(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0069000
(43) 공개일자 2024년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 9/50 (2021.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 1/55 (2021.01) *C25B 11/052* (2021.01)
C25B 11/075 (2021.01) *C25B 11/087* (2021.01)
H10K 99/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C25B 9/50 (2022.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2022-0150093
(22) 출원일자 2022년11월11일
심사청구일자 2022년11월11일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
장성연
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
류정기
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
장지욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
전용준

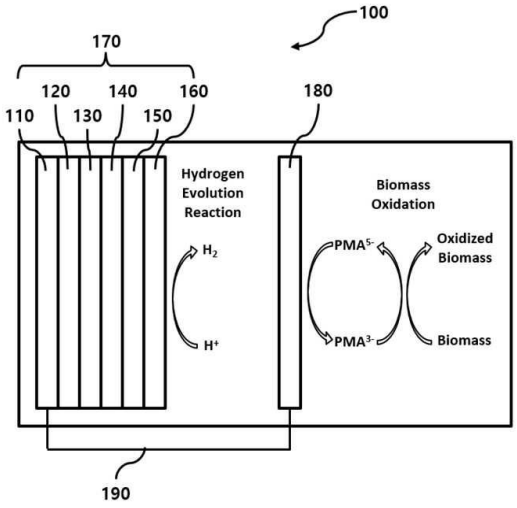
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **금속확산 방지층을 포함하는 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, 태양광 장치의 장기 안정성을 증가시키도록 금속확산 방지층을 포함하는 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치 및 그 제조방법을 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치는, 제1 전극층; 상기 제1 전극층 상에 위치하는 정공 수송층; 상기 정공 수송층 상에 위치하고 페로브스카이트 물질을 포함하는 활성층; 상기 활성층 상에 위치하는 전자 수송층; 상기 전자 수송층 상에 위치하는 금속확산 방지층; 상기 금속확산 방지층 상에 위치하는 제2 전극층; 상기 제2 전극층으로부터 이격되어 마주보도록 위치하는 상대 전극; 및 상기 제1 전극층과 상기 상대 전극을 전기적으로 연결하는 배선을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 1/55 (2021.01)
C25B 11/052 (2021.01)
C25B 11/075 (2021.01)
C25B 11/087 (2021.01)
H10K 85/215 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711162465
과제번호 2019R1A2C2087218
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 고성능 적외선 퀀텀닷소재 개발 및 이를 이용한 고효율 태양전지 소자개발
기 여 율 1/4
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711157270
과제번호 2021M3H4A1A03051383
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 무독성 유기탠덤 광전극 기반 고효율 bias-free 광-수소 변환 및 분리 기술 개발
기 여 율 1/4
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711173208
과제번호 2022M3H4A1A03076652
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 저온 공정 기반 초고효율 저밴드갭 단일접합 페로브스카이트 태양전지 개발
기 여 율 1/4
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.04.21 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711158825
과제번호 2019M1A2A2065612
부처명 기획재정부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 온사이트 수소충전소를 위한 광전기화학 수소생산기술 및 시스템 개발
기 여 율 1/4
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

서로 대향하여 위치하고 배선으로 전기적으로 연결된 포토캐소드와 애노드를 포함하고,

상기 포토캐소드는,

제1 전극층;

상기 제1 전극층 상에 위치하는 정공 수송층;

상기 정공 수송층 상에 위치하고 페로브스카이트 물질을 포함하는 활성층;

상기 활성층 상에 위치하는 전자 수송층;

상기 전자 수송층 상에 위치하는 금속확산 방지층; 및

상기 금속확산 방지층 상에 위치하는 제2 전극층을 포함하는, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 금속확산 방지층은, 상기 제2 전극층을 구성하는 금속이 상기 활성층으로 확산되는 것을 방지하는 기능을 수행하는, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 금속확산 방지층은, 상기 제2 전극층을 구성하는 금속 원자가 상기 활성층으로 확산되는 것을 방지하도록 친핵성 원자들을 포함하는, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 금속확산 방지층은, 상기 제2 전극층을 구성하는 금속 원자를 킬레이트화함으로써 상기 활성층으로 확산되는 것을 방지하는 기능을 수행하는, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 금속확산 방지층은, -5.95 eV 내지 -3.95 eV 범위의 에너지 준위를 가지는, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 금속확산 방지층은, 지방족 아민-기능화 페릴렌-디이미드, 2,9-비스(3((3-디메틸아미노)-프로필)아미노)프로필)안트라[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']디아이소퀴놀린-1,3,8,10(2H,9H)-테트라원(aliphatic amine-functionalized perylene-diimide, 2,9-bis(3-((3-(dimethylamino)-propyl)amino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone, PDINN), 폴리(메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate, PMMA), 및 폴리스틸렌(Polystyrene, PS)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 제1 전극층은, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드 (AZO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드 (IZTOAg-IZTO), 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO), 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO), 은나노와이어(silver nanowire), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀(graphene), 및 전도성 고분자(conducting polymer)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 정공 수송층은, NiO_x, CuI, MoOx, CuSCN, 및 Cu_2O으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하거나, 자기조립 단일분자층(self-assembled monolayer)을 포함하거나, 또는 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리인돌, 폴리피렌. 폴리카바졸, 폴리아줄렌, 폴리아제핀, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS) 및 폴리에틸렌디옥시티오펜으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 활성층은, 주석-납 할라이드 페로브스카이트 물질을 포함하는, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 활성층은, $FA_xMA_{1-x}Sn_yPb_{1-y}Q_3$ (여기에서, Q는 할로겐원소, 0<x<1, 및 0<y<1)을 포함하거나 또는 $Cs_xFA_yMA_{1-x-y}Sn_zPb_{1-z}Q_3$ (여기에서, Q는 할로겐원소, 0<x<1, 0<y<1, 및 0<z<1)을 포함하는, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 활성층은, $FA_{0.7}MA_{0.3}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ 을 포함하는, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 전자 수송층은, PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester), PDIN (2,9-Bis(3-(dimethylamino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone), PFN-Br (Poly(9,9-bis(3'-(N,N-dimethyl)-Nethylammoinium-propyl-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene))dibromide), PDINN (2,9-bis(3-((3-(dimethylamino)propyl)amino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone), PNDIT-F3N-Br (Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3'((N,N-dimethyl)-Nethylammonium)]propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl]), PFN (Poly[(9,9-bis(3'-(N,Ndimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]), PDINO (2,9-Bis[3-(dimethyloxidoamino)propyl]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetrone), Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3-(dimethylamino)propyl]-9H-

fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl](PF3N-2TNDI), 및 Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3'((N,N-dimethyl)-N-ethylammonium)]-propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl](PNDIT-3FN-Br)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 제2 전극층은, Ag, Au, Al, Fe, Ag, Cu, Cr, W, Mo, Zn, Ni, Pt, Pd, Co, In, Mn, Si, Ta, Ti, Sn, Pb, V, Ru, Ir, Zr, Rh 및 Mg로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 제2 전극층은, 상기 금속확산 방지층으로부터 순차적으로 적층된 은(Ag)층, Bi-In-Sn 합금층, 티타늄(Ti)층, 및 백금/탄소(Pt/C) 촉매층을 포함하여 구성된, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 애노드는, CNT/C_3N_4 를 포함하여 구성된, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 16

청구항 1에 있어서,

상기 애노드에서는, PMA가 환원됨에 따라 바이오 매스의 산화가 이루어지는, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 17

청구항 1에 있어서,

상기 포토캐소드는, 광전류 밀도가 0 mA cm^{-2} 초과 내지 35 mA cm^{-2} 범위이고, 포토캐소드 효율이 0% 초과 내지 20% 범위인, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치.

청구항 18

제1 전극층을 제공하는 단계;

상기 제1 전극층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계;

상기 정공 수송층 상에 페로브스카이트 물질을 포함하는 활성층을 형성하는 단계;

상기 활성층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;

상기 전자 수송층 상에 용액-증착을 이용하여 금속확산 방지층을 형성하는 단계;

상기 금속확산 방지층 상에 제2 전극층을 형성하여, 포토캐소드를 형성하는 단계;

상기 포토캐소드와 대향하도록 애노드를 배치하는 단계를 포함하는, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 수소발생장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 금속확산 방지층을 포함하는 페로브

스카이트 광전기화학 수소발생장치 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전 세계적으로 화석연료 사용을 감소시키는 경향에 따라 지속 가능한 친환경 에너지원에 대한 요구가 급격히 증대되고 있으며, 상기 친환경 에너지원으로 수소를 주목하고 있다. 그러나, 현재까지 상업적으로 이용가능한 수소는 화석연료 개질을 기반으로 생산되기 때문에 이산화탄소 배출과 같은 환경오염의 우려가 있다. 따라서, 이산화탄소를 배출하지 않는 기술로서, 태양에너지로부터 물을 분해해 수소를 생산하는 광전기화학 수소생산 기술이 주목받고 있다. 광전기화학을 이용하여 물분해 수소생산을 구현하기 위하여는, 수소 생산에 충분한 전류밀도, 과전압 최소화를 위한 높은 개시전위, 및 생산비용 감소를 위한 경제적 공정이 요구된다. 이러한 요구에 따라 유기금속 할라이드 페로브스카이트 소재가 광전극 소재로 주목받고 있다.

[0003] 상기 페로브스카이트 소재는 높은 흡수 계수, 높은 전하 이동도, 긴 전하 확산 길이, 가변 다이렉트 밴드갭 등 우수한 재료 특성의 장점을 가지고 있다. 그러나, 상기 페로브스카이트 소재는 수분, 열, 및 빛에 취약한 특성을 가지므로 낮은 안정성을 가지는 한계가 있다. 상기 페로브스카이트 소재는 용액 기반 제조 공정에서 많은 결함이 형성됨에 따라 광생성 전하의 이동을 방해하고, 수분 및 산소 침투를 용이하게 하여 페로브스카이트 박막의 분해를 촉진시켜 장치의 성능을 감소시킨다. 또한, 이러한 결함들을 통하여 전극의 금속 원자가 확산됨에 따라 페로브스카이트 박막의 열화를 발생시키게 된다. 따라서, 미래 대체 에너지원으로 사용하기 위하여 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 수명 및/또는 장기적인 안정성을 향상시키는 기술이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국특허등록번호 제10-1897918호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 광전기화학 수소발생장치의 장기 안정성을 증가시키도록 금속확산 방지층을 포함하는 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치는, 서로 대향하여 위치하고 배선으로 전기적으로 연결된 포토캐소드와 애노드를 포함하고, 상기 포토캐소드는, 제1 전극층; 상기 제1 전극층 상에 위치하는 정공 수송층; 상기 정공 수송층 상에 위치하고 페로브스카이트 물질을 포함하는 활성층; 상기 활성층 상에 위치하는 전자 수송층; 상기 전자 수송층 상에 위치하는 금속확산 방지층; 및 상기 금속확산 방지층 상에 위치하는 제2 전극층을 포함한다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속확산 방지층은, 상기 제2 전극층을 구성하는 금속이 상기 활성층으로 확산되는 것을 방지하는 기능을 수행할 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속확산 방지층은, 상기 제2 전극층을 구성하는 금속 원자가 상기 활성층으로 확산되는 것을 방지하도록 친핵성 원자들을 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속확산 방지층은, 상기 제2 전극층을 구성하는 금속 원자를 킬레이트화함으로써 상기 활성층으로 확산되는 것을 방지하는 기능을 수행할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속확산 방지층은, -5.95 eV 내지 -3.95 eV 범위의 에너지 준위를 가질 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속확산 방지층은, 지방족 아민-기능화 페릴렌-디이미드, 2,9-비스(3((3-디메틸아미노)-프로필)아미노)프로필)안트라[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']디아이소퀴놀린-1,3,8,10(2H,9H)-테트

라원(aliphatic amine-functionalized perylene-diimide, 2,9-bis(3-((3-(dimethylamino)-propyl)amino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone, PDINN), 폴리(메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate, PMMA), 및 폴리스틸렌(Polystyrene, PS)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치는, 개방전압(V_{OC})이 0.5V 내지 1.3 V 범위이고, 단락전류밀도(J_{SC})가 20 mA/cm^{-2} 내지 36 mA/cm^{-2} 범위이고, 충전율(FF)이 70% 내지 88% 범위이고, 전력변환효율(PCE)이 20% 내지 30% 범위일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 전극층은, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드 (AZO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드 (IZTOAg-IZTO), 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO), 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO), 은나노와이어(silver nanowire), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀(graphene), 및 전도성 고분자(conducting polymer)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 정공 수송층은, NiO_x, CuI, MoOx, CuSCN, 및 Cu_2O으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하거나, 자기조립 단일분자층(self-assembled monolayer)을 포함하거나, 또는 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리인돌, 폴리피렌. 폴리카바졸, 폴리아줄렌, 폴리아제핀, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS) 및 폴리에틸렌디옥시티오펜으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 활성층은, 주석-납 할라이드 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 활성층은, $FA_xMA_{1-x}Sn_yPb_{1-y}Q_3$ (여기에서, Q는 할로겐원소, 0<x<1, 및 0<y<1)을 포함하거나 또는 $Cs_xFA_yMA_{1-x-y}Sn_zPb_{1-z}Q_3$ (여기에서, Q는 할로겐원소, 0<x<1, 0<y<1, 및 0<z<1)을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 활성층은, $FA_{0.7}MA_{0.3}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ 을 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전자 수송층은, PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester), PDIN (2,9-Bis(3-(dimethylamino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone), PFN-Br (Poly(9,9-bis(3'-(N,N-dimethyl)-Nethylammoinium-propyl-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene))dibromide), PDINN (2,9-bis(3-((3-(dimethylamino)propyl)amino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone), PNDIT-F3N-Br (Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3'((N,N-dimethyl)-Nethylammonium)]propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl]), PFN (Poly[(9,9-bis(3'-(N,Ndimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]), PDINO (2,9-Bis[3-(dimethyloxidoamino)propyl]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetrone), Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3-(dimethylamino)propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl](PF3N-2TNDI), 및 Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3'((N,N-dimethyl)-N-ethylammonium)]-propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl](PNDIT-3FN-Br)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 전극층은, Ag, Au, Al, Fe, Ag, Cu, Cr, W, Mo, Zn, Ni, Pt, Pd, Co, In, Mn, Si, Ta, Ti, Sn, Pb, V, Ru, Ir, Zr, Rh 및 Mg로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 전극층은, 상기 금속확산 방지층으로부터 순차적으로 적층된 은(Ag)층, Bi-In-Sn 합금층, 티타늄(Ti)층, 및 백금/탄소(Pt/C) 촉매층을 포함하여 구성될 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 애노드는, CNT/C_3N_4 를 포함하여 구성될 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 애노드에서는, PMA가 환원됨에 따라 바이오 매스의 산화가 이루어질 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 포토캐소드는, 광전류 밀도가 0 mA cm^{-2} 초과 내지 35 mA cm^{-2} 범위이고, 포토캐소드 효율이 0% 초과 내지 20% 범위일 수 있다.

[0025] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 제조방법은, 제1 전극층을 제공하는 단계; 상기 제1 전극층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 상기 정공 수송층 상에 페로브스카이트 물질을 포함하는 활성층을 형성하는 단계; 상기 활성층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 용액-증착을 이용하여 금속확산 방지층을 형성하는 단계; 상기 금속확산 방지층 상에 제2 전극층을 형성하여, 포토캐소드를 형성하는 단계; 상기 포토캐소드와 대향하도록 애노드를 배치하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 기술적 사상에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치는, 화학적으로 방어하는 캐소드 중간층으로서 금속확산 방지층의 기능을 수행하도록 PDINN을 도입함에 따라, 효율적인 전자 수송층을 제공하고, 주석-납 기반 포토캐소드에서 금속 확산을 방지하는 효과적인 화학적 차단을 제공할 수 있다.

[0027] 최첨단 캐소드 중간층으로 BCP를 포함하는 경우와 비교하며, 상기 PDINN을 포함하는 광전기화학 수소발생장치의 주석-납 페로브스카이트 포토캐소드는 유사한 전자 추출 특성들을 나타내었고, 매우 개선된 장기 열안정성(750시간에 대하여 ISOS-T-1I) 및 환경 안정성 (3100시간에 대하여 ISOS-D-1I)을 달성하였다. 또한, PDINN을 포함하는 포토캐소드는 전하 이송 시간(τ_{tr})이 0.851 μs이었고, 전하 재결합 수명(τ_{rec})이 0.818 μs이므로, 높은 전자 추출 능력을 가졌다.

