나타난다. 작은 내부 바이알(vial)은 산 할로겐화물-금속 할로겐화물 전구체 염을 포함하며, 큰 외부 바이알은 메틸아민(methylamine: MAm) 용액을 포함한다. 메틸아민(MAm)은 기화하여, 작은 바이알로 들어간다. 작은 원들은 메틸아민 증기, 막대는 수-안정성 페로브스카이트를 나타낸다.
- [0052] **실시예**
- [0053] **물질**
- [0054] PbI_2 (99.999%), PbBr_2 (98%), PbCl_2 (98%), HBr (48% in water), HI (57 wt% in H_2O , 99.9%), 및 Cs_2CO_3 (99%)를 시그마-알드리치로부터 구입하였다. 메틸아민 (MAm) (40% in methanol)를 Tokyo Chemical Industry (TCI)로부터 구입하였다. 에테르 (99%) 및 아세톤 (99%)을 삼천으로부터 구입하였다.
- [0055] **합성예 1: 입방체 MAPbBr_3 페로브스카이트 1의 합성**
- [0056] PbBr_2 (분자량= 367, 500 mg, 1.3 mmol)를 HBr (분자량= 80, 2 ml, 12 mmol) 중에 용해시켰고, 이어서 메틸아민(MAm) (분자량= 31.06) 수용액 1 ml를 빠르게 주입하였다. 밝은 주황색 침전물이 즉각적으로 생겼다. 산도는 침전물의 분해를 피하기 위해 pH7 미만으로 유지하였다. 상기 용액을 옮겨 붓고, 침전물을 에테르와 아세톤으로 3회 세척하였다. 상기 침전물을 60℃에서 건조하였다. 최종 생성물인 페로브스카이트 1의 색은 밝은 주황색이었다.
- [0057] **합성예 2: 입방체 MAPbBr_3 페로브스카이트 2, 막대형 MAPbBr_3 페로브스카이트 3의 합성**
- [0058] PbBr_2 (분자량= 367, 500 mg, 1.3 mmol)를 15 ml 바이알(vial) 내 HBr (분자량= 80, 2 ml, 12 mmol) 중에 용해시켰고, 이어서 상기 바이알을 뚜껑 없이 메틸아민(MAm) (분자량= 31.06) 수용액 25 ml이 채워진 더 크고 밀봉된 용기 내에 놓았다. 초기에, 상기 금속 전구체 용액의 pH는 0 미만의 매우 높은 산성이었다. MAm 기체와 접촉하여 주황색 침전물 페로브스카이트 2가 나타나기 시작하였다. 1시간 이후, 침전물의 색은 UV 조사 하에서 밝은 녹색을 보이는 녹색빛을 띄는 흰색으로 변하였다. 상기 침전물은 MAm 분위기 하에서 10일 간 보관되었고, 그때 pH는 $\text{pH}>10$ 의 염기성이었다. 상기 용액을 옮겨 붓고, 침전물을 에테르와 물로 각각 3회 이상 세척하고, 60℃에서 건조하였다. 최종 생성물인 페로브스카이트 3의 색은 녹색빛을 띄는 흰색이었다.
- [0059] 페로브스카이트 2를 분리하기 위해, 반응을 10분 후에 중지하였고, 생성물을 에테르와 아세톤으로 세척하고, 60℃에서 건조하였다.
- [0060] **합성예 3: 입방체 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ 페로브스카이트 4, 막대형 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ 페로브스카이트 5의 합성**
- [0061] PbCl_2 (분자량= 278.11, 500 mg, 1.79 mmol)를 15 ml 바이알(vial) 내 HBr (분자량= 80, 2 ml, 12 mmol) 중에 용해시켰고, 이어서 상기 바이알을 뚜껑 없이 메틸아민(MAm) (분자량= 31.06) 수용액 25 ml이 채워진 더 크고 밀봉된 용기 내에 놓았다. 주황색 침전물 페로브스카이트 4가 즉각적으로 형성되었다. 4시간 이후에, 전체 페로브스카이트의 색은 녹색빛을 띄는 흰색으로 변하였다. 10일 이후, 상층액을 옮겨 붓고, 침전물을 에테르와 물로 세척하고, 오븐에서 60℃에서 건조하였다. 최종 생성물인 페로브스카이트 5의 색은 녹색빛을 띄는 흰색이었고, 자외선 하에서 녹색 형광을 방출하였다.
- [0062] 용액을 제거하고, 생성물을 에테르와 아세톤으로 세척하고, 60℃에서 건조함으로써, 주황색 침전물 페로브스카이트 4를 분리하였다. 생성물의 최종 색은 녹색빛을 띄는 흰색이었다.
- [0063] **합성예 4: 뒤틀린(distorted) 입방체 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 페로브스카이트 6, 막대형 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 페로브스카이트 7의 합성**
- [0064] PbI_2 (분자량= 461, 500 mg, 1.08 mmol)를 15 ml 바이알(vial) 내 HBr (분자량= 80, 2 ml, 12 mmol) 중에 용해시켰고, 이어서 상기 바이알을 뚜껑 없이 메틸아민(MAm) (분자량= 31.06) 수용액 25 ml이 채워진 더 크고 밀봉된 용기 내에 놓았다. 짙은 적색 침전물 페로브스카이트 6이 즉각적으로 형성되었다. 1일 이후에, 전체 페로브스카이트의 색은 밝은 노란색빛을 띄는 흰색으로 변하였다. 10일 이후, 상층액을 옮겨 붓고, 침전물을 에테르와 물로 세척하고, 오븐에서 60℃에서 건조하였다. 최종 생성물인 페로브스카이트 7의 색은 적색빛을 띄는 주황색이었다.

- [0065] 개시점의 10분 이후, 용액을 제거하고, 생성물을 에테르와 아세톤으로 세척하고, 60℃에서 건조함으로써, 상층액으로부터 짙은 적색 침전물 페로브스카이트 6을 분리하였다.
- [0066] **합성예 5: 막대형 (MA)₄PbI₆·2H₂O 페로브스카이트 8, 막대형 MAPbI₃ 페로브스카이트 9의 합성**
- [0067] PbI₂ (분자량= 461, 500 mg, 1.08 mmol)를 15 ml 바이알(vial) 내 HI (분자량= 127.9, 2 ml, 8.9 mmol) 중에 용해시켰고, 이어서 상기 바이알을 뚜껑 없이 메틸아민(MAm) (분자량= 31.06) 수용액 25 ml이 채워진 더 크고 밀봉된 용기 내에 놓았다. 흑색 침전물 페로브스카이트 8이 즉각적으로 형성되었다. 30분 이후에, 전체 페로브스카이트의 색은 노란색으로 변하였다. 상이한 온도에서 MAm의 증발 속도에 따라 색 변화 시간이 달라질 수 있다. 상기 침전물을 용액 중 10일 동안 보관하였다. 용액을 옮겨 붓고, 밝은 노란색 침전물을 에테르와 물로 세척하고, 오븐에서 60℃에서 건조하였다. 최종 생성물인 페로브스카이트 9의 색은 회색이었다.
- [0068] 개시점의 10분 이후, 용액을 제거하고, 생성물을 에테르와 아세톤으로 세척하고, 60℃에서 건조함으로써, 흑색 침전물 페로브스카이트 8을 분리하였다.
- [0069] **합성예 6: 입방체 CsPbBr₃ 페로브스카이트 10, 막대형 CsPbBr₃ 페로브스카이트 11의 합성**
- [0070] PbBr₂ (분자량= 367, 1 g, 2.6 mmol)를 15 ml 바이알(vial) 내 HBr (분자량= 80, 5 ml, 30 mmol) 중에 용해시켰고, 이어서 Cs₂CO₃ (분자량= 325.82, 500 mg, 1.5 mmol)을 첨가하였다. 노란색 침전물 페로브스카이트 10이 즉각적으로 형성되었고, 이어서 상기 바이알을 뚜껑 없이 메틸아민(MAm) (분자량= 31.06) 수용액 25 ml이 채워진 더 크고 밀봉된 용기 내에 놓았다. 초기에, 상기 침전물 페로브스카이트의 색은 주황색으로 변하였다. 1일 이후에, 상기 침전물 페로브스카이트의 색은 녹색빛을 띄는 흰색으로 변하였다. 상기 침전물 페로브스카이트를 에테르 및 물로 세척하고, 공기 중에서 건조하였다. 수화된 녹색빛을 띄는 흰색 침전물 페로브스카이트 11은 자외선 하에서 녹색 형광을 방출하였다. 상기 침전물 페로브스카이트를 60℃에서 건조하면, 형광이 아닌 진한 주황색으로 변하였다. 물을 첨가함에 따라 다시 녹색빛이 나타났고, 상기 페로브스카이트는 자외선 하에서 밝은 녹색 형광을 나타내었다.
- [0071] 상기 반응이 10일 동안 수행되면, 분리된 생성물 페로브스카이트 12는 60℃에서 안정하고, 그것의 녹색은 주황색으로 변하지 않았다.
- [0072] **특성 측정법**
- [0073] 분말 X-선 회절(XRD, PXRD) 측정은 Cu-회전 양극 X-선을 사용하여 D/MAX2500V/PC 회절계, Rigaku에서 수행하였다. X-선 광전자 스펙트럼(XPS)은 K-알파모델, ThermoFisher를 사용하여 측정하였다. 측정 중에, 브래그(Bragg)의 회절각(2θ)은 10 내지 50° 로 설정되었고, 스캔 속도는 2° /분이었다.
- [0074] 주사 전자 현미경(SEM) 이미지는 가속 전압 10 kV에서, Hitach High-Technologies의 SU8220 Cold FE-SEM를 사용하여 촬영하였으며, EDX는 모든 샘플(페로브스카이트)의 성분을 특성화하는 데 사용되었다.
- [0075] 화학 조성을 분석하기 위해 K-알파모델, ThermoFisher를 사용하여 수행된 X-선 광전자 스펙트럼(XPS)을 사용하였다.
- [0076] 모든 고체 샘플의 광학 확산 반사 스펙트럼을 확산 반사 모드에서 적분 구를 갖는 Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광광도계 (Agilent)를 사용하여 기록한 다음, 쿠벨카-몽크(Kubelka-Munk) 함수, F(R)를 사용하여 UV-Vis 확산 반사 스펙트럼 [F(R) 대 파장(nm)]으로 변환하였다. 쿠벨카-몽크 플롯 [(F(R)hv)² 대 에너지(eV)]으로부터 밴드 갭을 측정하였다.
- [0077] 모든 고체 화합물의 모든 광발광 (PL) 스펙트럼은 Cary Eclipse 형광계 (Varian)를 고체 상태로 사용하여 측정하였다. PL 측정 동안, 여기 파장은 페로브스카이트 3, 5, 11에 대해 377 nm였고, 페로브스카이트 9에 대해서는 450 nm였다. 입구 및 출구 슬릿 모두에 대한 슬릿 폭은 5 nm였다.
- [0078] 고체 샘플의 광발광 양자 수율(PLQY)은 FP-8500ST 분광 형광계 (Jasco International)를 사용하여 실험적으로 측정하였다. PLQY는 적분 구에 의해 평가되었으며 다음 방정식이 사용되었다.
- [0079] 샘플 흡수율 [%] = (S₀-S₁)/S₀ × 100
- [0080] 외부 양자 수율 [%] = S₂/S₀ × 100

