



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월07일

(11) 등록번호 10-2418380

(24) 등록일자 2022년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 1/00 (2021.01) C25B 11/03 (2021.01)

C25B 11/04 (2021.01) H01L 31/032 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C25B 1/55 (2021.01)

C25B 11/031 (2022.01)

(21) 출원번호 10-2020-0136048

(22) 출원일자 2020년10월20일

심사청구일자 2020년10월20일

(65) 공개번호 10-2022-0052100

(43) 공개일자 2022년04월27일

(56) 선행기술조사문헌

KR101686342 B1\*

Siva krishna karuturi 등, Advanced energy materials., 2020.06.15., 10, pp.1~9\*

Yihao Zhou 등, ACS Energy Letters., 2017.12.19., 3, pp.177~183\*

KR100766701 B1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

문주호

서울특별시 서초구 반포대로 275 래미안퍼스티지 아파트 115-1101

박재민

서울특별시 서대문구 연희로10길 79-21, 506  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 10 항

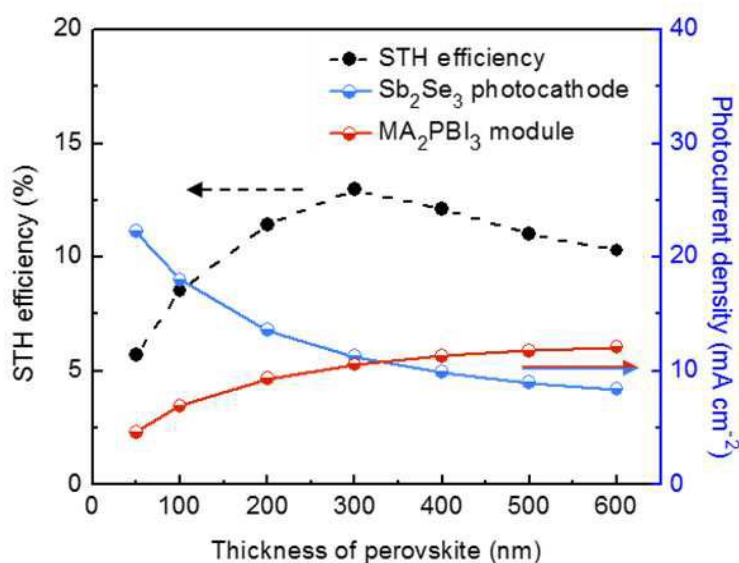
심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 태양광 물분해 장치

## (57) 요약

본 발명에 따른 태양광 물분해 장치는 광의 입사 방향을 전방으로 하여, 전방에 위치하는 태양전지부 및 태양전지부와 전기적으로 연결되며 후방에 위치하는 광전기화학셀을 포함하며, 상기 태양전지부는 두께 방향에 평행한 나노 기공 채널 어레이를 갖는 다공성 템플릿 및 상기 다공성 템플릿의 나노 기공 채널에 채워진 페로브스카이트 화합물의 제1광흡수체를 포함하는 복합구조체를 포함하고, 상기 광전기화학셀은 페로브스카이트 화합물보다 작은 밴드갭 에너지를 갖는 칼코겐화합물 반도체의 제2광흡수체를 포함하는 환원 전극을 포함한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

**C25B 11/051** (2022.01)

**H01L 31/0324** (2013.01)

(72) 발명자

**권혁찬**

광주광역시 광산구 임방울대로826번길 7-26

**양우석**

서울특별시 서대문구 연희로 189

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711108142
과제번호	2020-11-0197
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	리더연구자지원사업
연구과제명	그린 솔라링크 연구단(3/3,3단계)(2012.5.1.~2021.2.28)
기 여 율	60/100
과제수행기관명	연세대학교산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20012315
과제번호	20012315
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술 알키미스트프로젝트
연구과제명	저가 그린수소용 PV-PEC 하이브리드 솔라퓨얼 스테이션 개발
기 여 율	40/100
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.09.01 ~ 2022.04.30

공지예외적용 : 있음

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

광의 입사 방향을 전방으로 하여, 전방에 위치하는 태양전지부 및 태양전지부와 전기적으로 연결되며 후방에 위치하는 광전기화학셀을 포함하며,

상기 태양전지부는 두께 방향에 평행한 나노 기공 채널 어레이를 갖는 다공성 템플릿 및 상기 다공성 템플릿의 나노 기공 채널에 채워진 페로브스카이트 화합물의 제1광흡수체를 포함하는 복합구조체를 포함하고,

상기 광전기화학셀은 칼코겐화합물 반도체의 제2광흡수체를 포함하는 환원 전극을 포함하며,

상기 환원 전극은 칼코겐화합물 반도체의 층인 제2광흡수체 층; 상기 제2광흡수체 층 상부에 위치하는 버퍼층; 상기 버퍼층 상부에 위치하는 금속산화물층; 상기 금속산화물층 상부에 위치하는 주석산화물층; 및 상기 주석산화물층 상부에 위치하는 환원 촉매;를 포함하는 태양광 물분해 장치.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 태양전지부의 상기 복합구조체의 두께는 하기 식 1을 만족하는 두께인 태양광 물분해 장치.

(식 1)

$$0.5 \leq \text{PCD(PV)}/\text{PCD(PEC)} \leq 1.5$$

(PCD(PV)는 1SUN의 태양광 조사 하 태양전지부에서 생성되는 광전류밀도를 의미하며, PCD(PEC)는 동일 1SUN의 태양광 조사 하 광전기화학셀에서 생성되는 광전류 밀도를 의미한다)

#### 청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 태양전지부는, 제1투명전극; 전자전달층; 상기 복합 구조체; 정공전달층; 및 제2투명전극이 순차적으로 적층된 단위 셀을 포함하고

상기 광전기화학셀은 상기 환원 전극; 상기 환원 전극 기준 후방에 위치하는 산화 전극; 및 수계 전해질을 포함하는 태양광 물분해 장치.

#### 청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 태양전지부는 직렬 연결된 둘 이상의 단위 셀을 포함하는 태양광 물분해 장치.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 복합 구조체의 두께는 150 내지 600nm인 태양광 물분해 장치.

#### 청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 칼코겐화합물 반도체의 밴드갭 에너지는 1.5eV 이하인 태양광 물분해 장치.

## 청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 다공성 템플릿은 양극 산화 알루미늄(AAO; Anodic aluminum oxide) 템플릿인 태양광 물분해 장치.

## 청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 칼코겐화합물 반도체는  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{BaSn(S,Se)}_4$  및  $\text{GeSe}$ 에서 하나 이상 선택되는 태양광 물분해 장치.

