

페로브스카이트결정성장과 완전채인쇄가능한 태양빛전지의 성능에 미치는 폴리에틸렌글리콜의 영향

김별, 서철일, 고성국, 리진혁, 선우경수, 류권일

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《자연에너지기리움과 관련한 연구사업을 앞을 멀리 내다보면서 꾸준하고 진지하게 진행하여야 합니다.》

색소증감형태양빛전지의 개발과정에 새롭게 출현한 페로브스카이트형태양빛전지는 효율이 개발초기의 3.8%로부터 빠른 기간안에 상업용규모태양빛전지의 효율값에 가까운 23% 이상으로 증가하였고 제조원가가 낮은것으로 하여 큰 관심을 모으고있다.[1-12]

페로브스카이트형태양빛전지의 효율을 개선하고 빠른 기간안에 상업화를 실현하자면 전 지구구조를 최적화하고 전지의 동작안정성을 해결하며 값죽은 제작방법을 개발하여야 하지만 무엇보다도 중요한것은 페로브스카이트 그자체의 특성을 개선해야 한다.

페로브스카이트형태양빛전지에서 빛증감제의 역할을 수행하는 유기 및 무기할로젠화물은 빛흡수결수가 높고 전하나르개수송길이가 길며 그 조성을 간단히 변화시켜 금지띠너비를 조절할수 있는 좋은 점들을 가지고있지만 동시에 습기에 민감하여 출발물질로 분해되는 결함도 가지고있다.[13-15]

현재 페로브스카이트형태양빛전지의 효율을 개선하고 상업화를 실현하는데서 첨가물을 리용하는 방법은 유기무기할로젠화물의 내적특성과 안정성을 동시에 개선할수 있는 방도의 하나로서 널리 리용되고있다.[16-22] 무기산[23-27], 금속염[28-31], 용매[32-36], 중합체[37-39] 등 여러가지 첨가물들을 리용하여 빛전지의 성능을 높이고 안정성을 개선하기 위한 연구들이 진행되였다.

HCl, HI와 같은 무기산들은 페로브스카이트전구체의 용해도를 높여주고 페로브스카이트의 분해를 막아주어 빛전지의 성능과 안정성을 높여준다.[24, 27] 또한 KCl, NaI와 같은 금속염들은 페로브스카이트결정크기를 증가시켜 빛전지성능을 개선한다.[30, 31] 1,8-디옥탄(DIO)과 이소프로필알콜(IPA)과 같은 용매첨가물들은 페로브스카이트의 결정성장을 조절하고 결정크기를 증가시켜 빛전지의 효율을 개선한다.[33, 34] 특히 폴리에틸렌글리콜과 같은 중합체는 빛전지의 안정성을 개선한다는것이 알려졌다.[38] 한 연구자는 1단계침적법을 리용하여 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 페로브스카이트층을 제조하였는데 폴리에틸렌글리콜과 페로브스카이트사이의 강한 호상작용으로 하여 페로브스카이트층의 습기안정성이 높아지고 결과 빛전지의 안정성이 개선되였다. 또한 한 연구자는 폴리에틸렌글리콜을 페로브스카이트전구체용액에 첨가하였는데 저온제작공정을 통하여 제조된 빛전지의 효율이 초기보다 25% 증가되였다.[37] 그러나 보고된 결과들은 각이하며 폴리에틸렌글리콜의 첨가가 구멍전도체가 없고 탄소전극을 가진 완전채인쇄가능한 빛전지의 성능에 미치는 효과를 체계적으로 조사한 자료는 거의 없다.

우리는 폴리에틸렌글리콜의 첨가가 페로브스카이트의 결정성장과 구멍전도체가 없고 탄소전극을 가진 페로브스카이트빛전지의 성능에 미치는 영향을 조사하였다.

재료와 방법

1) 전지제작

전지는 선행방법[40]에 따라 제조하였다. 레이자를 리용하여 FTO전도성유리우에 전극을 형성하고 세척액, 증류수, 에틸알콜로 초음파세척하였다. FTO기판우에 TiCl_4 수용액의 물작용분해를 리용하여 TiO_2 치밀층을 형성하고 500°C 에서 30min동안 소결하였다. TiO_2 치밀층우에 메조다공성 TiO_2 층(두께 $0.5\mu\text{m}$), ZrO_2 층(두께 $1\mu\text{m}$)을 채인쇄하고 500°C 에서 30min동안 소결하였다. 그우에 탄소층(두께 $10\mu\text{m}$)을 채인쇄하고 400°C 에서 30min동안 소결하였다.

