

페로브스카이트-실리카 코어셸 퀀텀닷과 주변환경과의 상호작용

Interaction between Perovskite@SiO_x Core-shell Quantum Dots and Their Surroundings

서수미 · 이수정 · 조현영 · 이유정 · 서가영 · 박성연 · 윤석준 |
Sumi Seo · Soo Jeong Lee · Hyeonyeong Jo · Youjeong Lee · Gayoung Seo · Seong Yeon Park · Seog Joon Yoon

Department of Chemistry, College of Natural Science, Yeungnam University,
280 Daehak-Ro, Gyeongsan, Gyeongbuk 38541, Korea
E-mail: yoon@yu.ac.kr

1. 서론

유-무기 하이브리드 ABX₃ 페로브스카이트(A = MA⁺, FA⁺, or Cs⁺, 단 MA⁺ = CH₃NH₃⁺ 및 FA⁺ = CH(NH₂)₂⁺, B = Pb²⁺ 또한 Sn²⁺, 그리고 X = Cl⁻, Br⁻, or I⁻)는 광전기화학셀,¹⁻³ 광전기 소자⁴ 등에 활발하게 활용되어 왔으며, 이전부터 ABX₃ 페로브스카이트는 촉매,^{5,6} 강유전체,⁷ 축전기⁸ 등에도 활용되어 왔다. Mitzi 교수 연구진은 이 페로브스카이트를 반도체 회로 구성에도 활용하여 왔다.⁹⁻¹¹ 페로브스카이트의 기존 광감응제 대비¹² 우수한 흡광 단면적, 효율적인 광유도 전자의 전자전달체 혹은 정공전달체로의 전달,¹³ 에너지 레벨 정렬에 따른 효율적인 에너지 다이어그램의 구성,⁴ 등은 페로브스카이트를 효율적인 신재생에너지 관련 분야에의 핵심 소재로서 그 잠재성을 나타내는 데 뒷받침되어 왔다. 이러한 특성은 효율적인 엑시톤의 분리를 통한 자유 전자·정공 쌍의 생성^{12,14} 등 페로브스카이트의 우수한 광물리학적 특성¹³에 그 기원이 있다. 따라서 페로브스카이트는 에너지 관련 연구에 가장 중요한 소재 중 하나로 다루어지고 있다.

페로브스카이트의 잠재성은 소재 성장을 3차원에서 0차원까지 제어하면서 그 소재적 우수함을 보여왔다. 특히 양자 구속효과를 활용하여 특정 차원 에너지 밀도 제어를 통한 선택적 에너지 레벨 분포 밀도를 조절하면서 다양한 광물리학적 성질을 보여준다. Kovalenko 교수 연구진은 엑시톤 보어 반지름(CsPbI₃: 12 nm, CsPbBr₃: 7 nm, and CsPbCl₃: 5 nm) 이내로 페로브스카이트의 성장을 제어함으로써 페로브스카이트 퀀텀닷의 제조 가능성을 입증하였다.¹⁵ 이 페로브스카이트 퀀텀닷은 고온 주입 방식을 통하여 긴 탄소 체인 리간드(올레일 아민 및 올레인 산 등)의 표면 에너지 안정화 효과를 활용하여 그 성장을 억제하여 리간드로 둘러싸인 페로브스카이트 퀀텀닷의 형성을 이끌어 낼 수 있다. 이 페로브스카이트 퀀텀닷은 긴 탄소 체인 리간드를 메틸 아세테이트

Author



서수미

2021
2021-현재

영남대학교
화학생화학부 (학사)
영남대학교 화학과
(석사과정)



이수정

2020
2022

영남대학교
화학생화학부 (학사)
영남대학교 화학과
(석사)



조현영

2022
2022-현재

영남대학교
화학생화학부 (학사)
영남대학교 화학과
(석사과정)



이유정

2019-현재

영남대학교
화학생화학부
(학사과정)



서가영

2018-현재

영남대학교
화학생화학부
(학사과정)



박성연

2018-현재

영남대학교
화학생화학부
(학사과정)



윤석준

2010
2012
2017
2017-2019
2019-현재

한양대학교 화학과 (학사)
한양대학교 화학과 (석사)
University of Notre Dame 화학생화학부 (박사)
University of Jaume I (Post-Doc.)
영남대학교 화학과 조교수