## 청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1을 만족하는 태양광 물분해 장치.

(화학식 1)



(화학식 1에서 A는 1가의 유기 암모늄 이온,  $\text{Cs}^+$ , 및 1가의 아미디니움계 이온에서 선택되는 하나 이상의 양이온이며, M은 2가의 금속 이온이며, X는 할로젠 이온이다)

## 청구항 11

제 1항에 있어서,

태양광-수소 전환 효율(solar-to-hydrogen conversion efficiency)은 10% 이상인 태양광 물분해 장치.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 태양광 물분해 장치에 관한 것으로, 상세하게, 태양광에 의해 전력을 생성하는 태양전지부와 광전기 화학적 물분해가 발생하는 광전기화학셀이 융합되어, 우수한 태양광-수소 전환 효율을 갖는 태양광 물분해 장치에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 태양 에너지는 태양전지(photovoltaic cell)를 통해 전기로 전환되어 저장될 수 있으나, 광전기화학셀(photoelectrochemical cell)의 물 분해를 통해 수소 연료로 전환되는 것이 장기 저장에 유리한 보다 효과적인 에너지 저장방법이다. 또한, 태양 에너지를 이용해 물을 분해하여 수소를 생산하는 태양광 물분해 기술은 진정한 청정 에너지원 생산 기술로 꼽히고 있다.

[0003] 태양광을 통해 수소를 생산하기 위해서는, 태양광에 의해 물분해시의 열역학적 전압과 산소 발생반응(OER) 및 수소 발생반응(HER)시 요구되는 과전압의 합을 초과하는 충분한 광 전압이 제공되어야 하며, 이러한 광 전압이 제공될 때, 태양광-수소 전환 효율( $\eta_{\text{STH}}$ )은 장치의 광전류에 비례하게 된다.

[0004] 따라서 높은  $\eta_{\text{STH}}$ 를 달성하기 위해서는 광전류를 최대화하는 동시에 물 분할 반응을 유도하는 데 적합한 광 전압을 생성 할 수 있는 정교한 시스템의 구성이 요구된다. 이중 흡수 탠덤 장치(dual-absorber tandem cell)는 이론적 최대  $\eta_{\text{STH}}$ 가 25% 이상으로, 높은 광 전압과 광 전류를 모두 달성하는데 유리한 시스템으로 여겨지고 있으나, 실제 탠덤화시 대부분의  $\eta_{\text{STH}}$  값은 3% 미만에 불과한 실정이다. 태양전지-광전기화학셀의 탠덤 구조는 태양전지로부터 추가적인 전압을 얻을 수 있으며, 태양전지가 물의 산화 환원 전위와 직접적으로 관계를 맺지 않아 물질 설계의 자유도가 높아, 보다 높은  $\eta_{\text{STH}}$  값이 보고되고 있다( $\text{Si}$ 와 결합한  $\text{BiVO}_4$  시스템  $\eta_{\text{STH}} = 7.7\%$ , III-IV족 반도체와 결합한  $\text{BiVO}_4$  시스템  $\eta_{\text{STH}} = 8.1\%$ , 페로브스카이트 화합물과 결합한  $\text{BiVO}_4$  시스템  $\eta_{\text{STH}} =$

4.3%).

[0005] 그러나, 물분해 장치가 상업적으로 사용될 수 있는 태양광-수소 전환 효율( $\eta_{STH}$ )의 한계 값은 10% 이상으로, 아직까지 상업화 가능한 물분해 장치의 개발은 요원한 실정이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제10-0766701호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 우수한 태양광-수소 전환 효율을 가져, 상업적인 태양광-수소 생산이 가능한 태양광 물분해 장치를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따른 태양광 물분해 장치는 광의 입사 방향을 전방으로 하여, 전방에 위치하는 태양전지부 및 태양전지부와 전기적으로 연결되며 후방에 위치하는 광전기화학셀을 포함하며, 태양전지부는 두께 방향에 평행한 나노 기공 채널 어레이를 갖는 다공성 템플릿 및 다공성 템플릿의 나노 기공 채널에 채워진 페로브스카이트 화합물의 제1광흡수체를 포함하는 복합구조체를 포함하고, 광전기화학셀은 칼코겐화합물 반도체의 제2광흡수체를 포함하는 환원 전극을 포함한다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 물분해 장치에 있어, 태양전지부의 복합구조체의 두께는 하기 식 1을 만족하는 두께일 수 있다.

[0010] (식 1)

[0011]  $0.5 \leq PCD(PV)/PCD(PEC) \leq 1.5$

[0012] PCD(PV)는 1SUN의 태양광 조사 하 태양전지부에서 생성되는 광전류밀도를 의미하며, PCD(PEC)는 동일 1SUN의 태양광 조사 하 광전기화학셀에서 생성되는 광전류 밀도를 의미한다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 물분해 장치에 있어, 태양전지부는, 제1투명전극; 전자전달층; 복합구조체; 정공전달층; 및 제2투명전극이 순차적으로 적층된 단위 셀을 포함할 수 있고, 광전기화학셀은 환원 전극; 환원 전극 기준 후방에 위치하는 산화 전극; 및 수계 전해질을 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 물분해 장치에 있어, 태양전지부는 직렬 연결된 둘 이상의 단위 셀을 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 물분해 장치에 있어, 환원 전극은 칼코겐화합물 반도체의 층인 제2광흡수체층; 제2광흡수체층 상부에 위치하는 버퍼층; 버퍼층 상부에 위치하는 금속산화물층; 금속산화물층 상부에 위치하는 주석산화물층; 및 주석산화물층 상부에 위치하는 환원 촉매;를 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 물분해 장치에 있어, 복합 구조체의 두께는 150 내지 600nm일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 물분해 장치에 있어, 칼코겐화합물 반도체의 밴드갭 에너지는 1.5eV 이하일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 물분해 장치에 있어, 다공성 템플릿은 양극 산화 알루미늄(AAO; Anodic aluminum oxide) 템플릿일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 물분해 장치에 있어, 칼코겐화합물 반도체는  $Sb_2Se_3$ ,  $Cu_2S$ ,  $Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2BaSn(S,Se)_4$  및  $GeSe$ 에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 물분해 장치에 있어, 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1을 만족할 수

있다.

[0021] (화학식 1)

[0022]  $AMX_3$

[0023] 화학식 1에서 A는 1가의 유기 암모늄 이온,  $Cs^+$ , 및 1가의 아미디니움계 이온에서 선택되는 하나 이상의 양이온이며, M은 2가의 금속 이온이며, X는 할로젠 이온이다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 물분해 장치에 있어, 태양광-수소 전환 효율(solar-to-hydrogen conversion efficiency)은 10% 이상일 수 있다.

### 발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 태양광 물분해 장치는 과장에 따라 흡수 계수가 크게 변화하는 페로브스카이트 화합물을 제1광 흡수체로 채택하고, 다공성 템플릿에 제1광흡수체를 채워 태양전지가 반투명 특성을 갖도록 하며, 환원 전극에서 낮은 밴드갭 에너지를 갖는 갈코겐화합물 반도체를 제2광흡수체로 채택함으로써, 태양전지부와 광전기화학셀에 분배되는 태양광 에너지를 매우 용이하고 정밀하게 조절할 수 있으며, 이러한 태양광 에너지 분배 조절에 의해 향상된 태양광-수소 전환 효율을 갖는 장점이 이 있다. 나아가, 태양전지부와 광전기화학셀의 광전류밀도가 서로 유사하도록 복합구조체의 두께를 조절하고, 주석산화물층에 의해 광전자 전달을 향상시키고 재결합에 의한 소멸을 억제함으로써 10% 이상의 태양광-수소 전환 효율이 구현될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 광흡수체인 페로브스카이트 화합물의 광 과장에 따른 흡수 계수를 도시한 도면이다.