- [0081] 내부 양자 수율 [%] = $S_2/(S_0-S_1) \times 100$
- [0082] S_1 = 샘플(페로브스카이트)로부터 산란된 영역, S_2 = 샘플로부터 방출된 영역, S_0 = 입사광에서 발생한 영역.
- [0083] 샘플 홀더 내 아무 것도 없는 상태에서, S_0 를 측정하였다. PLQY 측정 중에, 페로브스카이트 3, 5, 11은 377 nm에서 여기하였고, 시작 및 끝 파장 범위는 350-680 nm이었다. 페로브스카이트 9는 450 nm에서 여기하였고, 시작 및 끝 파장 범위는 420-850 nm이었다. 입구 및 출구 슬릿 모두에 대한 슬릿 폭은 5 nm였다.
- [0084] 푸리에-변형 적외선 스펙트럼(Fourier-transform infrared spectra: FTIR)은 감쇠된 전체 반사 검출기로 FTIR (670-IR, Varian)에서 측정하였다.
- [0085] 도 2는 중간체 등을 포함하여 합성에 1 내지 6에서 합성된 페로브스카이트 및 이들의 모폴로지를 도시하였다. 구체적으로, (1) MAm 용액의 직접적 첨가로 합성된 MAPbBr₃, (2) 페로브스카이트 3 형성 전 MAPbBr₃-중간체, (3) MAPbBr₃ (건조된 최종 생성물), (4) 페로브스카이트 5 형성 전 MAPbBr_{3-x}Cl_x-중간체, (5) MAPbBr_{3-x}Cl_x (건조된 생성물), (6) 페로브스카이트 7 형성 전 MAPbBr_{3-x}I_x-중간체, (7) MAPbBr_{3-x}I_x (건조된 생성물), (8) (MA)₄PbI₆·2H₂O, (9) MAPbI₃ (건조된 생성물), (10) PbBr₂ + HBr 용액에 Cs₂CO₃를 첨가하여 수득한 CsPbBr₃ 및 (11) 하루 후에 분리된 건조된 CsPbBr₃ (스케일바 10 μm)의 SEM 이미지이다.
- [0086] 본 명세서에서는, 페로브스카이트 1 및 10(도 1 및 도 2)을 제외한 루이스 염기 증기 분산(Lewis base vapor diffusion: LBVD)법에 따라 일련의 수-안정성 하이브리드 및 완전 무기 페로브스카이트 (페로브스카이트 1-11)의 편하고, 쉽고, 비용 효율적인 수용성 합성을 제시한다(도 3의 모든 페로브스카이트의 합성 및 페로브스카이트 색 참조). 페로브스카이트 3, 5, 7, 9 및 11은 수-안정성이며, 막대형 모폴로지를 보이며, 장치 분야에서 큰 잠재력 뿐만 아니라, 뛰어난 광전자 특성을 갖는다.
- [0087] 합성 조건을 보면, MAPbBr₃ (페로브스카이트 3) (MA = CH₃NH₃⁺) 및 CsPbBr₃ (페로브스카이트 11)은 밝은 녹색 형광을 나타내며, MAPbBr_{3-x}Cl_x (페로브스카이트 5)는 강염기 용액에서 자외선(365 nm) 하에서 시안블루색을 보인다(도 4). 하이브리드 페로브스카이트의 광발광(photoluminescence, PL) 최대값은 763 nm에서 491nm로 조절되었다. CsPbBr₃에 대한 고품질 페로브스카이트의 내부 광발광 양자 수율 (photoluminescence quantum yield, PLQY)이 가장 높았다(53.9%). 건조된 MAPbBr₃ (페로브스카이트 3) 및 MAPbBr_{3-x}Cl_x (페로브스카이트 5) 및 CsPbBr₃ (페로브스카이트 11)은 6개월 이상 밝은 형광을 유지하며 수중에서 가장 안정하였다.
- [0088] 상기 페로브스카이트를 합성하는 중에, 본 출원의 발명자들은 입방형 페로브스카이트가 산성 매질에서 안정적인 반면, 막대형 페로브스카이트(특히 마이크로미터 사이즈의 막대)는 염기성 매질에서 생성되는 것이 바람직하다는 것을 발견했다. CsPbBr₃는 1893년 웰스(Wells)에 의해 처음 발견되었고, 하이브리드 페로브스카이트는 1978년 웨버(Weber)에 의해 처음 발견되었다. 그러나, 이 물질들이 중성수(neutral water)에서 오랜 시간 동안 안정화되었다는 보고는 없었다.
- [0089] 일반적인 합성법에서, 금속 할로젠화물은 20ml 바이알에서 할로젠화 산에 각각 용해되었다. 상기 바이알은 뚜껑 없이, MAm 병에 뚜껑을 덮은 상태로 보관되었다(도 1). MAm은 천천히 금속 할로젠화물 전구체 용액에 확산되었다. MAPbBr₃ 합성의 경우, 주황색 침전물이 즉각적으로 관찰되었다. 이 경우, pH는 1 미만이었다. 침전은 1 시간 이내에 끝났다. 이후, 침전물의 색이 녹색빛을 띄는 흰색으로 변하였고, UV 조사 시 밝은 녹색 형광을 보였다(도 4). 상기 침전물은 용액을 제거하지 않고, MAm 분위기에서 10일간 보관되었다. 이후, 상기 용액의 pH를 1주일 뒤에 다시 확인하였고, pH 12 초과인 것을 발견하였다. 상기 침전물은 용액으로부터 제거하여, 염기성 MAm 용액을 제거하기 위해 여러번 물로 씻고, 페로브스카이트 3을 수득하기 위해 60℃에서 건조시켰다. 페로브스카이트 3은 단 1초 안에 중성수에서 분해되는 중간체 페로브스카이트 2보다 훨씬 안정적이었다. 상기 녹색빛의 침전물(페로브스카이트 3)은 수중에서 6개월 이상 안정했다. 유사한 방법으로 MAPbBr_{3-x}Cl_x(페로브스카이트 5), MAPbBr_{3-x}I_x(페로브스카이트 7), 및 MAPbI₃(페로브스카이트 9)도 성공적으로 합성하였다. 상기 건조된 페로브스카이트 5는 수중에서 초안정성을 보이며, 밝은 시안블루 형광을 나타냈다(도 4 참조).
- [0090] 형광 CsPbBr₃ (페로브스카이트 11) 합성은 하이브리드 페로브스카이트와는 다른 방식으로 진행되었다. HBr에

PbBr₂를 용해하고, 이어 Cs₂CO₃를 첨가하여 CsPbBr₃를 합성하였고, 자외선 하에서 형광을 나타내지 않는 노란색의 벌크 CsPbBr₃ 침전물(페로브스카이트 10)을 생성하였다. 상기 생성물은 산성 용액에서 분리되지 않았다. 수-안정성 형광 CsPbBr₃를 합성하기 위해 MAm 기체 환경을 유지하였다. 몇 분 후, 상기 침전물은 밝은 주황색으로 바뀌었다. 하루 뒤, 상기 침전물의 색은 자외선 (365 nm) 조사 시 밝은 시안 그린 형광을 나타내는 녹색 빛을 띄는 흰색으로 변했다(도 4 참조).

[0091] 페로브스카이트 분말의 결정 구조는 분말 X-선 회절(PXRD) 측정으로 확인되었다(도 5 및 도 6 참조). 페로브스카이트 11을 제외한 모든 페로브스카이트는 최종 생성물에서 몇몇 다른 피크와 함께 입방상을 보였다. 페로브스카이트 11은 사방정계(orthorhombic) 상을 보였다. 페로브스카이트 2의 회절 피크는 이들의 입방상을 나타냈다. 도 6을 참조하면, 페로브스카이트 1, 2, 4, 6, 9, 10의 PXRD 그래프가 도시되는데, 17.98°에서의 회절각이 모두 존재하지 않는데, 이는 중간체 페로브스카이트 단계에서는 Pb(OH)₂가 존재하지 않음을 나타내며, 모든 중간체는 산성 용액에서 분리되었다.

[0092] Pb(OH)₂로 표시된 일부 추가 피크[mp-690727, Materials Project data repository에서 수집됨]는 페로브스카이트 3, 5, 7 및 9에서 나타났다. Pb(OH)₂는 페로브스카이트와 접해 있으며, 이는 브래그 회절각 이동을 통해 확인되었다. 산화물 이온의 반경은 브롬화 이온의 반경보다 작아 입방 격자에서 수축이 발생하지만, 수산화물 층이 계면에 존재함에 따라 수축 효과가 매우 작고, 페로브스카이트 3의 브래그 회절 각이 페로브스카이트 2에 비해 약간 높은 쪽으로 이동하였다(도 7 참조).

[0093] 반면, 브롬 이온과 납의 결합으로 Pb(OH)₂의 결정 격자가 확대되었고, 결국 Pb(OH)₂의 (200) 면에 해당하는 회절 피크가 17.98°에서 17.72°로 이동하였다. 페로브스카이트 5, 7 및 9의 (200) 피크는 각각 17.73°, 17.71° 및 16.98°에서 나타났다. 브롬화 이온, 염소화 이온 및 산화물 이온에 비해 요오드의 반경이 크기 때문에 (200) 피크의 가장 큰 이동은 Pb(OH)₂-코팅된 MAPbI₃에서 관찰되었다. 페로브스카이트 8의 PXRD 피크는 (MA)₄PbI₆·2H₂O 결정 구조를 지지하는 한편, 페로브스카이트 9는 Pb(OH)₂로 코팅된 입방상 기하학적 구조를 보여준다.

[0094] 페로브스카이트 11의 계면에서 Pb(OH)₂의 존재를 설명하기 위해, 본 출원의 발명자들은 용매 확산 방지법을 통해 CsPbBr₃ 및 Cs₄PbBr₆ 단일 결정체를 준비하였다. CsPbBr₃ 및 Cs₄PbBr₆ 모두 회절 피크가 Pb(OH)₂ 피크와 함께 존재했다. 12.61° 및 12.95°에서의 Cs₄PbBr₆의 최저 각도 피크는 각각 12.71° 및 12.09°로 이동했다. 반면, 15.17°에서의 회절각은 14.98°로 이동했고, 순수 Pb(OH)₂의 17.98°에서의 피크는 17.78°로 이동했다. 이는 요오드 이온이 결정 격자를 확장시키고, 산화물 이온은 페로브스카이트 결정 격자를 수축시켰기 때문이다. PXRD 패턴에서의 미세한 변화는 Pb(OH)₂와 접하는 페로브스카이트 11이 수중에서 초안정성을 갖는다는 것을 나타낸다.

[0095] 주사 전자 현미경(SEM) 이미지는 도 2, 8 및 9에 보여진다. MAm 용액을 산성 PbBr₂ 용액에 직접적으로 첨가함으로써 합성된 페로브스카이트 1은 평균 4-5 μm 크기의 정육면체 기하학적 모폴로지를 갖는 속도론적으로 조절된(kinetically controlled) 생성물을 제공한다. 페로브스카이트 2는 뒤틀린 입방 구조를 보인 반면, 페로브스카이트 3은 열역학적으로 조절된 4-10 μm의 막대형 결정을 보였다.

[0096] 이들 페로브스카이트의 SEM-EDS 분석 결과, 페로브스카이트 1 및 2의 Br/Pb 비율은 각각 3.38 및 3.4로 나타났고, 페로브스카이트 3은 1.05로 나타났다. 페로브스카이트 1 및 2는 브롬화 수소산 용액으로부터 분리되었기 때문에, 이들 페로브스카이트의 표면은 브롬 풍부(bromide-rich)이다. 그러나, 페로브스카이트 3은 염기성 용액으로부터 분리되었고, 막대형 MAPbBr₃의 표면에 Pb(OH)₂가 존재하기 때문에 Br/Pb 비율은 이상값인 3으로부터 벗어났다.

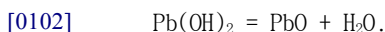
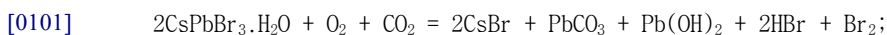
[0097] MAPbI₃의 경우 유사한 점이 관찰되었다. 페로브스카이트 8 및 9는 각각 4.38 및 1.26의 I/Pb 비율을 가진다. 이는 페로브스카이트 8은 요오드화수소 용액으로부터 (MA)₄PbI₆·2H₂O로 분리된 반면, Pb(OH)₂-코팅된 페로브스카이트 9는 강염기성 용액으로부터 분리되었기 때문이다. 페로브스카이트 3은 Br/Pb 및 Cl/Pb 비율이 각각 3.56 및 0.039로 나타났다. 용액 내 브롬 이온이 고농도이고, 이들 브롬 이온은 염화 이온을 대체했기 때문에, 페로

브스카이트 3 내의 Cl 함량은 매우 작았다. $Pb(OH)_2$ 의 존재로 인해, 페로브스카이트 4 내의 Br/Pb 및 Cl/Pb 비율은 각각 0.92 및 0.001이었다. 개시 단계에서, 페로브스카이트 10은 3.68의 Br/Pb 비율을 나타냈고, 이는 브롬화 수소산으로부터 분리되었기 때문에 브롬 고함유 표면을 나타내기 때문이다.

[0098] 페로브스카이트 11은 개시점으로부터 하루 후에 분리되었고, 각각 다른 두 개의 녹색(P_g 로 표시)과 주황색(P_o 로 표시) 고체 상태를 나타내었다. 상기 수화물(P_g)는 60°C에서 페로브스카이트를 건조시키는 동안 녹색에서 주황색(P_o)으로 색이 변했고, 물을 첨가하는 경우 녹색을 되찾았다. 이러한 현상을 가역적으로 관찰하였고, 3번의 주기 동안 시험했고, 이후 P_g 는 여전히 밝은 시안 블루 형광을 보였다(도 10 참조). 이는 짧은 시간 내에 $Pb(OH)_2$ 에 의해 표면이 제대로 부동태화되지 않았기 때문이다. (후술되는) IR로부터 확인된 바와 같이, 결정 내에 물은 존재하였다. 가열 후, 이들 물 분자들을 제거하였고, 결정 내 약간의 빈 공간(void space)을 남겨두었다. 이들 빈 공간들은 물 분자들을 갖고, 녹색을 되찾는다.

