



등록특허 10-2676625



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년06월19일

(11) 등록번호 10-2676625

(24) 등록일자 2024년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C25B 9/50* (2021.01) *C25B 1/04* (2022.01)

*C25B 1/55* (2021.01) *C25B 11/052* (2021.01)

(52) CPC특허분류

*C25B 9/50* (2022.01)

*C25B 1/04* (2022.01)

(21) 출원번호 10-2022-0058282

(22) 출원일자 2022년05월12일

심사청구일자 2022년05월12일

(65) 공개번호 10-2023-0159732

(43) 공개일자 2023년11월22일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020190004942 A\*

Peizhao Liu, 보르도대학&교토대학 박사학위논문, 2021.\*

KR1020220018998 A

KR1020190022277 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

문주호

서울특별시 서초구 반포대로 275(반포동, 래미안 퍼스티지아파트)

이형수

서울특별시 중구 만리재로 175

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

남건필, 정지향, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 10 항

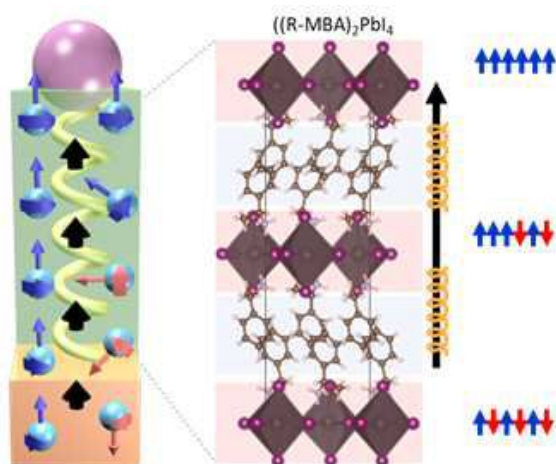
심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 기반 스핀 제어층을 포함하는 광전기화학 소자 및 이의 제조방법

## (57) 요약

본 발명은 페로브스카이트 기반 스핀 제어층을 포함하는 광전기화학 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 광전기화학 소자 및 이의 제조방법에 따르면, 간단한 용액 공정 방식으로 페로브스카이트 구조의 스핀 제어층을 제조하여 산소발생반응에 있어서 성능이 우수한 광전기화학 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

## 대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**C25B 1/55** (2021.01)

**C25B 11/052** (2021.01)

(72) 발명자

**마선일**

서울특별시 서대문구 이화여대길 50-12(대현동, 렉  
키대현아파트)

**탄제완**

서울특별시 서대문구 연희로12길 21-4(연희동)

**이찬욱**

서울특별시 영등포구 선유로43가길

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711153716
과제번호	2021R1A3B106892011
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	리더연구자지원사업
연구과제명	(통합Ezbaro)스핀-그린 수소 연구단(1/3)(1/3단계)(2021.06.01~2030.02.28)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전도성 기관 상에 위치하는 광흡수층; 및

상기 광흡수층 상에 위치하는 스핀 제어층;을 포함하고,

상기 스핀 제어층은 카이랄 유기물; 및 상기 카이랄 유기물에 결합하는 무기물을 포함하는 페로브스카이트 결정 구조의 유무기 하이브리드 화합물을 포함하며,

상기 스핀 제어층 상에 위치하는 정공 수송층을 더 포함하고,

상기 정공 수송층 상에 위치하는 4족 금속 산화물 전하전달층을 더 포함하고,

상기 유무기 하이브리드 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 4 중 어느 하나로 표시되는, 광전기화학 소자:

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 화학식 1 내지 4에서, A는 카이랄 유기물이고, M은 금속 이온이며, X는 할로젠 이온을 의미한다).

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광흡수층은  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $C_3N_4$ ,  $WO_3$ ,  $Bi_2WO_6$ ,  $BiVO_4$ ,  $CdS$ ,  $TaON$ ,  $CuWO_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Ta_3N_5$  및  $CaFe_2O_4$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 광전기화학 소자.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 카이랄 유기물은 S-Methylbenzylamine(S-MBA), R-Methylbenzylamine (R-MBA), S-(+)-Butylamine(S-BA) 및 R-(-)-Butylamine(R-BA)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 광전기화학 소자.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속은 준금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 광전기화학 소자.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 스핀 제어층의 두께는 10 내지 100 nm인, 광전기화학 소자.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 4족 금속 산화물 전하전달층 상에 위치하는 강자성 촉매층을 더 포함하는, 광전기화학 소자.

#### 청구항 9

(a) 전도성 기판 상에 광흡수층을 제조하는 단계;

(b) 무기물 전구체 및 카이랄 유기물을 용매에 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 혼합 용액을 광흡수층에 코팅하여 스핀 제어층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 (c) 단계 후에, (d) 상기 단계 (c)에서 형성된 스핀 제어층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계;를 더 포함하고,

상기 (d) 단계 후에, (e) 상기 단계 (d)에서 형성된 정공 수송층 상에 4족 금속 산화물 전하전달층을 형성하는 단계;를 더 포함하고,

상기 스핀 제어층은 상기 무기물 전구체 및 상기 카이랄 유기물이 결합하여 형성된 페로브스카이트 결정 구조의 유무기 하이브리드 화합물을 포함하며,

상기 유무기 하이브리드 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 4 중 어느 하나로 표시되는,

광전기화학 소자의 제조방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 화학식 1 내지 4에서, A는 카이랄 유기물이고, M은 금속 이온이며, X는 할로겐 이온을 의미한다).

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 용매는 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), DMF(Dimethylformamide), GBL( $\gamma$ -Butyrolactone), DMSO(dimethyl sulfoxide), NMP(N-methylpyrrolidone), 이소프로판올, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 클로로포름, 클로로벤젠으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 광전기화학 소자의 제조 방법.

#### 청구항 11

삭제

#### 청구항 12

삭제

#### 청구항 13

제9항에 있어서,

상기 (e) 단계 후에, (f) 상기 단계 (e)에서 형성된 4족 금속 산화물 전하전달층 상에 강자성 촉매층을 형성하는 단계;를 더 포함하는, 광전기화학 소자의 제조방법.