혹은 에틸 아세테이트와 같은 짧은 탄소 체인 리간드 치환을 통하여 효율적인 전하전달을 기반으로 한 페로브스카이트 퀀텀닷 기반 태양전지의 제조에도 활용될 수 있다.¹⁶ 페로브스카이트 퀀텀닷은 페로브스카이트의 소재/광물리학적 특성에 더해 100%에 가까운 높은 형광양자효율,¹⁷ 퀀텀닷 크기 및 할로젠 구성을 변화함으로써 광역 밴드갭 조절능력,¹⁸ 성공적인 LED에의 응용^{15,19}을 위한 광범위한 색재현성, 나노미터 사이즈의 결정에 구축된 전자/정공의 효율적인 재결합 과정을 통한 효율적인 발광 성능,¹⁷ 광유도 상분리 과정의 억제²⁰ 등과 같은 독특한 장점을 가지고 있다. 이런 우수한 페로브스카이트 퀀텀닷의 소재/광물리학적 특성은 현대 에너지 기반 연구분야에 두루 적용되어 페로브스카이트 퀀텀닷의 광범위한 응용가능성을 보여주고 있다.

페로브스카이트와 페로브스카이트 퀀텀닷을 실용화하기 위하여, 두 물질의 습기와 산소에 대한 안정성을 향상시키기 위하여 다양한 연구들이 진행되어 왔다. 페로브스카이트 태양전지의 광전환 효율과 소재 안정성은 재결정과 수열 합성법과 같은 전구체 순도 향상공정^{17,21,22} 등으로 향상될 수 있다. 페로브스카이트와 주변 습기와의 직접적인 접촉은 페로브스카이트 퀀텀닷의 코팅으로도 막을 수 있다. 이는 퀀텀닷/페로브스카이트 혼합 레이어의 표면에 긴 탄소 체인의 도포를 통하여 소수성 표면을 유도하는 것이 그 이유이다.²³ 또한 페로브스카이트 퀀텀닷 코어와 습기/수분과의 직접적 접촉은 코어셸 구조를 도입함으로써 방지할 수 있다. 고분자 응집체,²⁴ CdS,²⁵ SiO₂-Al₂O₃,²⁶ SiN_x/SiN_xO_y/SiO_y,²⁷ 혹은 silica(SiO_x)²⁸⁻³⁰ 등이 셸로서 활용될 수 있다. 코어셸 페로브스카이트 퀀텀닷은 광전기화학셀 혹은 LED에 활용될 수 있다. 본 연구팀은 이와 관련하여 CsPbBr₃@SiO_x 페로브스카이트 코어셸 퀀텀닷의 형성 메커니즘, 이산화티탄과 산소와 같은 전자전달체와의 전하 전달 동역학, 및 광촉매 기반 발암물질의 분해에 대한 응용을 보고한 바 있다. 본 연구팀의 연구 결과는 페로브스카이트 퀀텀닷이 전자전달체 및 발암 물질과의 상호작용이 실리카 셸을 너머 상호작용할 수 있음을 보여주는 사례이다.³¹ 나아가, 페로브스카이트와 전자전달체 및 발암물질과의 광유도 전하 전달 과정은 셸 표면이 공기, 유기 용액 등 다양한 환경에서 계면간 접촉면에서 일어남을 보여준다. 그러나, 이러한 주변환경이 CsPbBr₃@SiO_x 코어셸 페로브스카이트 퀀텀닷에 미치는 영향은 아직 상세히 규명되지 않았다. 이러한 CsPbBr₃@SiO_x 코어셸 페로브스카이트 퀀텀닷의 광전기화학셀과 광전기소자에의 성공적인 응용을 위해서 유기 용액 같은 다양한 환경에서의 CsPbBr₃@SiO_x 코어셸 페로브스카이트 퀀텀닷 소재/광물리학적 특성규명이 필요하다.