페로브스카이트전구체용액은 다음과 같이 제조하였다. 먼저 요드화메틸암모니움, 요드화연(99.999%, 《Sigma-Aldrich》), 염화연(99.999%, 《Sigma-Aldrich》)을 무수디메틸포름아미드용액에 4 : 3 : 1의 물질량비로 풀고 70°C 에서 하루밤 교반하였다. 그다음 여기에 폴리에틸렌글리콜(분자량 20 000)을 각이한 량(2, 4, 6, 8mg/mL)으로 첨가하였다.

$5\mu\text{L}$ 의 전구체용액을 칼도포법으로 미리 가열된 3층구조안으로 침투시켰다. 그다음 막이 페로브스카이트로 충분히 전환되도록 90°C 에서 30min동안 가열하였다. 모든 제조공정을 대기환경속에서 진행하였다.

2) 측정방법

페로브스카이트층의 형태는 주사전자현미경(《JS-6610A》)을 리용하여 조사하였다. 페로브스카이트의 결정구조는 X선회절분석기(《SmartLab》)를 리용하여 해석하였다. 페로브스카이트층의 흡수스펙트르는 자외가시선분광광도계(《DU 730》)를 리용하여 측정하였다. 준안정상태광스펙트르는 스펙트르분석기(《FLSP920》)를 리용하여 측정하였다. 빛전지의 전기화학적임피던스스펙트르는 전기화학측정장치(《CHI604E》)를 리용하여 주파수영역 $1\sim 10^6\text{Hz}$, 어둡조건, 편의전압 0.8V 에서 측정하였다. 전류세기-전압특성은 전기화학측정장치(《CHI604E》)를 리용하여 AM 1.5빛복사조건에서 진행하였다. 리용된 마스크면적은 0.15cm^2 이다.

결과 및 논의

탄소전극에 기초한 구멍전도체가 없고 완전채인쇄가능한 페로브스카이트형태양빛전지의 구조를 그림 1의 ㄱ)에 보여주었다. 또한 전지의 에너지도해를 그림 1의 ㄴ)에 보여주었는데 에너지준위들의 위치는 선행자료[40]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.[40]

그림 2에서는 페로브스카이트전구체용액에 각이한 량의 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 제조한 페로브스카이트막의 SEM사진을 보여주었다.

그림 2에서 보는바와 같이 폴리에틸렌글리콜의 함량이 증가함에 따라 페로브스카이트결정의 크기는 점차 증가하였다. 이 전지구조에서 페로브스카이트결정은 TiO_2 , ZrO_2 , C층들로 구성된 3개의 다공성층을 관통하고있기때문에 결정크기가 커질수록 페로브스카이트결정은 다공성구조안을 충분히 채우게 되고 결정경계는 줄어들것이며 계면들(TiO_2 /페로브스카이트, 페로브스카이트/C)사이의 접촉은 더 좋아진 결과 전지의 무복사재결합손실은 줄어들고 전하나르개수송은 더욱 강화될수 있다.