[0099] 이러한 문제를 해결하기 위해, P_g 및 P_o 에 대해 PXRD, (후술되는) IR 및 SEM 분석을 하였다. 특징적인 PXRD 피크 (도 11)에 보여지는 바와 같이, $CsPbBr_3$ 및 Cs_4PbBr_6 모두 P_g 에 존재하였다. 하지만, Cs_4PbBr_6 의 피크는 페로브스카이트를 가열할 경우 더 두드러졌다. 이는 가열하는 동안 Cs_4PbBr_6 의 결정성이 크게 증가하였음을 나타낸다. P_g 의 SEM 분석 결과, 막대형 구조와 함께 여전히 입방형 $CsPbBr_3$ 이 존재하여, 짧은 시간 내에 반응이 완결되지 않았음을 나타내는 것을 밝혀냈다(도 12(a) 참조). SEM 이미지에서 나타나듯이, P_g 의 입방형은 P_o 로 손상되었다(도 12(b) 참조). 반응($Cs_4PbBr_6 \cdot 2H_2O = CsPbBr_3 + 3CsBr + 2H_2O$)을 통해 이루어질 수 있는, $CsPbBr_3$ 와 Cs_4PbBr_6 사이의 동적 평형이 존재할 수 있다고 예상된다.

[0100] 페로브스카이트 3, 5, 7, 9 및 11의 표면 화학은 X-선 광전자 분광기(XPS) 분석으로 탐구하였다(도 13). 페로브스카이트 3은 각각 PbO 및 $Pb(OH)_2$ 에 해당하는 529.73 eV 및 533.05 eV에서 두 개의 산소 피크가 나타났다. 페로브스카이트 5, 7 및 9는 각각 PbO 피크에 해당하는 530 eV, 530.46 eV, 및 530.32 eV에서 단 하나의 산소 피크를 가졌다. 페로브스카이트 11의 531.19 eV에서의 피크는 $PbCO_3$ 이 페로브스카이트 내 존재한다는 것을 나타냈다. 물이 존재할 때, $CsPbBr_3$ 또는 다른 페로브스카이트는 $PbCO_3$ 과 $Pb(OH)_2$ 로 분해되었고, $Pb(OH)_2$ 는 PbO와 H_2O 로 더 분해되었다. $CsPbBr_3$ 에 대한 화학량론적 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다:



[0103] PXRD에서 PbO 및 $PbCO_3$ 의 회절 피크는 관찰되지 않았다. 이는 본질적으로 무정형(amorphous)이거나 검출 한계를 벗어나 낮은 양으로 존재한다는 것을 나타낸다. 페로브스카이트 11의 137.15 및 141.96 eV에서의 Pb 4f 피크는 각각 Pb 4f_{7/2} 및 Pb 4f_{5/2}에 해당한다. $PbCO_3$ 피크는 139.3 eV 및 144.2 eV에서 나타났고, Br 3d_{5/2} 및 3d_{3/2} 피크는 각각 67.09와 67.93 eV에서 나타났다.

[0104] 모든 최종 생성물에서의 $Pb(OH)_2$ 의 존재를 확인하기 위해, 퓨리에-변환 적외선 분광법-감쇠된 전체 반사 (FTIR-ATR) 측정을 수행했다(도 14). 모든 중간체 (2, 4, 6 및 7)은 MA^+ 의 IR 진동수를 보였다(표 1 및 표 2 참조).

표 1

[0105]

IR 신축 진동수	2 (cm^{-1})	4 (cm^{-1})	6 (cm^{-1})	9 (cm^{-1})
$CH_3NH_3^+$ rock	909	913	911	918
C-N stretch	966	965	966	978
C-H twist	1252	1249	1249	1254
대칭 CH_3 굽힘(bend)	-	-	-	1417
비대칭 CH_3 굽힘	1477	1473	1474	1474
비대칭 NH_3^+ 굽힘	1583	1581	1579	1585

MA 양이온과 CH ₃ 신축의 비대칭적으로 결합된 모드 (대칭 및 비대칭)	1830-3000	1830-3000	1830-3000	1850-3000
대칭 NH ₃ ⁺ 신축(stretching)	3137	3139	3140	3131
비대칭 NH ₃ ⁺ 신축	3199	3191	3185	3170

표 2

IR 신축 진동수	3 (cm ⁻¹)	5 (cm ⁻¹)	7 (cm ⁻¹)	9 (cm ⁻¹)	11 (cm ⁻¹)
O-H	3515	3506	3506	3502	3514

[0106]

[0107]

최종 생성물 페로브스카이트(3, 5, 7, 9 및 11)가 Pb(OH)₂로 코팅되었기 때문에, 3500 cm⁻¹ 부근에서 강한 O-H 신축 진동수가 관찰되었지만(도 14), MA⁺에 대응되는 IR 피크의 강도는 매우 작거나(경우에 따라) 보이지 않았다. 이는 IR 분광학에서, 충돌 광자(impinging photons)가 화합물의 표면과 상호 작용하고, 표면으로부터 반사되기 때문이다. FTIR에서 MA⁺에 대한 IR 피크가 P_g 및 P_o에 모두 존재한다는 것을 관찰했다. 더욱이, H₂O의 IR 피크는 페로브스카이트 11의 형성 동안 얻어지는 완전 주황색 중간체 페로브스카이트(P_{int})에도 존재하였고, P_g의 물의 IR 피크는 3418 cm⁻¹로 나타났다. 그러나, 페로브스카이트 12는 10일 뒤 분리되었고, Pb(OH)₂에 의한 적절한 표면 부동태화로 인해 H₂O 또는 MA⁺의 IR 피크는 보이지 않았다(도 14). 페로브스카이트 8에서, 결정화를 위해서는 2개의 물 분자가 필요하기 때문에, 물 분자의 존재를 나타내는 O-H 신축 진동수가 관찰되었다.

[0108]

본 출원의 발명자들은 수-안정성 하이브리드 및 완전 무기 페로브스카이트의 형성을 위한 메커니즘을 연구하였다. 합성에 있어서 HBr의 역할을 연구하기 위하여, 벌크 MAPbBr₃ (100 mg)을 (i) 100 μl 수용성 HBr과 함께 2 ml의 톨루엔에 처리하거나, 또는 (ii) 수용성 HBr 없이 처리한 뒤, MAm 분위기를 유지하는 두가지 대조 실험을 수행하였다. (i)의 경우, 자외선 하에서 형광이 관찰되었고, (ii)의 경우, MAPbBr₃ 구조가 깨져 자외선 하에서 형광을 보이지 않는 흰색 침전물이 관찰되었다(도 15). (i)의 경우, MAm 기체가 고농축 산성 HBr 용액에 확산되는 것이 예상됐다. 산과 접촉 후, MAm은 산성 금속 할로젠화물 용액과 반응하는 MABr을 형성하였다. 전구체 용액에 산이 없는 경우, (ii)에서 관찰된 바와 같이, 결정 구조가 깨지면서 MAm 만이 결정체 내로 확산되었다. 따라서, HBr이 페로브스카이트의 합성에 필요한 것을 알 수 있다.

[0109]

용액에 메틸아민이 존재하는 상태에서 수산화물을 생성하기 위해서는 반응 혼합물에 물이 또한 필요하다. 산과 MAm의 화학량론적 반응이 완료된 후, 용액은 중성이 되고, 염기성 매질로 바뀌고, 수산화 이온이 생성되었다. 수산화 음이온은 페로브스카이트의 가장자리(peripheral) 층과 반응하여, 페로브스카이트의 표면에서 Pb(OH)₂를 형성하여 팔면체 [PbX₆]⁴⁻의 불안정한 표면 층을 파괴했다. 금속 수산화물 층은 물의 강력한 확산 장벽으로 작용했다. SEM 분석에서 입증된 바와 같이, 표면층의 환원 작용으로 입방형 구조가 막대형 구조로 만들어졌다(도 8 참조). 합성하는 중에, 미처리(bare) 페로브스카이트가 산성 조건에서 안정적이지만, 이들의 분리되어 건조된 생성물은 중성수에서는 안정적이지 않다는 것을 관찰했다. 이는 할로젠 이온의 농도 또한 높은 강산성 용액에서 메틸아민과 물이 양성자화되어 남아있었기 때문이다. 그러나, 중성수 매질에서, 물이 상기 구조로 확산되고, 브롬 및 MA⁺가 모두 수화되었고, 이에 따라 크기가 크게 증가한 수화된 브롬 및 MA⁺는 페로브스카이트 밖으로 방출되었고, 모이어티가 깨졌다.

[0110]

수-안정성 CsPbBr₃의 생성 메커니즘은 수-안정성 하이브리드 페로브스카이트 성장 메커니즘과 약간 다르다. 전구체 염으로부터 수-안정성 CsPbBr₃의 생성은 몇몇 단계를 통해 이루어졌다(도 16). 도 16은 수-안정성 페로브스카이트 11 형성의 모든 단계 (a-f)로, 노란색에서 주황색으로, 흰색으로, 녹색빛을 띤 흰색으로의 색 변화를 확인할 수 있다((a) CsPbBr₃ (페로브스카이트 10), (c) 완전 주황색 중간체 생성물 (P_{int}), (f) 페로브스카이트 12).

[0111]

중간체 생성물은 PXRD, SEM 및 IR 분석으로 특성화되었다.

- [0112] 우선, PbBr_2 의 HBr 용액과 Cs_2CO_3 의 반응에 의해 CsPbBr_3 을 생성하고, 이후 MAm 을 용액 중에 통과시켰다. MAm 과 HBr 의 반응에 의해 MA 를 형성한 후, 확산에 의해 CsPbBr_3 결정 구조 내로 MA 를 혼입시켰고, 색이 노란색에서 주황색으로 점차 바뀌었다. 상기 주황색 생성물은 자외선 하에서 형광이 관찰되지 않았고, 전체적인 구조가 여전히 입방체(cubic form)으로 존재하였다(도 17). CH_3NH_3 의 존재는 IR 분석에 의해 확인하였다(도 14). 시간이 지남에 따라, 용액 중에 수산화 이온을 형성하는 용액으로 점점 더 많은 MAm 증기가 확산됨에 따라 용액은 염기성이 되었다.
- [0113] 수산화 이온은 강한 친핵성을 가지고, Cs^+ 및 MA^+ 가 모두 존재하는 8면체 모이어티 $[\text{PbX}_6]^{+}$ 의 가장자리(peripheral) 층과 반응했다. 그러므로, 완전 무기 페로브스카이트의 표면에서 고체-용액 상호 작용이 발생했다. 이번에는, 색이 주황색에서 수중에서 안정한 녹색빛을 띄는 흰색으로 변했다. 10일 후 분리되어 건조된 생성물은 색이 변하지 않았고, 수중에서 매우 안정하였다.
- [0114] 이 문제를 해결하기 위해, 페로브스카이트 10, 완전 주황색 중간체 생성물 (P_{int}) (도 16(c)), 및 페로브스카이트 12 (10일 뒤 분리된)에 대하여 PXRD, SEM 및 FTIR-ATR 분석을 하였다. PXRD로부터, 15.16° 의 피크가 점차 낮은 각도로 이동하여, 14.83° 에 달하는 것을 관찰했다. 이는 MA^+ (2.70 Å)의 반경이 Cs^+ (1.81 Å) 보다 크다는 사실 때문일 수도 있다. 점점 더 많은 MA^+ 가 CsPbBr_3 의 결정 구조에 혼입됨에 따라, $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbBr}_3$ (P_{int})를 형성하고, 결국 $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbBr}_3$ (페로브스카이트 12)를 형성하고, 브래그 회절 각도는 더 낮은 각도로 이동되었다(도 18). SEM-EDS 분석으로부터, 페로브스카이트 12의 막대형 모폴로지내의 Cs^+ 의 존재를 확인하였다(도 17).
- [0115] FTIR 분석에 의해 페로브스카이트의 표면 특성이 제시됨에 따라, 최종 생성물- $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 코팅된 페로브스카이트 12에서 MA 의 특유의 IR 피크를 관찰하지 못했지만(도 14(e)), 3514 cm^{-1} 에서의 O-H 피크가 존재했다. MA^+ 의 IR 피크는 페로브스카이트 P_{int} 에서 관찰되었고, CsPbBr_3 결정 내의 MA^+ 의 존재를 확인하였다.
- [0116] 모든 최종 생성물(페로브스카이트 3, 5, 11)의 초안정성(ultrastability)을 확인하기 위해, 이들 페로브스카이트를 오랫동안 분쇄하고, 물을 넣었으며, 여전히 분쇄 전과 같이 밝은 형광이 관찰되었다(도 19). 수중에서 페로브스카이트 3, 5, 11의 오랜 시간 초음파 분해(sonication) 이후에도, 수중에서 밝은 형광을 관찰했다(도 20). 이는 모든 최종 생성물이 수중에서 초안정성이 되도록 하는 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 와 효율적으로 접하였음을 나타낸다.
- [0117] UV-vis 흡수 및 PL 연구는 상당한 형광성 때문에 페로브스카이트 3, 5, 9, 11에 대해서만 수행하였다(도 16). 중간체 페로브스카이트 2, 4, 7, 20의 최대 흡수는 녹색 영역에서 나타난 반면, 페로브스카이트 8의 최대 흡수는 적색 영역에서 나타났다(도 21). 페로브스카이트 3, 5, 11은 고체 상태뿐만 아니라 수중에서 자외선 조사시 밝은 형광을 보였다(도 24c, 도 24d 및 도 22).
- [0118] MAPbI_3 (페로브스카이트 9), $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ (페로브스카이트 7), MAPbBr_3 (페로브스카이트 3), $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ (페로브스카이트 5), 및 CsPbBr_3 (페로브스카이트 11)의 최대 흡수는 각각 747, 546, 525, 425, 및 431 nm에서 나타났다. 페로브스카이트 3과 페로브스카이트 5는 자외선 조사시, 각각 밝은 녹색과 시안 블루 형광을 보였다. 쿠벨카-몽크 플롯(plot)으로부터, 페로브스카이트 3, 5, 9 및 11의 각각 2.31, 2.52, 1.61, 및 2.44 eV의 밴드 갭을 확인하였고(도 23), 이는 페로브스카이트 3, 5, 9 및 11의 밴드 갭이 각각 그들의 벌크 밴드 갭과 비교하여 블루 쉬프트하였음을 나타낸다. 이는 초기에 나노 결정이 염기 조건에서 형성되고, 이후 나노 결정 또는 나노 결정질 영역이 더 큰 결정 전체에 퍼져 있다는 사실에 기인한다. MAm 의 기화에 대한 통제가 없었기 때문에, 양자 구속(confinement) 정도 변화에 따른 크기 변화 또한 발생할 수 있다. 이는 모든 최종 생성물에서 상대적으로 큰 PL 반값 전폭(fwhm)인, 40-50 nm가 관측된 이유가 될 수 있다.

