

유기 금속 할라이드 페로브스카이트에 기반한 태양광 물분해

오일환*

금오공과대학교 응용화학 및 IT 융복합공학과

(2017년 1월 26일 접수 : 2017년 2월 8일 채택)

Solar Water Splitting Based on Organic Metal Halide Perovskites

Ilwhan Oh*

Department of Applied Chemistry and IT Convergence Engineering,
Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea

(Received January 26, 2017 : Accepted February 8, 2017)

초 록

본 총설에서는 최근 전세계적으로 각광 받고 있는 유기 금속 할라이드 페로브스카이트 소재에 기반한 태양광 물분해 연구에 대해 정리하였다. 크게, 현재까지 연구보고들을 태양전지-전기분해기 구성 (photovoltaic-electrolyzer configuration) 및 통합 태양광 물분해 (integrated photoelectrolysis)로 분류하여 최근 연구결과들을 소개하였다. 해당 분야 연구는 아직 초기 단계에 있으며, 향후 효과적인 보호막 개발, 고전압 탠덤전지 제작 등이 필요함을 보였다.

Abstract : In this review, I have summarized the solar water splitting research based on the organic metal halide perovskite material, which has recently been spotlighted worldwide. Significantly, to date, recent reports have been categorized as photovoltaic-electrolyzer configuration and integrated photoelectrolysis. Research in this field is still in its early stages, and it is necessary to develop an effective protection film and manufacture a high-voltage tandem cell in the future.

Keywords : Perovskite, Water splitting, Solar cells

1. 서 론

1.1. 지구온난화 문제에 대응하기 위한 신재생 에너지 기술

2015년 파리 기후 협약을 통해 전세기는 광범위한 화석연료 사용으로 인한 이산화탄소 배출이 지구온난화의 원인임을 확인하고, 기존 화석연료 에너지 기술을 대체할 수 있는 신재생 에너지 기술을 적극적으로 도입하여 이 문제에 대응해야 한다고 천명하였다.¹⁾ 다양한 재생가능 에너지원 중에서 태양광 발전은 태양광 에너지를 전기로 변환하는 기술로서, 보편적이고 평등하며, 에너지 변환 효율이 높고 상용화가 성공적

으로 진행된 기술이다. 최근에는 태양전지 원료의 급격한 원가 하락과 기술 개선에 의해 태양광 일사량이 좋은 지역에서 결정질 실리콘 (crystalline silicon) 태양전지가 이른바 ‘전력망 등가성 (grid parity)’ — 태양광 발전에서 생산된 전기의 가격이 기존 전기 가격과 같아지는 시점 — 을 달성하게 되었다. 기존 시장 지배적인 실리콘 태양전지 패널의 가격이 지난 10여년간 급속히 하락하여 태양광 발전소 전체 비용에서 태양전지 패널이 차지하는 비율은 약 30%로 낮아졌다. 따라서, 현재 태양광 기술 상황에서는 태양전지 단가를 낮추는 것 이상으로 에너지 변환 효율을 높이는 것이 태양광 발전의 에너지 가격 (levelized cost of energy; LCOE)을 낮추는데 더 크게 기여한다.²⁾