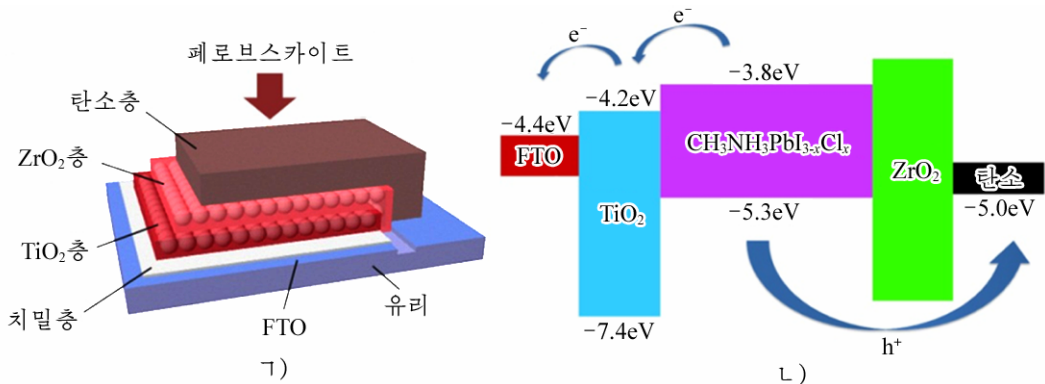


그림 1. 전지구조와 에너지대역도

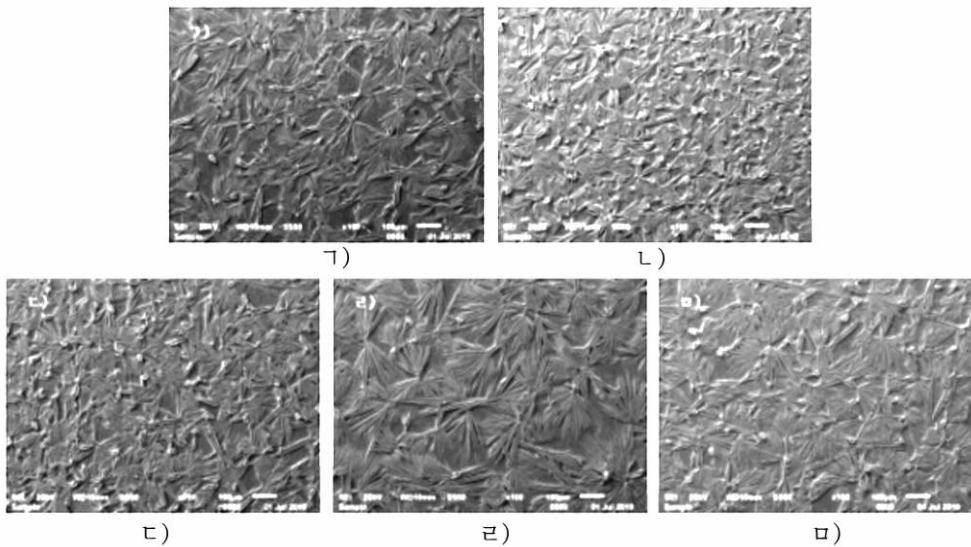


그림 2. 페로브스카이트막의 SEM사진

7) 대조, 8)–11)는 PEG첨가량이 각각 2, 4, 6, 8mg/mL인 경우

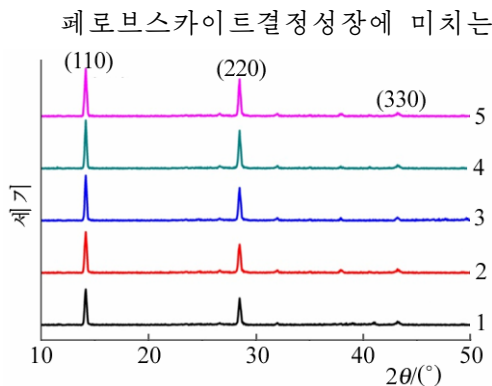


그림 3. 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 제조한 페로브스카이트막의 X선회절스펙트럼

1은 대조, 2–5는 PEG첨가량이 각각 2, 4, 6, 8mg/mL인 경우

폴리에틸렌글리콜의 영향을 조사하기 위하여 XRD 분석을 진행하였다. 그림 3에서는 페로브스카이트 전구체용액에 각이한량의 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 제조한 페로브스카이트막의 X선회절스펙트럼을 보여주었다.

그림 3에서 보는바와 같이 폴리에틸렌글리콜의 함량이 증가함에 따라 페로브스카이트의 (110), (220)결정면에 해당한 14.1°와 28.4°에서의 회절봉우리세기는 점차 증가되었다. 폴리에틸렌글리콜의 첨가량이 2mg/mL로부터 6mg/mL까지 증가함에 따라 봉우리의 세기는 점차 증가하였으며 6mg/mL의 첨가량에서 가장 높고 그 이상에서는 약간 감소하였다. 이것은 페로브스카이트의 결정성장이 폴리에틸렌글리콜의 첨가에 의해 촉진된다는것을 보

여준다.