표 3

[0119]

페로브스카이트	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	반값 전폭 fwhm (nm)	외부 양자 수율(EQY) (%)	내부 양자 수율(IQY) (%)
MAPbBr_3 (3)	518	518	50	3.6	11.7
$\text{MAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ (5)	425, 492	493	44	4.3	8.3

MAPbI ₃ (9)	747	763	50	0.3	5.1
CsPbBr ₃ (11)	431, 508	508	45	12.1	53.9

[0120] 상기 표 3을 참조하면, MAPbI₃ (9), MAPbBr₃ (3), CsPbBr₃ (11), 및 MAPbBr_{3-x}Cl_x (5)에 대한 PL 최대값은 각각 763, 518, 508, 및 491 nm에서 나타났다. 쿠벨카-몽크 플롯 $[(F(R)hv)^2 \text{ vs 에너지 (eV)}]$ 와 PL 밴드 갭에서 결정된 밴드 갭은 페로브스카이트 3, 5, 9, 11에서 거의 동일하게 나타났으며, 모든 페로브스카이트의 높은 결정도로 인해 스톡 쉬프트가 매우 작거나, 전혀 없음을 알 수 있다. MAPbBr₃, MAPbBr_{3-x}Cl_x, 및 CsPbBr₃의 내부 PLQY는 각각 11.7 %, 8.3 %, 및 53.9 %였다. 이는 벌크한 경우에 비해, 막대 형태의 모폴로지의 경우 방사성 재조합이 훨씬 더 효율적으로 발생하게 된다는 것을 나타낸다.

표 4

[0121]

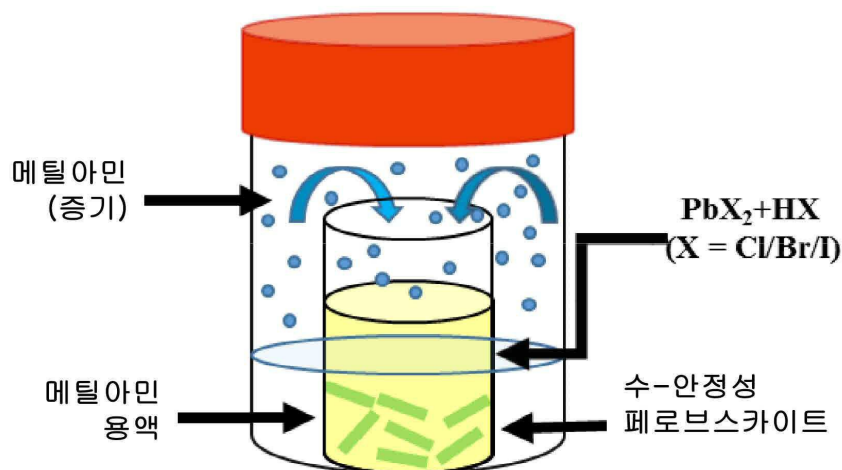
페로브스카이트	λ_{em} (nm)		내부 PLQY (%)	
	초기	6개월 이후	초기	6개월 이후
3	518	516	11.7	9.6
5	493	490	8.3	6.2
9	763	762	5.1	2.6
11	508	505	53.9	40.1

[0122] 상기 표 4를 참조하면, Pb(OH)₂ 코팅된 페로브스카이트가 수중에서 매우 안정적이라는 것을 나타내는 밝은 형광 강도를 유지하여, 이들 모든 페로브스카이트는 수중에서 6개월 이상 안정적임을 확인할 수 있다.

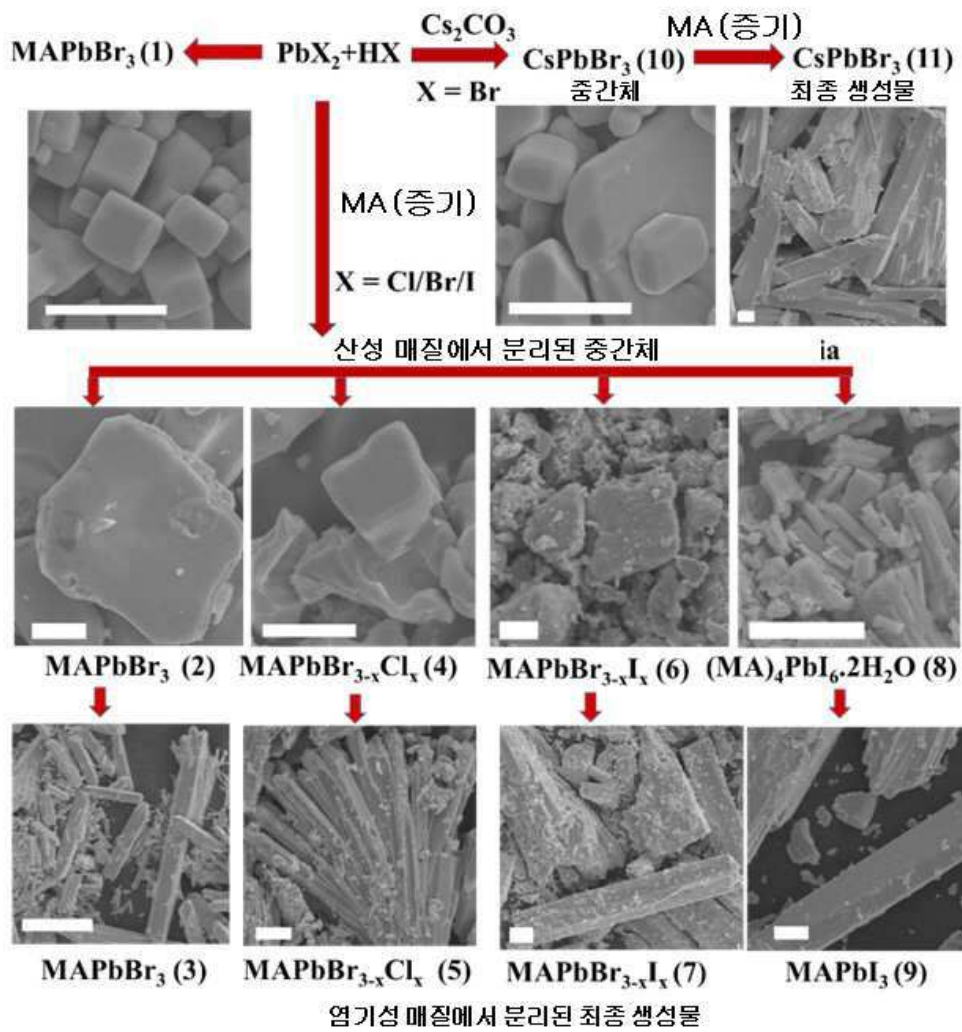
[0123] 요컨대, 산성 및 염기성 매질에서의 다양한 하이브리드 및 완전 무기 할로겐화물 페로브스카이트의 수용성 합성을 입증하였다. 막대형 페로브스카이트는 수중에서 6개월 이상 안정했으며, 고체상태 및 용액 모두에서 높은 형광성이었다. 수중에서 페로브스카이트의 매우 풍부한 화학물질이 존재하며, 이는 아직 발견되지 않았음을 밝혀냈다. 본 새로운 합성 접근법은 페로브스카이트 물질에 대한 새로운 연구 영역을 펼칠 것이다.

