

구멍전도체가 없고 채인쇄가능한 페로브스카이트형 빛전지의 성능에 미치는 PbI_2 의 첨가효과

김별, 고성국, 리진혁, 류권일

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《나라의 과학기술을 세계적수준에 올려세우자면 발전된 과학기술을 받아들이는것과 함께 새로운 과학기술분야를 개척하고 그 성과를 인민경제에 적극 받아들여야 합니다.》

(《김정일선집》 증보판 제11권 138~139페이지)

색소증감형빛전지의 개발과정에 새롭게 출현한 페로브스카이트형빛전지는 새로운 형태의 3세대빛전지의 하나로서 제작원가가 낮고 효율이 높은것으로 하여 세계적으로 이 전지에 대한 연구[1-12]가 광범히 진행되고있다. 현재 이 전지의 효율은 20.1%[13]로서 상업용구소빛전지의 효율에 거의 접근하였다.

페로브스카이트형증감제는 페로브스카이트형빛전지의 효율을 개선하는데서 관건적인 요소의 하나이다. 페로브스카이트의 회복도를 높이고 결정화도와 안정성을 개선하기 위하여 1단계침적법[14, 15], 연속침적법[16, 17], 증기침적법[18], 용매공학법[19-25] 등 여러가지 침적방법들이 리용되었으며 그 과정에 많은 성과들이 이룩되었다. 또한 페로브스카이트선구체용액에 PbCl_2 를 첨가하여 페로브스카이트의 결정성장을 조절[26]하거나 안정성을 높이며[27] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 의 용해성을 개선[28]하고 페로브스카이트막의 질을 개선[29, 30]하기 위한 연구들도 진행되었다. 한편 페로브스카이트선구체용액에 PbI_2 를 첨가하여 결정경계를 형성하고 자기리력현상을 줄이며[31] 빛전지의 재결합을 방지하고 효율을 개선하기 위한 연구[32]들도 진행되었다.

그러나 현재까지 발표된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbI}_2/\text{PbCl}_2$ 의 최적물질량비는 각이하며 효율을 개선하자면 앞으로 더 조사할 필요가 있다. 더우기 이러한 방법들은 주로 평판형구조의 빛전지들에서 많이 연구되었지만 다공성구조를 가진 빛전지 특히는 구멍전도체(HTM)가 없고 탄소전극을 리용한 빛전지에서는 거의 진행되지 못하였다.

이로부터 우리는 1단계침적법을 리용하여 HTM이 없고 채인쇄가능한 메조다공성페로브스카이트형빛전지를 제작하였다.

재료 및 방법

1) 실험재료

페로브스카이트선구체용액(32%)은 요드화메틸암모니움, 요드화연(99.999%, 《Sigma-Aldrich》), 염화연(99.999%, 《Sigma-Aldrich》)을 무수디메틸포름아미드용액에 풀어서 제조하였다. 선구체용액속에서 요드화메틸암모니움 : 요드화연 : 염화연의 물질량비를 4 : 1 : 1, 4 : 2 : 1, 4 : 3 : 1, 4 : 4 : 1로 변화시켰다. 용액은 리용하기 전에 방온도에서 2h동안 교반하였다.

TiO_2 , ZrO_2 , 탄소파스타들은 선행방법[33]에 따라 제조하였다.

2) 실험방법

FTO전도성유리를 레이자로 부식시켜 2개의 분리된 전극을 형성하고 세척액, 증류수, 에타놀로 초음파세척하였다. TiO_2 치밀층은 디이소프로폭시티탄비스(아세틸아세톤염)용액을 450°C 에서 분무열분해하여 FTO전도성유리위에 침적시켰다. 그다음 $0.5\mu\text{m}$ 두께의 메조다공성 TiO_2 층, $1\mu\text{m}$ 두께의 ZrO_2 공간제층, $10\mu\text{m}$ 두께의 탄소층을 기판위에 층별로 채입쇄하였다. TiO_2 층과 ZrO_2 층은 500°C 에서 30min, 탄소층은 400°C 에서 30min동안 소결하였다. 페로브스카이트의 침적에는 1단계침적법을 리용하였다. 페로브스카이트선구체용액을 칼도포법으로 탄소층위에 피복시켰다. 100°C 로 가열된 막위에 칼도포한 후 막의 색깔은 즉시 노란색으로부터 검은밤색으로 변하였는데 이것은 페로브스카이트가 형성되었다는것을 보여준다.