이에 본 연구는, CsPbBr₃@SiO_x 코어셸 페로브스카이트 퀀텀닷의 다양한 유기 용액 환경에서의 소재 및 광물리학적

특성 변화를 추적하였다. 정상 상태 및 시간대별 형광 분광법이 활용되어 CsPbBr₃@SiO_x 퀀텀닷이 전구체로 분해되지 않는 안정된 용액환경을 찾아, 이를 활용하여 실리온-에틸렌글리콜-실리온 연속 중합 형성 고분자성 실리카 셸로 둘러싸인 CsPbBr₃@SiO_x 퀀텀닷을 광전기화학셀에 향후 응용시 관련 연구로서 그 연구배경을 제공하고자 한다.

2. 본론

2.1 실험방법

본 연구를 위한 CsPbBr₃@SiO_x 코어셸 페로브스카이트 퀀텀닷의 제조 및 분석은 본 연구팀의 이전 연구를 위한 퀀텀닷 제조법을 기반으로 수행되었다.³¹ 간단하게 요약하자면 아래와 같다.

사용된 시약은 다음과 같다. 브로민화 세슘(cesium bromide, CsBr, 순도 99%), *N,N*-디메틸포름아미드(*N,N*-dimethylformamide, DMF, 순도 99.5%), 1-옥타데센(1-octadecene, ODE, 순도 90%), 톨루엔(toluene, 순도 99.5%), 아세톤(acetone, 순도 99.5%), 에탄올(ethanol, 순도 94.5%), 에틸렌 글리콜(ethylene glycol, EG, 99%), 및 클로로벤젠(chlorobenzene, 순도 98%)은 대정화금에서 구매하였다. 아세토나이트릴(acetonitrile, 순도 95%), 헥세인(hexane, 순도 95%), 그리고 에틸 아세테이트(ethyl acetate, 순도 95%)는 덕산과학에서 구매하였다. (3-아미노프로필)삼에톡시시알레인((3-aminopropyl) triethoxysilane, APTES, 순도 99%), 브로민화납(lead bromide, PbBr₂, 98%)은 미국 Alfa Aesar에서 구매하였다. 디메틸 술폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO, 99.0%)는 OCI에서 구매하였다. 본 연구에 활용된 시약은 추가 정제과정 없이 사용되었다.

CsPbBr₃@SiO_x 코어셸 페로브스카이트 퀀텀닷의 전구체 제조를 위해 CsBr(0.424 g)과 PbBr₂(0.734 g)를 10 mL DMF 용액에 녹여, 초음파 주사 환경 속에서 1시간 용해하였다. 이에 준비된 용액 1 mL에 EG 0.2 mL를 초음파 주사 환경속에서 주입, 2분간 섞은 뒤, 0.1 mL APTES를 넣는다. 나아가 이 준비된 용액 0.1 mL를 10 mL 톨루엔 교반환경속에서 신속히 주입하였고, 30초 후 CsPbBr₃@SiO_x 코어셸 페로브스카이트 퀀텀닷을 제조한다. 제조된 퀀텀닷은 원심분리기 5,000 rpm 속도로 10분간 침전을 하여 수득을 한다. 퀀텀닷 파우더는 ODE 용매에 분산시켜 초음파 주사 환경속에서 침전물을 얻는다. 침전물은 아세톤으로 세척 후 진공건조한다. 퀀텀닷이 도포된 필름은 얻어진 퀀텀닷 파우더를 필름에 도포하고, 225도 15분 가열 후 수득한다.

본 연구를 위해 사용된 분석 장비는 다음과 같다. 정상상태 및 시간대별 흡광 및 형광 분광 분석법은 incident-photon-to-electron conversion efficiency(IPCE) 기반 실시간 흡/형광

측정 시스템(IPCE-CCD)을 기반으로 하여 측정 되었으며, 검출기는 호리바 회사의 듀에타 장비를 활용하였다. 광원의 검출기 주입을 막기 위하여 470 nm 장파장 투과 필터를 시료와 검출기 사이에 적용하였다. Rigaku사의 Miniflex 600 모델을 활용하여 X선 회절 패턴(X-ray diffraction, XRD)을 검출하였으며, Cu K α 선 조사로 10-80° 영역에 매 스텝 0.05도, 매 스텝당 0.5초 누적 검출시간을 활용하여 패턴을 얻었다. 히타치 사 SU8010모델을 활용하여 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 얻어, 그 형상과 결정상을 분석, XRD 패턴과의 결정성을 매치하였다.