[0028] 광전기화학 수소발생장치에 주석-납 기반 광활성층을 사용하는 경우에는, 바이오매스 산화와 결합하여, 바이어스 인가없이 광전류 밀도를 33mAcm^{-2} 의 매우 높은 수준으로 달성하였고, 이는 20.5%의 태양광 수소 생산 효율에 상응한다. 종래의 단일 광활성 기반 광전기화학 장치들에 비하여 본 발명의 광전기화학 장치는 가장 높은 수준의 보조없는(unassisted) 광전류를 나타냈다. 바이오매스 산화와 조합한 주석-납 할라이드 페로브스카이트 기반 광전극을 가지는 광전기화학 수소발생장치는 높은 태양광 수소 생산 효율과 우수한 안정성을 나타내었다.

[0029] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치를 도시하는 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 제조방법을 나타내는 흐름도이다.

도 3을 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드를 구성하는 활성층으로서 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 특성을 나타낸다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드의 구조도 및 단면 주사전자현미경 사진이다.

도 5 및 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드의 성능들을 비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드의 장기 안정성을 비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드의 장기 열안정성을 비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 열안정성 시험을 수행하기 전과 후의 비행시간형 이차이온 질량분석을 이용하여 얻은 깊이 프로파일을 비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 열안정성 시험을 수행한 후의 은의 침투를 비교예와 비교하여 나타낸 SEM-EDS 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 은 확산에 의한 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층의 변화를 비교예와 비교하여 나타낸 상면 주사전자현미경 사진이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 비교예와 비교하여 나타낸 X-선 광전자 분광 분석 그래프들이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 비교예와 비교하여 나타낸 분자 분포의 모식도들이다.

도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 PDINN층에 대한 에너지 준위를 도출하는 과정과 관련된 그래프들이다.

도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 PDINN층에 대한 광전류/광전압 감쇠 곡선을 비교예와 비교하여 나타내는 그래프들이다.

도 16 내지 도 18은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 반전지 성능을 나타낸다.

도 19는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 금속 확산을 분석하기 위한 그래프들이다.

도 20은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 특성을 나타내는 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0032] 광전기화학 수소발생장치의 고효율 포토캐소드를 구현하기 위하여, 좁은 밴드갭 광흡수를 이용한 가시광선 및 근적외선의 이용이 필수적이다. 현재까지는 포토캐소드에 광활성 물질로서 실리콘이 상업적으로 대부분 사용되어 왔으나, 최근에는 저온 용액 공정으로 형성가능한 납-할라이드 페로브스카이트(lead halide perovskite, LHP)가 우수한 성능을 가짐에 따라 주목받고 있다. 그러나 상기 납-할라이드 페로브스카이트는 1.5 eV의 상대적으로 높은 밴드갭을 가지므로, 근적외선(NIR)으로 광수집이 제한되는 한계가 있다.

[0033] 최근에는, 주석-납 할라이드 페로브스카이트(tin-lead halide perovskite, TLHP)가 관심을 받고 있다. 납-할라이드 페로브스카이트에서 납을 주석으로 일부 치환하여 형성한 주석-납 할라이드 페로브스카이트는 1.17 eV의 감소된 밴드갭을 가지므로, 상대적으로 좁은 밴드갭을 제공할 수 있으며, 이에 따라 하베스트를 위한 광의 파장 범위를 확장시킬 수 있다. 또한, 주석은 납에 비하여 독성이 낮으므로, 납-할라이드 페로브스카이트의 독성을 감소시킬 수 있고, 이에 따라 환경 훼손을 방지할 수 있다.

[0034] 그러나, 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트는 상술한 장점을 가짐에도 불구하고, 납 할라이드 페로브스카이트에 비하여 산소, 습기, 빛 및 열에 대하여 취약한 단점을 가진다. 구체적으로, 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트는 결함 형성 에너지가 낮고, Sn^{2+} 에서 Sn^{4+} 으로의 산화가 용이하므로, 주석 공공(vacancy)가 다량으로 형성될 수 있다. 상기 공공에 의하여 금속 전극으로부터 페로브스카이트층으로의 금속의 내부 확산이 용이하게 되고, 따라서 페로브스카이트층이 변화되어 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드의 열화가 발생할 수

있다.

[0035] 이러한 금속확산을 방지하기 위하여, 다양한 방법들이 시도되었다. 예를 들어, 얇은 SnO_2 층을 원자층 증착법(atomic layer deposition)으로 형성하여, 금속 확산을 방지하는 방지층(passivation layer)를 형성하였다. 또한, 다른 예로서, 납 할라이드 페로브스카이트로 구성된 활성층 내로의 금속 확산을 방지하기 위하여, 킬레이트 물질로서 용액 공정으로 바소쿠프로인(bathocuproine, BCP)을 트리아진(triazine)과 혼합하여 캐소드 중간층을 형성하였다. 납 할라이드 페로브스카이트에 비하여 주석-납 할라이드 페로브스카이트가 낮은 안정성을 가지므로, 주석-납 페로브스카이트층으로의 금속 확산의 방지는 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드의 안정성 개선을 위하여 중요한 요소가 될 수 있다.

[0036] 광전기화학 수소발생장치에서 중요한 요소는 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER)과 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)을 실행하기에 필요한 높은 위치 에너지이다. 그러나, 물 산화 또는 산소 발생 반응은 네 개의 전자들을 이송하므로, 가장 느리고 어려운 과정이다. 결과적으로, 보조없는(unassisted) 수소 생성에 필요한 에너지는 1.23 eV가 되지만, 실제로는 과전압 때문에 1.8 eV 이상이 요구된다. 이러한 요구는 예를 들어, Ir 및 Ru 기반 공촉매(cocatalyst) 등과 같은 비싼 최첨단 공촉매를 사용하는 경우도 동일하다. 따라서, 무전압(bias-free) 고효율 수소 생산에서 좁은 밴드갭 광흡수를 가지는 단일 접합 태양광 장치를 사용하는 것이 불가능하다.

[0037] 바이오매스는 0.5 V 이하의 매우 낮은 전압에서 산화될 수 있으므로, 전자 소스로서 우수한 유망 물질이며, 산화 부산물을 이용하므로 잠재적인 경제적 효과를 가질 수 있고, 또한, 양이 많고, 저렴하고, 환경친화적인 장점이 있다. 최근에는, 1.61 eV의 넓은 밴드갭을 가지는 납 할라이드 페로브스카이트 기반 포토캐소드와 카본나노튜브(CNT) 종이 애노드를 이용하여, 수소 발생 반응(HER)을 몰리브덴인산(phosphomolybdic acid, PMA)-조정 바이오매스 산화 반응과 결합함으로써, 19.8 mA cm^{-2} 의 광전류의 발생을 가능하게 하였고, 이는 12.3%의 태양광 수소 생산 효율(Solar to Hydrogen efficiency)에 해당된다. 따라서, 수소 발생 반응(HER)을 위하여 PMA-조정 바이오매스 산화와 광활성 물질의 밴드갭 최적화를 조합하여 무전압 수소 생산의 효율을 개선할 수 있다.

[0038] 본 발명의 기술적 사상에 의하면, 바이오매스의 산화와 결합하여 주석-납 할라이드 페로브스카이트 기반 광전기화학 수소발생장치에 상기 PDINN를 사용하는 경우에는, AM 1.5G 단일 태양 조명(one-sun illumination)에서 무전압(bias-free)으로 33.0mAcm^{-2} 의 매우 높은 광전류 밀도를 구현할 수 있다. 이는 20.5%의 태양광 수소 생산 효율(Solar to Hydrogen efficiency)에 해당된다.

[0039] 따라서, 종래의 단일 광활성 기반 광전기화학 장치들에 비하여 본 발명의 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치는 가장 높은 수준의 무전압 광전류를 나타내었다. 종래의 보고된 광전기화학 장치들에 비하여, 본 발명의 주석-납 할라이드 페로브스카이트는 가장 좁은 밴드갭 광활성 물질이다. 또한, PDINN 기반 광전기화학 장치의 장기 안정성은 종래의 BCP 기반 광전기화학 장치에 비하여 매우 높으며, PDINN에 의한 복잡한 전극 구조, $Ag/Bi_{0.33}In_{0.51}Sn_{0.17}$ (FM)/Ti, 로부터 다양한 금속 원자들의 화학적 보호가 매우 효과적이기 때문이다.

[0040] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치(100)를 도시하는 단면도이다.

[0041] 도 1을 참조하면, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치(100)는, 서로 대향하여 위치하고 배선(190)으로 전기적으로 연결된 포토캐소드(170)와 애노드(180)를 포함한다.

[0042] 포토캐소드(170)는, 제1 전극층(110); 제1 전극층(110) 상에 위치하는 정공 수송층(120); 정공 수송층(120) 상에 위치하는 활성층(130); 활성층(130) 상에 위치하는 전자 수송층(140); 전자 수송층(140) 상에 위치하는 금속확산 방지층(150); 및 금속확산 방지층(150) 상에 위치하는 제2 전극층(160)을 포함한다.

[0043] 포토캐소드(170)와 애노드(180)는 물을 포함하는 전해액 속에 침지될 수 있다. 포토캐소드(170)에서는 활성층(130)에서 생성되어 전자 수송층(140), 금속확산 방지층(150), 및 제2 전극층(160)을 통하여 전달된 전자를 수소 이온이 수용하여 수소가 발생되는 수소 발생 반응(HER)이 이루어질 수 있다.

[0044] 애노드(180)에서는 활성층(130)에서 생성되어 정공 수송층(120), 제1 전극층(110), 및 배선(190)을 통하여 전달된 정공을 물분자가 수용하여 산소가 발생되는 산소 발생 반응(OER)이 이루어질 수 있다. 또는, 애노드(180)에서는 상기 정공을 수용함으로써, PMA(몰리브덴인산, phosphomolybdic acid)의 환원 반응(PMA^{5-} => PMA^{3-})에 의하여 유도되는 바이오매스의 산화 반응(oxidized biomass)이 이루어질 수 있다.

[0045] 상기 전해액은 물을 포함할 수 있고, H_2SO_4 등과 같은 산성 물질을 포함할 수 있다. 또한, 상기 전해액은 상기 PMA를 포함할 수 있다.

[0046] 제1 전극층(110)은 광이 투과할 수 있도록 투명한 전도성 물질을 포함할 수 있다. 제1 전극층(110)은, 예를 들어 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드 (AZO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드 (IZTOAg-IZTO), 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO), 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO), 은나노와이어(silver nanowire), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀(graphene), 및 전도성 고분자(conducting polymer)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 제1 전극층(110)은 정공 수송층(120)에서 수송된 정공을 수용할 수 있다. 또한, 제1 전극층(110)은 유리, 석영, 또는 플라스틱 등과 같은 투명한 기판을 포함하여 구성될 수 있다.

[0047] 정공 수송층(120)은 제1 전극층(110) 상에 위치할 수 있다. 정공 수송층(120)은, 광이 투과하여 활성층(130)으로 광을 전달하고, 이와 함께 활성층(130)에서 생성된 정공을 제1 전극층(110)으로 수송하는 기능을 수행할 수 있다. 정공 수송층(120)은, 예를 들어 NiO_x, CuI, MoOx, CuSCN, 및 Cu_2O으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있고, 자기조립 단일분자층(self-assembled monolayer)을 포함하거나 또는 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리인돌, 폴리피렌. 폴리카바졸, 폴리아줄렌, 폴리아제핀, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS) 및 폴리에틸렌디옥시티오펜으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0048] 활성층(130)은 정공 수송층(120) 상에 위치할 수 있다. 활성층(130)은 제1 전극층(110)과 정공 수송층(120)을 투과한 광에 의하여 전자와 정공을 생성하는 기능을 수행할 수 있다. 활성층(130)은, 예를 들어 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 주석-납 할라이드 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다. 활성층(130)은, 예를 들어 $FA_xMA_{1-x}Sn_yPb_{1-y}Q_3$ (여기에서, Q는 할로겐원소, 0<x<1, 및 0<y<1)을 포함할 수 있고, 예를 들어 $FA_{0.7}MA_{0.3}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ 을 포함할 수 있고, 예를 들어 $Cs_xFA_yMA_{1-x-y}Sn_zPb_{1-z}Q_3$ (여기에서, Q는 할로겐원소, 0<x<1, 0<y<1, 및 0<z<1)을 포함할 수 있다. 여기에서, FA는 포름마미디늄(formamidinium)을 의미하고, MA는 메틸암모늄(methylammonium)을 의미한다.

[0049] 전자 수송층(140)은 활성층(130) 상에 위치할 수 있다. 전자 수송층(140)은 활성층(130)에서 생성된 전자를 제2 전극층(160)으로 수송하는 기능을 수행할 수 있다. 전자 수송층(140)은, 예를 들어 PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester), PDIN (2,9-Bis(3-(dimethylamino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone), PFN-Br (Poly(9,9-bis(3'-(N,N-dimethyl)-Nethylammoinium-propyl-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene))dibromide), PDINN (2,9-bis(3-((3-(dimethylamino)propyl)amino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone), PNDIT-F3N-Br (Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3'((N,N-dimethyl)-Nethylammonium)]propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl]), PFN (Poly[(9,9-bis(3'-(N,Ndimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]), PDINO (2,9-Bis[3-(dimethyloxidoamino)propyl]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetrone), Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3-(dimethylamino)propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl](PF3N-2TNDI), 및 Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3'((N,N-dimethyl)-N-ethylammonium)]-propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl](PNDIT-3FN-Br)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0050] 금속확산 방지층(150)은 전자 수송층(140) 상에 위치할 수 있다. 금속확산 방지층(150)은 제2 전극층(160)을 구성하는 금속이 활성층(130)으로 확산되는 것을 방지하는 기능을 수행할 수 있다. 금속확산 방지층(150)은 제2 전극층(160)을 구성하는 금속 원자가 활성층(130)으로 확산되는 것을 방지하도록 친핵성 원자들을 포함할 수 있다. 금속확산 방지층(150)은 제2 전극층(160)을 구성하는 금속 원자를 킬레이트화함으로써 활성층(130)으로 확

산되는 것을 방지하는 기능을 수행할 수 있다. 금속확산 방지층(150)은, -5.95 eV 내지 -3.95 eV 범위의 에너지 준위를 가질 수 있다. 금속확산 방지층(150)은 화학적 보호 캐소드 중간층(chemically protective cathode interlayer)으로 지칭될 수 있다. 금속확산 방지층(150)은, 예를 들어 지방족 아민-기능화 페릴렌-디이미드, 2,9-비스(3((3-디메틸아미노)-프로필)아미노)프로필)안트라[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']디아이소퀴놀린-1,3,8,10(2H,9H)-테트라원(aliphatic amine-functionalized perylene-diimide, 2,9-bis(3-((3-(dimethylamino)-propyl)amino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone, PDINN), 폴리(메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate, PMMA), 및 폴리스틸렌(Polystyrene, PS)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0051] 제2 전극층(160)은 금속확산 방지층(150) 상에 위치할 수 있다. 제2 전극층(160)은 전자 수송층(140) 및 금속확산 방지층(150)을 거쳐서 수송된 전자를 수용할 수 있다. 제2 전극층(160)은, 예를 들어 전도성 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 금속을 포함할 수 있고, 예를 들어 Ag, Au, Al, Fe, Ag, Cu, Cr, W, Mo, Zn, Ni, Pt, Pd, Co, In, Mn, Si, Ta, Ti, Sn, Pb, V, Ru, Ir, Zr, Rh 및 Mg로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 제2 전극층(160)은 복수의 층으로 형성될 수 있다. 제2 전극층(160)은, 예를 들어 금속확산 방지층(150)으로부터 순차적으로 적층된 은(Ag)층, Bi-In-Sn 합금층, 티타늄(Ti)층, 및 백금/탄소(Pt/C) 촉매층을 포함하여 구성될 수 있다. 상기 Bi-In-Sn 합금층은 $Bi_{0.33}In_{0.51}Sn_{0.17}$ 합금을 포함할 수 있다.

[0052] 애노드(180)는 제2 전극층(160)으로부터 이격되어 마주보도록 위치할 수 있다. 애노드(180)는 CNT/C_3N_4 를 포함하여 구성될 수 있다. 애노드(180)에서는 상기 정공을 수용함으로써, 상기 PMA의 환원 반응에 의하여 유도되는 바이오매스의 산화 반응이 이루어질 수 있다.

[0053] 배선(190)은 포토캐소드(170)의 제1 전극층(110)과 애노드(180)를 전기적으로 연결할 수 있다. 배선(190)을 통하여 정공이 포토캐소드(170)로부터 애노드(180)로 이동될 수 있다.