도면

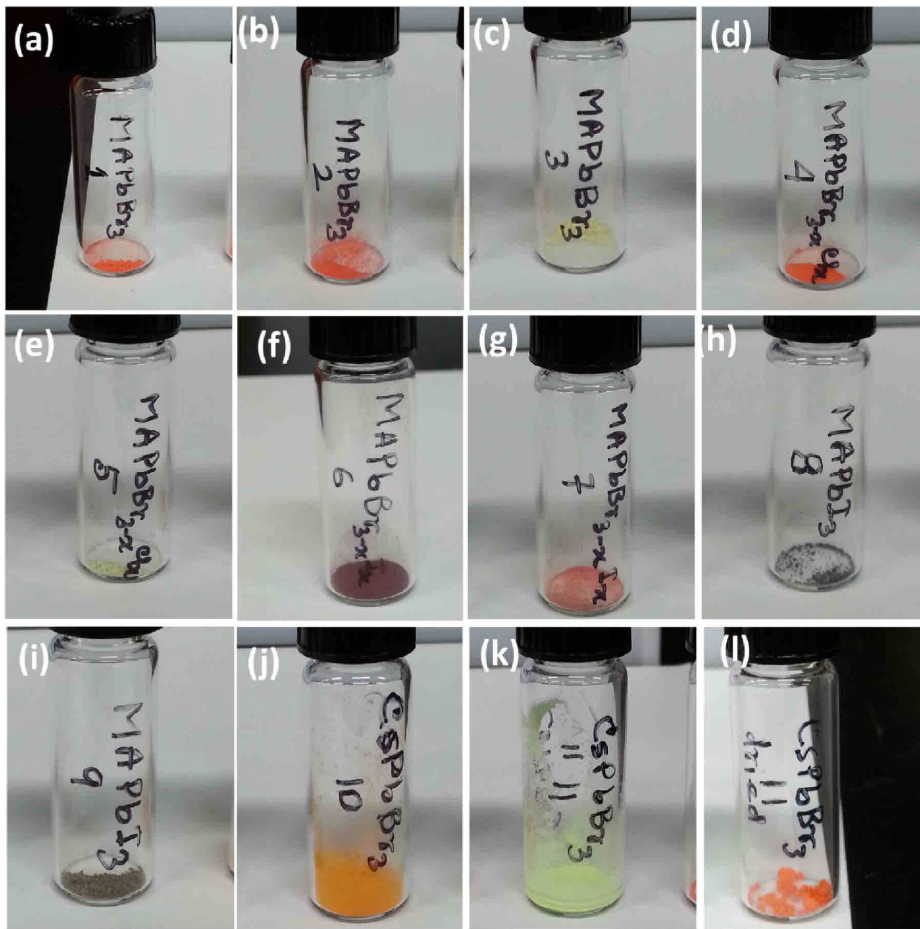
도면1



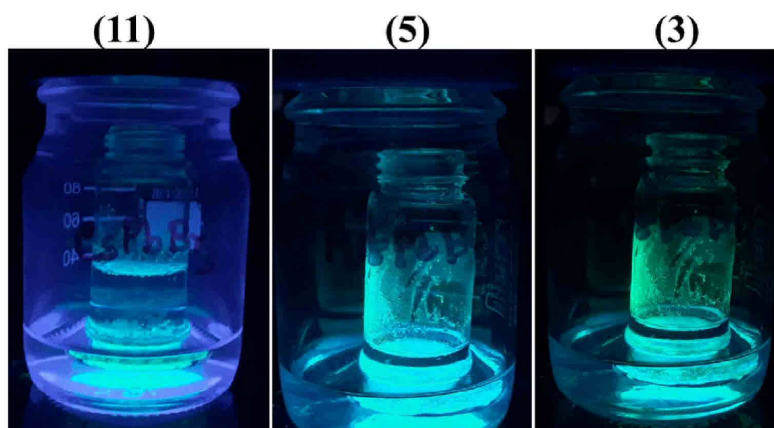
도면2



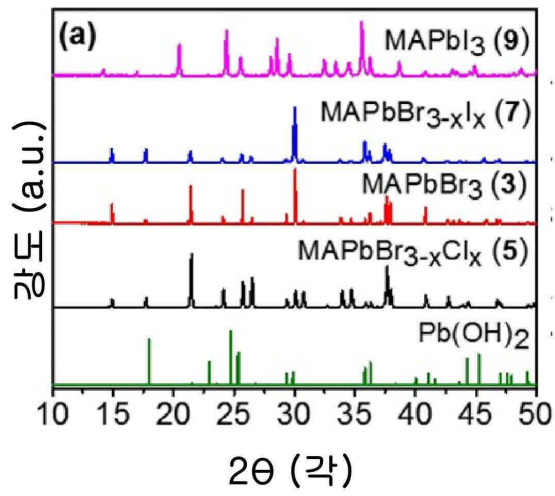
도면3



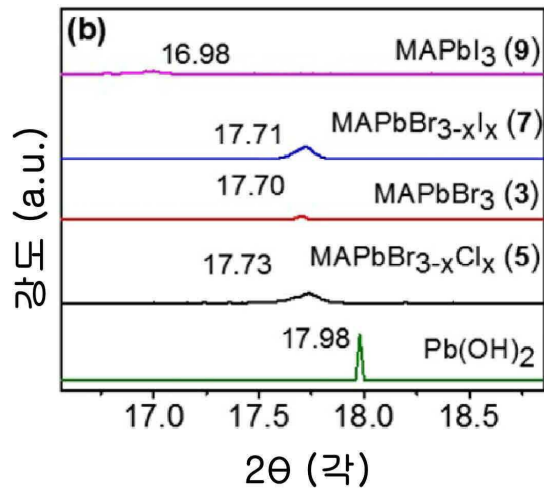
도면4



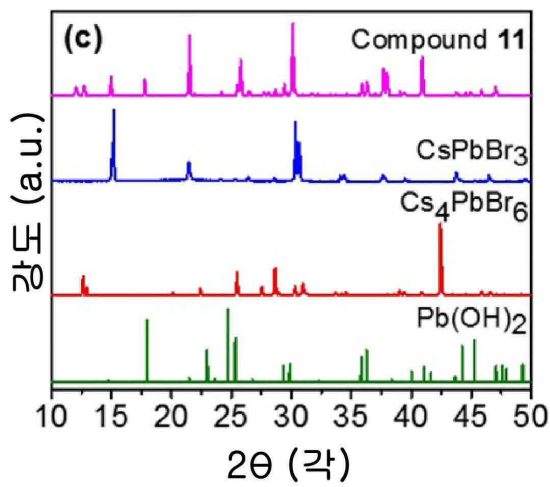
도면5a



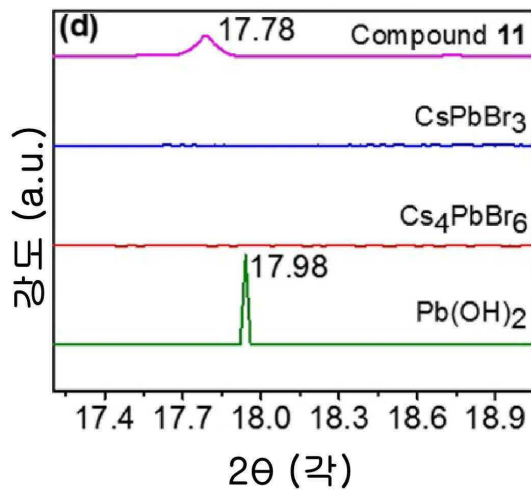
도면5b



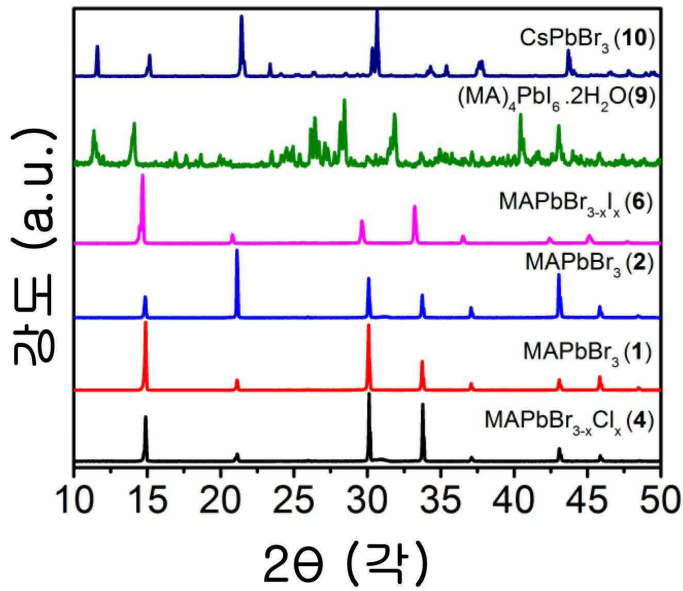
도면5c



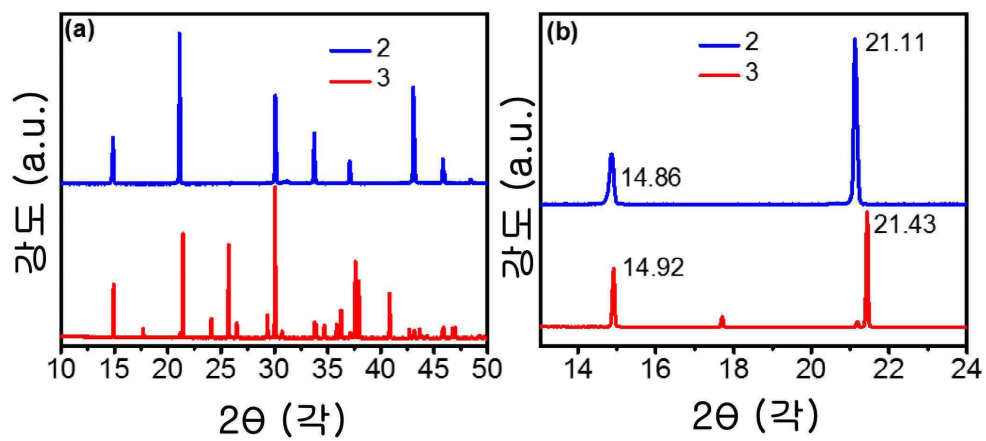
도면5d



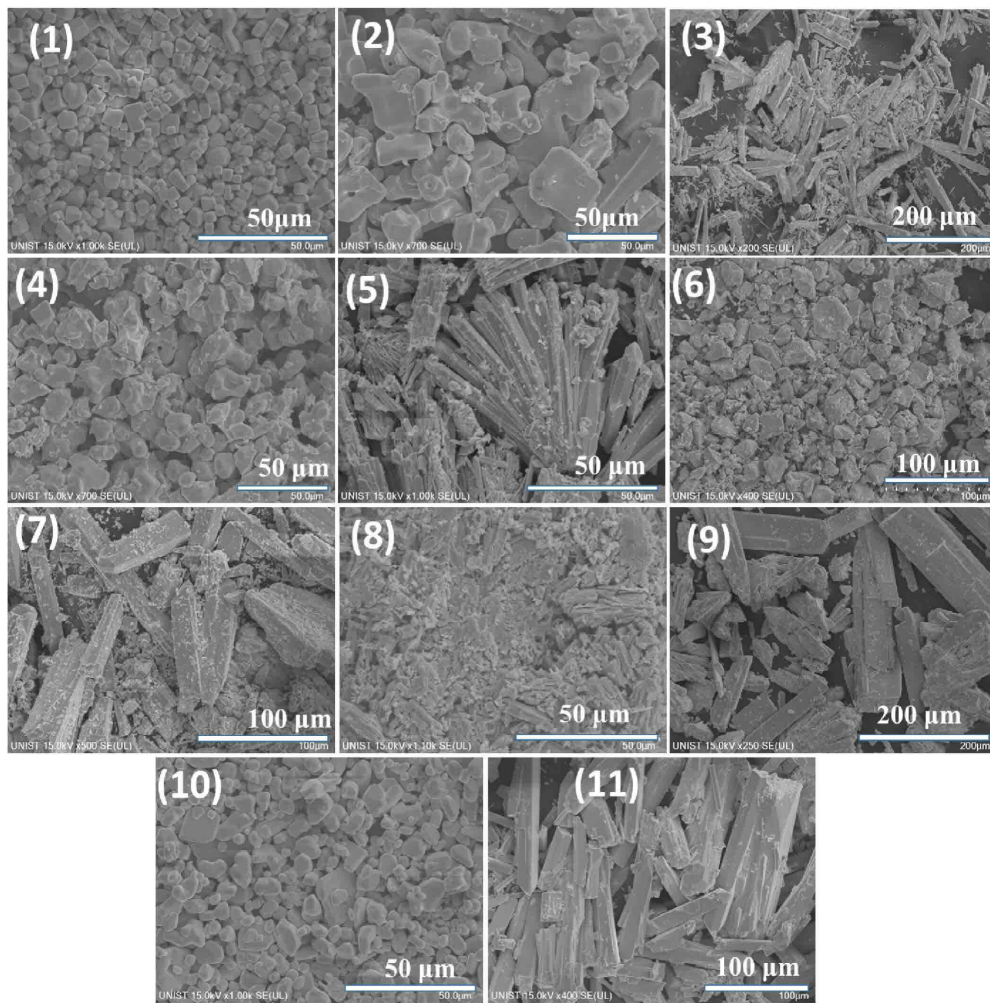
도면6