2.2 연구결과 및 해석

본 연구를 위한 CsPbBr₃@SiO_x 코어셸 페로브스카이트 퀀텀닷의 기본적 특성을 그림 1에서 표현하였다.

본 연구팀의 기존 연구와 같이, CsPbBr₃@SiO_x 코어셸 페로브스카이트 퀀텀닷의 응집체가 그림 1A에 묘사되어 있으며, 약 5-10 nm 페로브스카이트 코어가 실리카 응집체 속에 형성이 되어 있음을 확인할 수 있다.³¹ 나아가 그림 1에서는 큐빅 결정구조의 CsPbBr₃ 구조가 형성이 되어 있고 흡광 띠 끝단 과 상응하는 형광이 약 510 nm에 나타남을 확인할 수 있다. Bragg 법칙에 따르면, 30.8°(200) XRD 피크의 결정 단면 결정면 간 간격은 0.29 nm로서 계산될 수 있고, 이는 그림 1A의 삽입 이미지에서 보이는 결정면 간 간격과 일치함을 보여준다. 따라서 CsPbBr₃ 결정은 실리카로 둘러싸인 퀀텀닷 안에 성공적으로 형성됨을 보여줄 수 있다. 또한 TEM이미지 안에 보이는 비결정화된 실리카와, 그림 1B안에 보이는 20도에서 40도까지 전반적인 바닥선의 위로 둥글게 들뜨는 현상은, 비결정성 실리카의 형성을 나타낸다.³¹ 그림 1C에서 보여주는 520 nm 명료한 형광 피크 최대치로 퀀텀닷의 밴드갭을 2.38 eV로 계산할 수 있으며, 이는 통상 예측되는 CsPbBr₃ 페로브스카이트의 밴드갭 영역대에 있다.^{4,18,21,31} 단, 이 흡형광은 톨루엔에 분산된 퀀텀닷에서 나온 스펙트라이다. 형광 피크 최대치는 용매효과로 인해

다소 형광 피크 위치가 움직일 수 있다. 그리고 600 ~ 800 nm 영역대를 본 연구팀이 면밀히 관찰한 결과, 추가로 나타나는 형광은 없으며, 이 영역대는 브로민화납 전구체의 형광³²과 연관이 있거나 전형적인 반도체 퀀텀닷의 결합 기반 형광이 보이는 영역대이다.³³ 나아가 퀀텀닷의 흡광 배경선의 상승은 실리카 응집체로 인한 광원의 분산효과로 기인함을 확인할 수 있다.

CsPbBr₃@SiO_x 퀀텀닷의 광전환장치의 성공적인 실용화를 위하여, 본 연구팀은 주변환경이 퀀텀닷의 광물리학적 성질에 끼치는 영향을 추적하였다. 실리카 응집체 속에 형성된 퀀텀닷의 다양한 용매에 대한 소재/광물리학적 연구는 본 연구팀이 확인한 바로는 밝혀진 바가 없었다.

그림 2의 위쪽 사진으로 보여지는 CsPbBr₃@SiO_x 퀀텀닷 분산용액의 종류에 상관없이 전체적으로 녹색 형광이 확인될 수 있다. 전체적으로 불투명한 용액이 관측되며, 이는 퀀텀닷 분산 용액이 현탁액이 됨을 알 수 있다. 이 의미는 응집된 퀀텀닷 군집이 다양한 용매 속에 관측되며, 따라서 응집된 퀀텀닷은 폴리테트라플루오에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE) 0.2 μ m 공극 크기 주사기 필터로 걸러낼 수 있고, 그림 2 아래 이미지로서 걸러진 용액의 형광 사진을 확인할 수 있다. 걸러진 용액은 투명함을 확인할 수 있으며, 클로로벤젠, 에틸 아세테이트, 염화메틸렌의 경우, 응집된 퀀텀닷은 용액의 표면에 흩뜨려져 있는 것을 확인할 수 있었다. 그림 2 위 이미지에서는 표면에 흩뜨려진 퀀텀닷은 확인할 수 없었다.

