

페로브스카이트결정형성조건이 빛전지의 효율에 미치는 영향

고성국, 김별, 류권일, 심혁

페로브스카이트형빛전지는 색소형빛전지를 연구하는 과정에 새롭게 개발된 빛전지로서 개발초기(2009년)에는 그 효율이 3.9%[1]밖에 되지 않았으나 그 이후부터는 더욱더 높아지고있다.[5]

페로브스카이트형빛전지의 효율은 페로브스카이트결정형성조건에 크게 의존한다. 페로브스카이트결정상태를 개선하기 위한 연구들은 상대극을 증착법으로 형성시키는 경우에 대해서는 많이 진행되었으나 채인쇄법으로 형성시키는 경우에 대해서는 적게 진행되었다. 특히 탄소대극을 채인쇄법으로 형성시키고 그우에 페로브스카이트결정층을 형성시키는 경우에 대한 자료는 거의나 없다.

우리는 대극으로서 탄소를 리용한 메조다공성빛전지에서 페로브스카이트결정형성조건이 빛전지효율에 미치는 영향을 검토하였다.

재료와 방법

시약으로서 메틸아민, 요드화수소, 요드화연, 디메틸포름아미드, 이소프로필알콜을 리용하였다.

치밀층형성에는 티탄이소프로폭시드비스아세틸아세톤염을 리용하였다. TiO_2 파스타, ZrO_2 파스타, 탄소파스타는 선행연구[2]방법에 따라 제조하였다. 실험에 리용한 시약들은 모두 화학순이다.

빛전류전압곡선은 빛전류측정장치(Keithley digital source meter-2400)와 태양모의등(300W)을 리용하여 측정하였다.

빛전지전극은 선행연구[7]방법에 따라 제작하였다. 즉 깨끗이 세척한 전도성유리(FTO)에 티탄이소프로폭시드비스아세틸아세톤염용액을 공기분무하고 $450^{\circ}C$ 에서 30min동안 열처리하여 치밀층을 형성시킨 다음 여기에 TiO_2 파스타를 채인쇄법으로 피복하고 $450^{\circ}C$ 에서 30min동안 열처리한 후 다시 ZrO_2 파스타를 채인쇄법으로 입히고 건조시켰다. 그우에 탄소파스타를 채인쇄하고 $400^{\circ}C$ 에서 30min동안 열처리하여 메조다공성빛전지전극들을 제작하였다.

다음 여기에 각이한 조건으로 페로브스카이트결정을 형성시켜 빛전지를 제작하였다. 페로브스카이트결정은 먼저 결정원료용액을 한번에 혹은 순차적으로 빛전지전극우에 방울침적법으로 입힌 후 열처리하여 형성시켰다. 그림 1에 빛전지의 구조와 방울침적방법을 보여 주었다.

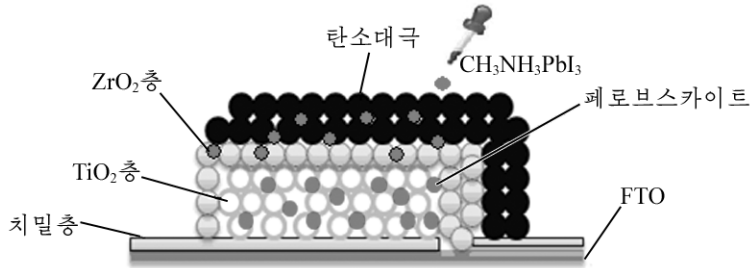


그림 1. 탄소대극빛전지의 구조와 방울침적방법

결과 및 논의

1) 침적방법이 빛전지효율에 미치는 영향

결정원료를 침적하는 방법에는 1단계법과 2단계법이 있다. 1단계법은 용액을 빛전지전극우에 방울침적시키는 방법이고 2단계법은 먼저 PbI_2 용액을 방울침적시킨 다음 이것을 요드화메틸암모늄용액에 잠그어 페로브스카이트결정을 형성시키는 방법이다.

침적방법에 따르는 빛전지의 빛전기특성값들은 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 빛전지의 효율은 1단계법을 리용하였을 때보다 2단계법을 리용하였을 때 더 높았다.