도 2는 제조된 페로브스카이트 태양전지의 광 투과율(도 2(a)) 및 J-V 커브(도 2(b))를 도시한 도면이다.

도 3은  $SnO_2$ 가 구비된 환원전극과 기준 환원전극을 이용한 광전기화학셀의 J-V 커브(도 3(a)), 전압에 따른 광전기화학셀의 변환효율(STH(%))(도 3(b)), 0V(V.vs.RHE)에서 과장에 따른 IPCE(incident photon-to-current conversion efficiency)(도 3(c)) 및  $SnO_2$ 가 구비된 환원전극의 평형 에너지 밴드 배열 다이어그램을 도시한 도면(도 3(d))이다.

도 4는 태양전지에서의 광전류밀도와 광전기화학셀의 광전류밀도, 및 이때의 STH 효율을 복합구조체 두께별로 산출하여 도시한 도면이다.

도 5는 220nm의 복합구조체를 포함하는 페로브스카이트 태양전지를 이용한 탠덤 구조 태양광 물분해 장치의 시간에 따른 광전류를 측정 도시한 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 태양광 물분해 장치를 상세히 설명한다. 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 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 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 설명은 생략한다.

[0028] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0029] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

[0030] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 추가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

- [0031] 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.
- [0032] 본 발명에 따른 태양광 물분해 장치는 태양전지와 광전기화학셀이 탠덤화된 탠덤형 태양광 물분해 장치로, 광이 입사되는 방향을 전방으로 하여, 전방에 위치하는 태양전지부 및 태양전지부와 전기적으로 연결되며 후방에 위치하는 광전기화학셀을 포함하며, 태양전지부는 두께 방향에 평행한 나노 기공 채널 어레이를 갖는 다공성 템플릿 및 다공성 템플릿의 나노 기공 채널에 채워진 페로브스카이트 화합물의 제1광흡수체를 포함하는 복합구조체를 포함하고, 광전기화학셀은 칼코겐화합물 반도체의 제2광흡수체를 포함하는 환원 전극을 포함한다.
- [0033] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 태양광 물분해 장치는 나노기공 채널 어레이를 갖는 다공성 템플릿의 나노기공 채널에 제1광흡수체가 채워진 복합구조체를 포함함에 따라 반투명 태양전지가 구현될 수 있으며, 제1광흡수체로 도 1에 도시한 바와 같이, 가시광 대역의 광을 효과적으로 흡수하되, 광의 파장에 따라 흡수계수가 크게 변화하는 페로브스카이트 화합물을 채택하여, 복합구조체에 의한 반투명 특성과 페로브스카이트 화합물의 광 흡수계수 변화를 이용하여, 복합구조체의 두께에 의해 태양전지와 광전기화학셀 각각에 기여하는 태양광 에너지가 매우 정밀하고 효과적으로 분배될 수 있으며, 이를 통해 향상된 태양광 수소 변환 효율(STH efficiency)을 가질 수 있다. 나아가, 페로브스카이트 화합물보다 작은 밴드갭 에너지를 갖는 칼코겐화합물 반도체에 의해 페로브스카이트 태양전지를 통과하여 환원 전극에 입사되는 광이 효과적으로 흡수될 수 있다.
- [0034] 유리하게, 태양전지부의 복합구조체의 두께는 하기 식 1을 만족하는 두께일 수 있다.
- [0035] (식 1)
- [0036]  $0.5 \leq \text{PCD(PV)}/\text{PCD(PEC)} \leq 1.5$
- [0037] PCD(PV)는 1SUN의 태양광 조사 하 태양전지부에서 생성되는 광전류밀도를 의미하며, PCD(PEC)는 동일 1SUN의 태양광 조사 하 광전기화학셀에서 생성되는 광전류 밀도를 의미한다.
- [0038] 보다 유리하게, PCD(PV)/PCD(PEC)는 0.6 내지 1.5, 0.7 내지 1.4, 0.8 내지 1.3, 0.9 내지 1.2 또는 0.9 내지 1.1일 수 있다. 이는 태양전지부에서 생성되는 광전류밀도와 광전기화학셀에서 생성되는 광전류밀도가 실질적으로 유사함을 의미하는 것이며, 이러한 경우 태양광 물분해 장치의 STH 효율이 최대화될 수 있다.
- [0039] 상술한 바와 같이, 다공성 템플릿의 나노기공 채널에 광흡수체를 채우되, 광흡수체를 800nm에 이르는 광을 흡수할 수 있는 낮은 밴드갭 에너지를 가지면서 파장에 따른 흡수계수가 크게 변화하는 페로브스카이트 화합물로 나노기공 채널을 채우고, 페로브스카이트 화합물보다 낮은 밴드갭 에너지를 갖는 칼코겐화합물 반도체를 제2광흡수체로 환원 전극에 구비함으로써, 단지 복합구조체의 두께를 제어하는 것으로, 태양전지와 광전기화학셀 각각에 기여하는 태양광 에너지를 정밀하게 분배할 수 있다.
- [0040] 태양전지부에서 생성되는 광전류밀도와 광전기화학셀에서 생성되는 광전류밀도가 실질적으로 유사하도록, 복합구조체의 두께는 150nm 내지 600nm, 유리하게는 150nm 내지 400nm, 보다 유리하게는 150nm 내지 300nm, 보다 더 유리하게는 200nm 내지 300nm일 수 있다.
- [0041] 태양전지부는 제1투명전극; 전자전달층; 복합 구조체; 정공전달층; 및 제2투명전극이 순차적으로 적층된 단위셀을 포함할 수 있다.
- [0042] 제1투명전극과 제2투명전극은 각각 종래 태양전지의 전면전극으로 사용하는 물질이면 족하다. 일 예로, 제1투명전극과 제2투명전극은 각각 불소 함유 산화주석(FTO; Fluorine doped Tin Oxide), 인듐 함유 산화주석(ITO; Indium doped Tin Oxide), ZnO, 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene) 및 이들의 복합물에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 전자전달층은 전자전도성 유기물 또는 무기물일 수 있다. 구체적으로, 전자전달층은 PEDOT:PSS와 같은 전자전도성 유기박막 또는 타이타늄 산화물, 아연 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 텅스텐 산화물, 나이오븀 산화물, 몰리브덴 산화물, 마그네슘 산화물, 지르코늄 산화물, 스트론튬 산화물, 란타넘 산화물, 바나듐 산화물, 알루미늄 산화물, 이트륨 산화물, 갈륨 산화물 또는 이들의 복합물등과 같은 금속산화물 박막일 수 있으나, 이에 한정되지 않으며 종래 페로브스카이트 화합물을 광흡수체로 구비하는 페로브스카이트 태양전지에서 전자의 전도를 위해 통상적으로 사용되는 물질 층이면 족하다.
- [0044] 복합구조체의 다공성 템플릿은  $10^0$  nm 오더 내지  $10^1$  nm 오더의 직경을 가지며 두께 방향으로 관통하는 관통형 나

노 기공 채널들의 어레이를 갖는 무기 템플릿일 수 있으며, 실질적인 일 예로, 다공성 템플릿은 양극 산화 알루미늄(AAO; Anodic aluminum oxide) 템플릿일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 전자전달층에 알루미늄 막을 증착한 후 양극 산화법에 의해 알루미늄 막을 AAO 템플릿으로 태양전지 구조 내에서 인-시츄(in-situ)로 형성할 수 있음에 따라, 전자전달층과 다공성 템플릿간의 견고한 고착(결착) 및 안정적 결합 측면에서 AAO 템플릿이 보다 유리하다.