페로브스카이트막의 형태는 주사전자현미경(SEM, 《JS-6610A》)을 리용하여 조사하였다. 페로브스카이트막의 광학적흡수스펙트르는 자외가시선분광광도계(《DU 730》)를 리용하여 측정하였다. 빛전지의 전류-전압특성과 전기화학적임피던스스펙트르는 전기화학분석장치(《CHI604E》)를 리용하여 측정하였다. 전류-전압특성은 AM 1.5빛복사조건(마스크면적 0.01cm^2)에서, 전기화학적임피던스스펙트르는 주파수 $1\sim 10^6\text{Hz}$, 압조건, 편의전압 0.8V 에서 측정하였다.

결과 및 론의

탄소전극에 기초한 구멍전도체가 없는 완전채입쇄가능한 페로브스카이트형빛전지의 구조를 그림 1의 ㉠)에 주었다. 메조다공성 TiO_2 층, ZrO_2 층, 탄소층을 FTO유리기판위에 층별로

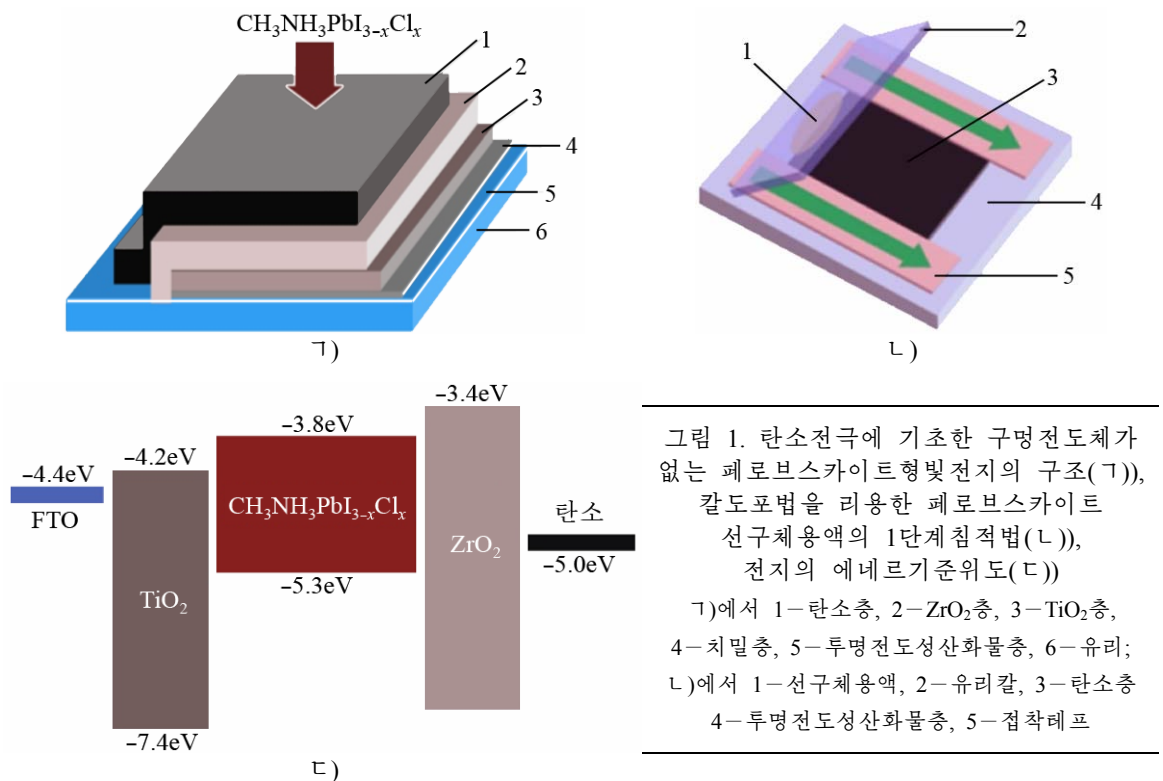


그림 1. 탄소전극에 기초한 구멍전도체가 없는 페로브스카이트형빛전지의 구조(㉠), 칼도포법을 리용한 페로브스카이트 선구체용액의 1단계침적법(㉡), 전지의 에너키준위도(㉢))

㉠)에서 1-탄소층, 2- ZrO_2 층, 3- TiO_2 층, 4-치밀층, 5-투명전도성산화물층, 6-유리;
㉡)에서 1-선구체용액, 2-유리칼, 3-탄소층
4-투명전도성산화물층, 5-접착테프