결정원료를 TiO_2 위에 회전도포법으로 침적시킨데 의하면 1단계법에서는 침적되지 않거나 덩어리형성현상으로 하여 페로브스카이트결정내에 많은 틈들이 생기고 침적도가 떨어진다. 한편 2단계법을 리용하면 먼저 상대적으로 결정크기가 작은 PbI_2 이 메조다공성막에서 먼저 결정을 형성하고 여기에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 가 끼여들어가면서 치밀한 페로브스카이트결정이 형성된다. 이렇게 되어 2단계법으로 만든 전지가 1단계법으로 만든 전지보다 효율이 높아지게 된다.[4]

표 1은 탄소대극우에 직접 결정원료용액을 방울침적시킬 때에도 TiO_2 위에 회전도포할 때와 같은 경향성을 나타낸다는것을 보여준다. 2단계법이 1단계법보다 효율이 높으므로 우리는 2단계법으로 페로브스카이트결정을 형성시키는 조건에 대해서 검토하였다.

표 1. 침적방법에 따르는 빛전지의 빛전기특성값들

구분	침적방법	
	1단계법	2단계법
단긴회로전류세기/(mA·cm ⁻²)	15	18
열린회로전압/mV	815	870
충만인자	0.50	0.55
효율/%	6.1	8.6

2) PbI_2 침적온도가 빛전지효율에 미치는 영향

PbI_2 을 침적시키는 온도가 빛전지효율에 미치는 영향은 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 70℃에서부터 빛전지효율이 일정하였으며 90℃에서는 약간 떨어졌다.

표 2. PbI_2 침적온도가 빛전지효율에 미치는 영향

구분	침적온도/℃			
	60	70	80	90
단긴회로전류세기/(mA·cm ⁻²)	15	18	18	17
열린회로전압/mV	820	870	865	865
충만인자	0.51	0.55	0.54	0.54
효율/%	6.2	8.6	8.4	7.9

방울침적법으로 침적시키는 경우 기판의 온도는 PbI_2 의 침적에 영향을 미치었다. 특히 우리가 제작한 전지의 구조는 다층(TiO_2 층, ZrO_2 층, 탄소층)으로 되어있으므로 온도에 따라 그 막형성특성이 달라졌다. 관찰한데 의하면 온도가 너

무 낮으면 PbI_2 이 TiO_2 에 잘 침적되지 못하였으며 너무 높으면 PbI_2 의 침적정도는 차이가 없으나 전지제작후 효율이 떨어졌다. 이것은 PbI_2 결정이 너무 빨리 형성되면 보다 성긴 PbI_2 막이 형성되기때문에 효율이 떨어진다고 볼수 있다.

3) 요드화메틸아민과의 반응시간이 빛전지효율에 미치는 영향

요드화메틸아민과의 반응시간이 빛전지효율에 미치는 영향은 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 요드화메틸아민과의 반응시간이 15min일 때 빛전지효율이 가장 높았으며 그 이상부터는 약간 떨어지는 경향을 나타내었다.

표 3. 요드화메틸아민과의 반응시간이 빛전지효율에 미치는 영향

구분	반응시간/min			
	5	10	15	20
단긴회로전류세기 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	13	16	18	18
열린회로전압/mV	800	870	870	850
충만인자	0.48	0.54	0.55	0.52
효율/%	5	7.5	8.6	7.9

요드화메틸아민과의 반응시간이 선행연구들[3, 6, 8]에서는 몇s로부터 몇십min까지로 되어있다. 이러한 차이들은 많은 경우 결정층의 두께나 전지구조와 관련된다.

우리가 제작한 전지구조는 다층구조로 되어있으며 반응최적시간은 15min정도였다. 전지를 요드화메틸아민으로 처리한 후 요드화메틸아민용액은 누런색으로 변화되는데 이것은 결정물질이 용매에 풀려나왔기때문이며 따라서 반응시간이 15min이상 되면 빛전지효율이 떨어진다고 볼수 있다.

4) 열처리조건이 빛전지효율에 미치는 영향

열처리온도의 영향 열처리시간을 30min으로 고정시킨 상태에서 열처리온도가 빛전지효율에 미치는 영향은 표 4와 같다.

표 4에서 보는바와 같이 빛전지효율은 70°C 에서부터 높은 상태로 일정하였으며 90°C 에서는 약간 떨어졌다.