#### 청구항 14

제1항에 따른 광전기화학 소자에 광을 조사하여 수소를 제조하는 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 기반 스핀 제어층을 포함하는 광전기화학 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 광전기화학 물분해(PEC)는 물과 태양 에너지를 이용하여 수소 에너지를 발생시킬 수 있는 친환경적인 방법이다. 이에 효율적인 광전기화학 시스템을 구성하기 위하여 전극의 크기 및 구조를 바꾸거나, 촉매를 전극에 함께 합성하는 등의 방법으로 효율을 증대하려는 시도가 이루어져 왔다.

[0004] 광전기화학 물분해 과정에서 내구성이 뛰어난 PEC 장치의 설계는 비용을 결정하는 데 중요한 역할을 하기 때문에 수소 생산에 매우 중요하다. 그러나 구성 재료의 부식 및 분리로 인해 장기적인 안정성을 달성하는 것이 매우 어려운 것이 현실이다. 촉매와 보호층 사이에 기능층을 삽입하거나, 전해질 조성을 조절하는 등 다양한 전략을 통해 장치의 안정성을 어느 정도 향상시킬 수 있었으나, 점진적인 광전류 저하는 여전히 피하기 힘든 문제이다.

[0005] 물분해를 통한 수소 생산 과정에 있어서 속도 결정 단계는 다전자 반응인 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction; OER)이다. 다전자 반응의 경우 여러 화학 반응 경로가 존재하기 때문에 큰 과전압이 발생할 수 있으며, OER 반응의 느린 반응속도는 물분해 과정에 있어 큰 걸림돌로 인식되고 있다. 따라서, 수소 생산 효율의 향상을 위해서는 OER 반응의 개선이 우선시되어야 하고, OER 반응의 효율을 향상시킬 수 있는 소자의 개발이 여전히 필요한 실정이다.

[0006] PEC 물분해 시스템은 각 전극에서 태양광을 효율적으로 분배하고, 높은 광전압과 광전류를 모두 달성할 수 있는 구성을 유지할 경우에 이론상 최대 태양-수소 변환 효율(STH)은 25%이다. 그러나, HER-OER(수소 발생 반응-산소

발생 반응) 광전극으로 구성된 PEC 장치의 최대 STH 값은 약 3%로, 여전히 개선의 여지가 있다. PEC 장치의 이러한 낮은 효율은 부적합한 밴드갭을 가지는 흡수층에 의한 낮은 광흡수량과 적층형 소자의 레이어 간 밴드 에너지의 얼라인먼트가 부적절하기 때문이다. 특히, 광산화전극에서 OER과 관련된 높은 과전압 및 부반응으로 인해 성능 향상에 한계점이 있다. 기존 성능 향상 전략은 벌크 스케일에서의 미세구조 및 새로운 재료의 탐색과 마이크로/나노 스케일의 결정 성장 제어 기술에 국한되어 있었지만, 성능 향상에 한계가 있어, 여전히 효율적이고 안정적인 PEC 장치 개발 연구가 필요한 실정이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 카이랄 유기물을 포함하는 페로브스카이트 결정 구조의 유무기 하이브리드 화합물을 포함하는 스핀 제어층을 통하여 우수한 효율을 가지는 광전기화학 소자를 제공하는 것이다

[0009] 본 발명의 목적은 간단한 용액 공정 방식으로 페로브스카이트 결정 구조의 스핀 제어층을 포함하는 광전기화학 소자의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 전도성 기판 상에 위치하는 광흡수층; 및 상기 광흡수층 상에 위치하는 스핀 제어층;을 포함하고, 상기 스핀 제어층은 카이랄 유기물; 및 상기 카이랄 유기물에 결합하는 무기물을 포함하는 페로브스카이트 결정 구조의 유무기 하이브리드 화합물을 포함하며, 상기 유무기 하이브리드 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 4 중 어느 하나로 표시되는 광전기화학 소자를 제공한다.

[0012] [화학식 1]

[0013]  $A_2MX_4$

[0014] [화학식 2]

[0015]  $AMX_3$

[0016] [화학식 3]

[0017]  $A_3MX_6$

[0018] [화학식 4]

[0019]  $A_3M_2X_7$

[0020] (상기 화학식 1 내지 4에서, A는 카이랄 유기물이고, M은 금속 이온이며, X는 할로젠 이온을 의미한다).

[0021] 본 발명에 따른 광전기화학 소자에 있어서, 상기 광흡수층은  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $C_3N_4$ ,  $WO_3$ ,  $Bi_2WO_6$ ,  $BiVO_4$ ,  $CdS$ ,  $TaON$ ,  $CuWO_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Ta_3N_5$  및  $CaFe_2O_4$ 로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 상기 카이랄 유기물은 S-Methylbenzylamine(S-MBA), R-Methylbenzylamine (R-MBA), S-(+)-Butylamine(S-BA) 및 R-(-)-Butylamine(R-BA)으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으며, 상기 금속은 준금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 광전기화학 소자에 있어서, 상기 스핀 제어층의 두께는 10 내지 100 nm 일 수 있다.

[0023] 본 발명에 따른 광전기화학 소자에 있어서, 상기 스핀 제어층 상에 위치하는 정공 수송층을 더 포함할 수 있고, 상기 정공 수송층 상에 위치하는 4족 금속 산화물 전하전달층을 더 포함할 수 있으며, 상기 4족 금속 산화물 전하전달층 상에 위치하는 강자성 촉매층을 더 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명은 (a) 광흡수층을 제조하는 단계; (b) 무기물 전구체 및 카이랄 유기물을 용매에 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 혼합 용액을 광흡수층에 코팅하여 스핀 제어층을 형성하는 단계를 포함하는 광전기화학 소자의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 광전기화학 소자의 제조방법에 있어서, 상기 용매는 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), DMF(Dimethylformamide), GBL( $\gamma$ -Butyrolactone), DMSO(dimethyl sulfoxide), NMP(N-

methylpyrrolidone), 이소프로판올, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 클로로포름, 클로로벤젠으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0025] 삭제