[0045] 다공성 템플릿의 나노 기공 채널을 채우는 제1광흡수체는 페로브스카이트 화합물일 수 있으며, 상세하게, 화학식 1을 만족하는 페로브스카이트 화합물일 수 있다.

[0046] (화학식 1)

[0047]  $AMX_3$

[0048] 화학식 1에서 A는 1가의 유기 암모늄 이온,  $Cs^+$ , 및 1가의 아미디니움계 이온에서 선택되는 하나 이상의 양이온이며, M은 2가의 금속 이온이며, X는 할로젠 이온이다, 구체적으로, X는  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $F^-$  및  $C^-$ 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다. 2가의 금속 이온인 M의 예로,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  및  $Yb^{2+}$ 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 1가의 유기 암모늄 이온은  $R1-NH_3^+$  (R1은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴)의 화학식 또는  $(R2-C_3H_3N_2^+-R3)(R2$ 는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R3은 수소 또는 C1-C24의 알킬)의 화학식을 만족할 수 있다. 비 한정적이며 구체적인 일 예로, R1은 C1-C24의 알킬, 총계는 C1-C7 알킬, 보다 좋게는 메틸일 수 있다. R2는 C1-C24의 알킬일 수 있고 R3은 수소 또는 C1-C24의 알킬일 수 있으며, 총계는 R2는 C1-C7 알킬일 수 있고 R3은 수소 또는 C1-C7 알킬일 수 있으며, 보다 좋게는 R2는 메틸일 수 있고 R3은 수소일 수 있다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 아미디니움계 이온은 포름아미디니움(formamidinium) 이온, 아세트아미디니움(acetamidinium) 또는 구아미디니움(Guamidinium)등을 들 수 있다.

[0049] 복합구조체에서 나노 기공 채널을 채우는 페로브스카이트 화합물은 나노 기공 채널의 일 단을 통해 전자전달층과 접할 수 있으며, 나노 기공 채널의 다른 일 단을 통해 정공전달층과 접할 수 있다. 그러나, 복합구조체에 의해 구현되는 반투명성을 훼손하지 않는 한, 페로브스카이트 화합물로 기공이 채워진 다공성 템플릿과 정공전달층 사이에 계면층으로 얇은 페로브스카이트 화합물 층이 더 구비될 수도 있다. 이때, 페로브스카이트 태양전지의 반투명성은 광 파장 500nm에서 10% 이상의 광투과율, 600nm에서 20% 이상의 광투과율 및 700nm에서 35% 이상의 광투과율을 갖는 광 투과 특성을 의미할 수 있다.

[0050] 정공전달층은 유기정공전달물질의 층일 수 있으며, 유기정공전달물질은 펜타센(pentacene), 쿠마린 6(coumarin 6, 3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin), ZnPC(zinc phthalocyanine), CuPC(copper phthalocyanine), TiOPC(titanium oxide phthalocyanine), Spiro-MeOTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene)등과 같은 단분자 내지 저분자 유기정공전달물질 또는 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계나 트리페닐아민계등의 고분자 유기정공전달물질일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이때, 정공전달층 상부로 투명전극 형성시 정공전달층의 손상을 방지하고 보다 원활한 광정공 수집을 위해, 정공전달층과 투명전극 사이에, 나이오븀 산화물, 지르코늄 산화물, 몰리브데넘 산화물, 하프늄 산화물, 탄탈럼 산화물, 텅스텐 산화물 또는 이들의 복합산화물등과 같은 무기산화물 기반 버퍼층이 더 구비될 수 있음은 물론이다.

[0051] 광전기화학셀은 칼코겐화합물 반도체의 제2광흡수체를 포함하는 환원 전극, 환원 전극 기준 후방에 위치하는 산화 전극 및 수계 전해질을 포함할 수 있으며, 광전기화학셀은 2전극 구조일 수 있다.

[0052] 구체적으로, 환원 전극은 칼코겐화합물 반도체의 층인 제2광흡수체 층; 제2광흡수체 층 상부에 위치하는 버퍼층; 버퍼층 상부에 위치하는 금속산화물층; 금속산화물층 상부에 위치하는 주석산화물층; 및 주석산화물층 상부에 위치하는 환원 촉매를 포함할 수 있으며, 제2광흡수체 층 하부에는 집전체가 위치할 수 있다.

[0053] 제2광흡수체 층의 제2광흡수체는 칼코겐화합물 반도체, 구체적으로,  $Sb_2Se_3$ ,  $Cu_2S$ ,  $Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2BaSn(S,Se)_4$  및 GeSe에서 하나 이상 선택되는 칼코겐화합물 반도체일 수 있다. 유리하게, 칼코겐화합물 반도체는 밴드갭 에너지가 1.50eV 이하, 보다 유리하게 1.40 eV 이하, 보다 더 유리하게, 1.30 eV 이하, 더욱 더 유리하게 1.25V 이하일 수 있다. 낮은 밴드갭 에너지를 갖는 칼코겐화합물 반도체는 태양전지를 투과한 태양광의 흡수, 특히 장파장

흡수에 매우 유리하다. 이때, 제2광흡수체 층의 두께는  $10^2$  나노미터 오더(order) 내지  $10^0$  마이크로미터 오더, 구체적으로 500nm 내지  $5\mu\text{m}$  수준일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 버퍼층은 칼코겐화합물 반도체와 pn 정선을 형성할 수 있는 반도체, 구체적으로 CdS등과 같은 n형 칼코겐화합물 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 버퍼층 상부에 위치하는 금속산화물층은 페르미 에너지 레벨 평형 상태 기준, 버퍼층의 전도대 최소 에너지 레벨보다 낮은 전도대 에너지 레벨을 갖는 금속산화물일 수 있다. 일 예로, 금속산화물층은 타이타늄 산화물, 아연 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 텅스텐 산화물, 나이오븀 산화물, 몰리브데넘 산화물, 마그네슘 산화물, 지르코늄 산화물, 스트론튬 산화물, 란타넘 산화물, 바나듐 산화물, 알루미늄 산화물, 이트륨 산화물, 갈륨 산화물 또는 이들의 복합물등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 금속산화물층 상부에 구비되고 환원 촉매가 로딩되는 주석산화물 층에 의해 광 여기된 전자가 효과적으로 분리되어 환원 촉매에 전달될 수 있으며, 전자가 금속산화물 층으로 확산되는 것을 방지하고, 재결합에 의한 광전류의 소멸을 방지하여, 환원 전극의 광전류를 크게 증진시킬 수 있다. 이때, 버퍼층, 금속산화물층 및 주석산화물층 각각의 두께는  $10^1$  나노미터 오더, 구체적으로 10 내지 50nm 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 환원 촉매는 물분해 광 음극에서 수소 생성 반응을 위한 촉매로 통상적으로 사용되는 물질이면 족하며, 일 예로, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, CoMo, CoMo 합금 또는 이들의 조합등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 환원 촉매는 수 나노미터 크기의 입자상으로 주석 산화물층 표면에 분산 결합된 형태일 수 있으나, 필름 형태를 배제하는 것은 아니다.