*E-mail: ioh@kumoh.ac.kr

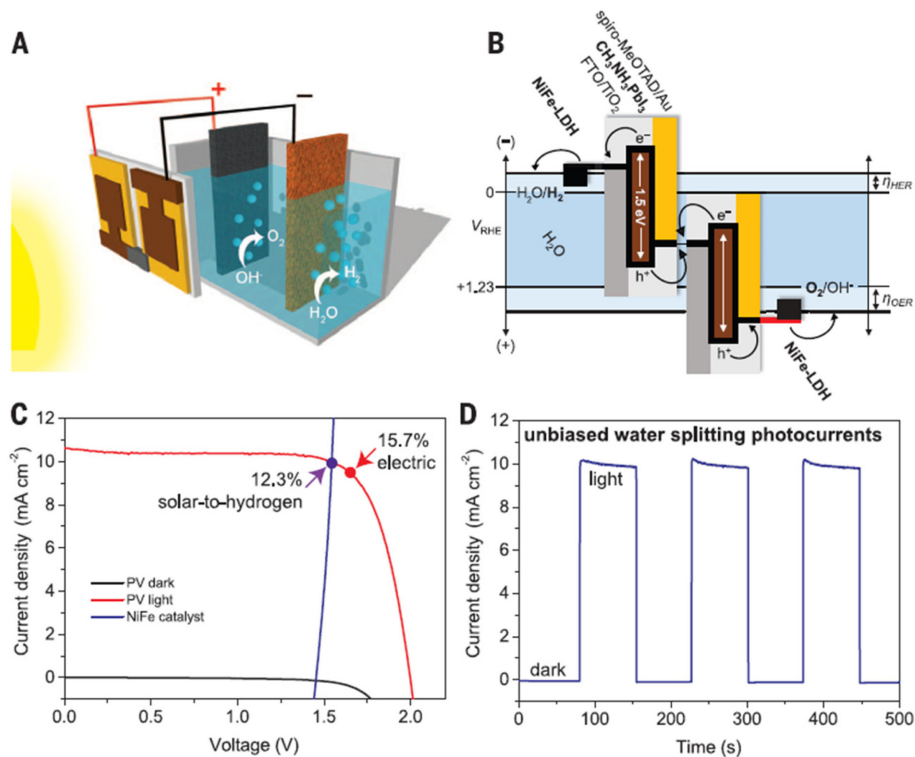


Fig. 1. Combination of the perovskite tandem cell with NiFe DLH/Ni foam electrodes for water splitting. (A) Schematic diagram of the water-splitting device. (B) A generalized energy schematic of the perovskite tandem cell for water splitting. (C) J-V curves of the perovskite tandem cell under dark and simulated AM 1.5G 100 mW cm⁻² illumination, and the NiFe/Ni foam electrodes in a two-electrode configuration. The illuminated surface area of the perovskite cell was 0.318 cm², and the catalyst electrode areas (geometric) were ~5 cm² each. (D) Current density–time curve of the integrated water splitting device without external bias under chopped simulated AM 1.5G 100 mWcm⁻² illumination. [from Ref. 16]

1.2. 급부상하는 유기 금속 할라이드 페로브스카이트 신소재

2010년 초반 이후 전세계 태양 에너지 학계는 유기 금속 할라이드 페로브스카이트 (organic-inorganic metal halide perovskite; 이하 페로브스카이트) 라는 반도체 신소재의 등장에 주목하고 있다.^{3,4)} <Fig. 1>에 대표적 페로브스카이트 소재인 CH₃NH₃PbI₃의 구조를 나타내었다. 이 소재는 유기(organic)와 무기(inorganic)의 하이브리드 구조로 이루어지며, 상온에서 스핀코팅 등 저렴한 용액공정을 통해서 합성될 수 있고, 고품질 단결정 반도체 수준의 높은 광흡수계수, 높은 전하 이동도 (charge mobility), 긴 확산 거리 등 우수한 성능을 보인다.

2009년에 일본의 Miyasaka 연구팀이 최초로 페로브스카이트 소재를 염료감응태양전지 (DSSC; dye-sensitized solar cell)의 감응제로 사용하여 3.8%의 광전변환효율을 보이는 태양전지를 보고하였다.⁵⁾ 2012

년에는 Park 등이 spiro-MeOTAD라는 정공수송물질 (HTM; hole transport material)를 이용한 고체상 (solid state) 태양전지를 제작하여 광전변환효율을 9.7%로 획기적으로 끌어 올렸다.⁶⁾ 그 뒤로도 페로브스카이트 태양전지의 눈부신 향상은 계속되어, 2013년에 스위스의 Gratzel 연구팀은 이단계 증착법 (sequential deposition)을 이용하여 15% 효율을 보이는 태양전지를 보고하였고,⁷⁾ 영국의 Snaith 연구팀은 다공성 TiO₂층이 없어도 페로브스카이트 기상 증착 (vapor deposition)을 통해 15% 효율을 보이는 태양전지 제조가 가능함을 보였다.⁸⁾ 국내 Seok 등은 음이온 치환을 통해 밴드갭 조절이 가능하고 습기에 대한 저항력도 달라짐을 보였으며,⁹⁾ 또한 이른바 용매 공학 (solvent engineering)을 통해 매우 균일한 이중층 (bi-layer)구조의 광흡수층을 증착을 통해 20%를 넘어서는 효율을 보였다.^{10,11)}