[0054] 금속확산 방지층(150)을 구성하는 상기 PDINN은 활성층(130)에서 생성된 전자를 전자 수송층(140)을 거쳐 제2 전극층(160)으로 효율적으로 수송하고, 이와 함께 제2 전극층(160)으로부터의 금속의 확산을 방지하는 화학적 차단제로서 기능할 수 있다. 상기 PDINN은 여섯 개의 질소들과 두 개의 산소들과 같은 강한 친핵성(nucleophilic) 원자들을 이용하여 은(Ag) 및 인듐(In)과 같은 다양한 금속 원자들을 킬레이트화함으로써 금속 확산을 방지할 수 있다.

[0055] 금속확산 방지층(150)으로서, 상기 BCP를 포함하는 경우와 비교하면, 상기 PDINN을 포함하는 경우에, 포토캐소드는 유사한 수준의 우수한 전자 추출 특성을 가짐을 확인하였다. 이와 더불어 상기 PDINN을 포함하는 포토캐소드는 동작, 열, 및 환경에 대한 장기 안정성이 개선됨을 확인하였고, 22.1%의 전력변환효율(power conversion efficiency, PCE)을 가짐을 확인하였다.

[0056] 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드는, 개방전압(V_{OC})이 0.5V 내지 1.3 V 범위이고, 단락전류밀도(J_{SC})가 20 mA/cm^{-2} 내지 36 mA/cm^{-2} 범위이고, 충전율(FF)이 70% 내지 88% 범위이고, 전력변환효율(PCE)이 20% 내지 30% 범위일 수 있다.

[0057] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 제조방법(S100)을 나타내는 흐름도이다.

[0058] 도 2를 참조하면, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 제조방법(S100)은, 제1 전극층을 제공하는 단계(S110); 상기 제1 전극층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계(S120); 상기 정공 수송층 상에 페로브스카이트 물질을 포함하는 활성층을 형성하는 단계(S130); 상기 활성층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계(S140); 상기 전자 수송층 상에 용액-증착을 이용하여 금속확산 방지층을 형성하는 단계(S150); 상기 금속확산 방지층 상에 제2 전극층을 형성하는 단계(S160); 및 상기 포토캐소드와 대향하도록 애노드를 배치하는 단계(S170)를 포함한다.

[0059] 상기 활성층은 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이 코팅, 바코팅, 및 닥터 블레이드 등을 이용하여 형성될 수 있다.

[0060] 실험예

[0061] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실험예를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0062] 먼저, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 금속확산 방지층의 금속확산 방지 및 개선된 전자추출 성능을 검증하기 위하여, 포토캐소드를 태양전지 셀의 형태로서 테스트한 결과를 설명하기로 한다.

[0063] 하기의 설명은 제2 전극층(160)을 은 전극으로 구성하였고, Bi-In-Sn 합금층, 티타늄(Ti)층, 및 백금/탄소(Pt/C) 촉매층을 형성하지 않은 구조체에 대한 실험 결과이다.

[0064] 기판 상에 전구체 용액을 스핀 코팅 한 후에 반용매 지원 결정화(anti-solvent-assisted crystallization)를 수행하여 주석-납 할라이드 페로브스카이트층을 형성하였다. 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층은 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 포함된 활성층으로 기능한다. 본 실험예에서의 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 조성은 $FA_{0.7}MA_{0.3}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ 이었고, 두께는 약 800 nm 이었다.

[0065] 도 3을 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드를 구성하는 활성층으로서 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 특성을 나타낸다.

[0066] 도 3의 (a)를 참조하면, 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 UV/Vis 흡수 스펙트럼 및 광발광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다. 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 흡수 시작 파장(온셋, onset)과 광발광(photoluminescence, PL) 배출 피크는 약 1010 nm 로 나타났다. 따라서, 광학 밴드갭을 1.23 eV로 결정할 수 있다.

[0067] 도 3의 (b)를 참조하면, 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 X-선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다. 주석-납 할라이드 페로브스카이트층은 높은 결정성을 가짐을 알 수 있고, 잔류하는 SnI_2 또는 PbI_2 없이 형성되어 있다.

[0068] 도 3의 (c)를 참조하면, 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 상면 주사전자현미경 사진이다. 약 700 nm의 평균 크기의 잘 성장한 주석-납 할라이드 페로브스카이트 결정입자가 확인되었다.

[0069] 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 포토캐소드는 하기와 같이 제조하였다.

[0070] PEDOT:PSS가 코팅된 인듐 틴 옥사이드(indium-doped tin oxide, ITO)/유리 기판을 준비하였다. 여기에서, 상기 인듐 틴 옥사이드는 제1 전극층(110)의 기능을 수행할 수 있고, 상기 PEDOT:PSS는 정공 수송층(HTL)(120)의 기능을 수행할 수 있다.

[0071] 상기 PEDOT:PSS 상에 주석-납 할라이드 페로브스카이트층을 형성하였고, 이는 활성층(130)의 기능을 수행할 수 있다. 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 조성은 $FA_{0.7}MA_{0.3}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ 이었다.

[0072] 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층 상에 스핀 코팅을 이용하여 얇은 PCBM([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester)층을 형성하였고, 이는 전자 수송층(ETL)(140)의 기능을 수행할 수 있다.

[0073] 상기 PCBM층 상에 용액-증착을 이용하여 본 발명의 실시예로서 PDINN층 또는 비교예로서 BCP층을 형성하였고, 이들은 금속확산 방지층(150)의 기능을 수행할 수 있다.

[0074] 상술한 용액을 이용하여 층 형성 공정은 모두 상온에서 수행하였고, 후열처리는 수행하지 않았다.

[0075] 상기 PDINN층 또는 상기 BCP층 상에 은을 약 10^{-6} torr의 감소된 압력 하에서 열증착하여, 은 전극층을 형성하였고, 이는 제2 전극층(160)의 기능을 수행할 수 있다.

[0076] 이하에서는 실시예로서 PDINN층을 포함하는 포토캐소드를 PDINN 포토캐소드로 지칭하고, 비교예로서 BCP층을 포함하는 포토캐소드를 BCP 포토캐소드로 지칭하기로 한다.

[0077] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드의 구조도 및 단면 주사전자현미경 사진이다.

[0078] 도 4를 참조하면, 상기 PDINN 포토캐소드는 정공 수송층(HTL), 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층(구조도의 적색 영역), 전자 수송층(ETL), 및 금속확산 방지층(PDINN), 및 은 전극층(Ag)이 순차적으로 형성되어 있고, 우수한 균일성을 가지는 박막 형상을 가짐을 확인할 수 있다.

[0079] 상기 포토캐소드들의 전기적 특성들을 AM 1.5G 단일 태양 조명(one-sun illumination) (100 mW cm^{-2}) 하에서 측정하였다.

[0080] 도 5 및 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드의 성능들을

비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

[0081] 도 5에서 (a)는 전류 밀도-전압(J-V) 특성이고, (b)는 파장에 대한 EQE 스펙트럼이다.

[0082] 도 6은 상기 PDINN 포토캐소드와 상기 BCP 포토캐소드를 각각 100개씩 제조하여 측정한 성능들을 나타내는 히스토그램 및 근사 그래프이다. 도 6에서 (a)는 전력변환효율(PCE)이고, (b)는 개방전압(V_{OC})이고, (c)는 단락전류밀도(J_{SC})이고, (d)는 충전율(FF)이다.

[0083] 도 5 및 도 6을 참조하면, 전류 밀도-전압 특성은 상기 PDINN 포토캐소드와 상기 BCP 포토캐소드는 거의 유사한 거동을 보였다. 따라서, 금속확산 방지층(150)으로 PDINN층을 사용하는 경우에도 전하 추출을 효율적으로 수행할 수 있는 것으로 분석된다. 상기 PDINN 포토캐소드는 0.87 V의 개방전압(V_{OC}), 31.61 mA cm^{-2} 의 단락전류밀도(J_{SC}), 80.61%의 충전율(FF), 및 22.09%의 전력변환효율(PCE)을 가졌다. 반면, 상기 BCP 포토캐소드는 0.87 V의 개방전압(V_{OC}), 31.29 mA cm^{-2} 의 단락전류밀도(J_{SC}), 80.67%의 충전율(FF), 및 21.95%의 전력변환효율(PCE)을 가졌다. 또한, 외부 양자 효율(EQE) 스펙트럼으로부터 산출한 단락전류밀도(J_{SC})는 전류 밀도-전압 특성으로부터 산출한 것과 우수한 동일성을 나타내었고, 불일치도는 3% 이하로 나타났다.

[0084] 표 1은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드의 성능들을 비교예와 비교하여 나타낸 표이다.

표 1

[0085]

포토캐소드	전력변환효율 (%)	개방전압 (V)	단락전류밀도 (mA cm^{-2})	충전율 (%)
실시예 (PDINN)	22.09 (21.17±0.37)	0.87 (0.85±0.01)	31.61 (31.18±0.52)	80.61 (79.58±0.99)
비교예 (BCP)	21.95 (21.10±0.39)	0.87 (0.85±0.01)	31.29 (31.22±0.51)	80.67 (79.72±0.95)

[0086] 도 6과 표 1을 참조하면, 상기 PDINN 포토캐소드 및 상기 BCP 포토캐소드를 각각 100개의 갯수로서 측정한 결과에 대한 통계적 분석으로부터 태양광 장치 성능의 재현성을 확인할 수 있다.

[0087] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드의 장기 안정성을 비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

[0088] 도 7에서, (a)는 어둠 속에서 상온(23℃±4℃)에서의 장기 보관 수명 안정성이고(ISOS-D-1I), (b)는 질소 환경하에서 어둠 속에서 60℃에서의 열안정성이다(ISOS-T-1I). 이러한 안정성 시험은 표준 시험 프로토콜에 따라 가속-에이징(aging) 조건 하에서 언캡슐레이션된(uncapsulated) 포토캐소드에 대하여 수행되었다.

[0089] 도 7의 (a)를 참조하면, 상기 ISOS-D-1I을 기반한 장기 보관 수명 안정성 테스트 결과에서 나타난 바와, 상기 PDINN 포토캐소드는 3100 시간 후에도 초기에 대하여 90% 수준으로 전력변환효율(PCE)을 유지하였다. 반면, 상기 BCP 포토캐소드는 1250 시간 후에 초기에 대하여 80% 수준으로 전력변환효율(PCE)이 저하되었다.

[0090] 도 7의 (b)를 참조하면, 상기 ISOS-T-1I을 기반한 60℃의 온도에서 750 시간 동안의 열응력 하에서의 열안정성 테스트 결과에서 나타난 바와, 상기 PDINN 포토캐소드는 800 시간 후에도 초기에 대하여 81% 수준으로 전력변환효율(PCE)을 유지하였다. 반면, 상기 BCP 포토캐소드는 800 시간 후에 초기에 대하여 35% 수준으로 전력변환효율(PCE)이 매우 저하되었다.

[0091] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드의 장기 열안정성을 비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

[0092] 도 8에서, (a)는 포토캐소드의 전력변환효율(PCE) 그래프이고, (b)는 포토캐소드의 개방전압(V_{OC}) 그래프이고, (c)는 포토캐소드의 단락전류밀도(J_{SC}) 그래프이고, (d)는 포토캐소드의 충전율(FF) 그래프이다.

[0093] 도 8을 참조하면, 상기 PDINN 포토캐소드는 어둠속에서 60℃의 온도에서 유지시킨 경우에 초기에 비하여 어느 정도 수준으로 전력변환효율(PCE), 개방전압(V_{OC}), 단락전류밀도(J_{SC}), 및 충전율(FF)을 유지한 반면, 상기 BCP

포토캐소드는 매우 큰 저하가 나타났다. 따라서, 비교예인 상기 BCP 포토캐소드에 비하여 실시예인 상기 PDINN 포토캐소드가 높은 장기 열안정성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0094] 따라서, 이러한 열안정성 결과는 금속 전극으로부터의 금속 확산에 의하여 페로브스카이트 장치들의 안정성이 열화되는 종래의 연구들과 일치하며, 이러한 열안정성의 열화는 엔캡슐레이션에 의하여 방지할 수 없다고 알려져 있다. 전자 수송층(140) 상에 배치된 금속확산 방지층(150)의 물질이 BCP과 PDINN로 상이한 점 외에는 실시예와 비교예가 동일한 조건을 가지므로, 상기 PDINN 포토캐소드에서는 PDINN층에 의하여 금속 확산이 방지되고, 이에 따라 장기 안정성이 개선된 것으로 분석된다.

[0095] 가능한 금속 확산을 분석하기 위하여, 주석-납 할라이드 페로브스카이트 기반 포토캐소드 내의 금속 이온들, 예를 들어 Sn 이온, Pb 이온, I 이온, Ag 이온, 및 In 이온의 공간적 분포를 비행시간형 이차이온 질량분석(ToF-SIMS)을 이용하여 얻은 깊이 프로파일을 이용하여 검토하였다.

[0096] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 열안정성 시험을 수행하기 전과 후의 비행시간형 이차이온 질량분석을 이용하여 얻은 깊이 프로파일을 비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

[0097] 도 9에서, (a)는 열안정성 시험전의 비교예이고, (b)는 열안정성 시험후의 비교예이고, (c)는 열안정성 시험전의 실시예이고, (d)는 열안정성 시험후의 실시예이다.

[0098] 도 9를 참조하면, 열안정성 시험 전에는 상기 PDINN 포토캐소드와 상기 BCP 포토캐소드 모두 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층 내에서 은의 신호가 두드러지게 나타나지 않는 등 금속 이온의 초기 프로파일의 차이가 거의 없었다. 즉, 은 금속 전극 증착 공정을 수행하는 동안에는 활성층 내로의 은의 확산에 의한 침투가 충분히 억제됨을 의미한다. 그러나, 75℃에서 14 시간 동안의 열안정성 시험에 의한 열응력 하에서는 상기 BCP 포토캐소드의 경우에는 상당한 양의 은이 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층으로 침투된 것을 확인할 수 있다. 반면, 상기 PDINN 포토캐소드에서는 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층 내로의 은의 침투가 거의 없음을 확인할 수 있다.

[0099] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 열안정성 시험을 수행한 후의 은의 침투를 비교예와 비교하여 나타낸 SEM-EDS 그래프이다.

[0100] 도 10에서, (a)는 상기 BCP 포토캐소드의 SEM-EDS 그래프이고, (b)는 상기 PDINN 포토캐소드의 SEM-EDS 그래프이다.

[0101] 도 10을 참조하면, 상기 BCP 포토캐소드의 경우 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층 내의 주석에 대한 은의 비율이 높으며, 상기 PDINN 포토캐소드의 경우 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층 내의 주석에 대한 은의 비율이 매우 낮음을 알 수 있다. 따라서, 상기 BCP 포토캐소드의 경우에는 열에 의하여 금속 전극을 구성하는 은이 상기 BCP층을 통과하여 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층으로 상당한 양이 확산되어 침투한 것으로 분석되고, 반면, 상기 PDINN 포토캐소드는 상기 PDINN층이 이러한 은의 확산 및 침투를 방지하는 것으로 분석된다. 이러한 결과는 도 9의 결과와 일치한다.

[0102] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 은 확산에 의한 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층의 변화를 비교예와 비교하여 나타낸 상면 주사전자현미경 사진이다.

[0103] 도 11에서, 열처리에 의한 은의 내부 확산에 대한 상기 PDINN층 및 상기 BCP층의 영향을 명확하게 하기 위하여, 은 전극을 제거한 후에 열처리한 경우와 은 전극을 포함하여 열처리한 경우를 비교하였다.

[0104] 도 11을 참조하면, 은 전극을 제거하고 열처리한 경우에는 상기 PDINN 포토캐소드 및 상기 BCP 포토캐소드 모두 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 변화가 거의 나타나지 않았다. 그러나, 은 전극을 포함하여 열처리한 경우에는, 상기 BCP 포토캐소드의 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 표면 형상이 크게 변화하였고, 특히 결정 크기가 감소되었다. 이러한 변화는 페로브스카이트 결정 내로 금속 이온이 상당히 도핑되어 야기된 것을 분석된다. 반면, 상기 PDINN 포토캐소드의 경우에는 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 표면 형상의 변화가 거의 발견되지 않았고, 결정 크기의 변화도 거의 없었다.

[0105] 상기 BCP층과 은 전극 사이의 화학적 상호작용 및 상기 PDINN층과 은 전극 사이의 화학적 상호작용을 더 분석하기 위하여, X-선 광전자 분광(XPS) 분석을 수행하였다.

[0106] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 비교예와 비교하여 나타낸 X-선 광전자 분광 분석 그래프들이다.

[0107] 도 12의 (a)를 참조하면, Ag층 만 있는 경우에는 Ag 3d의 368.3 eV 및 374.3 eV에 위치한 두 개의 두드러진 피크들이 나타났다. 상기 BCP층/Ag층의 경우에는 상기 Ag층의 경우와 동일하게 Ag 3d의 368.3 eV 및 374.3 eV에 위치한 두 개의 두드러진 피크들이 나타났다. 반면, 상기 PDINN층/Ag층의 경우에는 Ag 3d의 피크들이 369.1 eV 및 375.1 eV로 더 높은 결합 에너지로 이동하였다.