[0058] 산화 전극은 불용성 산화 전극(DSA, Dimensionally Stable Anode)일 수 있으며, 일 예로, Ru, Ir, Ta 등의 금속 산화물이 Ti 기판에 코팅된 전극일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0059] 수계 전해질은 알칼리성 전해질이나 산성 전해질일 수 있으며, 구체적으로 pH 0.5 내지 2범위의 산성 전해질일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0060] 태양전지부와 광전기화학셀의 탠덤 구조에서, 태양전지부가 광의 입사측에 위치할 수 있으며, 태양전지부를 통과한 광이 환원 전극으로 입사되도록 광전기화학셀의 환원 전극이 태양전지부에 인접하도록 위치할 수 있으며, 광의 입사 방향을 전방으로, 환원 전극의 후방에 산화 전극이 환원 전극과 이격되어 위치할 수 있다.

[0061] 필요시, 태양전지부는 서로 직렬 연결된 둘 이상의 단위 셀(페로브스카이트 태양전지)을 포함할 수 있으며, 태양전지부에서 전자가 수집되는 전극과 광전기화학셀의 환원 전극을 연결하고, 태양전지부에서 정공이 수집되는 전극과 불용성 산화 전극을 전기적으로 연결하여 태양전지부와 광전기화학셀이 전기적으로 연결될 수 있다. 이러한 연결에 의해, 태양전지부에서 생성되는 광 기전력과 광전기화학셀의 환원 전극에서 발생하는 광 기전력이 합해진 총 기전력에 의해 물분해에 의한 수소 생성이 수행될 수 있다.

[0062] 일 구체예에서, 태양광 물분해 장치는 10% 이상의 태양광-수소 전환 효율(solar-to-hydrogen conversion efficiency)을 가질 수 있다. 상업화 가능한 효율인 10% 이상의 효율은, 상술한 바와 같이, 페로브스카이트 화합물을 제1광흡수체로 채택하고, 다공성 템플릿에 제1광흡수체를 채워 태양전지가 반투명 특성을 갖도록 하며, 태양전지부에 의한 광전류밀도와 광전기화학셀에 의한 광전류밀도가 서로 유사하도록 복합구조체의 두께를 조절하고, 주석산화물층에 의해 광전자 전달을 향상시키고 재결합에 의한 소멸을 억제함으로써 구현될 수 있다.

[0063] 환원 전극 제조

[0064]  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  필름은 통상의 2 단계 고속 냉각 CSS(close space sublimation) 공정(Yang, W. et al. Benchmark Performance of Low-Cost  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Photocathodes for Unassisted Solar Overall Water Splitting. Nat. Commun.11, 861 (2020) 참고)을 통해 제작되었다. 화학양론비를 갖는  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ (Alfa Aesar, 99.999 % 금속 기준)를 소스로 사용하였으며, 0.05mbar의 압력에서 소스 및 기판( $\text{Au}(70\text{nm})$ -FTO 기판) 온도를  $365^\circ\text{C}$  및  $320^\circ\text{C}$ 로 10 분 동안 유지한 후, 13mbar의 압력에서 15 분 동안  $470^\circ\text{C}$ 로 소스의 온도를 유지하여 약  $1\mu\text{m}$  두께의  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  필름을 증착한 후, 가열을 중단하고  $5\text{Lmin}^{-1}$ 의 유속으로  $\text{N}_2$ 를 흘려 급속 냉각하였다. 이후,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  필름에 CdS,  $\text{TiO}_2$  및  $\text{SnO}_2$ 를 순차적으로 형성하고 Pt 환원 촉매를 로딩하여 환원 전극을 제조하였다. CdS 층은 통상의 CBD (Chemical Bath Deposition) 공정을 이용하여 수행되었다. 상세하게,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  필름이 형성된 기판을  $60^\circ\text{C}$ 의

CdSO<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, 99.99 %) 및 NH<sub>4</sub>OH (Duksan) 수용액에 10 분 동안 담궈 전처리한 후, 60℃에서 5분 동안 CdSO<sub>4</sub>(0.19g), 티오우레아(2.85g) 및 NH<sub>4</sub>OH 수용액(62.5ml)가 탈이온수(440ml)에 용해된 배쓰 용액에 담궈 약 20nm 두께의 CdS 층을 형성하였다. TiO<sub>2</sub> 층 및 SnO<sub>2</sub> 층은 원자층 증착 (ALD) 장비 (Lucida D100, NCD Inc.)를 이용하여 증착되었다. TiO<sub>2</sub> 층의 경우 TDMAT (tetrakis (dimethylamido) titanium) 및 H<sub>2</sub>O를 Ti와 O의 전구체로 사용하였다. TiO<sub>2</sub> 층 형성을 위한 ALD 공정은 120 ℃에서 총 600 사이클로 수행되었으며, 각 사이클은 0.3 초의 TDMAT 펄스 - 15 초의 N<sub>2</sub> 퍼징 - 0.2 초의 H<sub>2</sub>O 펄스 - 15 초의 N<sub>2</sub> 퍼징으로 구성되었다. SnO<sub>2</sub> 층의 경우, Sn 및 O 전구체로서 TDMASn(tetrakis(dimethylamino)tin) 및 H<sub>2</sub>O를 사용하였으며, ALD 공정은 110 ℃에서 총 300 사이클로 수행되었다. SnO<sub>2</sub> 층 증착을 위한 ALD 사이클은 0.3 초의 TDMASn 펄스 - 15 초의 N<sub>2</sub> 퍼징 - 0.3 초의 H<sub>2</sub>O 펄스 - 15 초의 N<sub>2</sub> 퍼징으로 구성되었다. 엘립소미터(알파 SE, J.A. WoollamCo. Ltd.)를 사용하여 추정한 바 TiO<sub>2</sub> 및 SnO<sub>2</sub>의 성장률(사이클 당 증착 두께)는 0.55Å(TiO<sub>2</sub>) 및 1Å(SnO<sub>2</sub>)였다. 환원 전극의 안정성을 향상시키기 위해 Pt 증착 전에 C<sub>60</sub>을 코팅하였다. 20 mg의 C<sub>60</sub> 분말(99.5 %, Sigma Aldrich)을 10 mL의 클로로벤젠 (99.8 %, Sigma Aldrich)에 용해하여 C60 분산액을 제조하였다. 10 분 동안 자외선 (UV) 처리 된 C60 분산액을 SnO<sub>2</sub> 층 상부에 스핀 코팅(3000 rpm, 30초) 한 후, 80 ℃에서 2 분 동안 건조하는 공정을 2회 반복한 후, 150 ℃에서 5 분 동안 어닐링하여 C<sub>60</sub>을 코팅하였다. 이후, Auto Sputter Coater (Ted Pella, Redding, CA, USA)를 사용하여 10mA의 인가 전류에서 120 초 동안 Pt 촉매를 스퍼터링하여, 입자상의 Pt를 도입하였다.

[0065] 이때, SnO<sub>2</sub>에 의한 전하 분리 효율 증가를 확인하고자 상술한 바와 동일하게 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>층/CdS층/TiO<sub>2</sub>층을 형성한 후, TiO<sub>2</sub>층 상에 바로 Pt 촉매 스퍼터링을 수행하여 기준 환원 전극을 제조하였다.