이러한 페로브스카이트 소재를 사용한 태양전지의

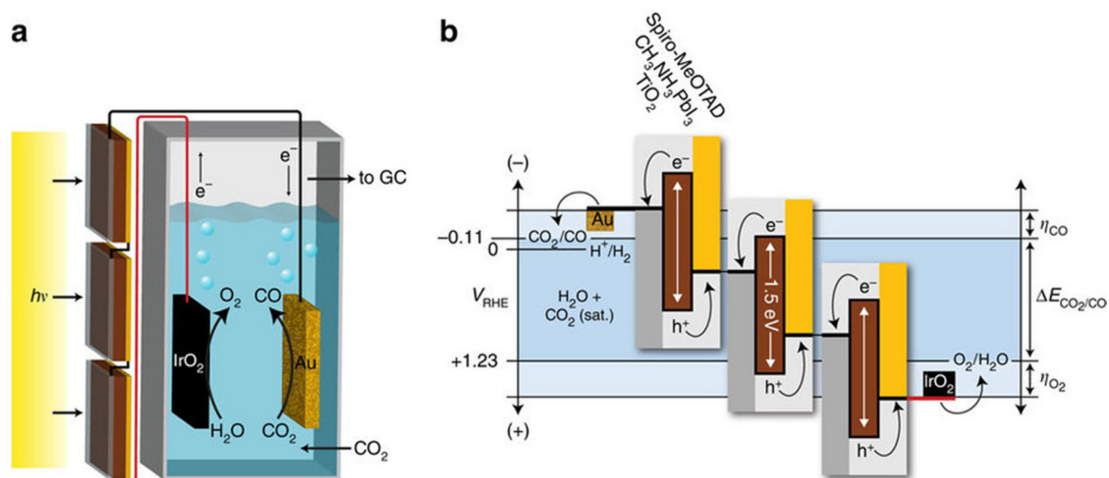


Fig. 2. (a) Schematic of the device combining photovoltaics with an electrochemical cell. (b) Generalized energy diagram for converting CO₂ into CO with three perovskite solar cells. The series-connected photovoltaics produce a voltage sufficient to overcome the sum of the reaction free energy (ΔE) and the reaction overpotentials (η) at the electrodes.. [Ref. 17]

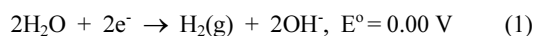
에너지 변환 효율이 최근 5년 사이 20% 이상으로 급 상승하여 기존에 시장을 지배하고 있는 실리콘 태양 전지 대비 경쟁력을 가지리라는 기대가 높아졌다. 높은 효율은 시연되었지만, 안정성 및 장기 신뢰성은 아직 연구가 필요한 부분이다. 한편, 다양한 장점에도 불구하고 태양전지를 사용하는 기존 태양광 발전의 한 가지 단점은 발전된 전기를 저장하거나 발전 시점을 제어할 수 없다는 것이다. 이러한 단점을 보완하기 위해 이른바 에너지 저장 장치 (energy storage system; ESS)가 필수적이며, 태양광 에너지로 물을 분해하여 수소 연료를 생산하는 태양광 물분해 (solar water splitting)는 좋은 후보 중 하나이다.¹²⁻¹⁵⁾ 본 총설은 최근 차세대 광전소자 재료로 부상하고 있는 유기 금속 할라이드 페로브스카이트에 기반한 태양광 물분해 분야 최근 연구 보고들을 살펴 보았다. 우선, 페로브스카이트 태양전지와 물분해 장치를 독립적으로 구성하여 전기적으로 연결한 태양전지-전기분해기 (photovoltaic-electrolyzer configuration) 구성을 이용한 연구결과에 대해 살펴보고, 다음으로 태양전지와 물분해 전극이 통합된 통합 태양광 물분해 구성 (integrated photoelectrolysis)을 이용한 연구결과에 대해 정리하였다.

2. 태양전지-전기분해기 구성 (photovoltaic-electrolyzer configuration)

유기 금속 할라이드 페로브스카이트 물질은 수분에

의해 쉽게 분해되기 때문에, 수용액 중에 페로브스카이트 광전소자를 함침하기가 쉽지 않다. 따라서 초기 페로브스카이트에 기반한 태양광 물분해 연구는 주로 태양전지-전기분해기 구성을 이용하였다. 즉, 고체상 페로브스카이트 태양전지를 물분해 장치 외부에 두고 단순히 전기적으로 연결하여 수소 생산을 수행하는 것이다.

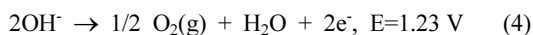
Gratzel 등은 페로브스카이트 텐덤전지와 NiFe 이중층 수산화물 전극을 연결하여 태양광 물분해를 수행하였다.¹⁶⁾ 페로브스카이트 텐덤전지를 구성한 것은 물분해 반응에 필요한 충분한 전압을 내기 위한 것이다. 물분해를 위한 환원 및 산화 반응은 각각 다음과 같다.



즉, 전기분해기에서 물분해 반응을 수행하기 위해서는 열역학적으로 최소 1.23 V의 전압이 필요하며, 실제로 전류흐름에 따른 과전압을 고려하여 1.5 V 이상의 전압을 가해주어야 한다. 페로브스카이트 태양전지의 개방전압 (open circuit voltage)가 0.9~1.1 V 정도이므로, 단일 전지로는 외부 전압공급 없이 독립적인 물분해가 불가능하여, 2개의 태양전지를 직렬 연결하여 독립적인 물분해가 가능토록 했다. 또한 이 연구보고에서는 기존 물분해 촉매로 많이 사용되던 Pt, Ru, Ir 등 고가 귀금속을 배제하고, 보다 경제적인

NiFe 촉매를 사용하여 전체적인 경제성을 높였다. 이러한 결합을 통해, 물분해 광전류가 약 10 mA/cm²을 보였으며, 이는 12.3% 의 STH (solar to hydrogen) 효율에 해당한다.