채인쇄하였다. 그다음 페로브스카이트선구체용액을 칼도포법을 리용하여 1단계침적법으로 3개의 층안에 직접 침투시켰다.(그림 1의 L)) 전지의 에너지도를 그림 1의 C)에 보여주었는데 에너지준위들의 위치는 선행연구[31]에 기초하였다. 전지요소들의 에너지준위의 정합으로 하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 의 려기상태(-3.8eV)로부터 TiO_2 (-4.2eV)에로의 전자추출과 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 의 바닥상태(-5.3eV)로부터 탄소층(-5.0eV)에로의 구멍수집이 효율적으로 진행될수 있다.

칼도포법에 의해 치밀한 TiO_2 층과 ZrO_2 층우에 피복된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형페로브스카이트층 옷쪽 결면의 SEM사진은 그림 2와 같다.

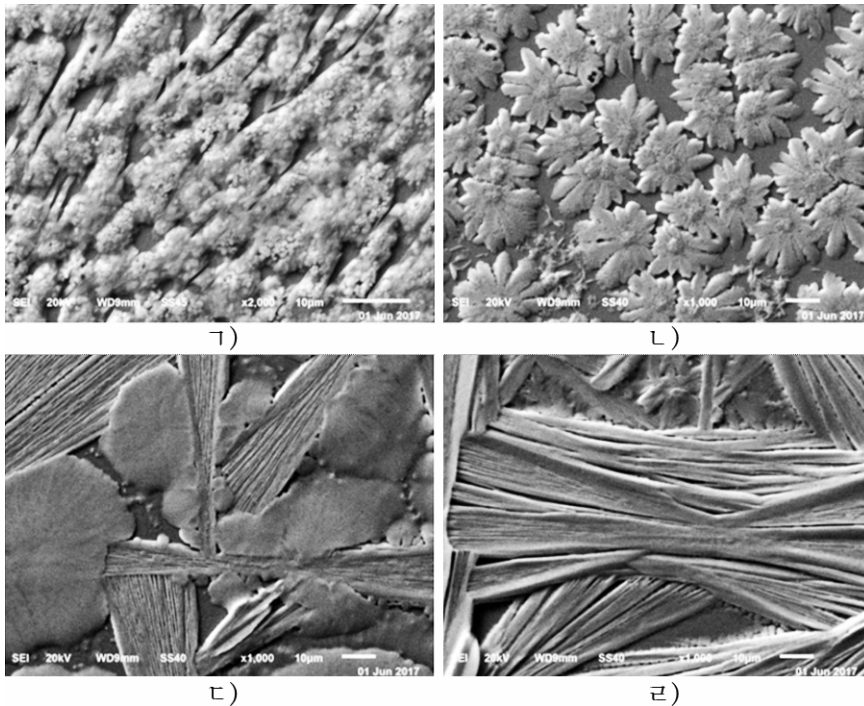


그림 2. 칼도포법에 의하여 TiO_2 치밀층우에 피복된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형 페로브스카이트 옷쪽 면의 SEM사진