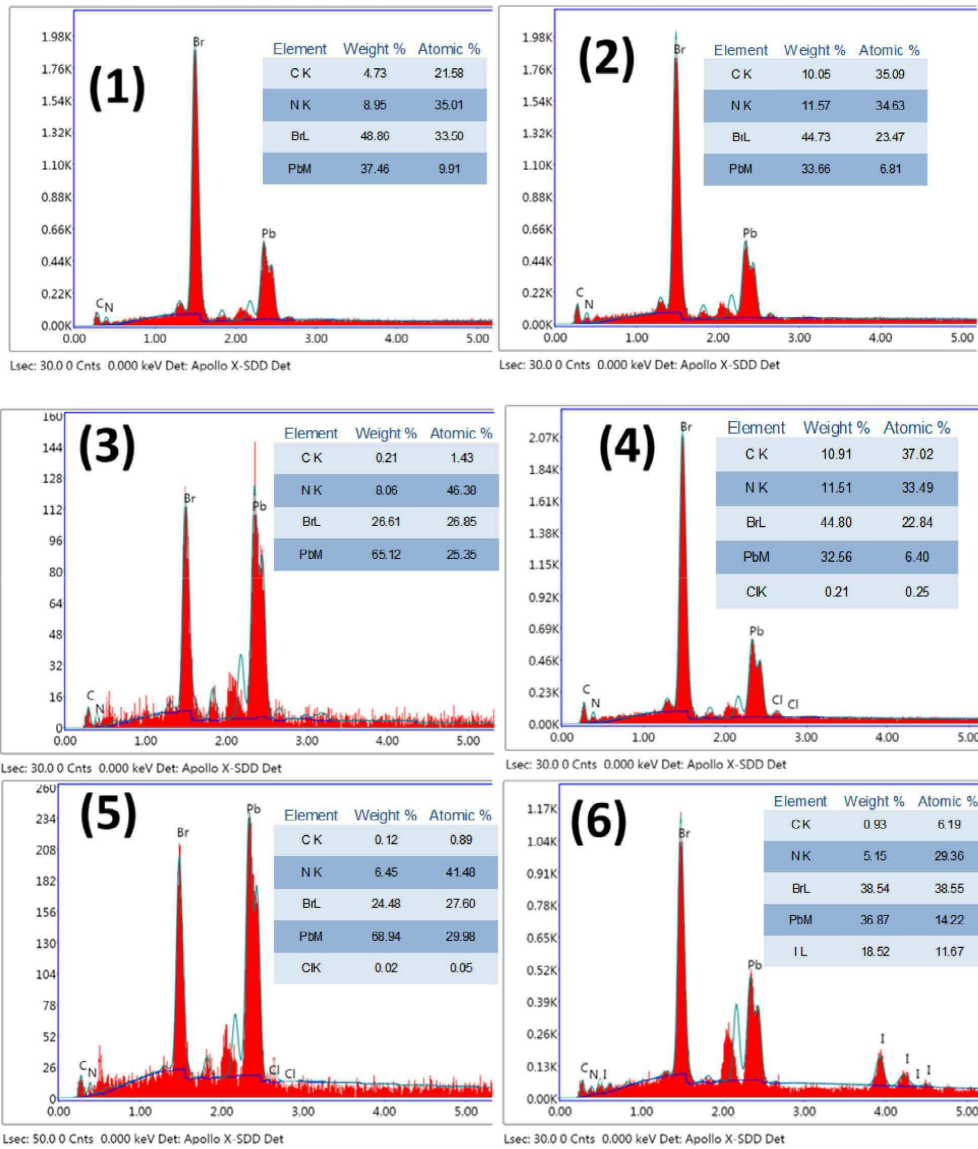
도면7



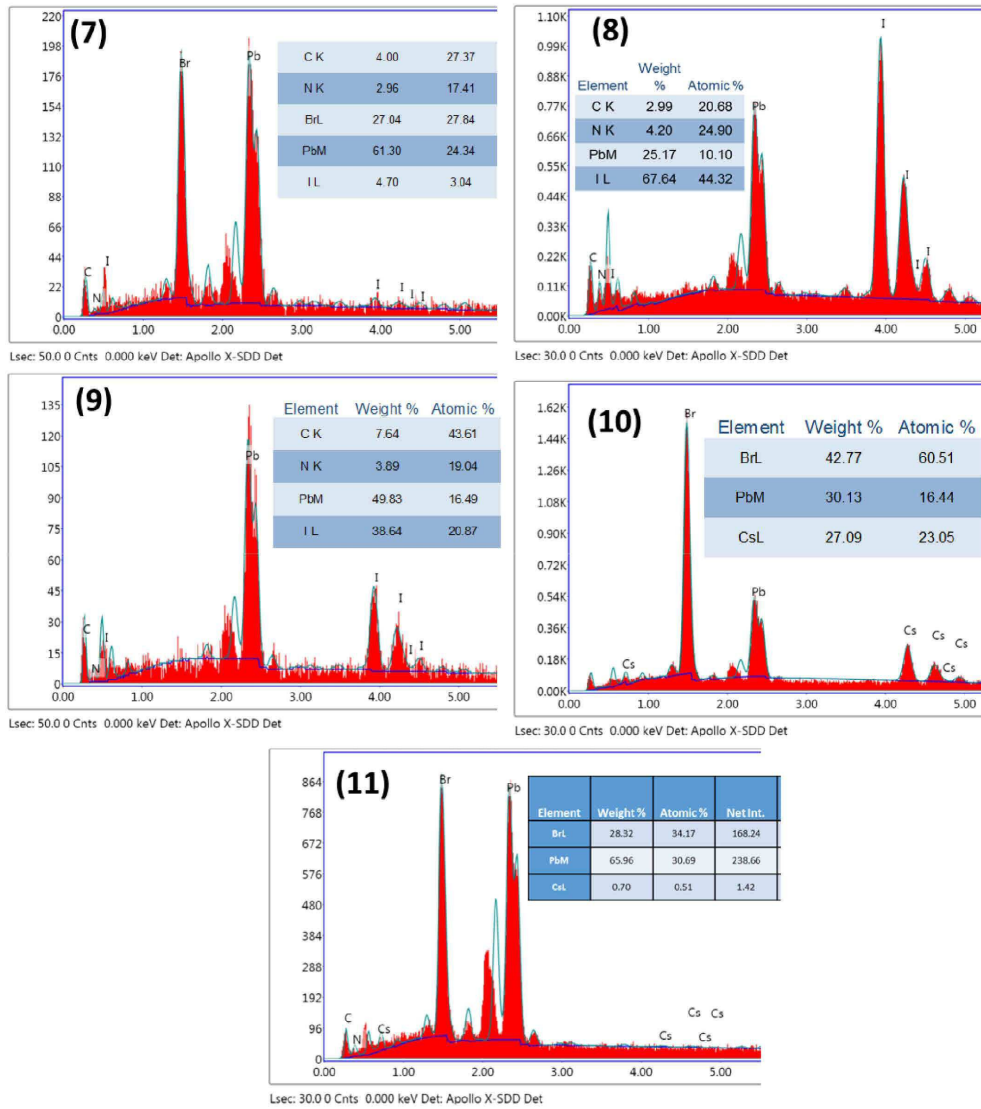
도면8



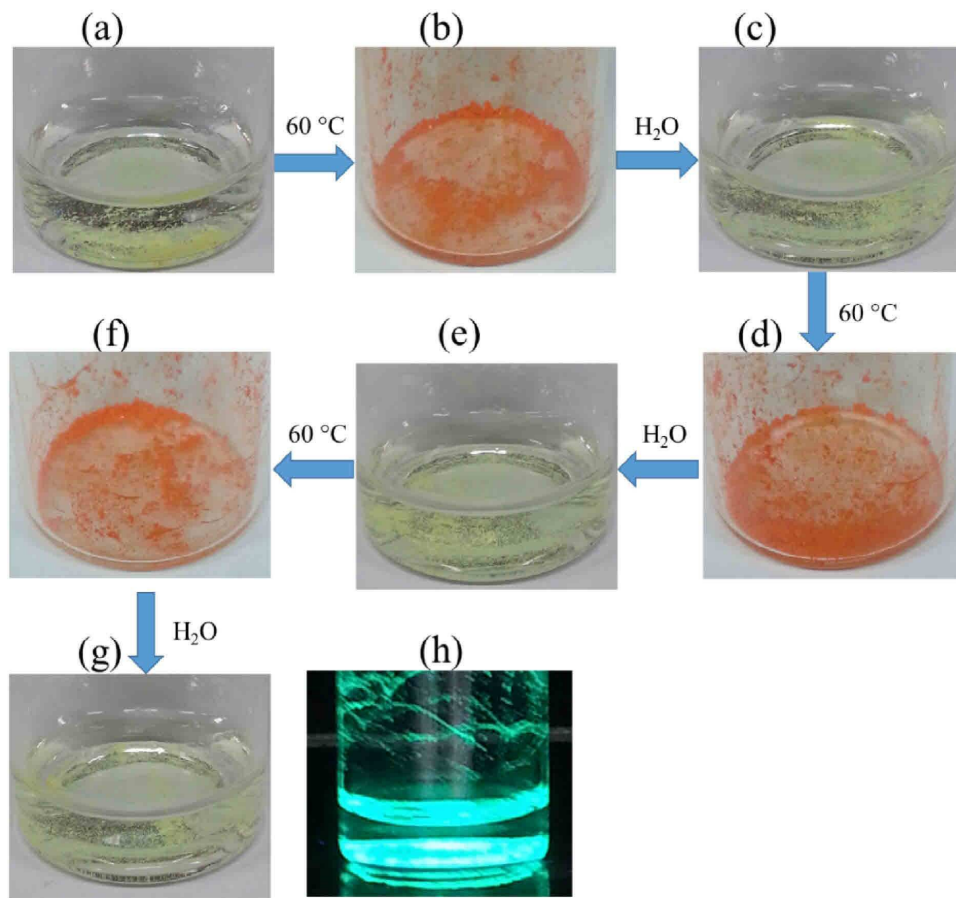
도면9a



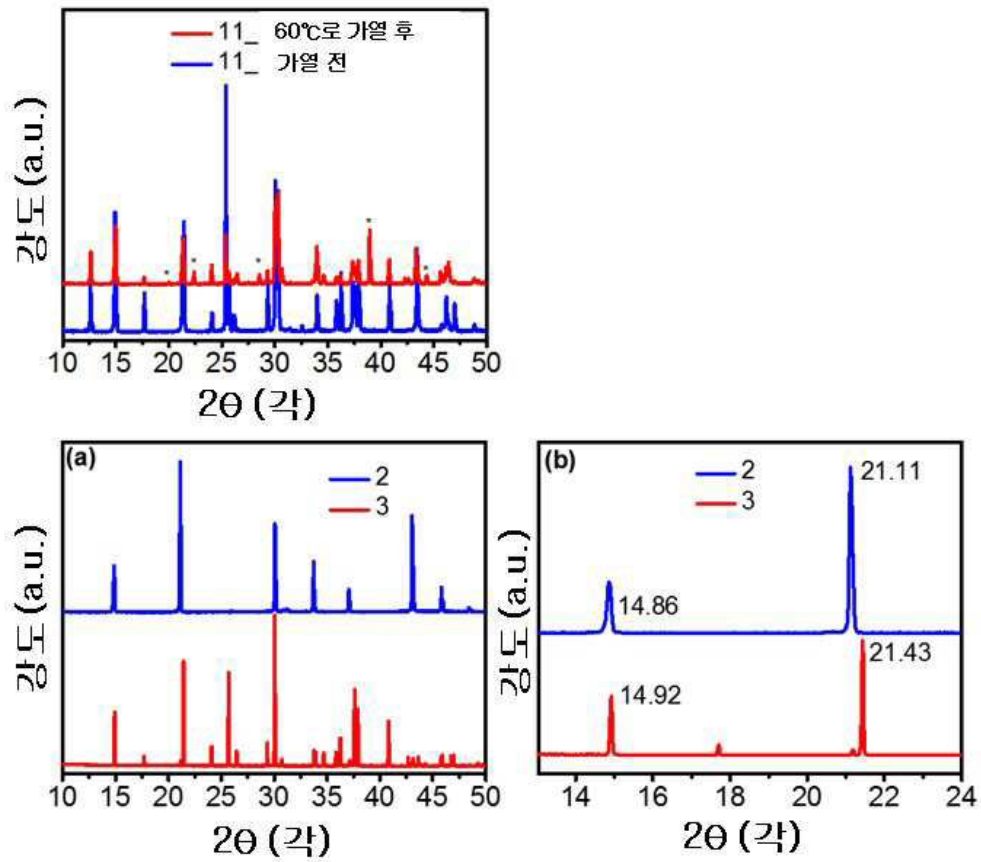
도면9b



도면10

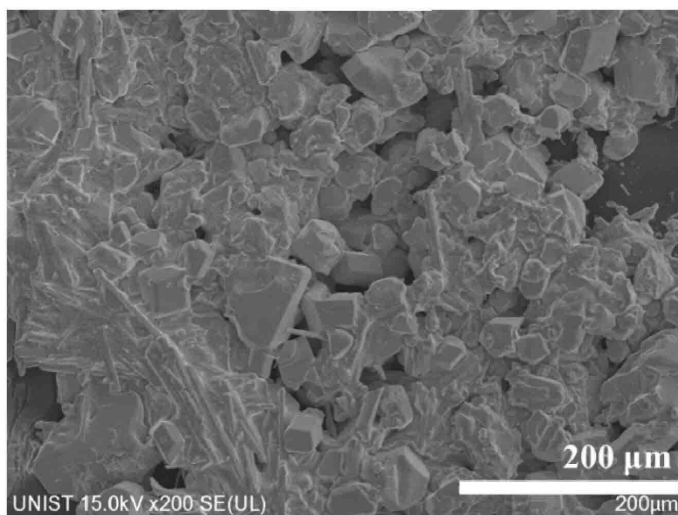


도면11



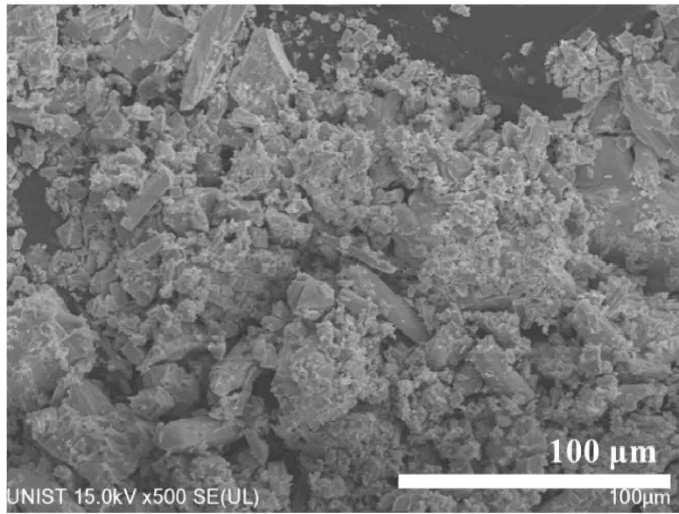
도면12a

가열 전

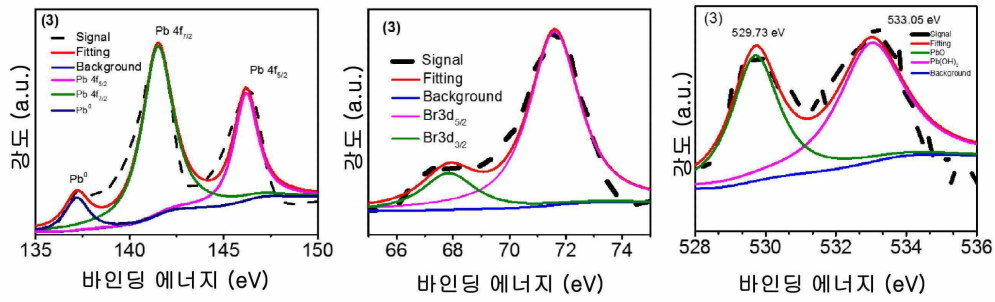


도면12b

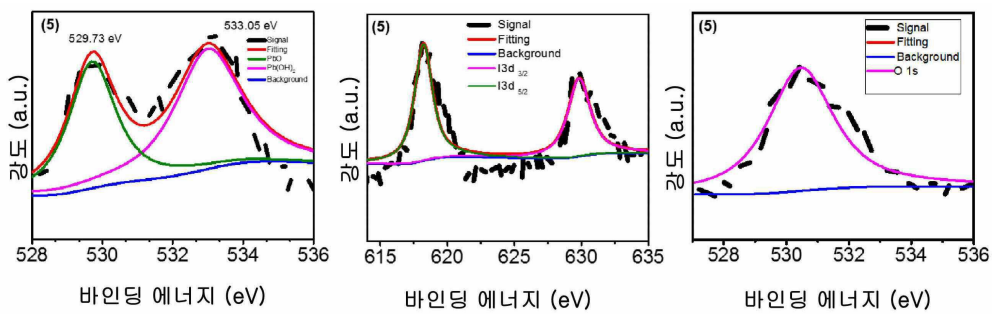
60°C로 가열 후



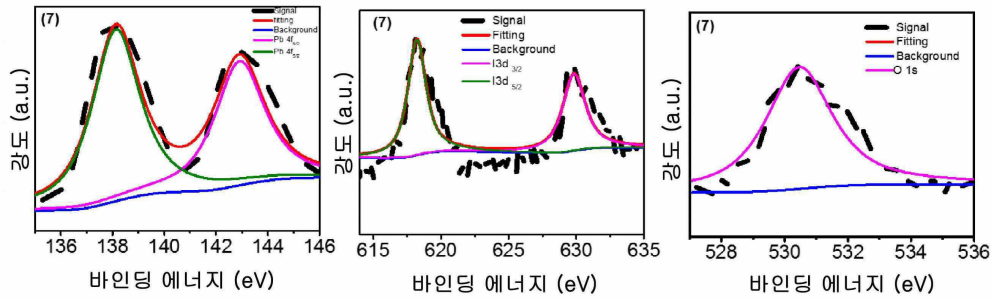
도면13a