또 다른 연구보고에서, Gratzel 연구팀은 삼중 태양 전지를 이용한 인공 광합성 장치를 보고하였다.¹⁷⁾ 여기서 이용된 인공광합성 반응은 이산화탄소 (CO₂)를 일산화탄소 (CO)로 환원시키는 것이다. 삼중으로 직렬연결된 페로브스카이트 태양전지의 고전압을 IrO₂ 및 Au 전극에 가하여 이산화탄소 환원반응을 수행하였다.



상기 반응을 수행하는데 열역학적으로 최소 1.34 V의 전압이 필요하고, 실제 전류 흐름에 따른 과전압을 고려하면 약 2.0 V이상의 전압이 필요하다. 이 연구보고에서는 광-연료 변환 효율 (solar to CO conversion efficiency) 6.5%가 보고되었으며, 관련된 이전 결과에 비해 상당히 높은 편이다. Au 환원전극에서 부반응으로 수소도 발생되며, 이를 고려하면 광-연료 변환 효율이 7% 이상에 달한다. 또한, 장시간 (18시간) 지속 반응 이후에서 80~90%의 성능이 유지됨을 보고하였다.

<Fig. 3>에 Kamat 연구팀은 페로브스카이트와

BiVO₄를 활용하여 새로운 구조의 태양광 물분해 전지를 구성하였다.¹⁸⁾ 이 연구결과는 수분에 취약한 페로브스카이트 태양전지를 전기분해 셀의 외부에 놓고, 전기분해 셀 내부의 BiVO₄ 광전극과 전기적으로 직렬연결한 텐덤전지를 제작하였다. 위에 기술된 Gratzel 연구팀의 텐덤전지가 동일한 밴드 에너지를 갖는 두 개의 페로브스카이트 태양전지를 직렬연결한 것과 달리, 이 연구에서는 밴드 에너지가 상이한 물질을 사용하였다. 즉, BiVO₄는 밴드갭이 커서 고에너지 광자를 흡수하고, 페로브스카이트는 밴드갭이 작아서 상대적으로 저에너지 광자를 흡수하게 되는데, 이론적으로 상이한 밴드갭을 갖는 텐덤전지의 효율이 더 높다. 한편, BiVO₄의 산소발생반응에 대한 촉매활성이 낮기 때문에 코발트 인산화물 (cobalt phosphate) 촉매를 표면에 증착하였다. 이런 구성을 통하여 중성 pH에서 STH 효율 2.5%가 보고되었다.

위와 유사한 구성으로 Gurudayal 등은 페로브스카이트와 헤마타이트 (hematite)를 이용한 태양광 물분해 장치를 구성하였다. (<Fig. 4>)¹⁹⁾ 위에서 언급한 페로브스카이트-BiVO₄ 텐덤구성과 마찬가지로, 페로브스카이트 태양전지는 저에너지 광자를 흡수하고, 헤마타이트 Fe₂O₃는 고에너지 광자를 흡수하여, 전기적으로 직렬로 연결된 각 태양전지의 광전압이 더해져 외부전압 공급 없이 독립적으로 물분해 반응을 수행하게 된다. 이러한 텐덤 구성으로 1.87 V의 광전압을 내며, STH 효율 2.4%가 보고되었다.

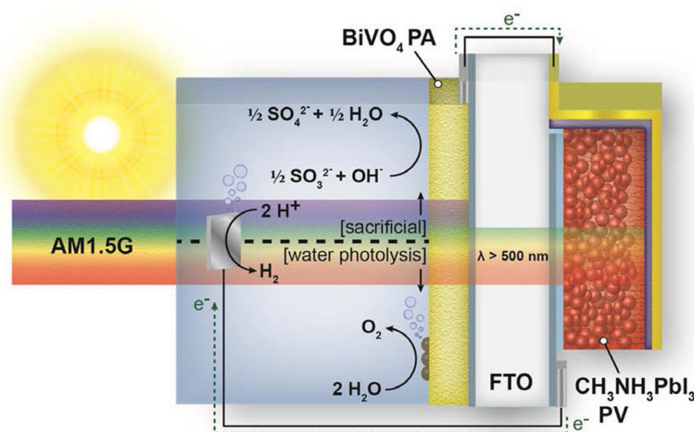


Fig. 3. Schematic diagram of the tandem BiVO₄-CH₃NH₃PbI₃ device for solar fuels generation. The two different systems (sacrificial and water photolysis) depict the oxidative reactions at the BiVO₄ photoanode in the presence and absence of the sacrificial donor Na₂SO₃. In both cases, the perovskite solar cell harnesses transmitted photons above 500 nm, and the resulting photogenerated electrons drive H₂ production. A cobalt-phosphate catalyst was utilized to alleviate the sluggish BiVO₄ water oxidation kinetics in the full water splitting system. [from Ref. 18]