페로브스카이트막의 빛흡수와 전하재결합에 미치는 폴리에틸렌글리콜의 영향을 조사하기 위하여 가시선흡수스펙트럼과 PL스펙트럼분석을 진행하였다.

그림 4의 ㉠)에서는 페로브스카이트전구체용액에 각이한 량의 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 제조한 페로브스카이트막의 가시선흡수스펙트럼을 보여주었다.

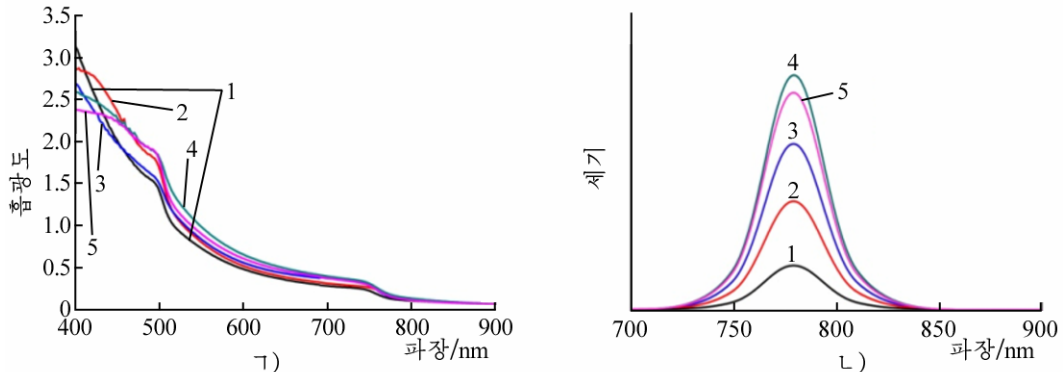


그림 4. 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 제조한 페로브스카이트막의 가시선흡수스펙트럼(㉠)과 PL스펙트럼(㉡)

1은 대조, 2-5는 PEG첨가량이 각각 2, 4, 6, 8mg/mL인 경우

그림 4의 ㉠)에서 보는바와 같이 페로브스카이트전구체용액에 폴리에틸렌글리콜을 첨가하였을 때 750nm에서의 흡수봉우리는 대조에 비하여 명백히 높아졌다. 이것은 폴리에틸렌글리콜을 첨가할 때 페로브스카이트결정크기가 증가하여 보다 치밀한 막이 형성된 결과 페로브스카이트막의 빛흡수가 증가한데 원인이 있다.

그림 4의 ㉡)에서는 각이한 량의 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 제조한 페로브스카이트막의 PL스펙트럼을 보여주었다. 그림 4의 ㉡)에서 보는바와 같이 폴리에틸렌글리콜의 첨가량이 증가함에 따라 PL봉우리의 세기는 증가하였으며 6mg/mL의 첨가량에서 가장 높고 그 이상에서는 약간 감소하였다. PL봉우리세기의 증가는 무복사재결합이 효과적으로 지연된다는것을 보여준다. 이것은 폴리에틸렌글리콜첨가에 의해 페로브스카이트결정의 크기가 증가한 결과 결정경계가 줄어들고 계면들사이의 접촉이 좋아진데 원인이 있다. 한편 폴리에틸렌글리콜의 첨가량이 6mg/mL이상으로 증가하였을 때에는 PL봉우리세기가 감소하였다. 이것은 페로브스카이트막속에 파잉으로 존재하는 폴리에틸렌글리콜이 전하재결합에 부정적인 영향을 주는데 원인이 있을수 있다.[37]

그림 5와 표 1은 페로브스카이트전구체용액에 각이한 량의 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 제조한 구멍전도체가 없고 탄소전극을 가진 완전체인쇄가능한 페로브스카이트형태양 빛전지의 전류세기-전압특성곡선과 빛전지특성값들을 보여주었다.