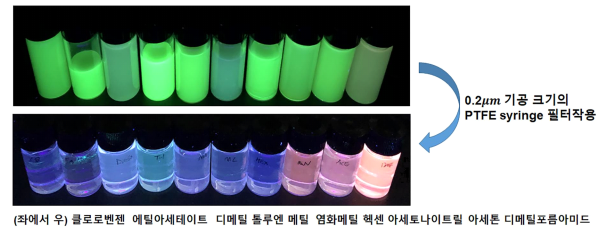


그림 2. CsPbBr₃@SiO_x 퀀텀닷 분산용액의 종류에 따른 형광 사진. PTFE 필터 적용 전(위) 및 필터 후(아래)에 따른 형광사진을 보여줌. 계면높이의 인위적 조절로 인한 표면 상태를 표현함.

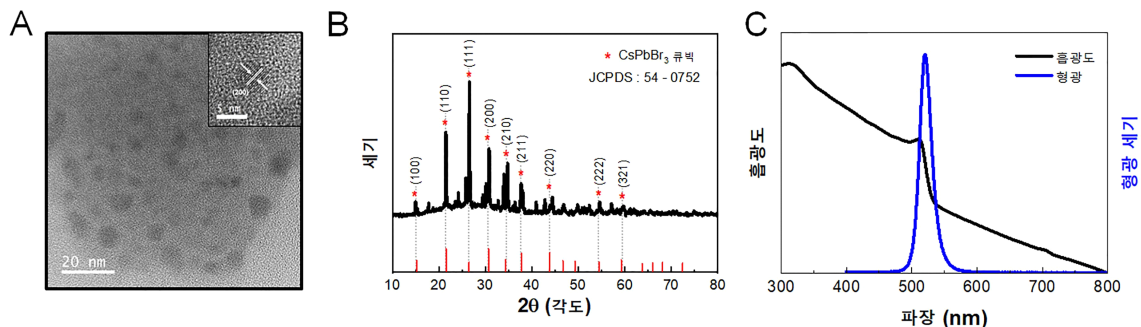


그림 1. (A) 본 연구를 위해 활용된 CsPbBr₃@SiO_x 코어셸 페로브스카이트 퀀텀닷의 TEM 이미지 및 결정 패턴을 나타낸 고분해능 TEM 이미지 (우측 상단 삽입 그림), (B) 퀀텀닷의 XRD 패턴 및 페로브스카이트 큐빅 결정 기준 패턴과의 비교(JCPDS 번호: 54-0752), (C) 퀀텀닷의 흡광 및 형광 스펙트라.

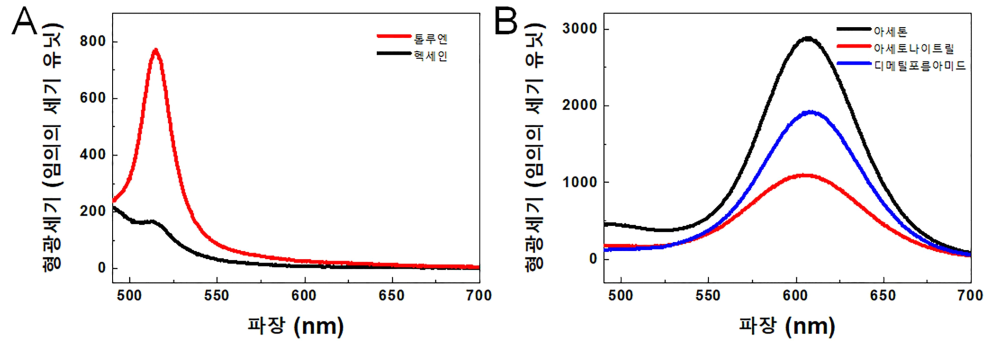


그림 3. 그림 2에서 보여지는 필터 후 용액의 형광 스펙트라: (A) 헥세인, 톨루엔, (B) 아세톤, 아세토나이트릴, 디메틸포름아미드.