[0108] 도 12의 (b)를 참조하면, Ag층 만 있는 경우에는 399.3 eV에 위치한 피크가 나타났으며, 다른 피크에 비하여 크게 두드러지지는 않았다. 상기 BCP층/Ag층의 경우에는 N 1s의 399.3 eV에 위치한 한 개의 두드러진 피크가 나타났다. 반면, 상기 PDINN층/Ag층의 경우에는 N 1s의 400.3 eV에 위치한 한 개의 두드러진 피크가 나타났고, 이는 1.0eV의 더 높은 결합 에너지로 이동한 것이다.

[0109] 이러한 Ag 3d 및 N 1s의 피크의 더 높은 결합 에너지로의 이동은 상기 BCP에 비하여 상기 PDINN이 은과의 화학적 상호작용이 더 활발한 것으로 분석된다.

[0110] 참고로, 도 12의 (c)를 참조하면, PCBM층/PDINN층/Ag층의 선택된 영역에 대한 EDS를 이용하여 분석한 원소 프로파일을 나타낸다. 은이 85.1 원자%이고 질소가 14.9 원자%로 나타났다. 따라서, 상술한 X-선 광전자 분광 분석을 은과 질소에 대하여 수행하였다.

[0111] 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 비교예와 비교하여 나타낸 분자 분포의 모식도들이다.

[0112] 도 13의 (a) 및 (b)는 가우시안 09 프로그램(Gaussian 09 program)을 이용하여 산출한 분자 정전위(molecular electrostatic potential)로서, 각각 BCP 분자 및 PDINN 분자에 해당된다.

[0113] 도 13의 (a)를 참조하면, BCP 분자 내의 전자적 전하 분포가 나타나 있다. 상기 BCP 분자는 오르토 위치(ortho-position)에 두 개의 질소 원자들과 메틸기만을 가짐을 알 수 있고, 따라서 은 원자와의 상호작용이 방해될 수 있다.

[0114] 도 13의 (b)를 참조하면, PDINN 분자 내의 전자적 전하 분포를 나타나 있다. PDINN 분자 내에는 여섯 개의 질소 원자들과 두 개의 산소 원자들이 최대 친핵성 위치들을 차지한다.

[0115] 도 13의 (c)를 참조하면, 은 전극에서 제공된 은 이온과 PDINN 분자와의 결합을 나타낸다. 상기 최대 친핵성 위치를 차지한 여섯 개의 질소 원자들과 두 개의 산소 원자들은 은과 같은 금속 원자들에 대하여 주요 킬레이트 위치들로써 작용하게 되고, 따라서, 상기 PDINN과 은 사이에 강한 상호작용을 나타나게 된다. 그러므로, 상기 BCP 포토캐소드에 비하여 상기 PDINN 포토캐소드가 개선된 장기 안정성을 가지는 것으로 분석된다.

[0116] 금속 전극과 금속확산 방지층 사이의 화학적 상호작용의 강도는 포토캐소드의 안정성 개선을 위한 중요한 요소이다. 또한, 이와 더불어 고효율 장치들을 달성하기 위하여, 상기 금속확산 방지층은 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층으로부터 전극으로의 효과적인 전자 추출을 추가적으로 제공할 필요가 있다. 현재까지 PDINN층은 금속확산 방지층 및 전자추출을 위한 층으로서 페로브스카이트 기반 태양광 관련 장치에는 사용된 적이 없다. 따라서, PDINN층의 전자 추출 특성을 BCP층과 비교할 필요가 있다.

[0117] 도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 PDINN층에 대한 에너지 준위를 도출하는 과정과 관련된 그래프들이다.

[0118] 도 14의 (a)는 상기 PDINN층에 대한 자외선 광전자 분광(UPS) 분석 그래프로서 가전자 밴드 영역에 해당되고, (b) 상기 PDINN층에 대한 자외선 광전자 분광(UPS) 분석 그래프로서 이차 전자 컷오프(cut-off) 영역에 해당되고, (c)는 상기 PDINN층의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼이고, (d)는 상기 PDINN층에 대한 에너지 준위를 나타낸다.

[0119] 도 14를 참조하면, 가전자 밴드 에지의 온셋(onset)과 이차 전자 컷오프(cut-off)로부터 페르미 준위 및 최고준위 점유 분자궤도(highest occupied molecular orbital, HOMO) 준위를 결정하였다. 또한, HOMO 준위 및 광학 밴드갭 (1.23 eV, 도 S9)을 기반으로 최저 비점유 분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 준위를 결정하였다. 자외선 광전자 분광(UPS) 분석에 상응하여 상기 태양광 장치의 상기PDINN층의 에너지 준위가 나타나있다. 상기 PDINN층은 주석-납 할라이드 페로브스카이트(Sn-Pb) 및 PCBM 층으로부터 전자 추출을 위한 LUMO 준위가 잘 일치되었고, HOMO 준위들은 정공 수송을 방지할 정도로 충분히 깊음을 알 수 있다.

[0120] 포토캐소드의 동작 중의 전하-추출 특성과 전하 재결합 특성을 광전류/광전압 (TPC/TPV) 분광기를 이용하여 측정하였다.

[0121] 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 PDINN층에 대한 광전류/광전압 감쇠 곡선을 비교예와 비교하여 나타내는 그래프들이다.

[0122] 도 15를 참조하면, (a)의 광전류 감쇠 곡선과 (b)의 광전압 감쇠 곡선을 각각 단일지수적 감쇠(monoexponential decay) 함수로서 근사하여 전하 이송 시간(τ_{tr}) 과 전하 재결합 수명(τ_{rec})을 산출하였다. 상기 PDINN 포토캐소드는 전하 이송 시간(τ_{tr})이 0.851 μs이었고, 전하 재결합 수명(τ_{rec})이 0.818 μs이었다. 상기 BCP 포토캐소드는 전하 이송 시간(τ_{tr})이 0.854 μs이었고 전하 재결합 수명(τ_{rec})이 0.813 μs이었다. 따라서, 실시예와 비교예는 전하 이송 시간(τ_{tr})과 전하 재결합 수명(τ_{rec})이 거의 유사한 수치를 가졌다. 이러한 결과로부터, 주석-납 할라이드 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에서 상기 PDINN은 우수한 전자-추출 능력을 가짐을 알 수 있다.

[0123] 상술한 바와 같이 PDINN의 우수한 금속 확산 방지 성능에 기반하여, 수소 생산을 위한 물 분리 광전기화학 장치의 포토캐소드의 주석-납 할라이드 페로브스카이트층에 PDINN을 적용할 수 있다. 광전기화학 수소발생장치들을 위한 광흡수체로서 다양한 범위의 반도체 물질이 적용되어 왔으나, 상기 물질의 큰 밴드갭은 자외선과 가시광선에 대하여 제한되는 바 태양광 플럭스 효율성에 제한이 있고, 낮은 태양광 수소 생산 효율(Solar to Hydrogen efficiency) (또는 광전류 밀도)를 가지게 된다. 광학 흡수를 근적외선 영역으로 확장하면, 광전기화학 장치들의 성능을 개선할 수 있다.

[0124] 상기 도 5(b)에 도시된 EQE 스펙트럼에 나타난 바와 같이, 입사광의 전류 변환은 1010 nm에 까지 도달 수 있고, 태양 스펙트럼에 효과적으로 사용될 수 있다. 본 발명자들의 이전 연구에 따르면, PMA-조정 바이오매스 산화 프로세스를 조합하여 매우 낮은 OER 전압에서 수소를 생성할 수 있는 새로운 구조의 광전기화학 장치를 개발하였다.

[0125] 이하에서는, 본 발명에 따른 광전기화학 수소발생장치에 대한 실험예의 결과들을 설명하기로 한다.

[0126] 상기 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드는 상술한 바와 같이 ITO/PEDOT:PSS/TLHP/PCBM/(PDINN 또는 BCP)/Ag의 구조체를 이용한다. 전기적 연결과 산성 조성에서의 안정성을 위하여, 상기 은(Ag)층 상에 $Bi_{0.33}In_{0.51}Sn_{0.17}$ 합금 기반 필드 금속층(Field's metal, FM) 및 두께 0.25 mm의 티타늄(Ti)층을 형성하였다. 또한, 수소 발생 반응(HER)을 용이하게 하도록 상기 티타늄층은 Pt/C 촉매로 데코레이트(decorate)하였다. 상기 금속확산 방지층은 실시예로서 PDINN층을 적용하였고, 비교예로서 BCP층을 적용하였다.

[0127] 수소 생산을 위한 주석-납 할라이드 페로브스카이트 기반 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드의 반전지(half-cell) 성능 및 안정성을 AM1.5G 단일 태양 조명하에서 0.5 M H_2SO_4 (pH 0.65) 에서 측정하였다.

[0128] 도 16 내지 도 18은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 반전지 성능을 나타낸다.

[0129] 도 16의 (a)를 참조하면, 상기 반전지 성능으로서, 상기 PDINN 포토캐소드 및 상기 BCP 포토캐소드 각각의 전류 밀도-전압(J-V) 특성이 나타나있다. 상기 PDINN 포토캐소드의 광전류 밀도(J_{ph})는 상기 BCP 포토캐소드에 비하여 매우 높게 나타났다. 상기 PDINN 포토캐소드의 광전류 밀도(J_{ph})는 0.4 V_{RHE} 이하에서 약 32 mA cm^{-2} 로 거의 포화되었고, 이는 우수한 스퀘어(square) 충전율을 나타낸다.

[0130] 도 16의 (b)를 참조하면, 상기 PDINN 포토캐소드 및 상기 BCP 포토캐소드 각각의 0 V에서의 광전류 밀도(J_{ph})의 재현성이 나타나있다. 상기 PDINN 포토캐소드 및 상기 BCP 포토캐소드는 각각 7개씩 측정하였다. 0 V_{RHE} 에서 광전류 밀도(J_{ph})는 상기 PDINN 포토캐소드 및 상기 BCP 포토캐소드에 대하여 각각 균일한 값을 나타내었다. 도 16의 (a)의 결과와 동일하게 상기 PDINN 포토캐소드의 0 V_{RHE} 에서의 광전류 밀도(J_{ph})는 상기 BCP 포토캐소드에 비하여 매우 높게 나타났다.

[0131] 도 16의 (c)를 참조하면, 상기 PDINN 포토캐소드 및 상기 BCP 포토캐소드 각각의 포토캐소드 효율($\eta_{photocathode}$)이 나타나있다. 상기 PDINN 포토캐소드의 포토캐소드 효율($\eta_{photocathode}$)은 16.2%로서, 상기 BCP 포토캐소드의

5.5%에 비하여 매우 높게 나타났다. 이와 같이 높은 포토캐소드 효율은 상기 PDINN 포토캐소드가 높은 광전류 밀도(J_{ph}), 온셋 포텐셜(onset potential), 및 충전율을 가지기 때문으로 분석된다. 상기 PDINN 포토캐소드는 종래의 보고된 좁은 밴드갭 기반 포토캐소드들과 비교하여 가장 높은 포토캐소드 효율이며, 최첨단 포토캐소드 또는 결정 p-실리콘에 비하여 높은 것으로 분석된다.

[0132] 도 16의 (d)를 참조하면, 본 발명에 따른 상기 PDINN 포토캐소드("this work"로 표시됨)와 종래의 좁은 밴드갭(E_g < 1.4 eV) 기반 포토캐소드들의 활성층 공정 온도와 포토캐소드 효율($\eta_{photocathode}$)을 비교하여 나타나 있다. 본 발명에 따른 상기 PDINN 포토캐소드는 100℃ 이하의 활성층 공정 온도에서 수행될 수 있고, 이와 더불어 가장 높은 포토캐소드 효율을 가짐을 알 수 있다.

[0133] 도 17은 본 발명에 따른 상기 PDINN 포토캐소드("our work"로 표시됨)와 종래의 좁은 밴드갭 기반 포토캐소드들의 특성들이 정리되어 있다. 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 상기 PDINN 포토캐소드는 종래의 포토캐소드에 비하여 전류 밀도, 포토캐소드 효율(ABPE), 및 공정 온도에서 장점을 가짐을 알 수 있다.

[0134] 도 18의 (a)를 참조하면, 상기 PDINN 포토캐소드의 AM 1.5G 단일 태양 조명하에서의 광전류 밀도-시간 곡선을 나타나있다. 상기 PDINN 포토캐소드는 연속 동작 조건 하에서 24 시간동안 약 30 mA cm^{-2} 수준으로 안정적인 광전류 밀도를 나타내었다.

[0135] 도 18의 (b)를 참조하면, 상기 PDINN 포토캐소드의 조명 온-오프 조건 하에서의 전류 밀도-전압 특성에 대한 촙드-스캔(chopped-scan) 그래프가 나타나있다. 상기 PDINN 포토캐소드는 신속하고 재현성있는 광전류 반응을 나타내었고, 계속적인 조명 하에서 동일한 광전류 밀도를 가지는 온-오프 조명 싸이클에 상응한다.

[0136] 도 18의 (c)를 참조하면, 상기 PDINN 포토캐소드의 0 V_{RHE} 에서의IPCE(incident photocurrent conversion efficiency)가 나타나있다. 이러한 IPCE 반응으로부터 수소 생성을 위한 근적외선 영역에서 광자(photon)의 사용이 명확하게 관찰되었다. 상기 PDINN 포토캐소드에 상응하는 통합(integrated) 광전류 밀도(J_{sc})는 도 16(b)에 도시된 바와 같이 0 V_{RHE} 에서의 전류 밀도-전압 곡선으로부터 취득한 광전류 밀도(J_{ph})와 일치함을 알 수 있다.

[0137] 상기 PDINN 포토캐소드와 상기 BCP 포토캐소드의 전력 변환 효율(PCE)이 거의 동일함에도 불구하고, 상기 PDINN 포토캐소드의 광전류가 상기 BCP 포토캐소드에 비하여 높은 것은 다른 원인에 기인한다. 포토캐소드는 Ag층, 필드 금속층, Ti층, 및 Pt/C 촉매층 등과 같이 다층의 금속 층들을 제조 공정에서 형성하므로, 상기 포토캐소드의 제조 중에 주석-납 할라이드 페로브스카이트층이 열화되기 때문으로 예상된다. 이에 따라 은 전극 상에 필드 금속층(FM층)을 형성한 후 단일 태양 조명에서 전류 밀도-전압 특성을 측정하였다.

[0138] 도 18의 (d)를 참조하면, 상기 PDINN 포토캐소드와 상기 BCP 포토캐소드에 은 전극 상에 필드 금속층을 형성한 후 측정한 전류 밀도-전압 특성이 나타나있다. 상기 필드 금속층 형성에 의하여, 상기 BCP 포토캐소드의 전류 밀도(J_{SC})는 상당한 수준으로 감소되었으나, 상기 PDINN 포토캐소드의 전류 밀도는 거의 변화하지 않았다. 이러한 결과는 70 ℃에서의 증착과 건조를 포함하는 필드 금속층 형성 공정에 의하여, 상기 BCP 포토캐소드는 금속 물질이 주석-납 할라이드 페로브스카이트층으로 확산이 발생하는 반면, 상기 PDINN 포토캐소드는 이러한 확산이 거의 일어나지 않았기 때문으로 분석되고, 따라서, 상기 PDINN 포토캐소드의 상기 PDINN층이 금속 확산을 방지하는 기능을 수행한 것으로 분석된다.

[0139] 도 19는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 포토캐소드에 대하여 금속 확산을 분석하기 위한 그래프들이다.

[0140] 도 19의 (a) 및 (b)를 참조하면, 필드 금속층이 형성된 상기 BCP 포토캐소드와 상기 PDINN 포토캐소드의 ToF-SIMS 깊이 프로파일이 각각 나타나있다. 상기 BCP 포토캐소드의 경우에는, 은(Ag)과 함께 인듐(In)이 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 내부로 상당한 양이 확산됨을 알 수 있다. 상기 인듐은 상기 필드 금속층으로부터 은전극층 및 ETL층을 통과하여 확산되었다. 반면, 상기 PDINN 포토캐소드는 이러한 은과 인듐의 확산된 양이 매우 적게 나타났다. 따라서, 상기 PDINN 물질은 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층으로의 광전극의 모든 금속 이온들의 확산을 방지함을 알 수 있다.