[0066] 페로브스카이트 태양전지 제조

[0067] FTO 기판(불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판, FTO; F-doped SnO<sub>2</sub>,) 상 에탄올(8 mL)에 티타늄 이소프로폭사이드(0.6134 mL, 99.999 %, Sigma Aldrich) 및 HCl(84 μL)을 투입 및 혼합한 용액을 3000 rpm에서 30 초 동안 스핀 코팅하고 110℃에서 10 분 동안 건조 한 후, 500 ℃에서 30 분 동안 어닐링하여 치밀한 결정질 TiO<sub>2</sub>(c-TiO<sub>2</sub>) 막을 형성하였다.

[0068] c-TiO<sub>2</sub> 막 상 다공성 템플릿인 AAO(Anodic Aluminum Oxide)를 형성하기 위해, 4 x 6.5 cm<sup>2</sup> 면적에 Al 막을 열 증착한 후, 옥살산 수용액(800mL 탈이온수 및 30.12g 옥살산)에 담그고 그라파이트 캐소드를 이용하여 40V 직류 전압을 인가하여 Al 막의 양극 산화를 수행한 후 탈이온수로 세척하였다. 이후, 와이드닝(widening) 공정으로, 양극 산화된 Al 막을 인산 수용액(20mL의 85wt% 인산수용액 및 545mL 탈이온수)에 30분 동안 담근 후 다시 탈이온수로 세척하고, 잔류 유기물 제거를 위해 500 ℃에서 30 분 동안 포스트-어닐링을 수행한 후, 5분 동안 산소 플라즈마 처리하여 c-TiO<sub>2</sub> 막 상 AAO 템플릿을 형성하였다.

[0069] 디메틸포름아마이드(DMF, 무수 99.9%)에 메틸암모늄아이오다이드(MAI, MA=메틸암모늄, 99.9%)과 납클로라이드 (PbCl<sub>2</sub>, 99.999%)를 3:1의 몰비로 투입하되, 전체 용질(MAI 및 PbCl<sub>2</sub>)이 26wt%가 되도록 하여 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하였다. AAO 템플릿에 제조된 페로브스카이트 전구체 용액을 1분동안 진공 보조 침윤 (vacuum-assisted infiltration)시킨 후 바로 즉시 페로브스카이트 전구체 용액을 3000rpm으로 60초 동안 스핀 코팅한 후, 105 ℃에서 105분 동안 어닐링하여 페로브스카이트 화합물 광흡수체와 AAO의 복합구조체를 형성하였다.

[0070] 페로브스카이트 화합물 광 흡수체와 AAO의 복합구조체 제조시, Al 막의 증착 두께를 달리하여, 다양한 두께의 복합구조체를 제조하였으며, 각각에 대해 후술하는 바에 따라 정공전달층과 MoO<sub>x</sub> 및 ITO 전극을 형성하였다. 또한, 비교를 위해 c-TiO<sub>2</sub> 막 상에 동일한 방법으로 페로브스카이트 전구체 용액을 스핀 코팅하여 필름 형태의 광흡수층을 제조한 후, 마찬가지로 후술하는 바에 따라 정공전달층과 MoO<sub>x</sub> 및 ITO 전극을 형성하였다. 이하, 필름 형태의 광흡수층이 구비된 페로브스카이트 태양전지를 평면형 태양전지로 통칭한다.

[0071] 정공전달층을 형성하기 위해, 72 mg의 spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N, N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene, 99.9 %, Sigma Aldrich)이 1mL의 톨루엔에 용해된 액에 28.8 μL의 4-tert-부틸 피리딘 및

17.6  $\mu\text{L}$ 의 비스(트리플루오로메탄)-설폰이미드 리튬염 용액(아세트 니트릴 중 520 mg)을 혼합하여 정공전달층 용액을 제조하였다. 복합구조체 상에 제조된 정공전달층을 3000rpm으로 30초간 스핀 코팅하여 유기 정공전달층을 형성하였다.

[0072] 두 태양전지가 직렬 연결된 구조를 제조하는 경우, 하부 전극을 분리하기 위해 레이저 스크라이빙( $\mu$ -LAB, 파장 1080nm, Korthem Science, 한국)을 이용하여 70 $\mu\text{m}$  너비의 에칭 라인 (P1 에칭)을 형성하였다. 레이저 스크라이빙은 200 $\mu\text{J}$ 의 파워, 1200mm/s의 스캔 속도 및 50kHz의 주파수로 수행되었다. P1 에칭 후, 열증발기를 이용하여 유기 정공전달층 상부에 20nm 두께의 MoOx 버퍼층을 형성하였다. 이후 두 태양전지간 상하 전극 사이의 상호접촉 영역을 형성하기 위해, P2 에칭을 수행하였다. P2 에칭은 180 $\mu\text{m}$  라인 폭, 65 $\mu\text{J}$  레이저 파워, 0.04mm 라인 간격 조건에서 수행되었다. P2 에칭 후 스퍼터링(1.2mTorr의 Ar, 30W, 10000s)을 이용하여 MoOx 버퍼층 상부에 250nm 두께의 ITO(indium-doped tin oxide) 상부 전극을 형성하고, 태양전지간 상부 전극을 분리하기 위해 P3 에칭이 수행되었다.

[0073] 탠덤 구조의 태양광 물분해장치 제조

[0074] 금속 마스크를 이용하여 태양전지의 활성 면적을 0.2cm<sup>2</sup>으로 설정하였다. 맞춤형 테프론 샘플 홀더를 이용하여 두 페로브스카이트 태양전지가 직렬 연결된 태양전지부를 태양광 입사측인 전방에, 광전기화학 셀을 후방에 고정 위치시켰다. 광전기화학셀은 아르곤 가스로 버블링된 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에, 태양전지부와 인접하게 제조된 환원 전극(전방 위치)을 장입 및 고정하고, 환원 전극과 2cm 정도 이격되도록 불용성 산화 전극(DSA, Ir 및 Ru 코팅된 Ti 플레이트)을 장입 및 고정하여 제조되었다. 태양전지부와 광전기화학셀을 전기적으로 연결하기 위해, 구리 와이어를 이용하여 태양전지부에서 전자가 수집되는 전극인 FTO 전극과 광전기화학셀의 환원 전극을 연결하고, 태양전지부에서 정공이 수집되는 전극인 ITO 전극과 불용성 산화 전극을 연결하였다. 광도 보정을 위해, Si 다이오드(Newport Corporation)를 사용하여 태양전지부가 1 SUN에 해당하는 위치에 놓이도록 하였다. 전류밀도-전압(J-V) 곡선의 스캔 속도는 20mVs<sup>-1</sup>였으며, 태양광은 태양전지부의 ITO 전극을 통해 입사하여, 태양전지부를 통과한 후, 광전기화학셀의 환원 전극으로 입사되었으며, 0V(vs.RHE)의 환원 전극(광 음극) 전위가 적용되었다.