그림 5에서 보는바와 같이 페로브스카이트전구체용액에 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 제조한 빛전지의 열린회로전압, 단긴회로전류세기, 충만인자는 대조에 비하여 명백히 개선되었다. 폴리에틸렌글리콜의 첨가량이 증가함에 따라 전지의 열린회로전압, 단긴회로전류세기, 충만인자는 점차 증가하였으며 6mg/mL의 첨가량에서 열린회로전압 0.94V, 단긴회로전류세기 23.22mA/cm², 충만인자 0.66, 효율 14.71%로서 가장 높았다. 폴리에틸렌글리콜을 첨가할 때 전지의 열린회로전압과 충만인자가 증가한것은 페로브스카이트결정의 크기가 증가하고 결정화도가 개선된것으로 하여 전지의 무복사재결합손실이 줄어들어 기인될수 있다. 또한 단긴회로전류세기가 증가한것은 결정크기의 증가로 하여 페로브스카이트막이 치

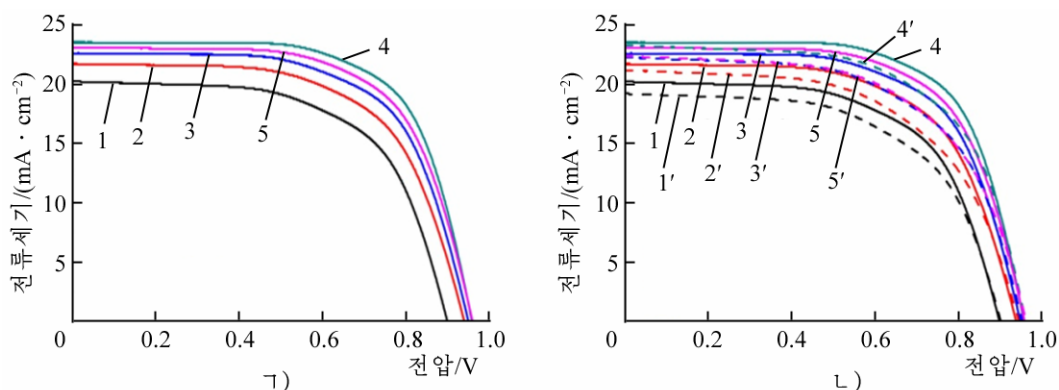


그림 5. 페로브스카이트전구체용액에 각이한 량의 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 제조한 빛전지의 전류세기-전압특성곡선
 ㄱ), ㄴ)에서 실선은 역방향전류, 점선은 정방향전류; 1과 1'은 대조, 2-5와 2'-5'는 폴리에틸렌글리콜첨가량이 각각 2, 4, 6, 8mg/mL인 경우

표 1. 제작된 빛전지의 특성값들

PEG첨가량 (mg·mL ⁻¹)	열린회로 전압/V	단긴회로전류 세기/(mA·cm ⁻²)	충만 인자	효율 /%
대조	0.90	20.18	0.61	11.07
2	0.94	21.65	0.62	12.62
4	0.95	22.54	0.64	13.70
6	0.96	23.22	0.66	14.71
8	0.96	23.02	0.65	14.36

밀해진 결과 빛흡수가 증가한데 기인될수 있다. 한편 전지에서 폴리에틸렌글리콜첨가에 의한 자기리력에서의 변화는 나타나지 않았다.(그림 5의 ㄴ))

계면전하이동과 재결합과정에 대하여 조사하기 위하여 전기화학적임피던스스펙트럼측정을 진행하였다. 이 전지구조에서 페로브스카이트는 빛수집체로서의 기능과 구멍전도체로서의 기능을 동시에 수행하기때문에 우리는 TiO₂/페로브스카이트계면에서의 전하이동저항과 페로브스카이트/탄소계면에서의 전하재결합저항[40]을 평가하는데 중심을 두었다.

그림 6의 ㄱ)에서는 페로브스카이트전구체용액에 각이한 량의 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 제조한 빛전지의 나이퀴스트선도를 보여주었다.