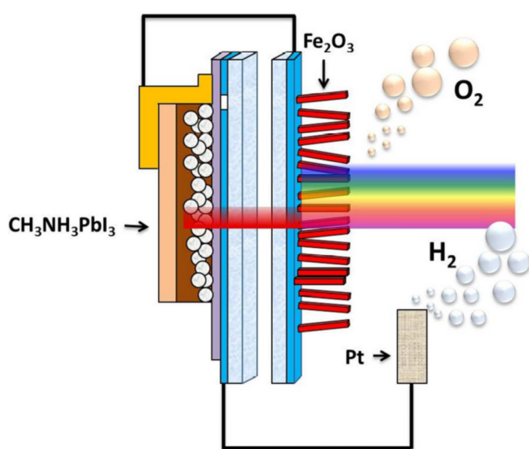


Fig. 4. (a) Schematic of the dual junction perovskite solar cell/hematite photoanode tandem cell. [from Ref. 19]

3. 통합 태양광 물분해 구성 (integrated photoelectrolysis)

위에서 정리한 태양전지-전기분해기 구성은 태양전지와 전기분해장치를 각각 독립적으로 최적화할 수 있고, 특히 수분에 취약한 페로브스카이트를 수용액으로부터 보호할 수 있는 장점이 있다. 그럼에도 전통적으로 광전기화학 연구는 반도체-전해질 직접 계면에 대한 연구가 대다수이다. 이는 학문적으로도 흥미로운 현상이 많을 뿐 아니라, 실제 장치 구성에서도 차지하는 공간을 최소화할 수 있고, 또한 이론적으로 입사되는 광에너지를 더 효과적으로 변환할 수 있는 가능성이 있기 때문이다.^{20,21)} 즉, 태양전지-전기분해기 구성에서는 입사되는 광자의 에너지 중 일부만 전기에너지로 변환되고 나머지는 버려지는데 반해, 통합 태양

광 물분해 구성에서는 여분의 에너지가 계면의 온도를 높여서 전기화학 반응 속도를 빠르게 하여 전체적인 시스템 효율을 높일 수 있기 때문이다. 이하에서는 페로브스카이트를 이용한 통합 태양광 물분해 구성에 대한 연구보고들을 정리하였다.

<Fig. 5>는 Wang 등이 보고한 최초의 페로브스카이트 기반 통합 태양광 물분해에 관한 연구보고이다.²²⁾ 전형적인 페로브스카이트 태양전지 구조, 즉 TiO_2 /perovskite/spiro-MeOTAD/Au 소자구조에 더하여 Ni 층을 전기화학 반응 촉매 및 하부 페로브스카이트 보호막으로 증착하였다. Ni 층의 두께가 상당히 얇음에도 불구하고 부재시에 비해 하부 페로브스카이트 층을 전해액으로부터 상당 시간 (~수십초) 보호할 수 있음을 보였다. 단일 페로브스카이트 태양전지를 사용하므로 광전압은 약 0.9 V 수준이어서 독립적인 물분해를 할 수는 없었으며, 대신에 S^2 를 희생제 (sacrificial agent)로 사용하였으므로, 엄밀한 의미에서 물분해 전극이라 볼 수는 없다. 광전극의 물분해 반응 후 단면 분석을 통해, 물분자의 침투가 소자 면적 전체에 대해 이루어지기 보다는 상부층의 결함 (pinhole)을 통해 이루어짐을 보였다. 페로브스카이트 물질을 사용한 최초의 통합 광전기화학 연구보고라는데 의미가 있지만, 우려했던 대로 페로브스카이트 물질이 수용액에 매우 취약하여 기존 소자 구조 및 재료로는 안정성 확보에 한계가 있음을 알 수 있다.