[0141] 도 19의 (c)를 참조하면, 인듐과 PDINN의 상호작용을 검증하기 위하여, BCP/ITO 샘플과 PDINN/ITO 샘플의 XPS 분석을 나타낸 그래프이다. 상기 BCP/ITO 샘플은 ITO 기판 상에 BCP층을 형성한 것을 의미하고, 상기 PDINN/ITO 샘플은 ITO 기판 상에 PDINN층을 형성한 것을 의미한다. 상기 PDINN/ITO의 경우에는, N 1s 스펙트럼이 높은 결

합 에너지로 1.0eV 정도 이동하여 400.3 eV를 나타낸 반면, 상기 BCP/ITO의 경우에는 이러한 이동이 일어나지 않고 399.3 eV를 나타내었다. 따라서, 상기 BCP 물질에 비하여 상기 PDINN 물질이 인듐 원자와 더 강한 화학적 상호작용을 가지는 것으로 분석된다.

[0142] 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층과 상기 PDINN층을 포함하는 상기 PDINN 포토캐소드를 이용하여, 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치를 제조하였다. 상기 광전기화학 수소발생장치에서 애노드는 탄소나노튜브 (CNT/C_3N_4) 종이를 이용하여 형성하였다. 상기 PDINN 포토캐소드는 수용액 내에 침지하였고, 상기 CNT/C_3N_4 애노드는 환원된 PMA (PMA^{5-})를 전자 중보자(electron mediator) 로서 포함하는 수용액 내에 위치하였다. 상기 PDINN 포토캐소드와 상기 애노드는 배선으로 전기적으로 연결하였다.

[0143] 이러한 조건 하에서, 상기 PMA는 목질 섬유소 내의 리그닌(lignin in lignocellulosic, LC) 바이오매스들을 선택적으로 단량체로 분해할 수 있고, 전자들을 추출하고 저장할 수 있고, 부가가치의 화학 물질들을, 예를 들어 바닐린(vanillin)과 아세토바닐린(acetovanillone)을 형성할 수 있다.

[0144] 도 20은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치의 특성을 나타내는 그래프들이다.

[0145] 도 20의 (a)를 참조하면, 상기 PDINN 포토캐소드와 상기 CNT/C_3N_4 애노드의 반전지(half-cell) 특성으로서 전류 밀도-전압 특성이 나타나있다. 수소 발생을 위하여 빛이 전달되는 상기 PDINN 포토캐소드의 J-V 곡선과 PMA 재산화를 위한 어둠 속의 상기 애노드의 J-V 곡선의 교차점으로부터 예상되는 최대 이론 광전류 밀도는 0.26 V vs. RHE 에서 33.0 mA cm^{-2} 이었다.

[0146] 도 20의 (b)를 참조하면, AM 1.5G 단일 태양 조명 하에서 무전압(bias-free)으로 33 mA cm^{-2} 의 최대 전류 밀도를 얻었고, 이는 20.5%의 매우 높은 태양광 수소 생산 효율(Solar to Hydrogen efficiency)에 상응한다. 10 시간 이상에서도 균일한 전류 밀도를 나타내므로, 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치는 높은 안정성을 가짐을 알 수 있다.

[0147] 도 20의 (c)를 참조하면, 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전기화학 수소발생장치는 시간에 대하여 거의 선형적으로 증가하는 수소 발생량을 나타내었다. 또한, 약 700 $\mu molh^{-1}cm^{-2}$ 의 변환 생산성을 가지는 광전기화학 장치의 동작 중에 평균 패러데이 효율(Faradaic efficiency)이 100%에 가깝게 유지되므로, 모든 측정된 전류들은 수소 발생에 기여하는 것으로 분석된다.

[0148] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

부호의 설명

[0149] 100: 광전기화학 수소발생장치,

110: 제1 전극층,

120: 정공 수송층,

130: 활성층,

140: 전자 수송층,

150: 금속확산 방지층,

160: 제2 전극층,

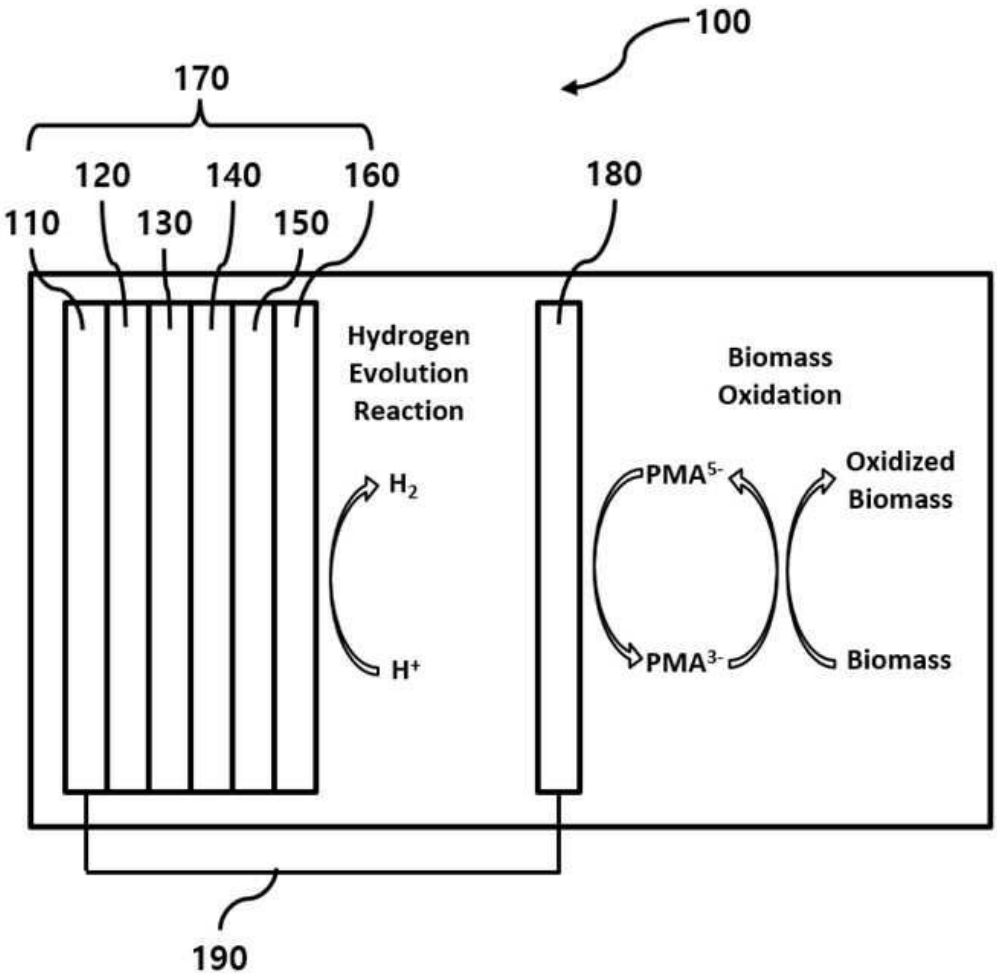
170: 포토캐소드,

180: 애노드,

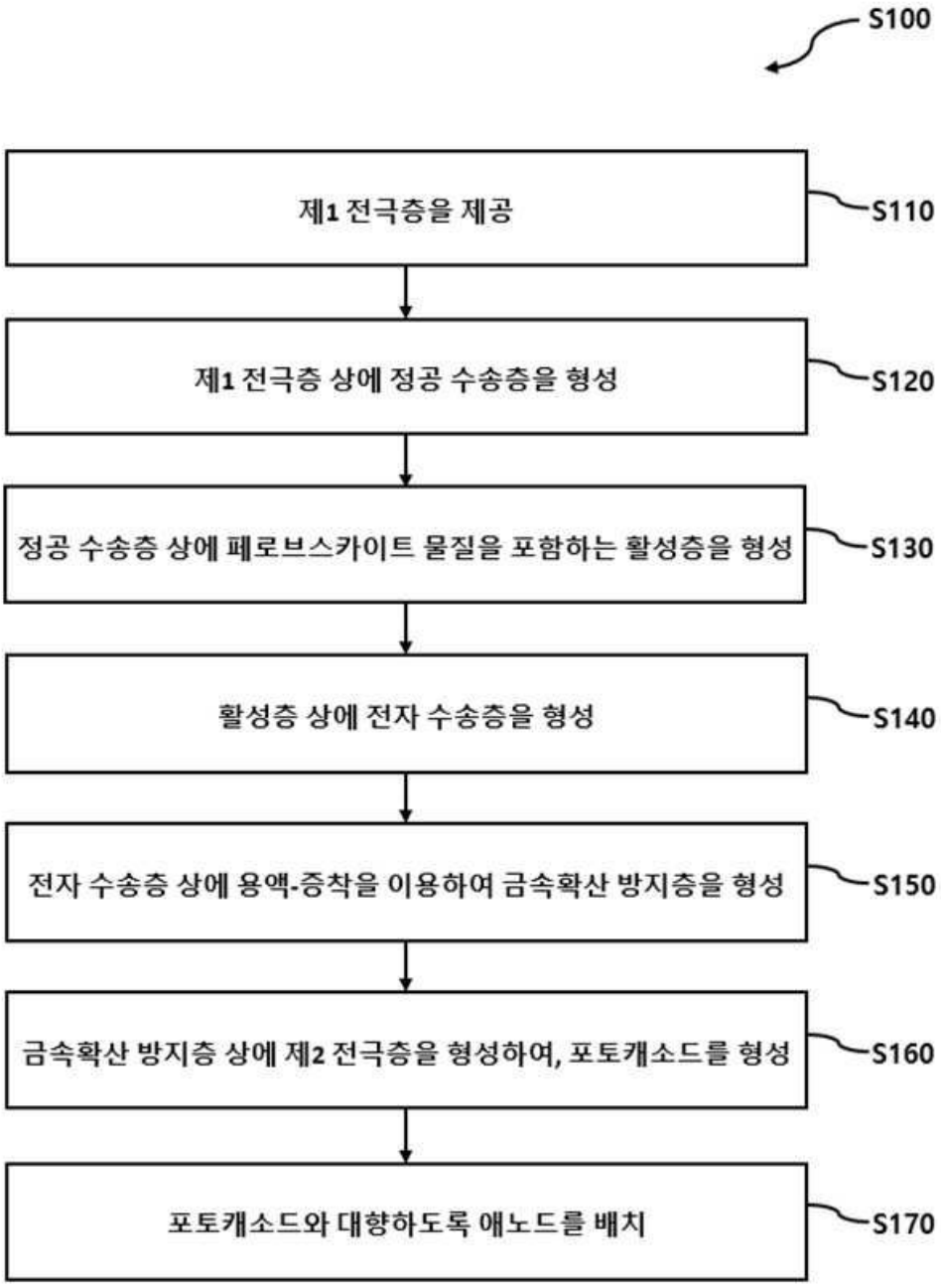
190: 배선,

도면

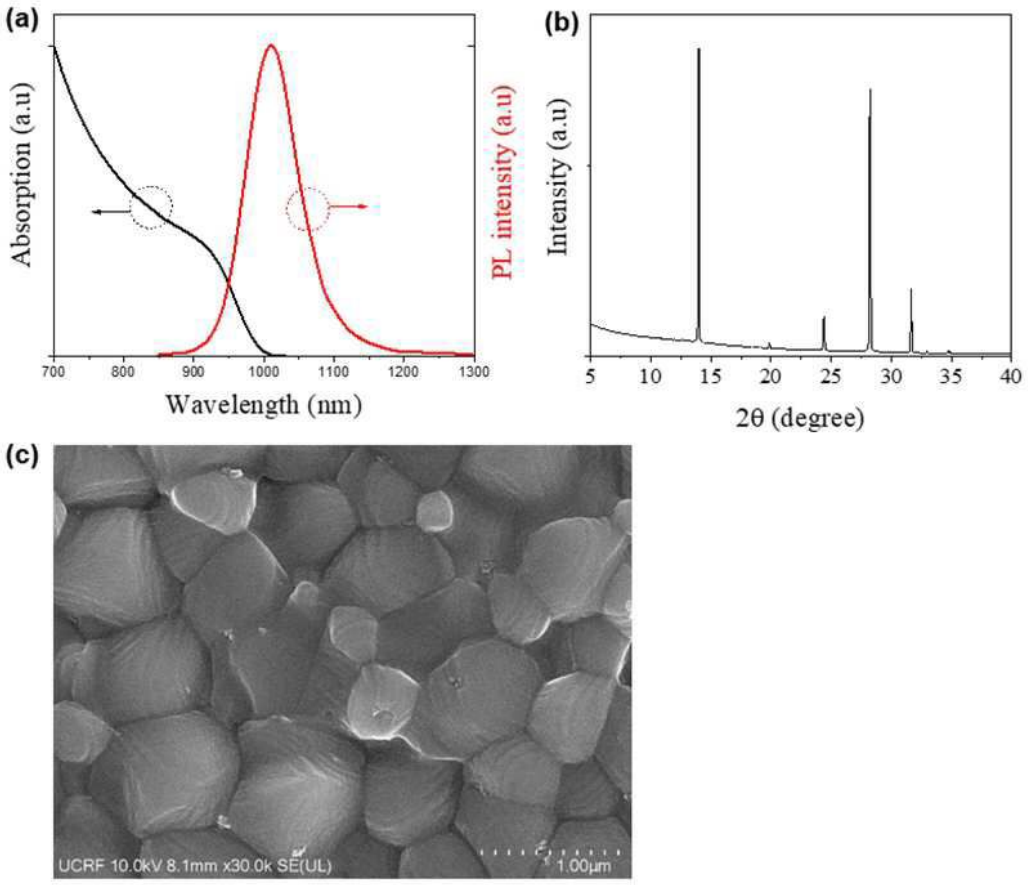
도면1


100
170
120
140
160
180
110
130
150
Hydrogen
Evolution
Reaction
H_2
H^+
Biomass
Oxidation
PMA^{5-}
PMA^{3-}
Oxidized
Biomass
Biomass
190

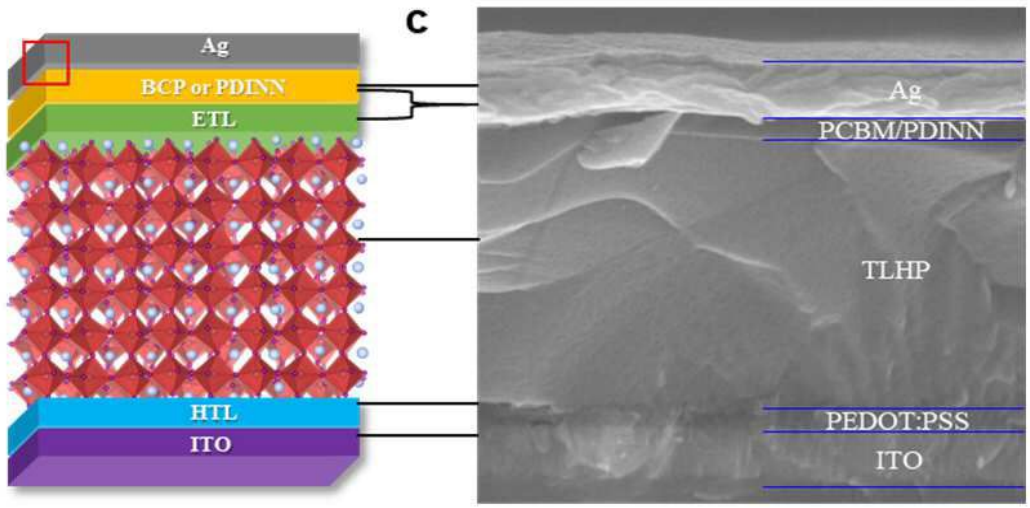
도면2


S100
제1 전극층을 제공
S110
제1 전극층 상에 정공 수송층을 형성
S120
정공 수송층 상에 페로브스카이트 물질을 포함하는 활성층을 형성
S130
활성층 상에 전자 수송층을 형성
S140
전자 수송층 상에 용액-증착을 이용하여 금속확산 방지층을 형성
S150
금속확산 방지층 상에 제2 전극층을 형성하여, 포토캐소드를 형성
S160
포토캐소드와 대향하도록 애노드를 배치
S170