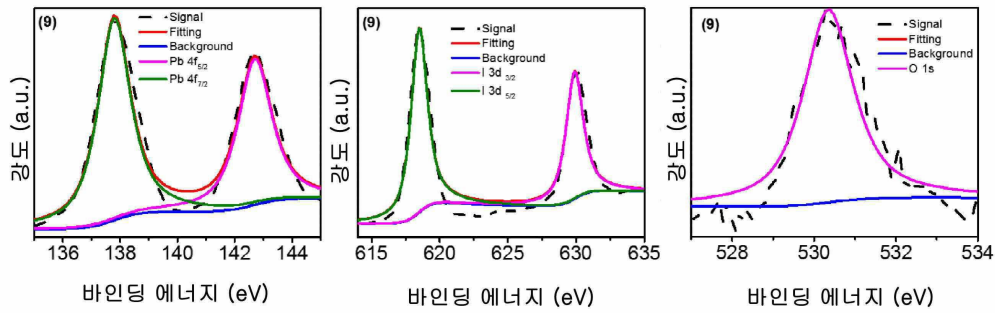
도면13b



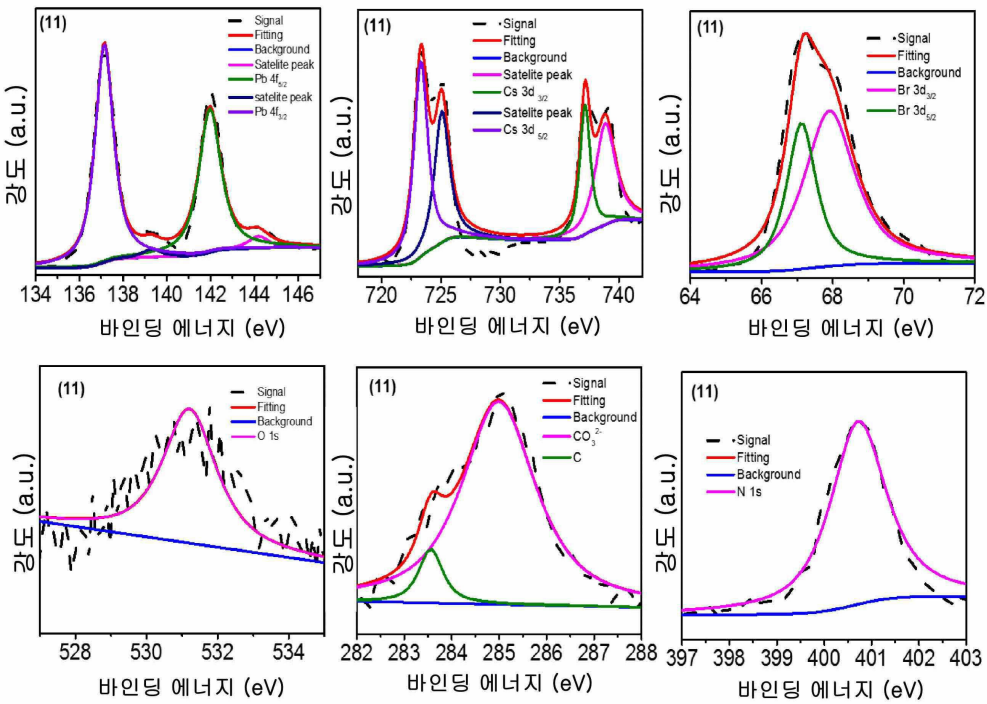
도면13c



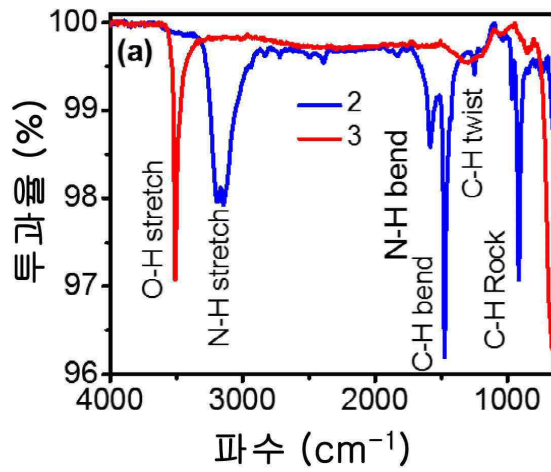
도면13d



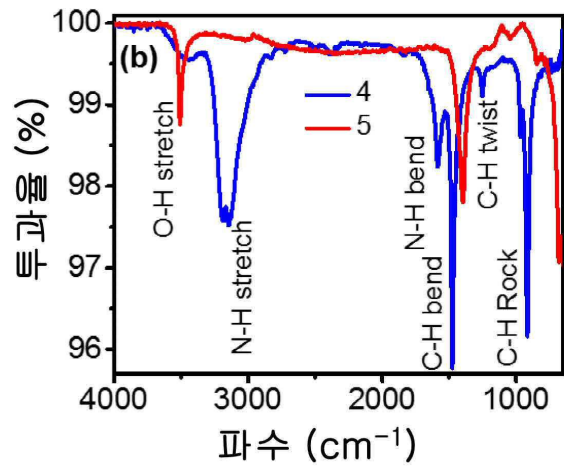
도면13e



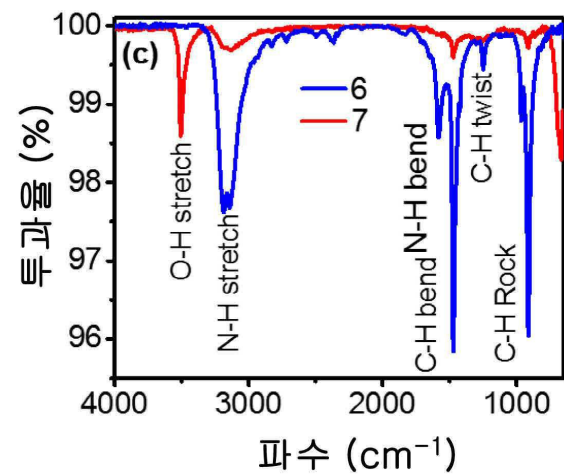
도면14a



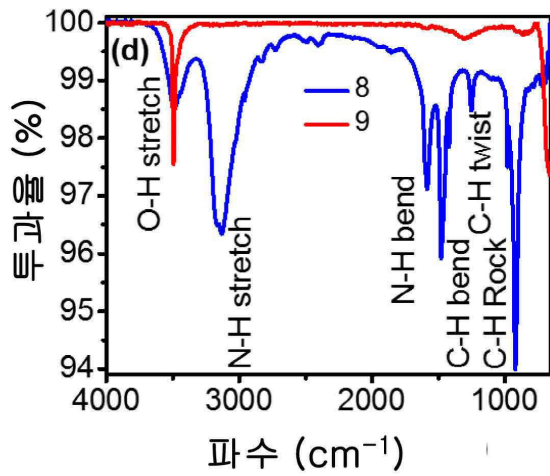
도면14b



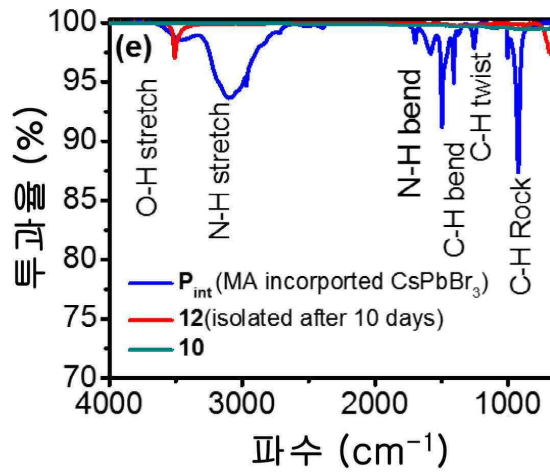
도면14c



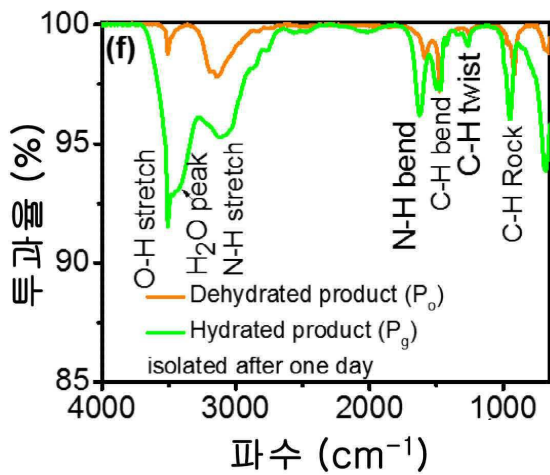
도면14d



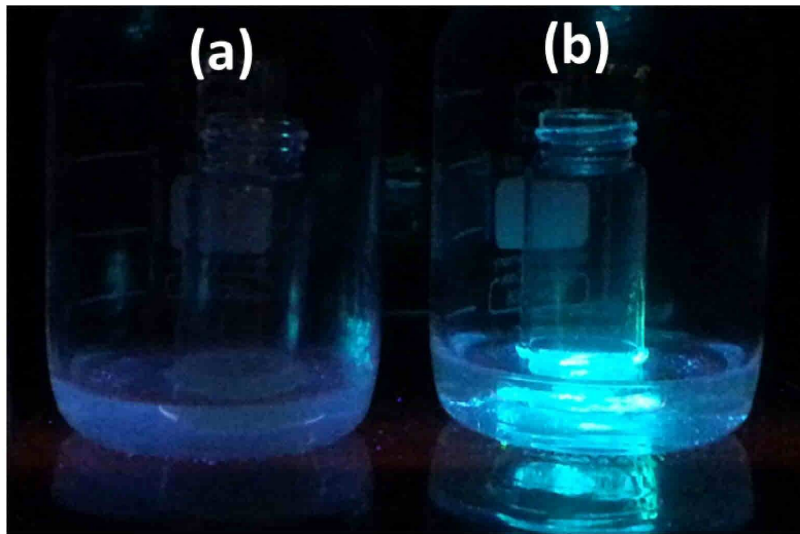
도면14e