㉠)–㉡)는 선구체용액의 물질량비가 각각
4 : 1 : 1, 4 : 2 : 1, 4 : 3 : 1, 4 : 4 : 1일 때

그림 2에서 보는바와 같이 페로브스카이트선구체용액에서 PbI_2 량이 증가할수록 칼도포법에 의하여 피복된 페로브스카이트의 결정형태는 다양하게 변화되었으며 페로브스카이트의 피복도는 증가하였다. 일반적으로 메조다공성층에서 페로브스카이트의 피복도가 높아지면 전자재결합률이 감소된다.

일반적으로 1단계침적법에 의하여 피복된 페로브스카이트막의 색깔은 검은색을 띤다.[31] 그러나 우리의 경우에는 페로브스카이트피복과정에 막의 색깔이 선구체조성에 따라 변화되었다. 선구체용액의 물질량비가 4 : 1 : 1, 4 : 2 : 1, 4 : 3 : 1로 증가될수록 막의 색깔은 연한밤색으로부터 검은밤색으로 점차 변화였다. 그러나 선구체용액의 물질량비가 4 : 4 : 1일 때 막의 색깔은 다시 약간 연해졌다.

칼도포법에 의하여 TiO_2 치밀층우에 피복된 페로브스카이트막의 가시선흡수스펙트르는

그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 선구체용액속에서 PbI_2 의 농도가 증가함에 따라 750nm에서의 흡수봉우리는 증가하였으며 4 : 3 : 1일 때 제일 크고 그 이상에서는 감소하였다.

물질량비가 각이한 페로브스카이트선구체용액으로부터 제조된 탄소전극에 기초한 HTM이 없는 충분히 채인쇄된 페로브스카이트형빛전지의 전류-전압특성과 빛전지파라미터들을 그림 4와 표 1에 주었다.

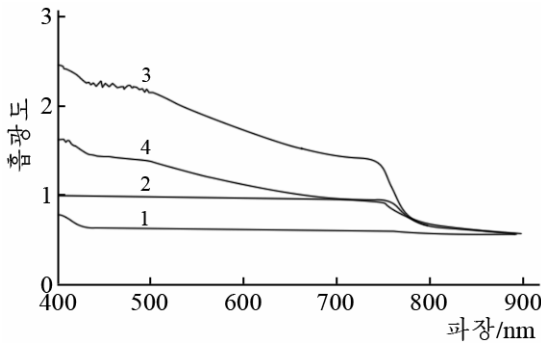


그림 3. 칼도포법으로 치밀층우에 피복한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형 페로브스카이트막의 가시선 흡수스펙트럼