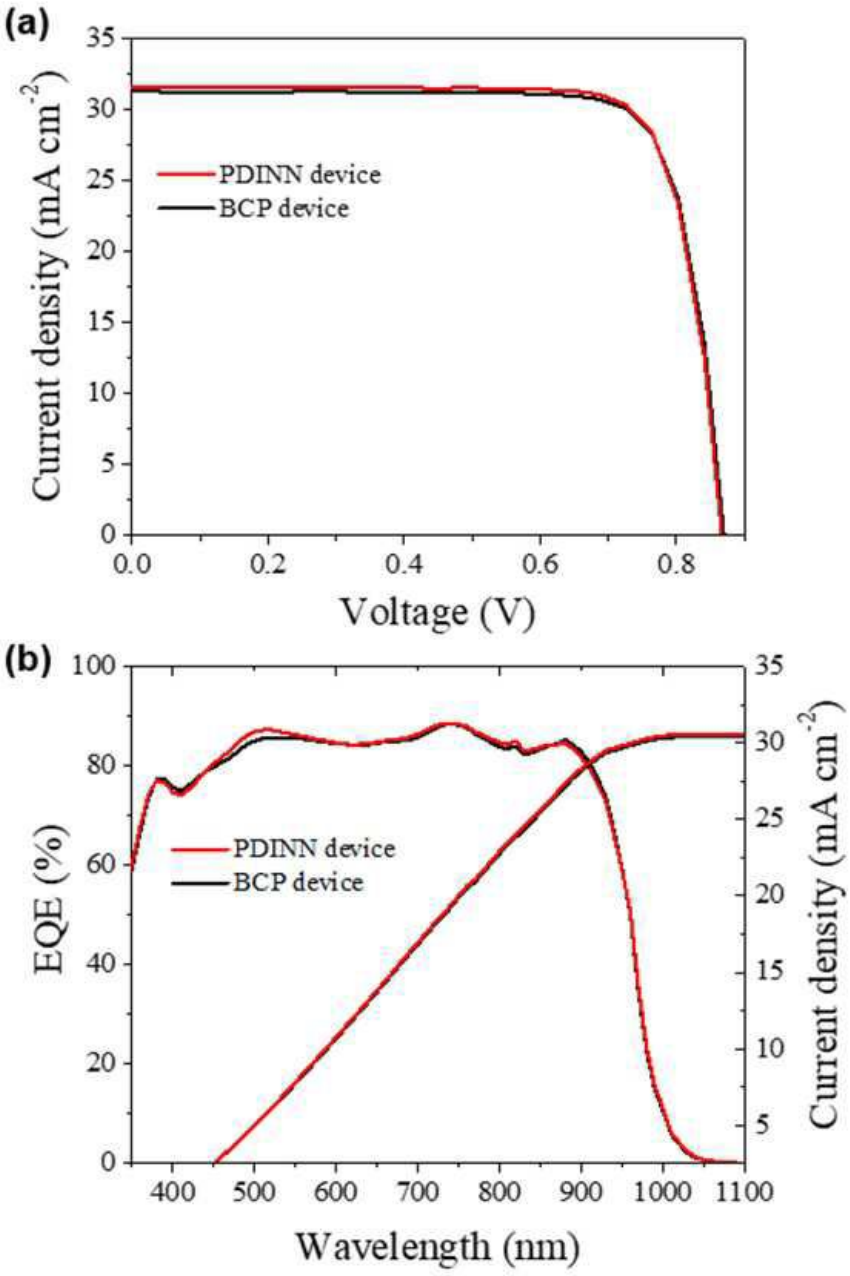
도면3


(a)
Absorption (a.u)
PL intensity (a.u)
700
800
900
1000
1100
1200
1300
Wavelength (nm)
(b)
Intensity (a.u)
5
10
15
20
25
30
35
40
2θ (degree)
(c)
UCRF 10.0kV 8.1mm x30.0k SE(UL)
1.00μm

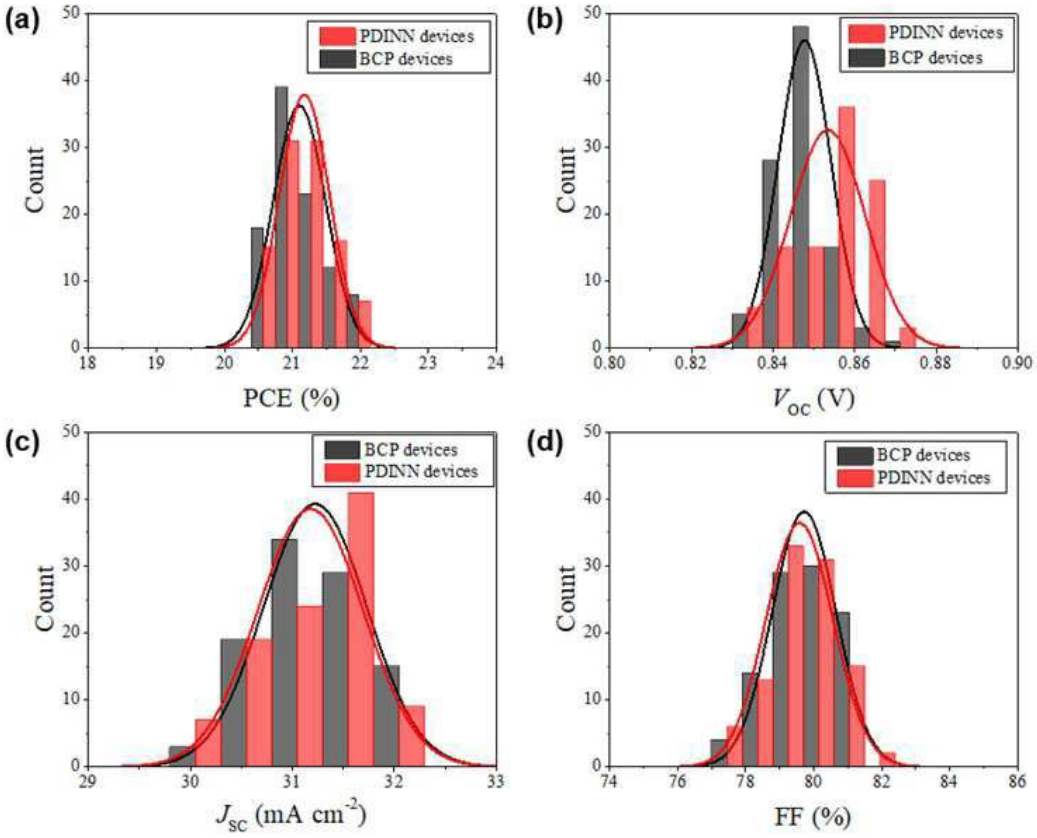
도면4


Ag
BCP or PDINN
ETL
HTL
ITO
C
Ag
PCBM/PDINN
TLHP
PEDOT:PSS
ITO

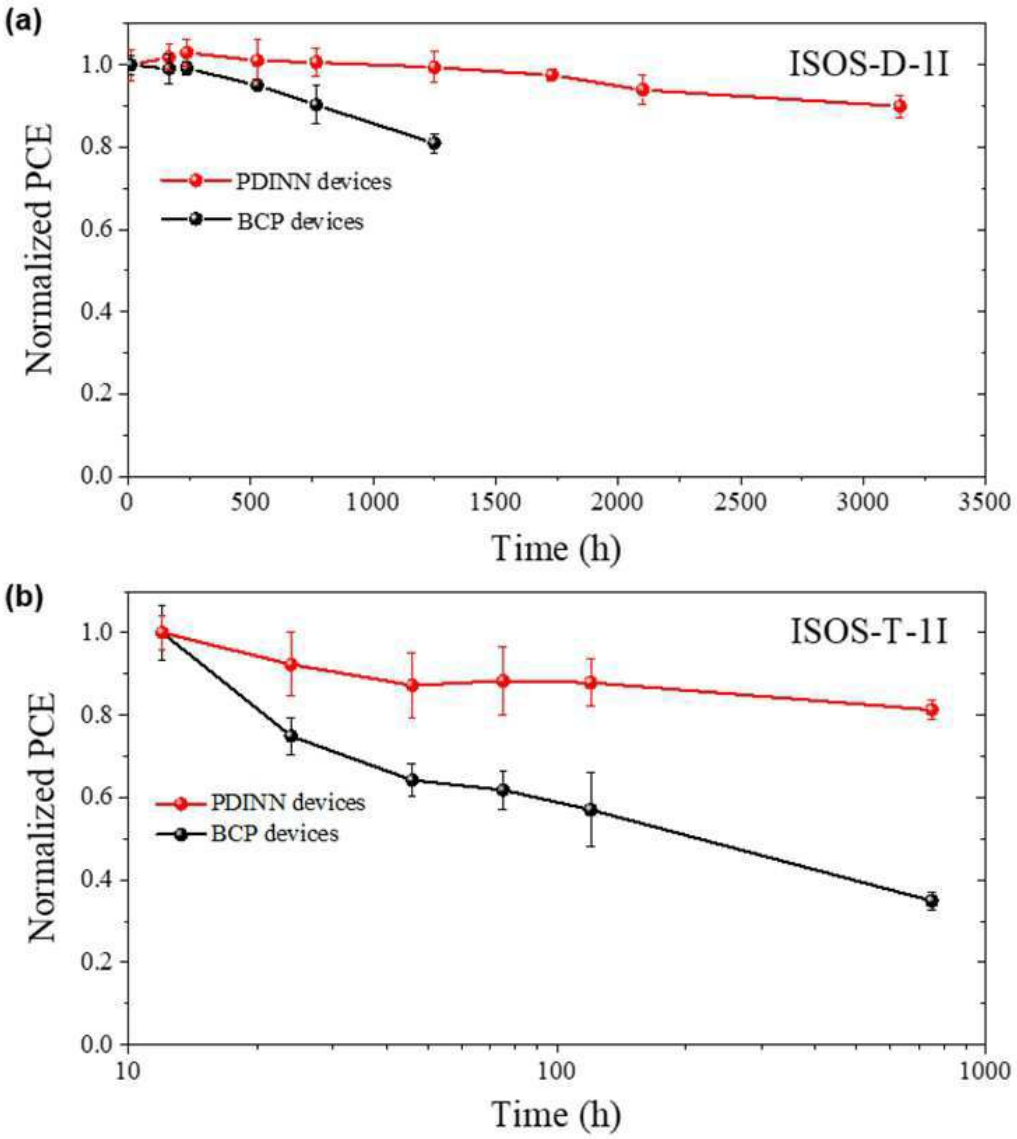
도면5


(a)
Current density (mA cm-2)
Voltage (V)
PDINN device
BCP device
(b)
EQE (%)
Current density (mA cm-2)
Wavelength (nm)
PDINN device
BCP device

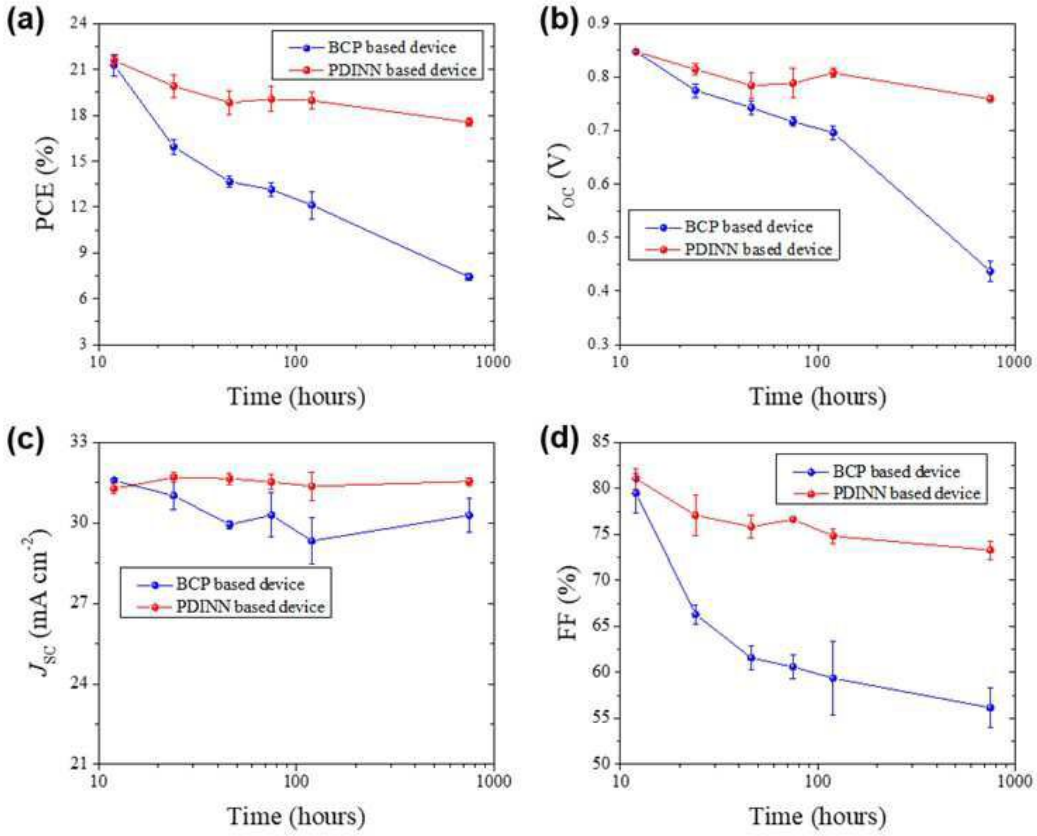
도면6


(a)
PDINN devices
BCP devices
Count
PCE (%)
(b)
PDINN devices
BCP devices
Count
V_{OC} (V)
(c)
BCP devices
PDINN devices
Count
J_{SC} (mA cm^{-2})
(d)
BCP devices
PDINN devices
Count
FF (%)

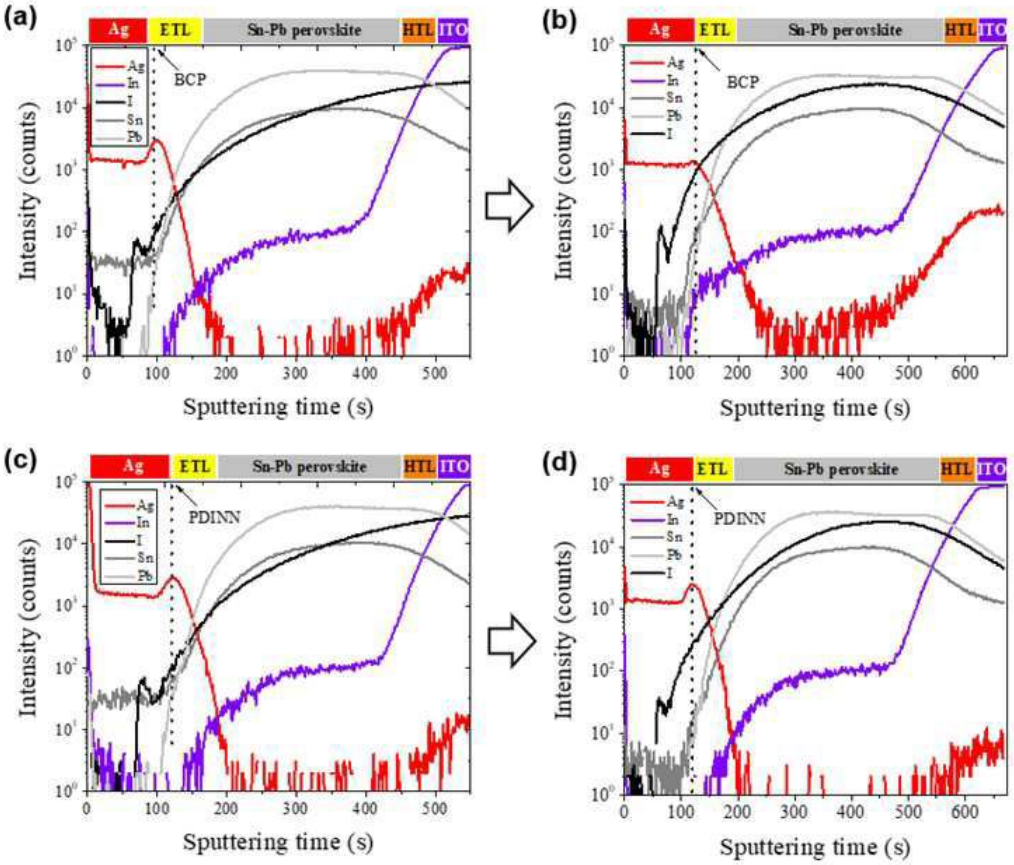
도면7


(a)
ISOS-D-1I
Normalized PCE
PDINN devices
BCP devices
Time (h)
(b)
ISOS-T-1I
Normalized PCE
PDINN devices
BCP devices
Time (h)