<Fig. 6>에 Oh 등이 보고한 연구보고를 나타내었다.²³⁾ 페로브스카이트 태양전지의 소자구조는 기존과 유사하나 전공수송층 (hole transfer layer)가 최적화되었다. 즉, HTL 증착시 결함을 최소화하고 탄소나노튜브/고분자 복합체를 이용하여 하부 페로브스카이트 층을 더 효과적으로 보호할 수 있도록 했다. 결과적으로 광전극의 수명이 수십 분까지 향상되었다. 외부 전압을

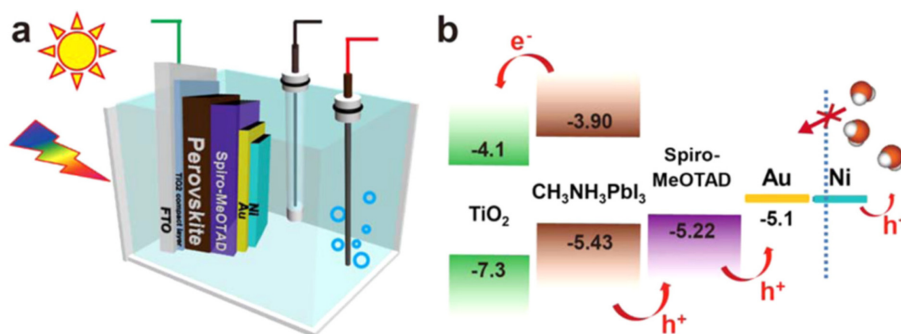


Fig. 5. (a) Schematic illustration of photoelectrochemical test of a Ni-coated perovskite photoanode in a PEC cell using standard three-electrode system. The photoanode is back illuminated from the FTO side. (b) Schematic energy diagram of TiO_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, spiro-MeOTAD, Au, and Ni. The energy levels of each material are given in eV. The Ni layer allows transferring of holes to electrolyte and protecting the perovskite layer from electrolyte penetration. [from Ref. 22]

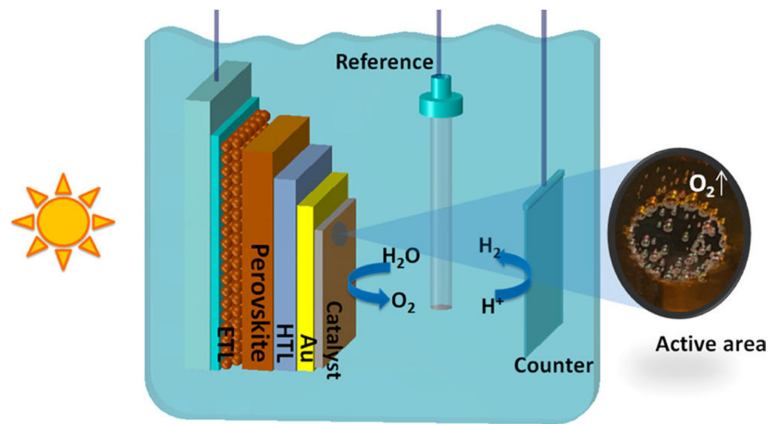


Fig. 6. Schematic illustration of integrated photoelectrolysis cell with perovskite photoelectrode; (B) SEM cross-sectional image of the perovskite device employed [from Ref. 23]

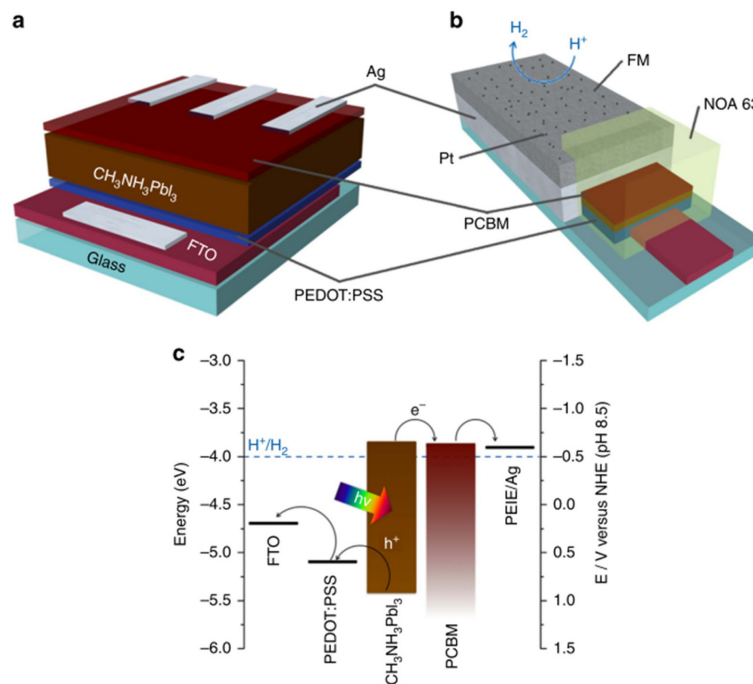


Fig. 7. (a) Schematic representation of the structure of the perovskite solar cell. An inverted p-i-n configuration was used, with the general FTO/PEDOT:PSS/perovskite/PCBM/PEIE:Ag structure. (b) Scheme of the solar cell adapted as a photocathode for solar H_2 production. The structure remains the same, but an extra metal-encapsulating layer of FM and Pt as a HEC are added on top of the Ag layer. (c) Energy diagram of both devices; for conversion between NHE and RHE reference electrodes. [from Ref. 24]

인가하여 완전한 물분해 반응 수행이 가능함을 보였다.