[0026] 본 발명에 따른 광전기화학 소자의 제조방법에 있어서, 상기 (c) 단계 후에, (d) 상기 단계 (c)에서 형성된 스핀 제어층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 (d) 단계 후에, (e) 상기 단계 (d)에서 형성된 정공 수송층 상에 4족 금속 산화물 전하전달층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 (e) 단계 후에, (f) 상기 단계 (e)에서 형성된 4족 금속 산화물 전하전달층 상에 강자성 촉매층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명은 상기 광전기화학 소자에 광을 조사하여 수소를 제조하는 방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0029] 본 발명의 광전기화학 소자 및 이의 제조방법에 따르면, 간단한 용액 공정 방식으로 페로브스카이트 구조의 스핀 제어층을 제조하여 산소발생반응에 있어서 성능이 우수한 광전기화학 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 광전기화학 소자의 원리를 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 광전기화학 소자의 구조를 XRD로 관찰한 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 스핀 제어층의 카이랄 특성을 원편광이색성을 통하여 관찰한 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 광전기화학 소자의 카이랄 특성을 원편광이색성을 통하여 관찰한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 광전기화학 소자의 CISS를 c-AFM을 통하여 측정한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 2에 따른 광전기화학 소자의 전기적 성능을 측정한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 3에 따른 광전기화학 소자의 전기적 성능을 측정한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 4에 따른 광전기화학 소자의 전기적 성능을 측정한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 광전기화학 소자 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0033] 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.

[0034] 이 때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명을 생략한다.

[0035] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0036] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

[0037] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[0038] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성

요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0040] 수소 발생 반응은 2전자 반응일뿐만 아니라 유일하게 환원 반응이 일어나는 반면에, 산소 발생 반응의 경우 4전자 반응으로 매우 느린 반응 속도를 나타내고, 과산화수소와 경쟁적인 반응을 해야 할 뿐만 아니라, 전극 표면을 산화시키는 문제점으로 인해 전하의 손실이 야기된다. 즉, 수소 생산 효율은 더 낮은 광전류 값에 따라 결정되기 때문에, 효율을 증대시키기 위해서는 산소 발생 반응의 개선이 필요하다.

[0041] 일반적인 산소 발생 반응에서는 2개의 물 분자가 산화되어 단일항 상태의 산소분자( $^1\text{O}_2$ )를 생성한다. 단일항 상태의 산소가 바닥 상태의 삼중항 산소( $^3\text{O}_2$ )보다 에너지가 약 100 KJ/mol 높다는 점을 고려하면, 수소 생산 효율은 삼중항 산소를 생성하는 광산화전극의 능력에 크게 의존한다. 또한, 최종 산물인 산소 분자는 대부분 삼중항 바닥상태의 상자성을 가지기 때문에 같은 방향의 스핀을 가지는 표면 중간체의 조합만 있을 경우 쉽게 형성되며, 동시에 단일항 상태인 산소와 과산화수소의 형성이 억제된다. 단일항 상태인 산소와 과산화수소의 형성이 산소 발생 반응 공정에서 큰 과전위의 원인으로, 스핀이 제어된다면 과전위가 감소되어 전체 물분해 공정의 효율을 향상시킬 것이다.

[0042] 이에, 본 발명에 따른 스핀제어 효과를 기반으로 하는 물분해 기술은 산소 발생 반응 이외의 경쟁 반응을 억제하고, 삼중항 생성물의 에너지 준위가 단일항 생성물의 에너지 준위보다 낮은 경우 과전위를 줄일 수 있는 효과가 있다.

[0044] 본 발명에 따른 광전기화학 소자는 전도성 기판 상에 위치하는 광흡수층; 및 상기 광흡수층 상에 위치하는 스핀 제어층;을 포함하고, 상기 스핀 제어층은 카이랄 유기물; 및 상기 카이랄 유기물에 결합하는 무기물을 포함하는 페로브스카이트 결정 구조의 유무기 하이브리드 화합물을 포함하며, 상기 유무기 하이브리드 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 4 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0045] [화학식 1]

[0046]  $\text{A}_2\text{MX}_4$

[0047] [화학식 2]

[0048]  $\text{AMX}_3$

[0049] [화학식 3]

[0050]  $\text{A}_3\text{MX}_6$

[0051] [화학식 4]

[0052]  $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_7$

[0053] (상기 화학식 1 내지 4에서, A는 카이랄 유기물이고, M은 금속 이온이며, X는 할로젠 이온을 의미한다).

[0055] 일 구체예에 있어, 상기 광흡수층은 일반적인 광전기화학 소자에 사용되는 물질이라면 제한되지 않으나, 이의 비한정적인 예로  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{TaON}$ ,  $\text{CuWO}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  및  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 물질을 선택할 수 있고, 바람직하게는  $\text{BiVO}_4$ 를 선택할 수 있다.  $\text{BiVO}_4$ 는 수성 매질에서의 광화학적 안정성 및 환경친화적 특성을 가지고 있고, 비교적 낮은 밴드갭 에너지를 고유 특성으로 하여 가시광선 영역의 빛 에너지를 흡수하는 특성을 가지며,  $\text{BiVO}_4$ 의 전자 및 정공의 유효질량은 다른 반도체의 유효 질량보다 가볍기 때문에 전자-정공 쌍의 분리에 유리하고, 특히 n형 광산화전극 물질 중에서 물 분해에서 가장 높은 성능을 보이는 장점이 있다.

[0057] 일 구체예에 있어, 상기 카이랄 유기물은 카이랄성(chirality)을 가지고 있는 유기 분자를 지칭할 수 있다. 여기서 카이랄성이란 유기 분자 자체 및 유기 분자의 거울상이 서로 포개질 수 없는 구조를 의미한다. 유기 분자 및 유기 분자의 거울상이 서로 포개어질 수 없기 때문에 서로 다른 화합물이며, 이를 거울상 이성질체라 한다. 거울상 이성질체는 구조가 동일하고 치환기의 위치가 대칭적으로 존재하므로 고유 광회전도를 제외하고는 모든 물리적, 화학적 성질이 동일하다.