세밀히 관측한 결과, 헥세인과 톨루엔에는 적은양의 퀀텀닷이 용액 내 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 그림 3A 형광 스펙트라로 분산된 용액 내 발현되는 형광을 관측할 수 있다. 다만, 그림 2 아래 이미지에서 보이는 전체적인 푸른 빛은 365 nm UV 램프의 광원에서 산란되어 보이는 빛임을 감안하여야 한다. 또한 본 $\text{CsPbBr}_3\text{@SiO}_x$ 퀀텀닷은 브롬화 페로브스카이트의 형광영역대인 500 ~ 550 nm 영역 안에서 발광현상이 관측되므로,¹⁵ 예측되는 형광색은 녹색임을 알 수 있다. 흥미롭게도 그림 2 아래에서 아세토나이트릴, 아세톤, 디메틸포름아미드가 관찰되는데, 이 분홍빛 형광 스펙트라는 그림 3B에 나타내었다. 이러한 세 용액에서 나오는 형광은 약 600 nm에 형광이 관측되는데 용매효과로 그 위치가 약간 다른 것이 관측된다. 디메틸포름아미드의 성질로서 그 형광의 기원을 유추해 볼 수 있는데, 디메틸포름아미드는 현재 주로 페로브스카이트 전구체인 용액 내 할로젠화납의 착화합물 형성에 용매로서 활용된다.³² 본 연구팀은 여러 파장의 광원을 활용하였으나, 주로 340 nm 파장대의 광원을 활용하여야만 그림 3B와 같은 광원을 얻을 수 있었으며 이는 브롬화납의 착화합물(PbBr_3^- or PbBr_4^{2-})의 흡수파장대에서 브로민 리간드와 납 간의 리간드-금속 전하 전달(ligand to metal charge transfer, LMCT)의 이유로 장파장 Stokes shift된 600 nm의 파장과 동일함을 확인할 수 있었다.³² 또한 퀀텀닷 결합 기반 형광 발현의 경우, 조사 광원의 파장과 관계없이 그 형광의 형태를 확인할 수 있으나, 본 연구에는 해당이 되지 않으므로 그림 3B에서 나온 형광은 결합 기반 형광이 아님을 확인할 수 있다. 따라서, 퀀텀닷이 아세톤, 아세토나이트릴, 또는 디메틸포름아미드와 같은 용매가 퀀텀닷의 분산 용매로 활용될 때, 할로젠화납 전구체로 페로브스카이트 퀀텀닷을 변환시키고, 본 연구팀은 실리카 셸을 넘어서 생기는 용매-퀀텀닷 간의 상호작용은, APTES-에틸렌글리콜-APTES로 이어지는 고분자성 중합과정에서 생기는 퀀텀닷 코어의 불완전한 덮임이 일종의 작은 틈을 만들어, 그 틈으로 용매와 퀀텀닷 코어간의 직접적인 접촉으로 분해가 일어남을 추측할 수 있었다.

3. 결론

본 연구는 $\text{CsPbBr}_3\text{@SiO}_x$ 페로브스카이트 퀀텀닷의 주위 유기 용매 환경에 따른 소재/광물리학적 특성을 추적하였다. 아세톤, 아세토나이트릴, 디메틸포름아미드와 같은 다양한 유기 용매들이 퀀텀닷 코어와 상호작용하여 할로젠화납을 형성함을 형광 분광법을 통해서 확인할 수 있었으며, 불완전한 실리카 셸의 코어 덮힘으로 인하여 생기는 직접적인 코어-용매간 상호작용이 코어를 분해하여 전구체로서 회귀시킴을 확인할 수 있었다. 본 연구는 분산 용매의 활용 조건과 그 영향을 밝혀주는 연구로서, 광전기화학셀의 활용을 위해서 그 기초를 다져주는 연구로서 활용될 수 있다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(No. 2022R1C1C1011860) 및 2022년도 영남대학교 URI + H Innovation Project의 지원으로 수행된 연구임.

참고문헌

1. A. F. Gualdron-Reyes, J. Rodriguez-Pereira, E. Amado-Gonzalez, J. Rueda-P, R. Ospina, S. Masi, S. J. Yoon, J. Tirado, F. Jaramillo, and S. Agouram, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 914 (2020).
2. Z. Irshad, M. Adnan, and J. K. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **41**, 937 (2020).
3. G. S. Shin, J. H. Kim, S. U. Lee, and N. G. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **42**, 1112 (2021).
4. J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, and S. I. Seok, *Nano Lett.*, **13**, 1764 (2013).
5. Y. G. Cho, K. H. Choi, Y. R. Kim, J. S. Jung, and S. H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**, 1368 (2009).
6. S. H. Lee, I. Y. Kim, T.-W. Kim, and S.-J. Hwang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **29**, 817 (2008).