1-4는 선구체용액의 물질량비가 각각 4 : 1 : 1, 4 : 2 : 1, 4 : 3 : 1, 4 : 4 : 1일 때

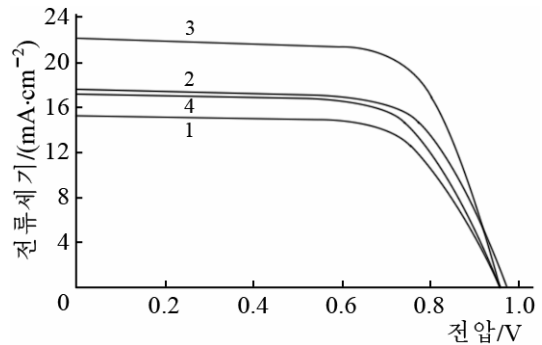


그림 4. 물질량비가 각이한 페로브스카이트 선구체용액을 리용하여 제조한 빛전지의 빛전류-빛전압특성

1-4는 선구체용액의 물질량비가 각각 4 : 1 : 1, 4 : 2 : 1, 4 : 3 : 1, 4 : 4 : 1일 때

표 1. 물질량비가 각이한 페로브스카이트선구체용액을 리용하여 제조한 빛전지의 성능파라미터

물질량비	열린회로 전압/V	단긴회로전류 / $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	충만인자	효율 /%
4 : 1 : 1	0.95 ± 0.01	15.34 ± 0.03	0.62 ± 0.01	9.04 ± 0.02
4 : 2 : 1	0.96 ± 0.02	17.68 ± 0.02	0.63 ± 0.02	10.69 ± 0.03
4 : 3 : 1	0.95 ± 0.02	22.10 ± 0.04	0.64 ± 0.02	13.44 ± 0.03
4 : 4 : 1	0.95 ± 0.01	17.22 ± 0.03	0.63 ± 0.01	10.31 ± 0.01

선구체용액의 물질량비가 4 : 1 : 1로부터 4 : 4 : 1까지 증가함에 따라 전압은 0.95, 0.96, 0.95, 0.95V로 각각 나타났는데 큰 변화는 없었다. 단긴회로전류세기는 물질량비가 4 : 1 : 1로부터 4 : 3 : 1까지 증가함에 따라 15.34 mA/cm^2 로부터 22.10 mA/cm^2 까지 증가하였으며 물질량비가 4 : 4 : 1일 때에는 17.22 mA/cm^2 로 감소하였다. 물질량비가 4 : 3 : 1일 때 단긴회로전류세기가 제일 큰것은 그림 3에서 보는바와 같이 다른것들에 비하여 막의 빛흡수능력이 높는데 원인이 있다. 그러므로 물질량비가 4 : 3 : 1인 선구체용액을 리용하여 제작한 빛전지의 성능은 열린회로전압 0.95V, 단긴회로전류세기 22.10 mA/cm^2 , 충만인자 0.64, 효율 13.44%로서 제일 높았다.

계면전하이동과 재결합과정에 대한 정보를 얻기 위하여 전기화학임피던스스펙트럼측정을 진행하였다.

이 전지구조에서 페로브스카이트는 빛수집체로서의 기능과 구멍전도체로서의 기능을 동

시에 수행하기때문에 우리는 TiO_2 /페로브스카이트계면에서의 전하이동저항과 페로브스카이트/탄소계면에서의 전하재결합저항을 평가하는데 중심을 두었다.

물질량비가 각이한 선구체용액을 리용하여 제조한 페로브스카이트빛전지의 Nyquist선도는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 페로브스카이트선구체용액속에서 PbI_2 의 농도가 커질수록 페로브스카이트/탄소층계면에서의 전하이동저항(첫번째 반원)은 크게 변하지 않았지만 TiO_2 /페로브스카이트계면에서의 전하재결합저항(두번째 반원)은 크게 변화되었다.

표 2에 Zsimview 3.10을 리용하여 EIS로부터 얻어진 파라메터들을 보여주었다.

표 2에서 보는바와 같이 페로브스카이트선구체용액속에서 물질량비가 4 : 1 : 1, 4 : 2 : 1, 4 : 3 : 1로 증가함에 따라 전하재

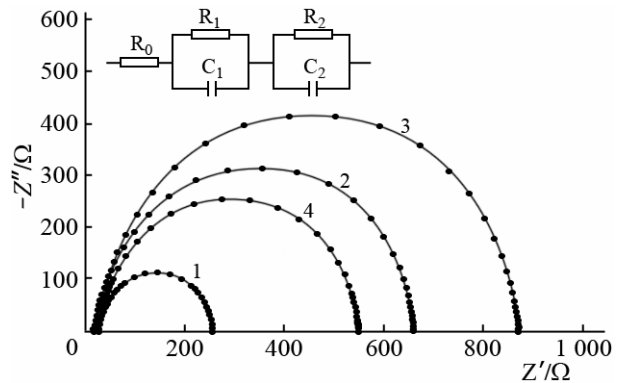


그림 5. 물질량비가 각이한 페로브스카이트선구체용액을 리용하여 제조한 빛전지에서 얻어진 Nyquist선도

1-4는 선구체용액의 물질량비가 각각 4 : 1 : 1, 4 : 2 : 1, 4 : 3 : 1, 4 : 4 : 1일 때

결합저항은 226.8, 628.1, 830 Ω 으로 증가하였다. 그러나 물질량비가 4 : 4 : 1일 때는 510.4 Ω 으로 감소하였다.