[0058] 일 구체예에 있어, 상기 카이랄 유기물은 S-Methylbenzylamine(S-MBA), R-Methylbenzylamine (R-MBA), S-(+)-



Butylamine(S-BA) 및 R(-)-Butylamine(R-BA)으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 S-Methylbenzylamine(S-MBA) 및 R-Methylbenzylamine (R-MBA)을 선택할 수 있다. 여기서 S-MBA의 아미노기는 지면의 앞으로 나와있고, R-MBA의 아미노기는 지면의 뒤로 물러나 있어 서로 동일하지 않은 카이랄 구조를 가지는 MBA를 의미한다. 이러한 카이랄 유기물 내에 존재하는 helical field에 의해 스핀이 한 방향으로 정렬되고, 전하가 helical field를 통과하면 전자식과 유사한 효과로 한쪽 방향의 스핀만 안정해져 스핀이 정렬되는 장점이 있다.

[0060] 일 구체예에 있어, 상기 무기물은 금속 이온 및 할로젠 이온을 포함할 수 있다. 상기 금속 이온은 준금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 여기서 준금속은 붕소(B), 실리콘(Si), 저머늄(Ge), 비소(As), 안티몬(Sb), 텔루륨(Te) 및 폴로늄(Po) 중 적어도 하나를 포함할 수 있고, 전이금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au) 및 수은(Hg) 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며, 전이후금속은 납(Pb), 비스무트(Bi), 주석(Sn) 및 인듐(In) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또한, 상기 할로젠 이온은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I) 및 아스타틴(At) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0062] 전술한 카이랄 유기물 및 상기 카이랄 유기물에 결합되는 무기물을 포함하는 페로브스카이트 결정 구조의 유무기 하이브리드 화합물은 상기 화학식 1과 같이  $A_2MX_4$ 의 화학식으로 구성될 수 있다. 이는 예시적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며,  $AMX_3$ ,  $A_3MX_6$  및  $A_3M_2X_7$ 와 같은 화학식으로 구성될 수 있다.

[0063] 상기 화학식  $A_2MX_4$ ,  $AMX_3$ ,  $A_3BX_6$  및  $A_3B_2X_7$ 은 양이온(A 및 M)과 음이온(X)을 가지고 있으므로, 유무기 하이브리드 화합물이라는 용어가 사용될 수 있다. 또한, 상기 유무기 구조의 하이브리드 화합물은 페로브스카이트 결정 구조를 가질 수 있으며, 페로브스카이트 결정 구조를 가짐으로 인하여 페로브스카이트의 조성에 따라 강유전성, 반도체성, 초전도성, 이온 전도성, 혼합도전성, 전기 광학 효과 및 촉매능의 특성을 가질 수 있다.

[0065] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 결정 구조의 유무기 하이브리드 화합물을 나타낸다. 상기 유무기 하이브리드 화합물은 카이랄 유기물 및 카이랄 유기물에 결합되는 무기물을 포함할 수 있다. 상기 무기물은 금속 이온 및 할로젠 이온을 포함할 수 있으며, 여기서 금속 이온은 준금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0066] 도 1을 참조하면, 상기 페로브스카이트 결정 구조는 카이랄 유기 분자(S-MBA, R-MBA)가 금속 이온 및 할로젠 이온으로 이루어진 무기 분자와 결합한 구조이다. 여기서, 금속 이온은 납(Pb)이 사용되었고, 할로젠 이온으로는 요오드(I)가 사용될 수 있으나, 이는 예시적일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 금속 이온은 준금속, 전이금속 및 전이후금속 중 어떤 금속 이온이든 사용 가능하며, 할로젠 이온 또한 종류에 관계없이 사용 가능하다.

[0067] 구체적으로, 페로브스카이트 결정 구조 내에서, 팔면체 중심에 1개의 금속 이온이 배치되고 상기 팔면체의 꼭지점에 6개의 할로젠 이온이 배치되어 하나의 무기 분자를 구성하고, 이러한 무기 분자들은 횡방향으로 하나의 할로젠 이온을 공유하여 결합되고, 종방향으로 적어도 하나 초과와 카이랄 유기 분자를 통해 결합될 수 있다. 예를 들면, 횡방향의 2개의 무기 분자들은 각각 하나의 할로젠 이온을 공유하여 결합되며, 종방향으로 2개의 무기 분자들은 2개의 카이랄 유기 분자들을 통해 결합될 수 있다. 이러한 횡방향의 무기 분자들간 결합과 종방향의 무기 분자들간 결합을 통해 연속된 2차원 형태로 확장된 카이랄 구조체가 형성될 수 있으며, 상기 카이랄 구조체의 표면에서 전자와 양공과 같은 전하 전달체가 이동할 수 있다.

[0069] 즉, 광흡수층에서 생성된 전자가 카이랄 유기물 및 상기 카이랄 유기물에 결합하는 무기물을 포함하는 페로브스카이트 결정 구조의 유무기 하이브리드 화합물 내에서 정전기적 전위를 따라 이동하면서 이동방향과 수직인 힘을 받게 되는데, 이 때 로렌츠 힘이 작용하여 자기장이 형성되고, 전자의 스핀과 형성된 자기장이 유효 스핀 궤도 커플링에 의하여 스핀이 한쪽으로 정렬된 전류를 생성하게 된다. 이러한 원리를 CISS(Chiral induced spin selectivity) 효과라 하고, 이를 통하여 재료 표면뿐만 아니라 카이랄 소자 내부를 이동하는 동안에 스핀 정렬이 일어나 전하의 후방 산란을 방지하고, 전하의 손실을 줄이면서 특정 방향으로의 전하 흐름을 유도하며, 외부 자기장을 가해주지 않아도 소자 자체적으로 스핀이 정렬되는 효과가 있다.

[0070] 이를 산소 발생 반응에 적용하여 스핀을 제어하면 파울리의 배타원리에 의하여 과전위를 가지는 단일한 산소 분

자와 부반응인 과산화수소 생성을 억제하여 산소 발생 반응의 효율을 증가시키는 효과가 있다.