7. H. Gui, B. Gu, and X. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **78**, 1934 (1995).
8. P. Wilde, T. Guthrie, R. Oesten, and J. Garche, *J. Electroanal. Chem.*, **461**, 154 (1999).
9. D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, and A. M. Guloy, *Nature*, **369**, 467 (1994).
10. D. B. Mitzi, C. A. Feild, Z. Schlesinger, and R. B. Laibowitz, *J. Solid State Chem.*, **114**, 159 (1995).
11. D. B. Mitzi, M. Copel, and C. E. Murray, *Adv. Mater.*, **18**, 2448 (2006).
12. P. V. Kamat and M. Kuno, *Acc. Chem. Res.*, **54**, 520 (2021).
13. J. S. Manser, J. A. Christians, and P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, **116**, 12956 (2016).
14. A. Jha, H.-G. Duan, V. Tiwari, P. K. Nayak, H. J. Snaith, M. Thorwart, and R. J. D. Miller, *ACS Photonics*, **5**, 852 (2018).
15. L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, and M. V. Kovalenko, *Nano Lett.*, **15**, 3692 (2015).
16. E. M. Sanehira, A. R. Marshall, J. A. Christians, S. P. Harvey, P. N. Ciesielski, L. M. Wheeler, P. Schulz, L. Y. Lin, M. C. Beard, and J. M. Luther, *Sci. Adv.*, **3**, eaao4204 (2017).
17. C. Lee, et al., *Chem. Mater.*, **33**, 8745 (2021).
18. G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, M. J. Grotevent, and M. V. Kovalenko, *Nano Lett.*, **15**, 5635 (2015).
19. D. H. Park, J. S. Han, W. Kim, and H. S. Jang, *Dyes Pigm.*, **149**, 246 (2018).
20. A. F. Gualdrón-Reyes, S. J. Yoon, E. M. Barea, S. Agouram, V. Muñoz-Sanjose, A. M. Melendez, M. E. Nino-Gomez, and I. Mora-Sero, *ACS Energy Lett.*, **4**, 54 (2019).
21. C. Lee, Y. Shin, G. G. Jeon, D. Kang, J. Jung, B. Jeon, J. Park, J. Kim, and S. J. Yoon, *Energies*, **14**, 201 (2021).
22. Y. Zhang, S. G. Kim, D. K. Lee, and N. G. Park, *Chem. Sus. Chem.*, **11**, 1813 (2018).
23. M. Que, Z. Dai, H. Yang, H. Zhu, Y. Zong, W. Que, N. P. Padture, Y. Zhou, and O. Chen, *ACS Energy Lett.*, **4**, 1970 (2019).
24. Y. Wei, X. Deng, Z. Xie, X. Cai, S. Liang, P. a. Ma, Z. Hou, Z. Cheng, and J. Lin, *Adv. Func. Mater.*, **27**, 1703535 (2017).
25. X. Tang, J. Yang, S. Li, Z. Liu, Z. Hu, J. Hao, J. Du, Y. Leng, H. Qin, X. Lin, Y. Lin, Y. Tian, M. Zhou, and Q. Xiong, *Adv. Sci.*, **6**, 1900412 (2019).
26. Z. Li, L. Kong, S. Huang, and L. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 8134 (2017).
27. H. C. Yoon, S. Lee, J. K. Song, H. Yang, and Y. R. Do, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 11756 (2018).
28. V. Malgras, S. Tominaka, J. W. Ryan, J. Henzie, T. Takei, K. Ohara, and Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 13874 (2016).
29. V. Malgras, J. Henzie, T. Takei, and Y. Yamauchi, *Chem. Commun.*, **53**, 2359 (2017).
30. V. Malgras, J. Henzie, T. Takei, and Y. Yamauchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **130**, 9019 (2018).
31. S. J. Lee, Y. J. Lee, S. Seo, H. Jeon, D. Han, H. Im, N. K. Shrestha, and S. J. Yoon, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 7910 (2022).
32. S. J. Yoon, K. G. Stamplecoskie, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 1368 (2016).
33. S. J. Yoon, Z. Guo, P. C. dos Santos Claro, E. V. Shevchenko, and L. Huang, *ACS Nano*, **10**, 7208 (2016).