<Fig. 7>에 페로브스카이트 물질을 가장 효과적으로 보호할 수 있는 보호막에 대한 연구보고를 나타내었다.²⁴⁾ 기존 페로브스카이트 태양광 물분해 연구들이

대부분 산화전극 (anode)를 이용한 반면, 이 연구보고에서 사용된 소자구조는 광환원전극 (photocathode)를 사용하는데, 이는 대부분의 물질이 산화반응에 비해 환원반응에 대해 안정하므로 페로브스카이트 광전극

의 안정성을 제고할 수 있는 좋은 전략이다. 또한, 이 연구에서는 하부 페로브스카이트 물질을 보호할 수 있는 보호막으로 필드 금속 (Field's metal)을 이용하였다. 필드 금속은 녹는점이 약 70도로 상온 성형가공성이 좋은 물질이다. 기존에 금속 재료를 페로브스카이트 소자 상부에 보호막으로 증착하기 위해서는 진공 증착 방식을 사용하게 되는데, 이 때 불가피하게 샘플이 가열되어 페로브스카이트 층이 파괴되거나, 필요한 만큼 두꺼운 금속막을 증착하기 어려운 문제가 있었다. 필드 금속은 섭씨 100도 이하에서 쉽게 녹아 페로브스카이트 층 상부에 쉽게 도포될 수 있는 유용한 물질이다. 이 연구는 필드 금속을 이용하여 제작된 광전극으로 광전압 0.95 V, 광전류 9.8 mA/cm² (@ 0.0 V vs. RHE)를 얻었으며, 1시간동안 지속적으로 태양광 물분해를 수행한 후에도 약 80%의 성능이 유지되는 뛰어난 안정성을 보고하였다.

4. 향후 과제

4.1. 보호막 및 촉매에 대한 연구

현재까지 페로브스카이트 소재에 기반한 태양광 물분해 연구에서 보았듯이 통합 태양광 물분해에서 예상대로 페로브스카이트 소재의 수분에 대한 민감성이 페로브스카이트 광전극의 안정성을 저해하는 주요 원인이다. 현재까지 가장 효과적인 방법은 물분자가 투과할 수 없을 정도로 밀도가 높은 재료를 두껍게 상부 보호막으로 증착하는 것으로, 위에 소개한 Reisner 등의 연구보고가 좋은 예가 되겠다. Reisner 등의 연구는 상온 성형가공성이 우수한 필드 금속을 사용하였는데, 한가지 단점은 중성 전해액을 사용했다는 것이다. 즉, 필드 금속이 산이나 염기에 의해 쉽게 부식되기 때문인데, 중성 전해액에서 물분해 반응을 진행할 경우 농도 분극이 현저히 증가하여 전체 시스템 효율에 저하를 가져 온다.²⁵⁾ 따라서, 산성 혹은 염기성 전해액에서 동작할 수 있는 필드 금속 혹은 유사 물질 재료에 대한 연구가 요구된다.

4.2. 페로브스카이트 탠덤 전지에 대한 연구

단일접합 태양전지의 한계를 극복하고자 하는 페로브스카이트 탠덤전지에 대한 연구도 2015년부터 시작되었으나 단일접합 태양전지 연구에 비해 아직 매우 미미한 상황이다. 대다수 연구보고는 기존 Si 혹은 CIGS 태양전지 상부에 페로브스카이트 구조를 얹어 만든 탠덤구조인데, 이런 접근법은 기존에 기술적으로 성숙된 태양전지 기술을 활용한다는 장점이 있지만, 고가의 단결정 물질을 사용하기 때문에 저가의 페로브스카이트 소재의 장점을 반감시키게 된다. 아직까지

대부분의 탠덤전지 연구들은 기대보다 낮은 효율을 보고하는데, 이는 적용된 밴드갭 조합이 이론적 최적 밴드갭 조합 (상부 1.75 eV, 하부 1.15 eV)으로부터 크게 벗어나거나, 탠덤전지 설계와 제조공정이 아직 최적화되지 않았기 때문으로 보인다. 궁극적으로 상이한 밴드갭을 갖는 두 가지 페로브스카이트 물질을 사용한 탠덤전지를 개발하여 물분해 반응에 필요한 1.5 V 이상 고전압을 내는 탠덤전지 개발이 필요하다.