- [0071] 기존 CISS 효과를 OER 광산화전극에 적용하는 연구는 카이랄 유기 분자를 광산화전극에 흡착시키는 방식이었는데, 이는 따로 제작된 유기 분자를 단순히 드롭캐스팅 후 건조하거나 초음파 방법으로 광전극에 흡착시켰기 때문에 장기간 구동시 물리적 탈착 및 낮은 내화학성으로 인한 안정성 문제가 발생하는 문제가 있었다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학 소자는 유기물 대비 높은 내화학성과 전기화학적 특성을 가지는 장점이 있다.
- [0072] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학 소자를 사용하여 산소발생 반응을 평가하였을 때, 온셋 포텐셜, 충전률(FF), 광전류 모두 크게 향상되는 결과를 관찰할 수 있고, 특히 재결합이 쉽게 일어나는 저전압 영역에서부터 광전류의 기울기가 확연하게 증가하여 충전률이 향상되며, 이를 통하여 스핀이 제어됨을 확인할 수 있다. 또한, 전극에서 생성된 전하는 스핀제어층을 통과하는 동안 후방 산란이 제한되어 계면 방향으로만 스핀이 정렬된 상태로 전달되며, 동시에 계면에서는 같은 스핀 상태를 갖는 전하 사이의 재결합이 억제될 수 있기 때문에, 흡수된 광자를 100%에 가깝게 산소 발생에 사용할 수 있어 충전률과 광전류를 향상시킬 수 있다.
- [0074] 일 구체예에 있어, 상기 페로브스카이트 결정 구조의 유무기 하이브리드 화합물을 포함하는 스핀 제어층의 두께는 10 내지 100 nm 일 수 있고, 바람직하게는 20 내지 80 nm 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 30 내지 70 nm 일 수 있다. 상기 범위 두께의 스핀 제어층을 가지는 광전기화학 소자의 경우, 빛의 흡수로 인한 우수한 광전율과 CISS 효과를 모두 가질 수 있는 장점이 있다.
- [0076] 일 구체예에 있어, 상기 스핀 제어층 상에 위치하는 정공 수송층을 더 포함할 수 있다. 여기서 정공 수송층은 정공 이동도가 빠른 선형 고분자 물질을 사용할 수 있고, 이의 비한정적인 예로 TFB(Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine))], PTAA(Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]), PolyTPD(Poly[N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine]), Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(N,N'-diphenyl)-N,N'-di(p-butylphenyl)-1,4-diamino-benzene]] end capped with dimethylphenyl, Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(N,N'-bis{4-butylphenyl}-benzidine-N,N'-{1,4-diphenylene})], Poly[(9,9-dihexylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(N,N'-bis{p-butylphenyl}-1,4-diaminophenylene)], Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(N,N'-bis{p-butylphenyl}-1,1'-biphenylene-4,4'-diamine)] 및 Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(p-butylphenyl))diphenylamine)]으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 PTAA(Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine])를 포함할 수 있다. 이를 통하여 정공 수송 능력이 향상되어 우수한 충전률과 광전류를 나타낼 수 있는 장점이 있다.
- [0078] 일 구체예에 있어, 상기 정공 수송층 상에 위치하는 4족 금속 산화물 전하전달층을 더 포함할 수 있다. 여기서 4족 금속은 Ti(티타늄) 또는 Zr(지르코늄)일 수 있고, 바람직하게는 Ti 일 수 있다. 또한, 4족 금속 산화물 전하전달층의 4족 금속 산화물은  $TiO_2$  또는  $ZrO_2$  일 수 있고, 바람직하게는  $TiO_2$  일 수 있다. 여기서  $TiO_2$ 는 밴드 갭에 해당하는 빛 에너지를 받게 되면 가전자대(VB; valence band)에서 전도대(CB; conduction band)로 전자가 여기(excited)되고, 가전자대에는 정공(hole)이 남게 된다. 가전자대에 생긴 정공은  $TiO_2$  표면에서 OH 라디칼을 형성시켜 촉매 표면에 흡착된 기질들과 반응을 진행하여 유기물을 산화시킨다. 전도대로 여기된 전자는 정공이 촉매 표면에 흡착된 기질과 산화반응에 의해 원래의 상태로 되돌아가면 재결합할 수 있는 자리를 잃어 표면에 있는 이웃한 Ti(IV) 또는 촉매 내부에 있는 Ti에 전자를 주어 4(IV)가에서 3(III)가로 환원시키게 되고, 이러한 원리로  $TiO_2$ 는 본 발명의 광전극의 전하전달층으로 사용될 수 있다.
- [0080] 일 구체예에 있어, 4족 금속 산화물 전하전달층 상에 위치하는 강자성 촉매층을 더 포함할 수 있다. 여기서 강자성 촉매는 고스핀 이온과 저스핀 이온의 결합에 의한 강자성 양자 스핀 교환 상호작용이 가능한 물질이라면 제한없이 사용이 가능하나, 바람직하게는  $NiFeO_x$ 를 사용할 수 있고, 여기서 x는 1이 아닌 임의의 수를 의미한다.  $NiFeO_x$ 는 고스핀  $Fe^{3+}$ 와 저스핀  $Ni^{3+}$ 의 결합에 의한 강자성 양자 스핀 교환 상호작용(ferromagnetic quantum spin exchange interactions)으로 높은 촉매능을 갖게 된다. 이러한 강자성  $NiFeO_x$ 를 증착하게 되면, OER 반응의 촉매능 향상과 스핀 제어층에 의하여 이루어진 정렬된 스핀의 유지를 동시에 수행할 수 있는 장점이 있다.
- [0082] 본 발명에 따른 광전기화학 소자의 제조방법은 (a) 광흡수층을 제조하는 단계; (b) 무기물 전구체 및 카이랄 유기물을 용매에 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 혼합 용액을 광흡수층에 코팅하여 스핀 제어

층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0084] 일 구체예에 있어, 상기 (b) 단계에서 무기물은 금속일 수 있고, 금속은 준금속, 전이금속 및 전이후금속 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며,  $PbI_2$ ,  $PbO$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $GeO$ ,  $ZnO$ ,  $PbO$ ,  $CdO$ ,  $V_2O_5$ ,  $SnO$ ,  $ZrO_2$  및  $MoO_3$ 와 같은 금속 화합물을 무기물 전구체로 사용할 수 있다.