[0075] 제조된 환원 전극(광 음극)의 특성은 탠덤 구조가 아닌, 종래의 3전극 구조로 광전기화학셀을 구성하여 측정되었다. 상세하게, Ag/AgCl/KCl포화) 전극과 코일 형 Pt 와이어를 기준 및 카운터 전극으로 사용하는 potentiostat (SI 1287, Solartron, Leicester, UK)를 사용하여 환원 전극의 광전기화학적 특성을 테스트하였다. 환원 전극을 pH 1의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 담근 후 1SUN의 태양광(air mass (AM) 1.5G, Newport Corporation)을 조사하였다. 전류밀도-전압(J-V) 곡선의 스캔 속도는 20mVs<sup>-1</sup>였으며, 측정 전위(vs.E<sub>Ag/AgCl</sub>)를 RHE(reversible hydrogen electrode) 기준 전위(vs.E<sub>RHE</sub>)로 변환하기 위해, E<sub>RHE</sub> = E<sub>Ag/AgCl</sub> + 0.059 pH + 0.197의 식을 이용하였다. IPCE를 측정하기 위해 단색 광원(TLS03, Zahner, Germany)과 함께 일렉트로케미칼 워크스테이션(Zennium, Zahner, Germany)을 사용하였다. 가스 생성물 분석을 통해 패러데이 효율을 계산하기 위해 가스크로마토그래프(6500GC 시스템, YL Instruments, 한국)를 사용하였다.

[0076] 제조된 페로브스카이트 태양전지의 특성은 직렬 연결된 구조가 아닌, 단일 셀에 대해 측정되었다. 태양전지의 투과율은 인터그레이팅 스피어(intergrating sphere, ARMN-735, Jasco, Japan)와 UV-visible spectroscopy (V-670, Jasco, Japan)를 사용하여 측정되었다. PCE는 Xe 아크 램프를 사용하여 AM 1.5 태양광 시뮬레이터(Sol3A Class AAA, Oriel Instrument, Irvine, USA)에서 100mW/cm<sup>2</sup> (1 SUN) 조건으로 측정되었다. 태양전지의 활성 영역은 탠덤 구조의 물분해 장치의 구성과 동일하게 4mm x 5mm (0.2cm<sup>2</sup>)였으며, 금속 마스크에 의해 규정되었다. 스캔 속도는 200mVs<sup>-1</sup>였으며, EQE를 측정하기 위해 일렉트로케미칼 워크스테이션(Zennium, Zahner, Germany)을 단색 광원(TLS03, Zahner, Germany)과 함께 사용하였다.

[0077] 도 2는 제조된 페로브스카이트 태양전지의 광 투과율(도 2(a)) 및 J-V 커브(도 2(b))를 도시한 도면으로, 도 2에서 'thin AAO'는 복합구조체의 두께가 약 100nm인 태양전지를, 'thick AAO'는 복합구조체의 두께가 430nm인 태양전지를, 'optimized AAO'는 복합구조체의 두께가 220nm인 태양전지를, 'planar'는 두께가 약 400nm인 페로브스카이트 필름이 광흡수층으로 구비된 평면형 태양전지를 의미한다.

[0078] 도 2(a)에서 알 수 있듯이, 종래 평면형 태양전지의 경우 750nm보다 짧은 파장의 광은 거의 투과되지 않고 태양전지에서 흡수됨을 알 수 있다. 반면, 복합구조체가 구비된 태양전지의 경우, 가시광 전 파장 대역에서 우수한 광투과율을 가지며, 특히 600nm 파장 기준 25% 이상의 높은 투과율을 나타내며, 장파장의 광일수록 그 투과율이

더 커짐을 알 수 있다. 또한, 복합구조체의 두께가 감소함에 따라 광 투과율이 더욱 증가함을 알 수 있다.

[0079] 도 2(b)는 'thick AAO', 'thin AAO', 'optimized AAO' 및 'planar' 태양전지의 J-V 커브를 측정 도시한 도면으로, 태양전지의 광전류밀도가 복합구조체의 두께에 의해 효과적이며 정밀하게 조절됨을 확인할 수 있다.

[0080] 도 3은  $\text{SnO}_2$ 가 구비된 환원전극(도 3에서 ' $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ '로 지칭됨)과 기준 환원전극(도 3에서 ' $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ '로 지칭됨)을 이용한 광전기화학셀의 J-V 커브(도 3(a)), 전압(V vs. RHE)에 따른 광전기화학셀의 변환효율(STH(%))(도 3(b)), 0V(V.vs.RHE)에서 파장에 따른 IPCE(incident photon-to-current conversion efficiency)(도 3(c)) 및  $\text{SnO}_2$ 가 구비된 환원전극의 평형 에너지 밴드 배열 다이어그램을 도시한 도면(도 3(d))이다. 이때, 상술한 바와 같이, 환원전극의 특성은 3전극 셀을 이용하여 측정한 결과이다.

[0081] 도 3에서 알 수 있듯이,  $\text{SnO}_2$ 층이 도입됨으로써, 환원 전극의 전압 = 0V(V.vs.RHE)에서 전류밀도가  $24\text{mAcm}^{-2}$ 에서  $29\text{mAcm}^{-2}$ 로 크게 향상됨을 알 수 있으며, 이에 의해 환원 전극의 STH(solar-to-hydrogen) 변환효율이 최대 3.8%로 증가함을 알 수 있다. 3.8%의 STH는 현재까지 보고된 바 없는 최대 효율이다. 또한,  $\text{SnO}_2$  층이 도입되는 경우, 특히 장파장 영역( $> 600\text{nm}$ )에서 IPCE가 증가함을 알 수 있다.

[0082] 도 3(d)의 평형 상태의 에너지 밴드 다이어그램을 살펴보면, 전도대의 최소에너지 레벨이  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 에서  $\text{SnO}_2$ 로 지속적으로 낮아지며, 광 여기된 전자가 효율적으로 분리됨을 알 수 있다. 또한, 도 3(d)에 도시한 바와 같이, 페르미 레벨의 평형은  $\text{TiO}_2$ 에 약간의 상부 밴드 밴딩을 초래하여 밴드 밴딩에 의해 축적된 전자가  $\text{SnO}_2$  층으로 전달되는 동시에 전자가 재결합을 위해 정선(junction)으로 다시 확산되는 것을 방지하여 재결합에 의한 소멸을 억제함을 알 수 있다. 또한,  $\text{SnO}_2$ 의 높은 밴드갭 에너지( $E_g \sim 3.6\text{eV}$ )로 인해 분리된 전자는 반대 방향에서 주입된 정공과 재결합할 가능성이 매우 낮아 광전류를 증가시킬 수 있다.

[0083] 상이한 두께의 복합구조체가 구비된 태양전지의 파장에 따른 광투과율 스펙트럼, 광흡수체인  $\text{MAPbI}_3$ (MA=메틸암모늄)의 흡수계수( $\alpha$ ), 전자전달층이나 정공전달층등과 같은 태양전지의 다른 구성요소에 의한 광의 반사나 손실이 없다는 가정, 페로브스카이트 화합물인 광흡수체에 의해 흡수된 광이 모두 광전류에 기여한다는 가정, 태양전지를 투과한 광이 모두 환원 전극에 도달한다는 가정, 도 3과 같은 IPCE에 따라 광전류를 형성한다는 가정하, 태양전지에서의 광전류밀도와 광전기화학셀의 광전류밀도, 및 이때의 STH 효율을 복합구조체 두께별로 산출하여 이를 도 4로 도시하였다. 도 4에서 알 수 있듯이, 약 300nm 수준의 복합구조체 두께, 즉, 태양전지에 의한 광전류밀도와 광전기화학셀의 광전류밀도가 거의 같을 때 최대 STH 효율이 나타남을 알 수 있다.