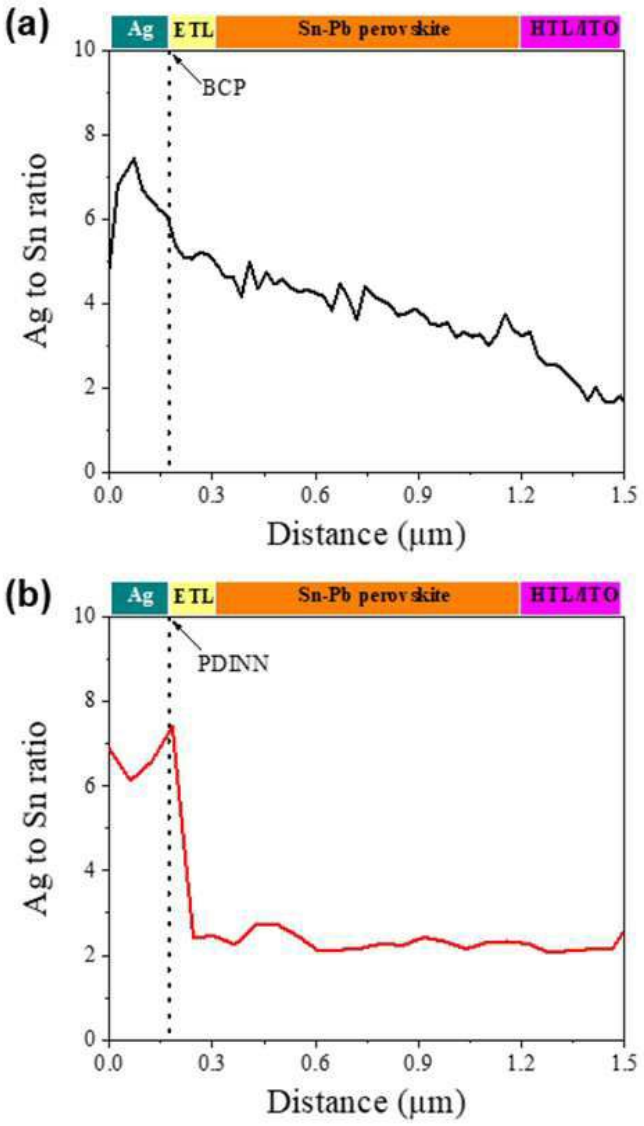
도면8


(a)
PCE (%)
Time (hours)
BCP based device
PDINN based device
(b)
V_{OC} (V)
Time (hours)
BCP based device
PDINN based device
(c)
J_{SC} (mA cm^{-2})
Time (hours)
BCP based device
PDINN based device
(d)
FF (%)
Time (hours)
BCP based device
PDINN based device

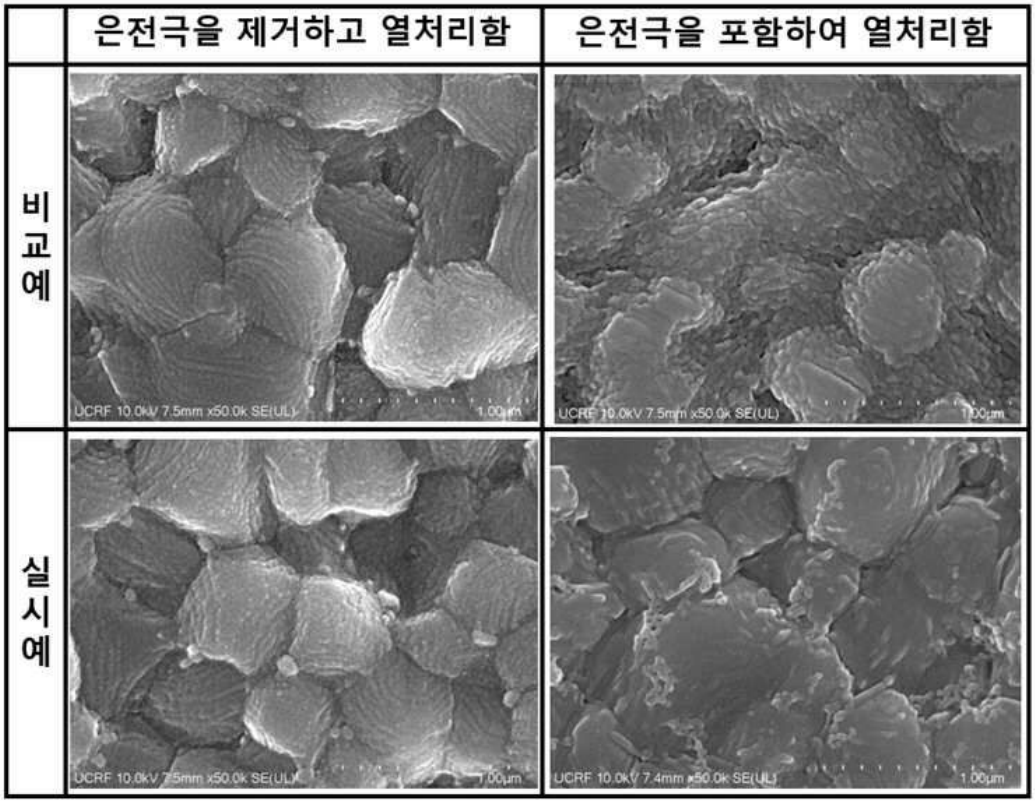
도면9


(a)
Ag
ETL
Sn-Pb perovskite
HTL
ITO
BCP
Ag
In
I
Sn
Pb
Intensity (counts)
Sputtering time (s)
(b)
Ag
ETL
Sn-Pb perovskite
HTL
ITO
BCP
Ag
In
Sn
Pb
I
Intensity (counts)
Sputtering time (s)
(c)
Ag
ETL
Sn-Pb perovskite
HTL
ITO
PDINN
Ag
In
I
Sn
Pb
Intensity (counts)
Sputtering time (s)
(d)
Ag
ETL
Sn-Pb perovskite
HTL
ITO
PDINN
Ag
In
Sn
Pb
I
Intensity (counts)
Sputtering time (s)

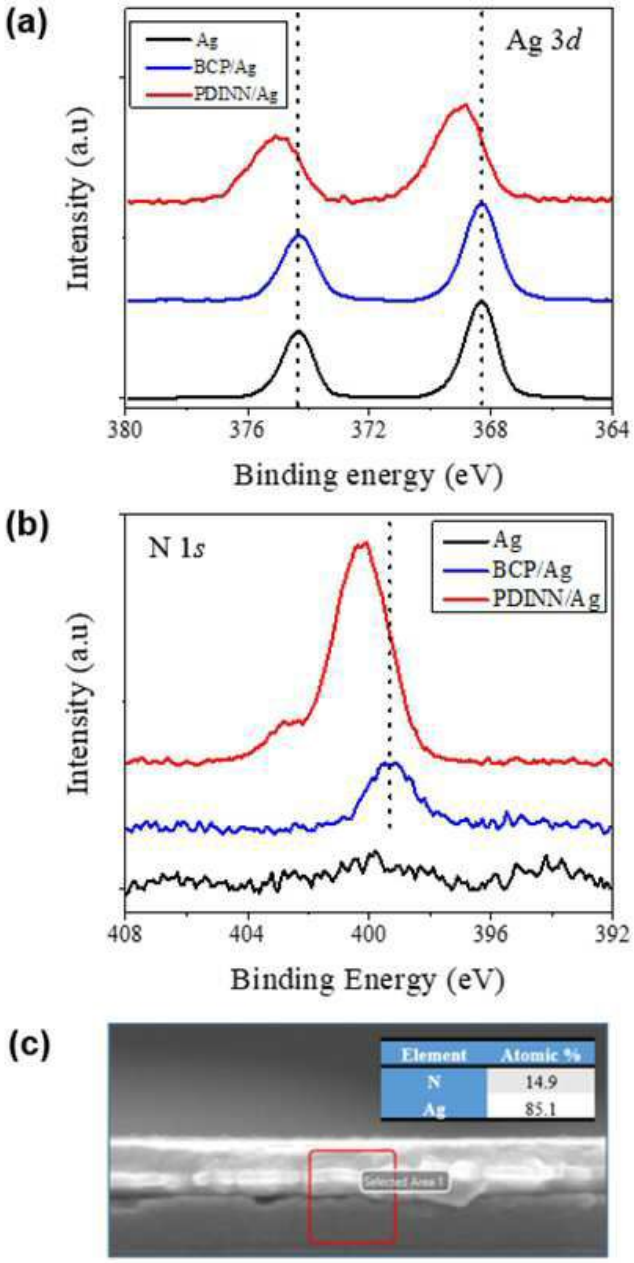
도면10


(a)
Ag
ETL
Sn-Pb perovskite
HTL/ITO
BCP
Ag to Sn ratio
Distance (μm)
(b)
Ag
ETL
Sn-Pb perovskite
HTL/ITO
PDINN
Ag to Sn ratio
Distance (μm)

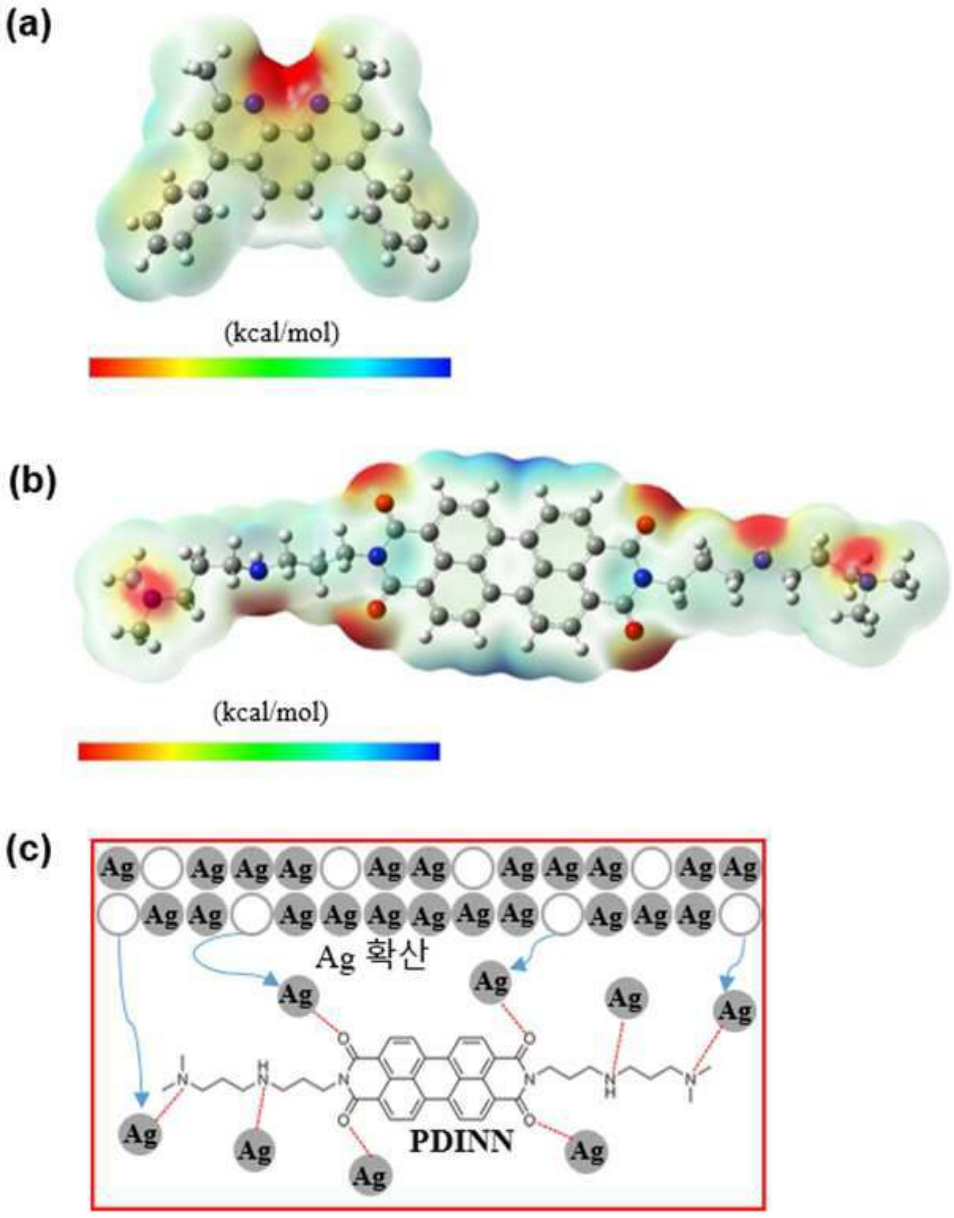
도면11


은전극을 제거하고 열처리함
은전극을 포함하여 열처리함
비교예
실시예
UCRF 10.0kV 7.5mm x50.0k SE(UL)
1.00μm
UCRF 10.0kV 7.5mm x50.0k SE(UL)
1.00μm
UCRF 10.0kV 7.5mm x50.0k SE(UL)
1.00μm
UCRF 10.0kV 7.4mm x50.0k SE(UL)
1.00μm

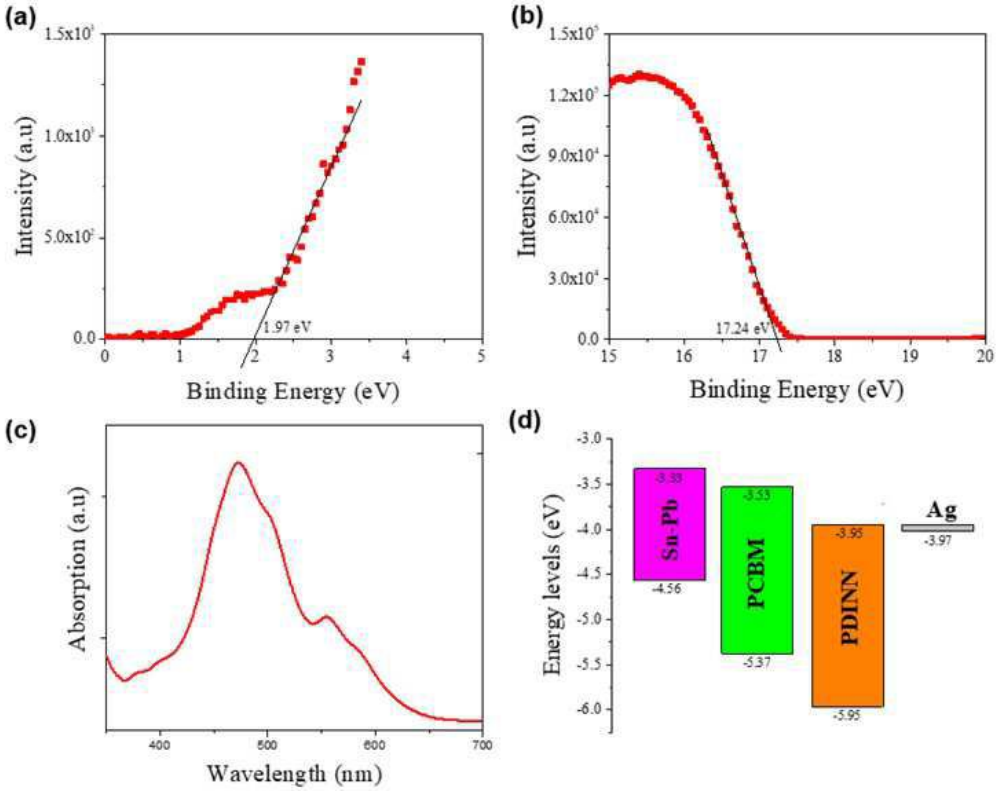
도면12


(a)
Ag
BCP/Ag
PDINN/Ag
Ag 3d
Intensity (a.u)
380
376
372
368
364
Binding energy (eV)
(b)
N 1s
Ag
BCP/Ag
PDINN/Ag
Intensity (a.u)
408
404
400
396
392
Binding Energy (eV)
(c)
Element
Atomic %
N
14.9
Ag
85.1