감사의 글

이 연구는 금오공과대학교학술연구비에 의하여 지원된 논문임

참고문헌

1. United nations conference on climate change, <http://www.cop21.gouv.fr/en/>, (accessed Dec. 23, 2015).
2. "Handbook of photovoltaic science and engineering", John Wiley & Sons (2011).
3. M. A. Green and T. Bein, 'Photovoltaics: Perovskite cells charge forward' Nat. Mater., 14, 559-561 (2015).
4. M. A. Green, A. Ho-Baillie and H. J. Snaith, 'The emergence of perovskite solar cells' Nat. Photonics, 8, 506-514 (2014).
5. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, 'Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells' J. Am. Chem. Soc., 131, 6050-6051 (2009).
6. J. H. Im, J. Chung, S. J. Kim and N. G. Park, 'Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer (CH₃CH₂NH₃)PbI₃' Nanoscale Res. Lett., 7, 353 (2012).
7. J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Gratzel, 'Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells' Nature, 499, 316-319 (2013).
8. M. Liu, M. B. Johnston and H. J. Snaith, 'Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition' Nature, 501, 395-398 (2013).
9. J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal and S. I. Seok, 'Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells' Nano Lett., 13, 1764-1769 (2013).
10. N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok, 'Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells' Nature, 517, 476-480 (2015).
11. W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok, 'High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange' Science, 348, 1234-1237 (2015).

12. M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori and N. S. Lewis, 'Solar Water Splitting Cells' *Chemical Reviews*, 110, 6446-6473 (2010).
13. N. S. Lewis, 'Research opportunities to advance solar energy utilization' *Science*, 351, 1920 (2016).
14. I. Oh, 'Photoelectrochemical Water Splitting Using GaN' *Journal of the Korean Electrochemical Society*, 17, 1-6 (2014).
15. I. Oh, 'Photoelectrochemical Hydrogen Production on Textured Silicon Photocathode' *Journal of the Korean Electrochemical Society*, 14, 191-195 (2011).
16. J. Luo, J.-H. Im, M. T. Mayer, M. Schreier, M. K. Nazeeruddin, N.-G. Park, S. D. Tilley, H. J. Fan and M. Grätzel, 'Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts' *Science*, 345, 1593-1596 (2014).
17. M. Schreier, L. Curvat, F. Giordano, L. Steier, A. Abate, S. M. Zakeeruddin, J. Luo, M. T. Mayer and M. Gratzel, 'Efficient photosynthesis of carbon monoxide from CO₂ using perovskite photovoltaics' *Nat Commun*, 6 (2015).
18. Y. S. Chen, J. S. Manser and P. V. Kamat, 'All solution-processed lead halide perovskite-BiVO₄ tandem assembly for photolytic solar fuels production' *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 974-981 (2015).
19. Gurudayal, D. Sabba, M. H. Kumar, L. H. Wong, J. Barber, M. Gratzel and N. Mathews, 'Perovskite-Hematite Tandem Cells for Efficient Overall Solar Driven Water Splitting' *Nano Lett.*, 15, 3833-3839 (2015).
20. S. Hu, C. Xiang, S. Haussener, A. D. Berger and N. S. Lewis, 'An analysis of the optimal band gaps of light absorbers in integrated tandem photoelectrochemical water-splitting systems' *Energy Environ. Sci.*, 6, 2984-2993 (2013).
21. S. Haussener, S. Hu, C. Xiang, A. Z. Weber and N. S. Lewis, 'Simulations of the irradiation and temperature dependence of the efficiency of tandem photoelectrochemical water-splitting systems' *Energy Environ. Sci.*, 6, 3605-3618 (2013).
22. P. Da, M. Cha, L. Sun, Y. Wu, Z. S. Wang and G. Zheng, 'High-performance perovskite photoanode enabled by Ni passivation and catalysis' *Nano Lett.*, 15, 3452-3457 (2015).
23. M. T. Hoang, N. D. Pham, J. H. Han, J. M. Gardner and I. Oh, 'Integrated Photoelectrolysis of Water Implemented On Organic Metal Halide Perovskite Photoelectrode' *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 11904-11909 (2016).
24. M. Crespo-Quesada, L. M. Pazos-Outón, J. Warnan, M. F. Kuehnel, R. H. Friend and E. Reisner, 'Metal-encapsulated organolead halide perovskite photocathode for solar-driven hydrogen evolution in water' *Nature Communications*, 7, 12555 (2016).
25. J. Jin, K. Walczak, M. R. Singh, C. Karp, N. S. Lewis and C. Xiang, 'An experimental and modeling/simulation-based evaluation of the efficiency and operational performance characteristics of an integrated, membrane-free, neutral pH solar-driven water-splitting system' *Energy Environ. Sci.*, 7, 3371-3380 (2014).