전하재결합저항이 증가한것은 페로브스카이트상속에 존재하는 PbI_2 이 전하재결합과정과 총적인 성능에 영향을 준다는것을 보여준다. 실험결과는 선구체용액속에서 PbI_2 의 농도가 증가할 때 전하재결합저항이 증가

한다는것을 보여주었다. 이 결과는 페로브스카이트결정상에 과잉의 PbI_2 을 처리하면 전하재결합이 줄어든다는 선행연구결과[31]와 유사하다.

그림 6은 각이한 물질량비를 가진 선구체용액을 리용하여 제조한 빛전지에서 얻어진 Bode선도이다.

식 $\tau = 1/(2\pi f_{\max})$ 에 기초하여 전지의 재결합전자수명을 계산하였다. (f_{\max} 는 Bode선도로부터 얻어진 중간주파수반원의 주파수최대값) 흥미있는 것은 τ 의 값이 4.16, 8.95, 13.16, 7.41ms로서 Nyquist선도로부터 얻어진 전하재결합저항값의 순서와 일치한것이다.

선구체용액의 조성에 들어있는 PbI_2 의 효과는 앞으로 더 연구되어야 한다.

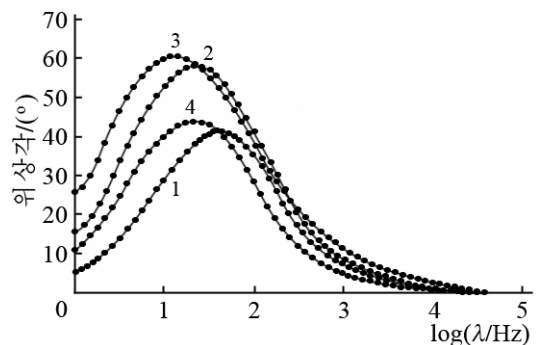


그림 6. 물질량비가 각이한 페로브스카이트선구체용액을 리용하여 제조한 빛전지에서 얻어진 Bode선도

1-4는 선구체용액의 물질량비가 각각 4 : 1 : 1, 4 : 2 : 1, 4 : 3 : 1, 4 : 4 : 1일 때

맺 는 말

물질량비가 각이한 페로브스카이트선구체용액을 리용하여 칼도포법으로 탄소전극에 기초한 구멍전도체가 없는 페로브스카이트형빛전지를 제조하고 전지의 성능에 미치는 PbI_2 의 영향을 비교하였다.

페로브스카이트선구체용액에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbI}_2/\text{PbCl}_2$ 의 최적물질량비는 4 : 3 : 1이며 이때 만들어진 전지의 빛전환효율은 13.44%였다. 전기화학적임피던스스펙트럼분석결과 재결합저항은 선구체용액속에서 물질량비가 4 : 1 : 1로부터 4 : 2 : 1, 4 : 3 : 1까지 증가할 때 226.8, 628.1 830Ω 으로 증가되었지만 물질량비가 4 : 4 : 1일 때는 510.4 Ω 으로 감소하였다.