열처리시간의 영향 열처리온도를 70°C 로 고정한 상태에서 열처리시간이 빛전지효율에 미치는 영향은 표 5와 같다.

표 4. 열처리온도가 빛전지효율에 미치는 영향

구분	열처리온도/ $^\circ\text{C}$			
	60	70	80	90
단긴회로전류세기 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	17	18	18	17
열린회로전압/mV	840	870	860	860
충만인자	0.5	0.55	0.55	0.54

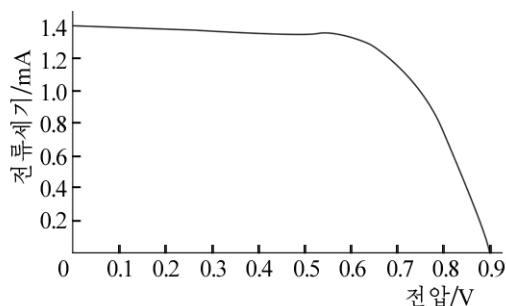
표 5. 열처리시간이 빛전지효율에 미치는 영향

구분	열처리시간/min			
	15	30	45	60
단긴회로전류세기 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	14	18	18	17
열린회로전압/mV	840	870	870	865
충만인자	0.43	0.55	0.54	0.54

표 5에서 보는바와 같이 열처리시간이 30min일 때 빛전지효율이 가장 높았다. 열처리시간이 짧으면 페로브스카이트결정이 충분히 형성되지 못하였다. 그리고 열처리시간이 너무 길면 페로브스카이트결정의 부분적인 파괴가 일어나면서 빛전지효율이 떨어지게 된다. 우리의 실험자료들은 대극을 금증착법으로 형성시킨 선행연구[3]자료와도 일치하였다.

최량조건에서 제작한 빛전지소편가운데서 제일 높은 효율을 나타내는 소편에서의 빛전류전압곡선과 특성값들은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 열린회로전압은 897.78mV, 단긴회로전류세기는 $19.74\text{mA}/\text{cm}^2$, 충만인자는 0.65, 효율은 11.61%였다



열린회로전압 897.78mV 효율 11.61%
 닫힌회로전류세기 19.74mA/cm² 소편크기 0.07cm²
 충만인자 0.65 입사빛세기 100.00mW/cm²

그림 2. 제일 높은 효율을 나타내는 소편에서의 빛전류전압곡선과 특성값들

맺는 말

탄소대극단기판페로브스카이트형빛전지의 경우 2단계법으로 결정을 형성시키는 것이 1단계법의 경우보다 빛전지효율이 더 높다.

2단계법으로 색소를 침적시킬 때 70℃에서 PbI₂를 침적시키고 PbI₂과 요드화메틸아민을 15min동안 반응시킨 후 70℃에서 30min동안 처리하면 빛전지효율을 최대로 높일 수 있다.

참고 문헌

- [1] Akihiro Kojima et al.; J. Am. Chem. Soc., 131, 6050, 2009.
- [2] H. W. Han et al.; Applied Physics Letters, 94, 1031022, 2009.
- [3] H. Q. Li et al.; Solar Energy, 126, 243, 2016.
- [4] H. C. Liao et al.; J. Mater. Chem., A 3, 10526, 2015.
- [5] W. S. Yang et al.; Science, 348, 1234, 2015.
- [6] Weibo Yan et al.; RSC Adv., 4, 33039, 2014.
- [7] Y. G. Rong et al.; Solar Energy Materials & Solar Cells, 105, 148, 2012.
- [8] Y. Y. Zhou et al.; J. Mater. Chem., A 3, 9249, 2015.

주제 106(2017)년 3월 5일 원고접수

The Influence of the Perovskite Preparing Conditions on Efficiency of the Perovskite Solar Cell

Ko Song Guk, Kim Pyol, Ryu Kwon Il and Sim Hyok

We investigated the effects of the perovskite preparing conditions on the perovskite solar cell with carbon counter electrode. We found sequential deposition method was better than one step deposition method. The conditions of sequential deposition method are as follows: coating temperature of PbI₂ is 70℃, duration time in the isopropanol solution of CH₃NH₃I is 15min, post annealing temperature is 70℃ and its duration time is 30 min.

Key words: perovskite, solar cell, carbon counter electrode