[0084] 제조된 페로브스카이트 태양전지 단일 셀의 광기전력은 약 1.0V였으며, 환원 전극(광 음극)에 의해 생성되는 광기전력은 약 0.45V였다. 이에, 두 태양전지가 직렬 연결되고 광전기화학 셀과 탠덤화된 탠덤 구조의 태양광 물분해장치에서 생성되는 광기전력은 약 2.45V에 이르렀다. 서로 상이한 두께를 갖는 복합구조체가 구비된 페로브스카이트 태양전지를 이용하여 탠덤 구조의 태양광 물분해장치를 제조하고, 상술한 바와 같이, 바이어스되지 않은 환원 전극(환원 전극 전압 = 0V(vs.RHE)) 및 1SUN의 태양광을 조사 조건에서 STH 효율을 측정하였다. 측정 결과 약 220nm 두께를 갖는 페로브스카이트 태양전지가 구비된 태양광 물분해 장치가 상업화 가능한 효율인 10.2%에 이르는 가장 높은 STH 효율을 나타내었으며, 이때 광전류밀도는  $8.3\text{mAcm}^{-2}$ 에 이르렀다.

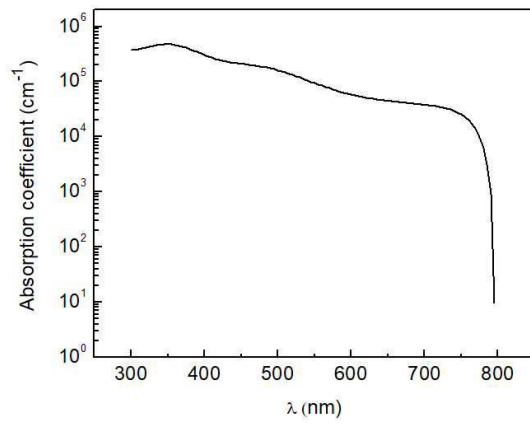
[0085] 도 5는 220nm의 복합구조체를 포함하는 페로브스카이트 태양전지를 이용한 탠덤 구조 태양광 물분해 장치의 시간에 따른 광전류를 측정 도시한 도면이다. 광전류는 바이어스되지 않은 환원 전극(환원 전극 전압 = 0V(vs.RHE)) 및 1SUN 태양광 조사 조건 하에 측정된 것으로, 2시간에 이르는 연속적인 구동에도 광전류의 열화가 발생하지 않음을 알 수 있으며, 도시하지 않았으나, 4시간의 연속적 구동시에도 열화가 발생하지 않았으며, 10시간의 연속 구동시 초기 광전류밀도의 80% 수준의 광전류밀도가 유지됨을 확인하였다.

[0086] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

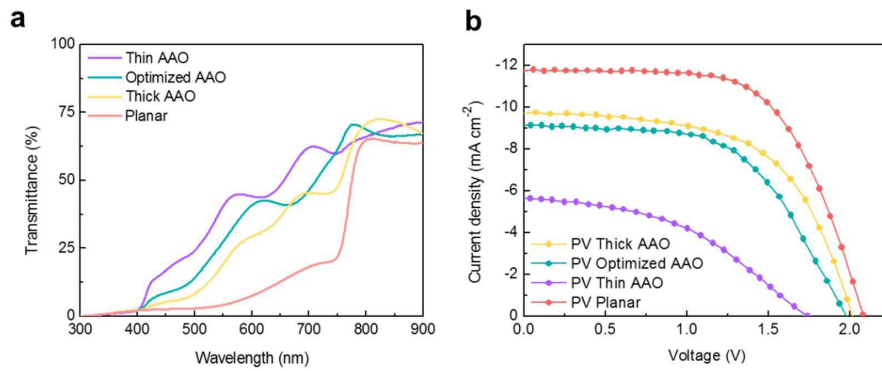
[0087] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

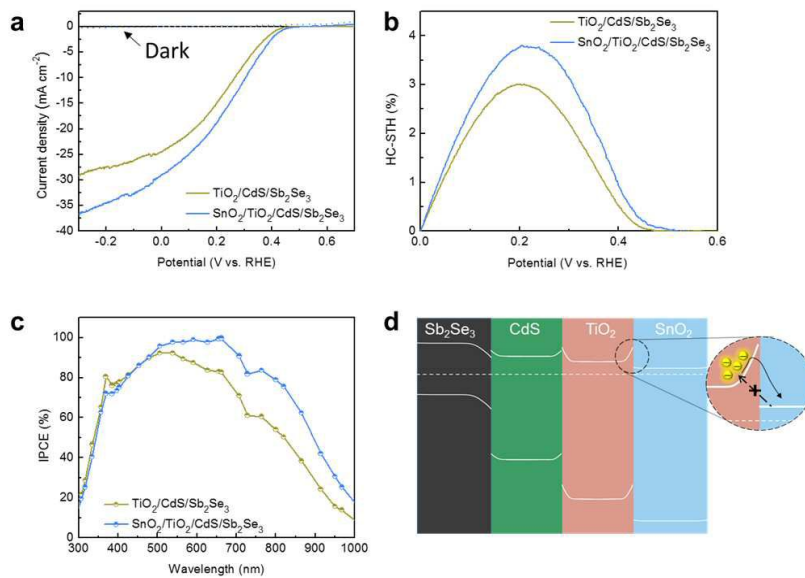
도면1



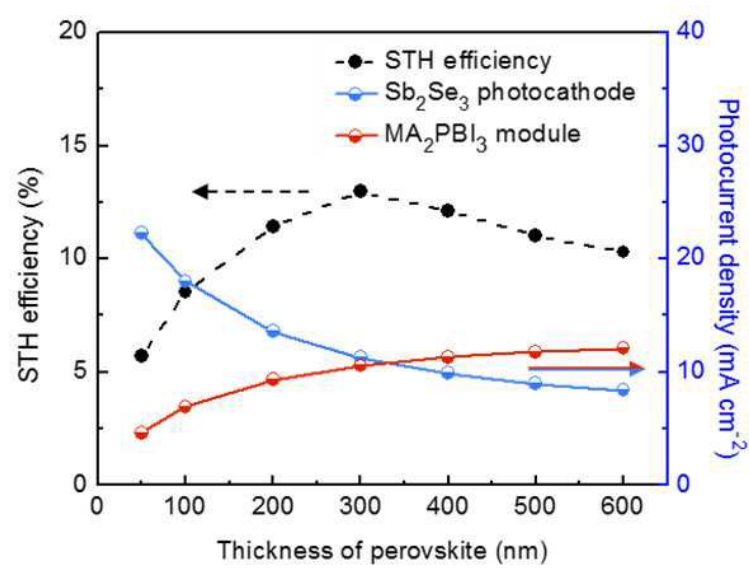
도면2



도면3



도면4



도면5