참 고 문 헌

- [1] A. Kojima et al.; J. Am. Chem. Soc., **131**, 6050, 2009.
- [2] J. Y. Jeng et al.; Adv. Mater., **25**, 3727, 2013.
- [3] Q. Chen et al.; J. Am. Chem. Soc., **136**, 622, 2013.
- [4] M. Liu et al.; Nature, **501**, 395, 2013.
- [5] C. W. Chen et al.; Adv. Mater., **26**, 6647, 2014.
- [6] T. Salim et al.; J. Mater. Chem., A **3**, 8943, 2015.
- [7] N. J. Jeon et al.; Nat. Mater., **13**, 897, 2014.
- [8] Z. L. Ku et al.; Sci. Rep., 2013. <https://doi.org/10.1038/srep03132>
- [9] M. Xu et al.; J. Mater. Chem., A **2**, 8607, 2014.
- [10] L. F. Liu et al.; J. Am. Chem. Soc., **137**, 1790, 2015.
- [11] A. Mei et al.; Science, **345**, 295, 2014.
- [12] J. Z. Chen et al.; Adv. Energy Mater., **6**, 1502009, 2016.
- [13] W. S. Yang et al.; Science, **348**, 1234, 2015.
- [14] M. J. Carnie et al.; Chem. Commun., **49**, 7893, 2013.
- [15] Y. G. Rong et al.; Nanoscale, **8**, 12892, 2016.
- [16] Y. Luo et al.; J. Power Sources, **311**, 130, 2016.
- [17] J. Burschka et al.; Nature, 2013. <https://doi.org/10.1038/nature12340>
- [18] W. Peng et al.; Nanoscale, **8**, 1627, 2016.
- [19] N. J. Jeon et al.; Nat. Mater., 2014. <https://doi.org/10.1038/NMAT4014>
- [20] Y. C. Zhao et al.; Nat. Commun., 2016. <https://doi.org/10.1038/ncomms10228>
- [21] B. Li et al.; Org. Electron., **34**, 97, 2016.
- [22] N. Adhikari et al.; Nanoscale, **8**, 2693, 2016.
- [23] N. Cheng et al.; J. Power Sources, **319**, 111, 2016.
- [24] G. R. Perumallapelli et al.; Org. Electron., **31**, 142, 2016.
- [25] M. I. El-Henawey et al.; J. Mater. Chem., A **4**, 1947, 2016.
- [26] Y. Tidhar et al.; J. Am. Chem. Soc., **136**, 13249, 2014.
- [27] P. F. Ndione et al.; J. Mater. Chem., A **3**, 21940, 2015.

- [28] C. Huang et al.; Sol. Energ. Mat. Sol., C 145, 231, 2016.
- [29] L. Fan et al.; J. Mater. Chem., A 5, 7423, 2017.
- [30] J. Yan et al.; ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 12756, 2016.
- [31] F. Y. Jiang et al.; Adv. Funct. Mater., 26, 8119, 2016.
- [32] L. J. Zhang et al.; J. Mater. Chem., A 3, 9165, 2015.
- [33] Y. G. Rong et al.; J. Phys. Chem. Lett., 5, 2160, 2014.

주제108(2019)년 4월 5일 원고접수

Effects of Adding PbI₂ on the Performance of Hole-Transport Material-Free Mesoscopic Perovskite Solar Cells with Carbon Electrode

Kim Pyol, Ko Song Guk, Ri Jin Hyok and Ryu Kwon Il

Perovskite precursor composition is a crucial factor for the performance of perovskite solar cells(PSCs) fabricated by one-step deposition method. In this work, we have investigated the effects of the change of PbI₂ concentration in perovskite precursor solutions on the performance of PSCs with mesoporous structure. Hole-transport material-free mesoscopic PSCs with carbon electrode were fabricated by screen printing method and the perovskite precursor solutions were penetrated into mesoporous layers via the top of the carbon layer by one-step deposition method. PSC prepared from the perovskite precursor solution with CH₃NH₃I, PbI₂ and PbCl₂ in molar ratio of 4:3:1 achieved the highest device performance, with a short-circuit current density of 22.10mA/cm², an open circuit voltage of 0.95V, a fill factor of 0.64 and the power conversion efficiency of 13.44%. The improved device performance was attributed to the increase of the light absorption ability and a charge recombination resistance in the perovskite layer.

Key words: Perovskite solar cells, one-step deposition method, PbI₂, HTM-free solar cells, doctor-blade method