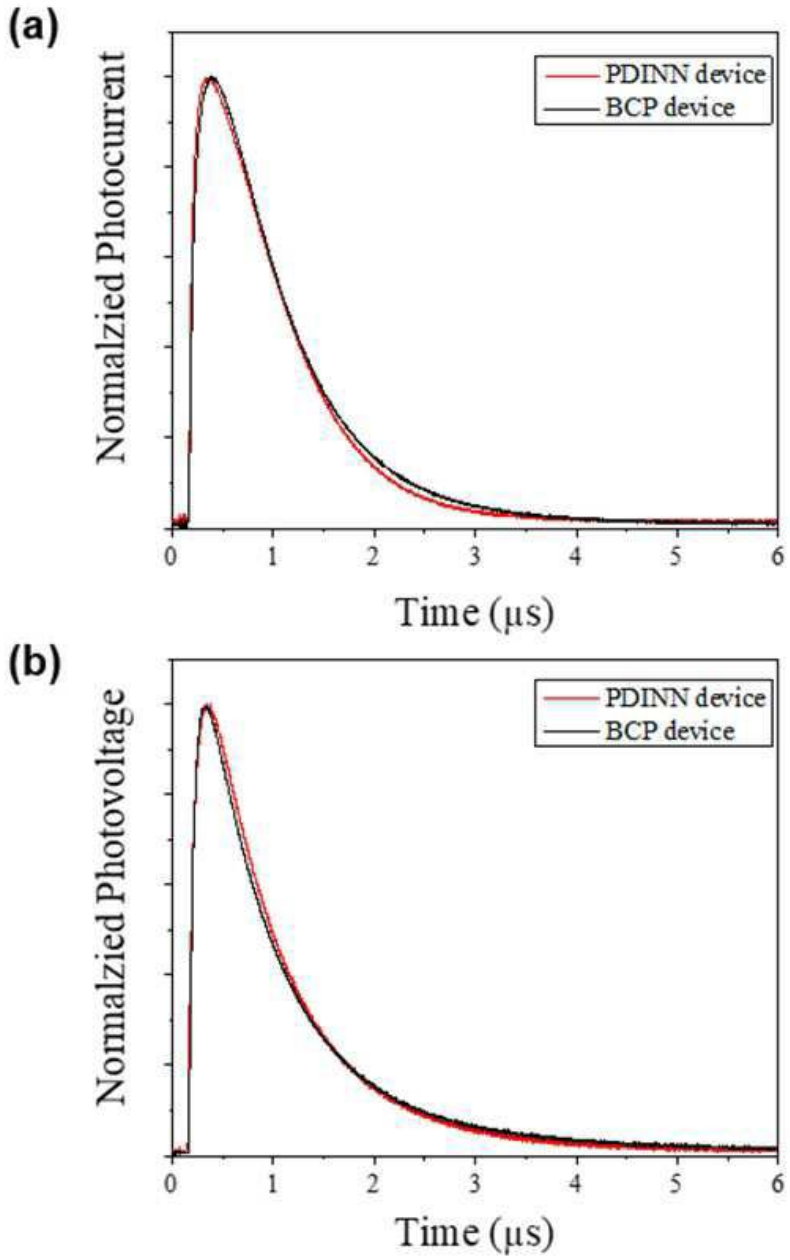
도면13



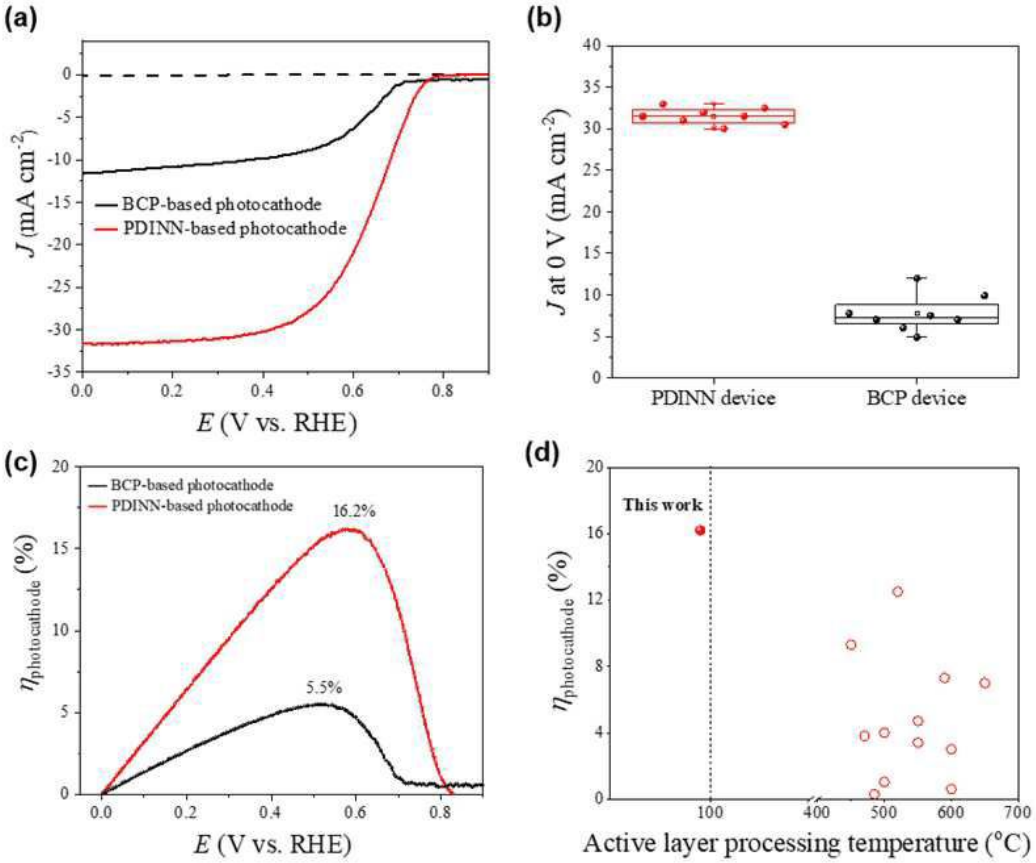
도면14


(a)
Intensity (a.u)
1.97 eV
Binding Energy (eV)
(b)
Intensity (a.u)
17.24 eV
Binding Energy (eV)
(c)
Absorption (a.u)
Wavelength (nm)
(d)
Energy levels (eV)
Sn-Pb
-3.93
-4.56
PCBM
-3.53
-5.37
PDINN
-3.95
-5.95
Ag
-3.97

도면15


(a)
Normalzied Photocurrent
PDINN device
BCP device
0
1
2
3
4
5
6
Time (μs)
(b)
Normalzied Photovoltage
PDINN device
BCP device
0
1
2
3
4
5
6
Time (μs)

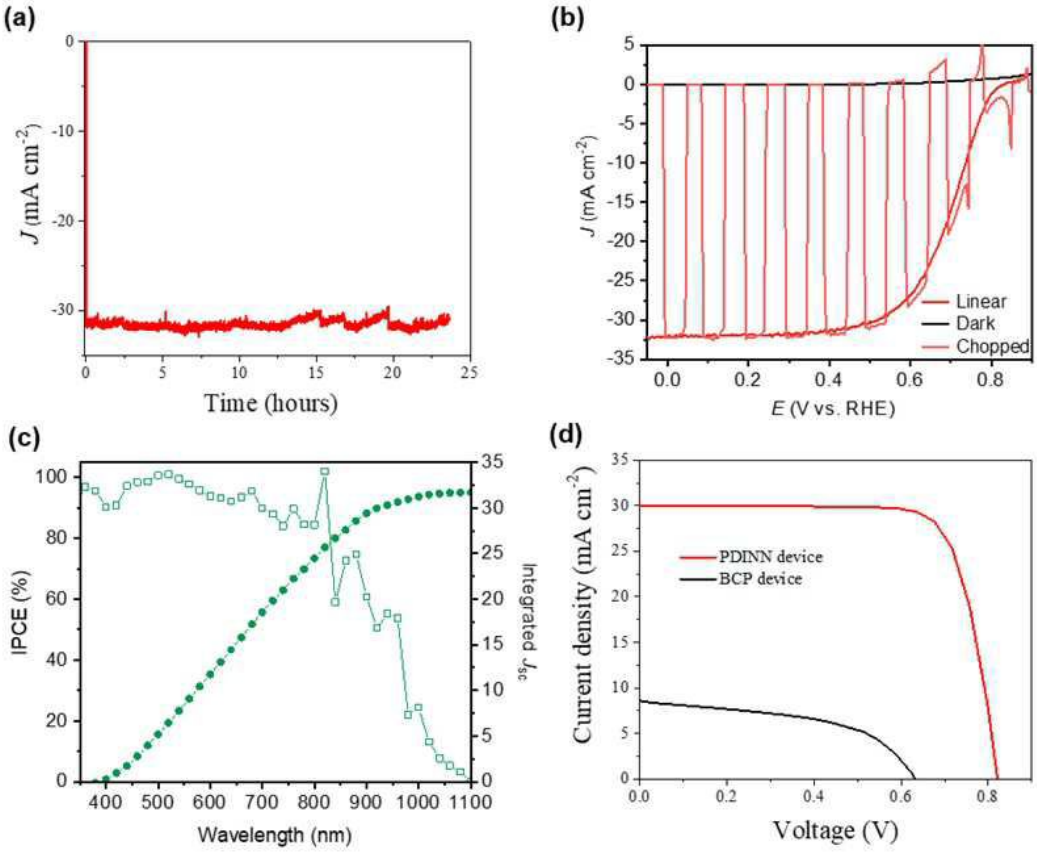
도면16



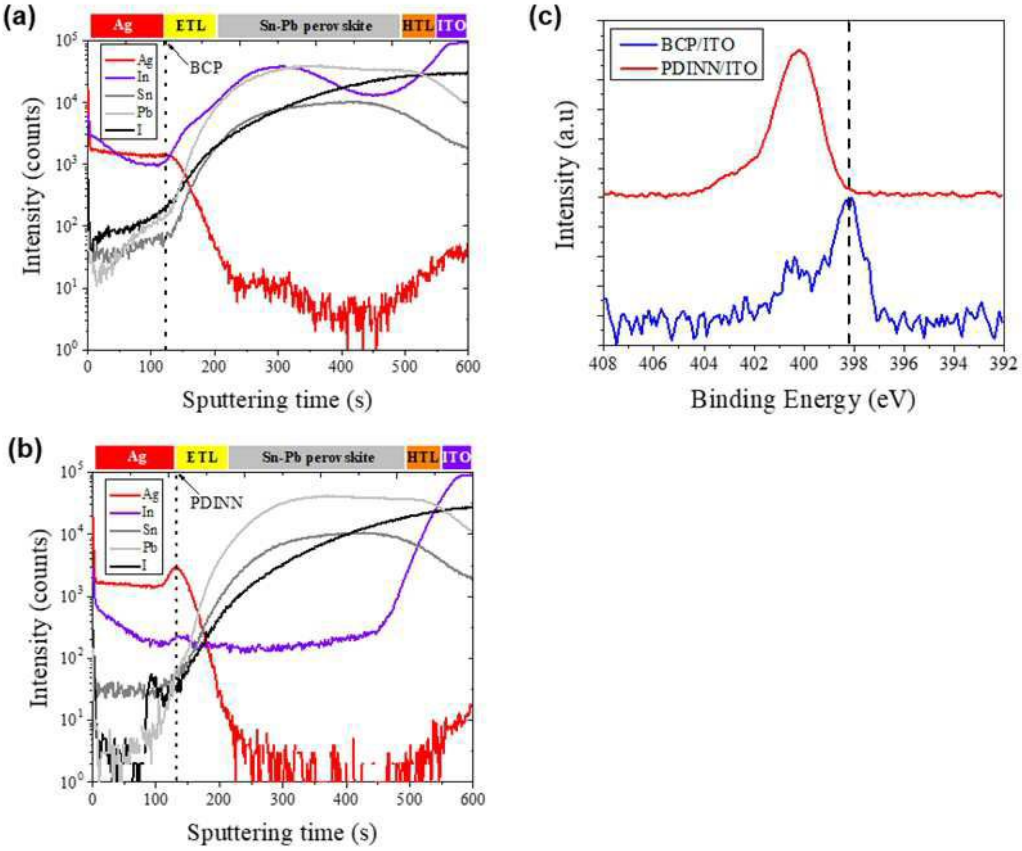
도면17

Photocathode	Bandgap (eV)	Onset (V)	Current ($mAcm^{-2}$)	ABPE (%)	Temperature processing	Reference
$Cu_2Cd_{0.4}Zn_{0.6}SnS_4$	1.4	0.6	17	4	500 °C	Joule 2, 537–548, 2018
$Cu(InGa)(SSe)_2$	1.32	0.2	11	0.3	485 °C	ACS Energy Lett. 2019, 4, 2937
$CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$	1.35	0.6	28	12.5	520 °C	Energy Environ. Sci., 2018, 11, 3003
$Cu_{1.9}Sn_{0.38}Ge_{0.62}S_3$	1.33	0.55	6	0.6	600 °C	J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 5698
$Cu(InGa)Se_2$	1.18	0.63	27.2	9.3	450 °C	Energy Environ. Sci., 2018, 11, 2025
Cu_2ZnSnS_4	1.38	0.72	28	7.3	590 °C	Energy Environ. Sci., 2021, 14, 1480
GeSe	1.3	0.45	10.5	1	500 °C	ACS Catal. 2019, 9, 3090−3097
CZTS	1.2	0.60	18	3	600 °C	Applied Catalysis B: Environmental 268 (2020) 118438
InGaAsP	0.95	0.45	30	7	650 °C	ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11, 25236
Sb_2Se_3	1.18	0.45	30.3	3.8	470 °C	Energy Environ. Sci., 2020, 13, 4362
Sb_2Se_3	1.18	0.50	20	3.4	550 °C	Nat. Commun. 11, 861 (2020)
Sb_2Se_3	1.18	0.50	35	4.7	550 °C	Applied Catalysis B: Environmental 286 (2021) 119890
$MA_{0.3}FA_{0.7}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$	1.23	0.80	32	16.2	95 °C	Our work

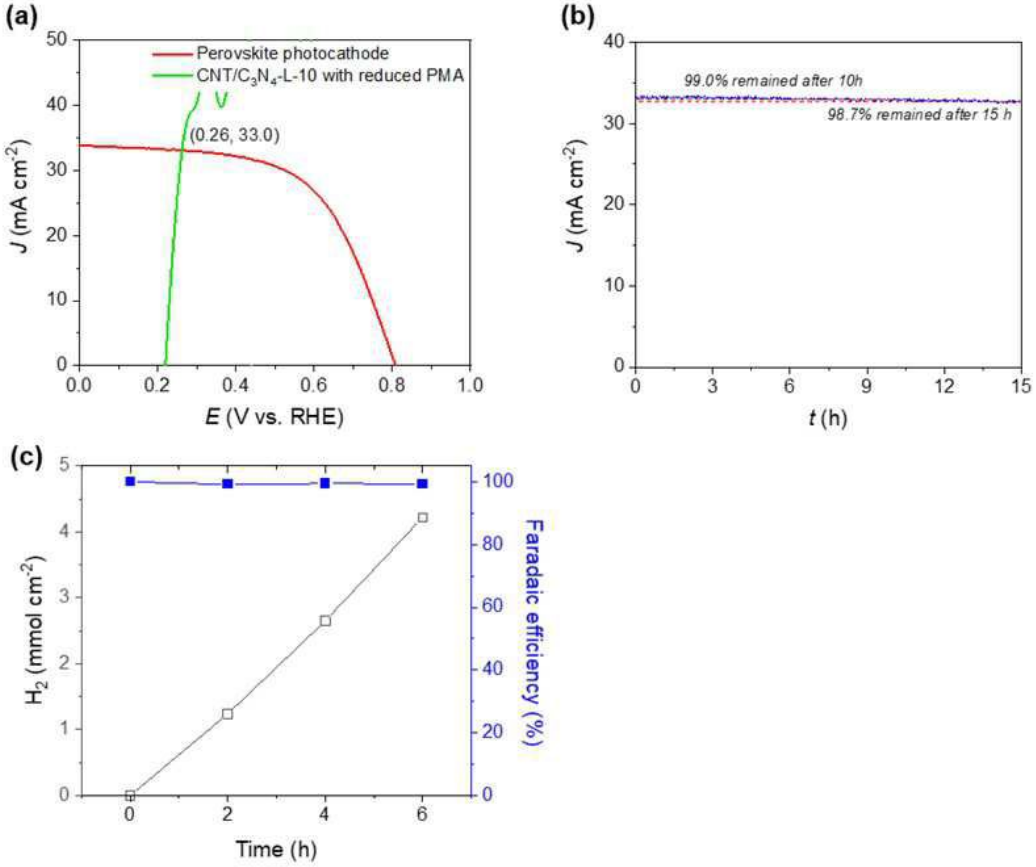
도면18


(a)
J (mA cm-2)
Time (hours)
(b)
J (mA cm-2)
E (V vs. RHE)
Linear
Dark
Chopped
(c)
IPCE (%)
Integrated Jsc
Wavelength (nm)
(d)
Current density (mA cm-2)
Voltage (V)
PDINN device
BCP device

도면19


(a)
Ag
ETL
Sn-Pb perovskite
HTL
ITO
BCP
Ag
In
Sn
Pb
I
Intensity (counts)
Sputtering time (s)
(b)
PDINN
(c)
BCP/ITO
PDINN/ITO
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)

도면20


(a)
Perovskite photocathode
CNT/C3N4-L-10 with reduced PMA
(0.26, 33.0)
J (mA cm-2)
E (V vs. RHE)
(b)
99.0% remained after 10h
98.7% remained after 15 h
J (mA cm-2)
t (h)
(c)
H2 (mmol cm-2)
Faradaic efficiency (%)
Time (h)