[0085] 또한, 카이랄 유기물은 S-Methylbenzylamine(S-MBA), R- Methylbenzylamine (R-MBA), S-(+)-Butylamine(S-BA) 및 R-(-)-Butylamine(R-BA) 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이는 예시적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며 카이랄성을 갖는 다른 유기물을 포함할 수도 있다.

여기서 용매는 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), DMF(Dimethylformamide), GBL( $\gamma$ -Butyrolactone), DMSO(dimethyl sulfoxide), NMP(N- methylpyrrolidone), 이소프로판올, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 클로로포름, 클로로벤젠으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 무기물 전구체 및 카이랄 유기물을 용해시킴으로써, 전자와 양공과 같은 전하 전달체의 이동이 가능하며, 양호한 내구성 및 수명을 갖는 고성능의 스핀 제어층을 제조할 수 있다.

[0086] 삭제

[0088] 일 구체예에 있어, 상기 (c) 단계에서 상기 결정성 용액을 광흡수층에 코팅하여 스핀 제어층을 형성하는 단계는 스핀 코팅(spin coating), 스프레이 코팅(spray coating), 나이프 코팅(knife coating), 롤 코팅(roll coating), 리버스 롤 코팅(reverse roll coating), 캘린더 코팅(calendar coating), 커튼 코팅(curtain coating), 압출 코팅(extrusion coating), 캐스트 코팅(cast coating), 역 로드 코팅(inverted rod coating), 조각-롤 코팅(engraved-roll coating), 침지 코팅(dip coating), 에어-나이프 코팅(air-knife coating) 및 거품 코팅(foam coating) 중 적어도 어느 하나에 의해 수행될 수 있다. 상기 혼합 용액을 코팅한 후, 혼합 용액에 포함된 용매를 제거하기 위해 건조 공정을 수행하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 연속적 박막의 두께는 혼합 용액의 농도 및 코팅 조건에 따라 조절이 가능할 수 있다.

[0090] 일 구체예에 있어, 상기 (c) 단계 후에, (d) 상기 단계 (c)에서 형성된 스핀 제어층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 코팅은 반도체 분야에서 용액을 도포하여 막을 형성하는데 통상적으로 사용되는 방법으로 수행되면 무방하다. 일 예로, 스핀 코팅, 롤 코팅, 스프레이 코팅, 블레이드 코팅, 바 코팅, 딥코팅 등에 의해 수행될 수 있으나, 본 발명이 구체적인 코팅 방법에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 코팅 후에 30 내지 100℃에서 1 내지 50분 열처리를 할 수 있고, 바람직하게는 50 내지 80℃에서 5 내지 30분 열처리를 할 수 있으며, 정공 수송층을 형성함으로써 인하여 정공 수송 능력이 향상되어 우수한 충전률과 광전류를 나타낼 수 있는 장점이 있다.

[0092] 일 구체예에 있어, 상기 (d) 단계 후에, (e) 상기 단계 (d)에서 형성된 정공 수송층 상에 4족 금속 산화물 전하 전달층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 여기서 4족 금속 산화물 전하전달층은 원자층 증착법(Atomic layer deposition; ALD)으로 형성될 수 있다. 원자층 증착법은 원자층 수준의 얇은 박막을 증착할 수 있는 기술로, 유입된 소스 가스를 기판 표면에 화학 흡착시키고 나머지 소스 가스를 퍼지한 후 상기 흡착된 소스 가스로부터 물질층을 형성하는 방법이다. 이 방법에 의하면, 원자층 단위로 물질층의 두께를 조절할 수 있으므로 우수한 단차 피복성을 가진 물질층을 형성할 수 있으며, 물질층 내에 함유된 불순물의 농도도 매우 낮게 된다.

[0093] 바람직한 일 양태로서, 4족 금속 산화물로서  $TiO_2$ 가 사용될 수 있고, 상기 원자층 증착법의 Ti 공급원으로서의 전구체로는 테트라이소프로폭시티타늄(tetraisopropoxytitanium), 테트라프로폭시티타늄(tetrapropoxytitanium), 테트라키스(디메틸아미도)티타늄(tetrakis(dimethylamido)titanium; TDMAT)로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 TDMAT 일 수 있다. 또한, O 공급원으로는 탈이온수를 사용하여 전하전달층을 광흡수층 상에 증착시킬 수 있다.

[0095] 일 구체예에 있어, 상기 (e) 단계 후에, (f) 상기 단계 (e)에서 형성된 4족 금속 산화물 전하전달층 상에 강자성 촉매층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 여기서 강자성 촉매는 고스핀 이온과 저스핀 이온의 결합에 의한 강자성 양자 스핀 교환 상호작용이 가능한 물질이라면 제한없이 사용이 가능하나, 바람직하게는  $NiFeO_x$ 를 사용할 수 있다.

[0097] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명한다. 다만, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로,