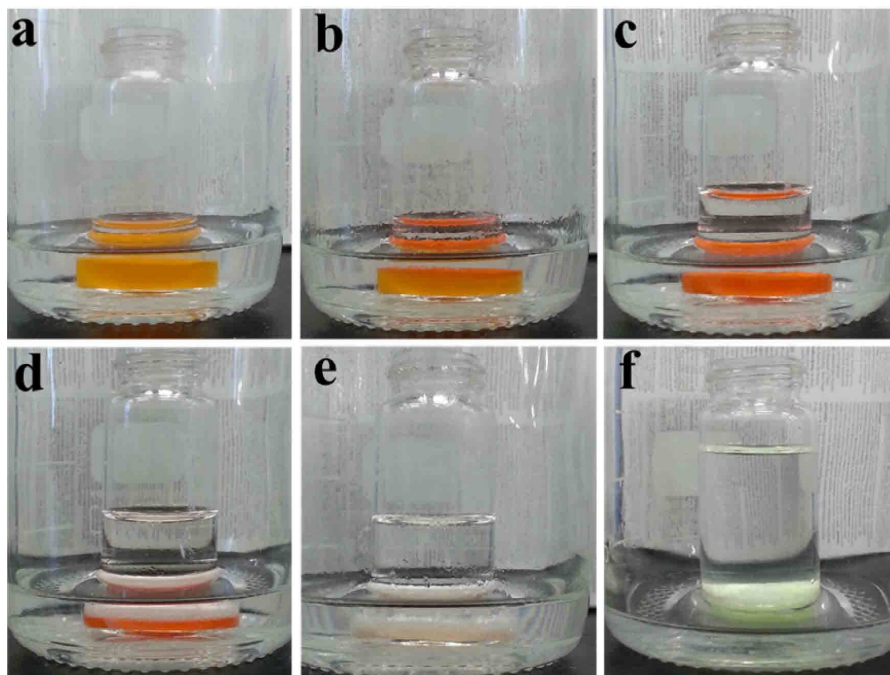
도면14f



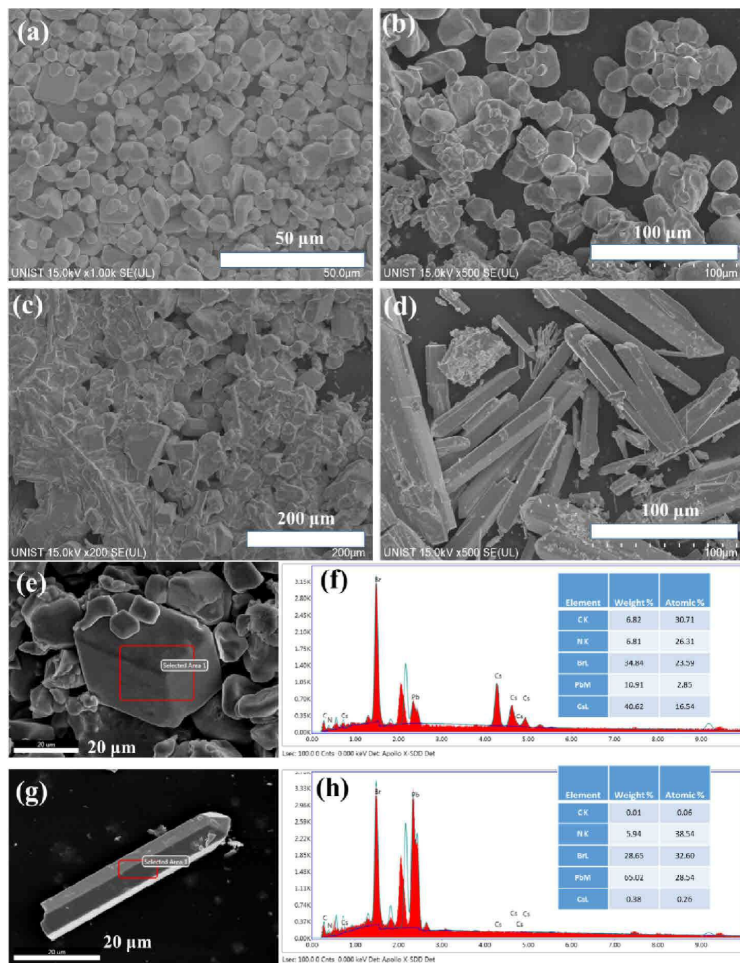
도면15



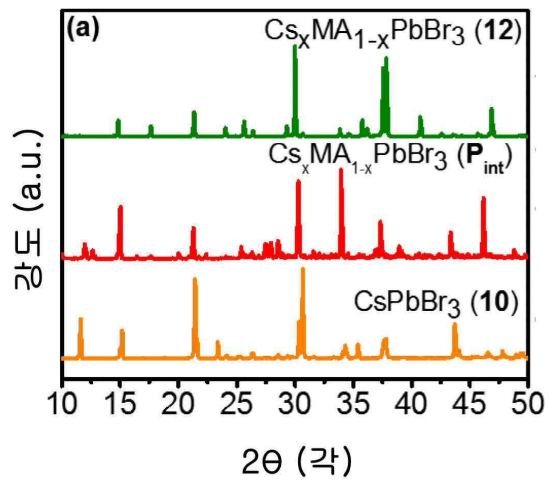
도면16



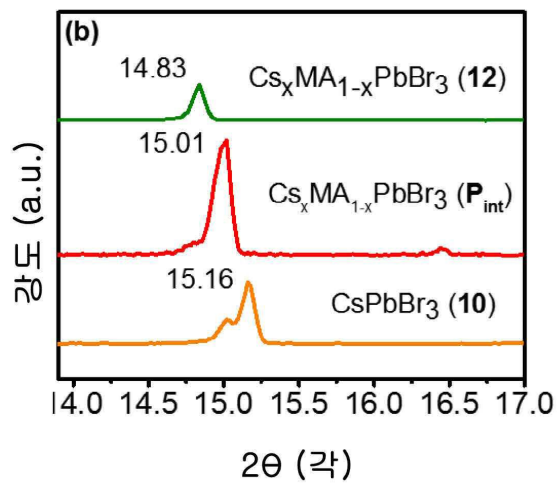
도면17



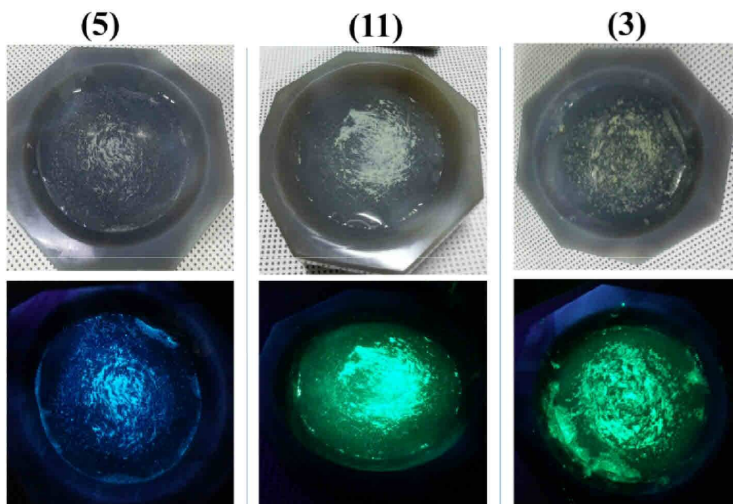
도면18a



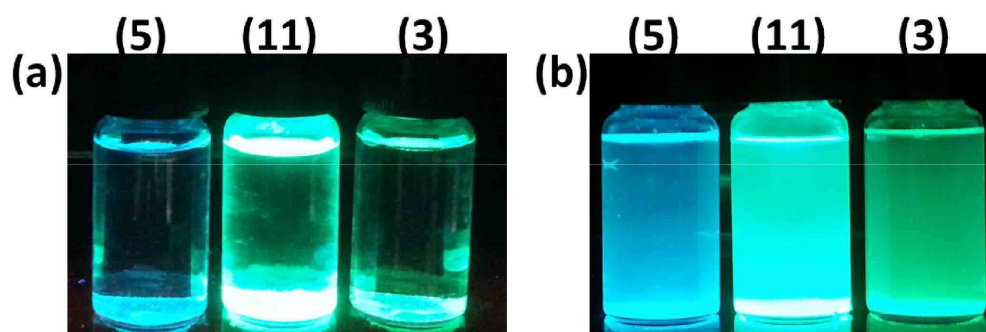
도면18b



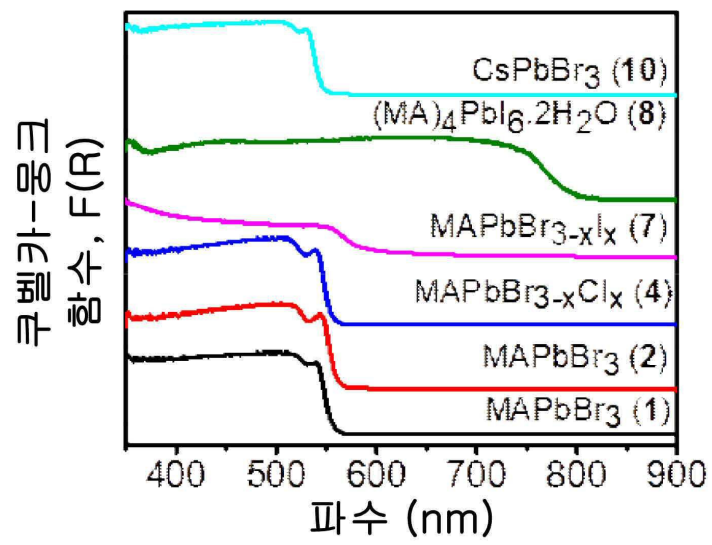
도면19



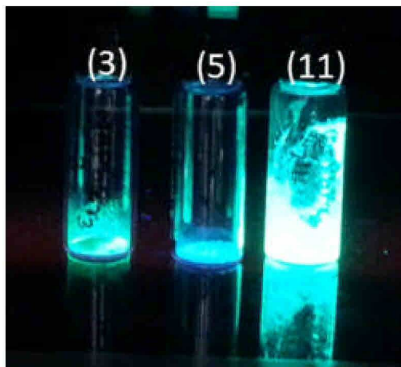
도면20



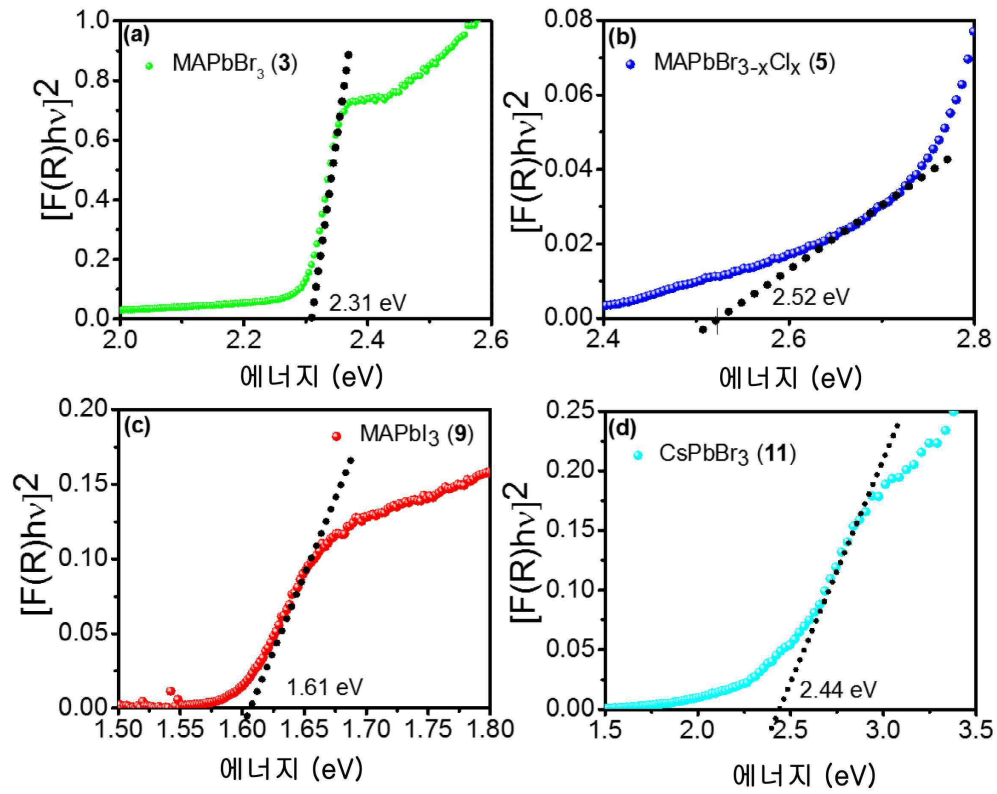
도면21



도면22



도면23



도면24