본 발명의 권리범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

- [0099] <실시예 1>  $(\text{MBA})_2\text{PbI}_4/\text{BiVO}_4$
- [0100] 0.5 mol의  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  를 5 ml의 빙초산에 용해시키고, 0.075 mol의  $\text{VO}(\text{acac})_2$ 를 5 ml의 메탄올에 용해시킨다. 그리고 Mo 용액 제작을 위해서 0.075 mol의  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 를 5 ml의 메탄올에 용해시킨다. Mo가 1 at% 도핑된  $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$  를 제작하기 위해서 5 ml의  $\text{VO}(\text{acac})_2$ 에 Mo와 Bi 용액을 조성비에 맞추어 첨가한다. 마지막으로 에틸렌글리콜을 1 ml 첨가하여 전구체 용액을 완성하고, 1500 rpm 에서 20초 동안 스핀 코팅을 진행하여 용액을 도포한다. 이후 400℃에서 20분 열처리를 진행하여  $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$  막을 제작한다.
- [0101]  $(\text{MBA})_2\text{PbI}_4$ 를 제작하기 위해서 메틸벤질아민(methylbenzylamine; MBA)과  $\text{PbI}_2$  전구체를 조성비에 맞추어 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide)에 10 wt%를 용해시킨 뒤, 스핀 코팅 공정을 통해 용액을 제작한다. 스핀 코팅은 2000 rpm으로 30초 동안 진행되며, 그 뒤 65℃에서 15분간 열처리를 통해 샘플 제작을 완성한다.
- [0103] <실시예 2>  $\text{PTAA}/(\text{MBA})_2\text{PbI}_4/\text{BiVO}_4$
- [0104] Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine(PTAA) 6mg 을 1 ml의 클로로벤젠에 용해시킨다. 그 다음, 제작한  $(\text{MBA})_2\text{PbI}_4/\text{BiVO}_4$  기판 위에 용액 도포 후, 6000 rpm 으로 30초 진행하고 65℃에서 10분 열처리를 진행한다.
- [0106] <실시예 3>  $\text{TiO}_2/\text{PTAA}/(\text{MBA})_2\text{PbI}_4/\text{BiVO}_4$
- [0107] Atomic layer deposition 장비를 사용하여 제작한다. Ti 소스는 Tetrakis(dimethylamino)titanium(IV) (TDMA T)를 사용하고, O 소스로는 탈이온수를 사용한다. 기존 공정 온도보다 낮은 70℃에서  $\text{TiO}_2$  증착 프로세스를 진행한다.
- [0109] <실시예 4>  $\text{NiFeO}_x/\text{TiO}_2/\text{PTAA}/(\text{MBA})_2\text{PbI}_4/\text{BiVO}_4$
- [0110] 1 mmol의  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 20 ml의 탈이온수에 용해시킨 뒤, ice-water bath에 담가 10분 동안 소니케이션을 진행한다. 그리고 미리 준비해둔 1.8 M의 sodium borohydride 용액을 10 ml 천천히 주입한다. 추가로 30분 소니케이션을 진행한다. 그 다음에 Polyimide 기판에 용액을 뿌리고, 350℃로 30분 열처리를 진행한다. 열처리가 끝나면, Polyimide와  $\text{TiO}_2/\text{PTAA}/(\text{MBA})_2\text{PbI}_4/\text{BiVO}_4$ 를 맞게 하여 particle transfer를 진행한다.
- [0112] <실험예 1> 광전기화학 소자의 구조 분석
- [0113] 실시예 1에 따라 제조된 광전기화학 소자의 구조를 XRD 및 원편광이색성 분석을 통해 관찰하였다.
- [0114] 도 2를 참조하면,  $\text{BiVO}_4$ 층의 변화없이  $\text{BiVO}_4$ 층 위에  $(\text{MBA})_2\text{PbI}_4$  층이 균일하게 증착된 것을 확인할 수 있고,  $(\text{MBA})_2\text{PbI}_4/\text{BiVO}_4$ 가 높은 결정성을 가짐과 동시에 orientation이 잘 유지되는 것을 확인할 수 있다.
- [0115] 도 3 및 도 4를 참조하면, 원편광 이색성 분석 결과  $\text{BiVO}_4$  위에 카이랄 페로브스카이트가 적층되어도 카이랄 특성이 여전히 발현되는 것을 확인할 수 있다. S-MBA와 R-MBA를 사용한 각각의 카이랄 페로브스카이트는 서로 상반되는 CD 시그널을 나타내고, 이를 통하여 우수한 카이로옵틱 특성을 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0117] <실험예 2> 광전기화학 소자의 전기적 특성 분석
- [0118] 실시예 1에 따라 제조된 광전기화학 소자의 전기적 특성을 전도성 원자력간현미경(c-AFM)을 통해 측정하였다.
- [0119] 스핀 필터링 효율은 특정 스핀을 가지는 전자에 의해 유발되는 전류를 통해 계산될 수 있는데, 스핀에 의존한 전류의 측정을 위해 팁의 자화 과정이 이용된다. 예를 들어, 팁을 업스핀 방향으로 자화시킬 경우, 업스핀 전류의 흐름은 촉진되지만, 이와 반대 방향인 다운스핀 전류의 흐름은 억제된다. 이러한 측정 방식을 활용하여 광전기화학 소자의 스핀 필터링 효율을 측정하였다.
- [0120] 도 5를 참조하면, 업스핀 및 다운스핀 전류의 차이가 존재하였으며, 이는  $\text{BiVO}_4$  광흡수층에서 생성된 전하가 카이랄 페로브스카이트 층을 지나면서 효율적인 스핀 정렬이 되었음을 의미한다. 실시예 1에 따라 제조된 광전기화학 소자의 스핀 필터링 효율은 53.68%로 측정되었으며, 특히 R-configuration의 카이랄 페로브스카이트를 사



용한 경우에는 스핀 필터링 효율이 약 68.0%로 측정되었다. 이는  $\text{BiVO}_4$  광흡수층이 포함된 광전기화학 소자임을 고려하였을 때 매우 높은 효율이다.

[0122] 다음으로, 실시예 2에 따라 제조된 광전기화학 소자의 전기적 특성을 분석하였다.

[0123] 도 6을 참조하면, 단순히 PTAA층 및  $\text{BiVO}_4$ 만을 사용하는 경우와 비교하여, 스핀 제어층을 추가적으로 적층시킨 경우, 수분에 대한 안정성 향상과 동시에 전류밀도 측면에서도 우수한 성능을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0125] 다음으로, 실시예 3에 따라 제조된 광전기화학 소자의 전기적 특성을 분석하였다.

[0126] 도 7을 참조하면, 스핀 제어층 사용하지 않는 경우와 비교하여 스핀 제어층을 사용하는 경우에 수분에 대한 안정성 향상과 동시에 전류밀도 측면에서도 우수한 성능을 가지는 것을 확인할 수 있다.

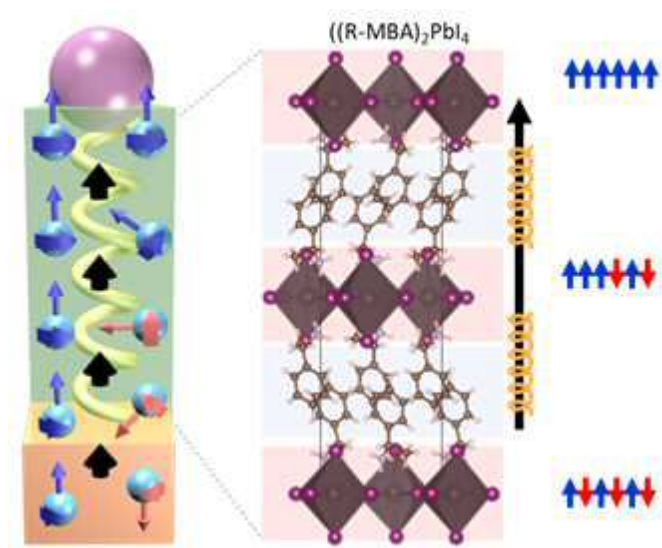
[0128] 다음으로, 실시예 4에 따라 제조된 광전기화학 소자의 전기적 특성을 분석하였다.

[0129] 도 8을 참조하면, 카이랄 페로브스카이트를 사용하지 않는 경우와 비교하여 카이랄 페로브스카이트를 사용하는 경우에 수분에 대한 안정성 향상과 동시에 전류밀도 측면에서도 우수한 성능을 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 카이랄 페로브스카이트층의 두께가 30 nm인 경우에 성능이 가장 우수한 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 강자성 물질인  $\text{NiFeO}_x$ 를 사용하면 스핀이 유지되는 것을 확인하였다.

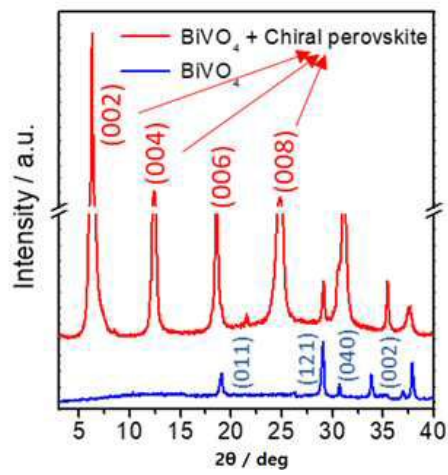
[0131] 요약하면, 본 발명의 광전기화학 소자 및 이의 제조방법에 따르면, 간단한 용액 공정 방식으로 페로브스카이트 구조의 스핀 제어층을 제조하여 산소발생반응에 있어서 성능이 우수한 광전기화학 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

## 도면

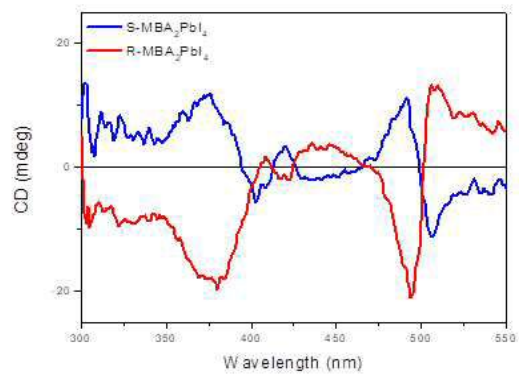
### 도면1



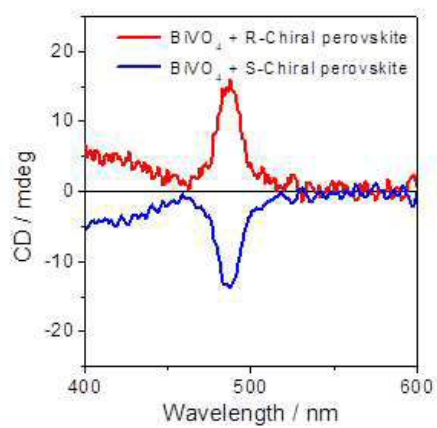
도면2



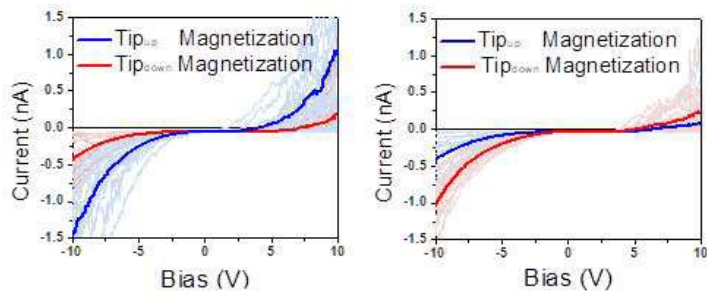
도면3



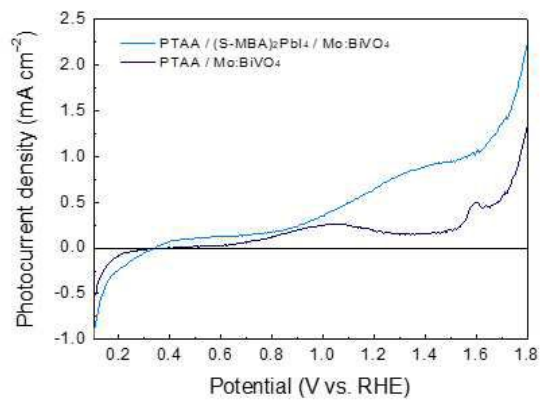
도면4



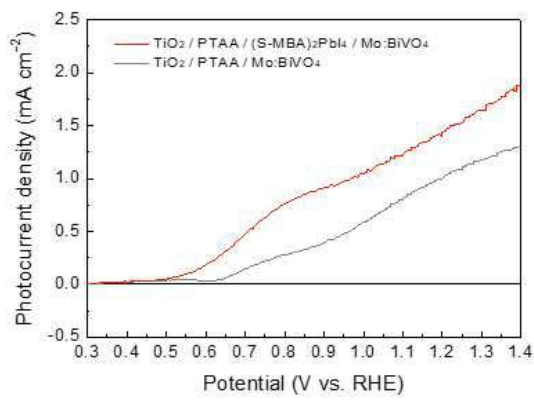
도면5



도면6



도면7



도면8