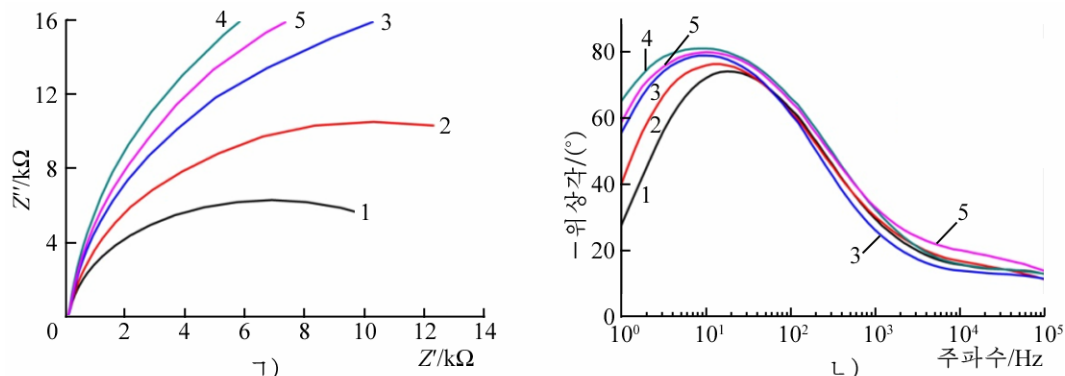


그림 6. 각이한 량의 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 제조한 페로브스카이트빛전지의 나이퀴스트선도(ㄱ)와 보데선도(ㄴ))
 1은 대조, 2-5는 폴리에틸렌글리콜첨가량이 각각 2, 4, 6, 8mg/mL인 경우

그림 6의 7)에서 보는바와 같이 페로브스카이트전구체용액에 폴리에틸렌글리콜을 첨가할 때 페로브스카이트/탄소층계면에서의 전하이동저항(첫번째 반원)은 크게 변하지 않았지만 TiO_2 /페로브스카이트계면에서의 전하재결합저항(두번째 반원)은 크게 변화되었다.

표 2에 등가회로와 실험자료로부터 얻어진 빛전지의 특성값들을 보여주었다.

표 2. 등가회로와 실험자료로부터 얻어진 빛전지의 특성값들

PEG첨가량 $/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	전하재결합저항 $/(\times 10^4 \Omega)$	극대주파수 $/\text{Hz}$	재결합전자 수명/ms
대조	1.216	17.8	8.95
2	1.993	14.7	10.83
4	3.219	10.0	15.92
6	4.713	10.0	15.92
8	3.929	10.0	15.92

표 2에서 보는바와 같이 TiO_2 /페로브스카이트계면에서의 전하재결합저항은 폴리에틸렌글리콜의 첨가량이 증가함에 따라 $1.993 \times 10^4 \Omega$ 로부터 $4.713 \times 10^4 \Omega$ 까지 증가하였다. 또한 첨가량이 8 mg/mL 일 때에는 전하재결합저항이 $3.929 \times 10^4 \Omega$ 로 감소하였다. 폴리에틸렌글리콜의 첨가량이 증가함에 따라 전하재결합저항이 증가한것은 페로브스카이트결정의 크기가 증가함에 따라 결정경계가 줄어들고 TiO_2 /페로브스카이트계면에서의 무복사재결합이 감소한데 원인이 있다. 또한 폴리에틸렌글리콜의 첨가량이 8 mg/mL 일 때 전하재결합저항이 감소한것은 페로브스카이트막속에 존재하는 파잉의 폴리에틸렌글리콜이 전하재결합에 부정적인 영향을 미치기때문이다. 이 실험자료는 폴리에틸렌글리콜첨가가 페로브스카이트의 결정 성장에 영향을 미칠뿐아니라 빛전지의 전하재결합저항과 나아가서 총적인 전지성능에 큰 영향을 미친다는것을 보여준다.

그림 6의 1.)에는 페로브스카이트전구체용액에 각이한 량의 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 제조한 빛전지의 보데선도를 보여주었다. 식 $\tau = 1/2\pi f_{\text{max}}$ 에 기초하여 전지의 재결합전자수명을 계산하였다. (f_{max} 는 보데선도로부터 얻어진 중간주파수반원의 주파수최대값) 전지의 재결합전자수명 τ 는 대조에 비하여 폴리에틸렌글리콜을 첨가하였을 때 명백히 증가하였다. 전지의 재결합전자수명이 증가한것은 폴리에틸렌글리콜의 첨가에 의해 페로브스카이트결정의 크기가 증가한 결과 결정경계가 줄어들어 TiO_2 과 페로브스카이트계면사이의 전하재결합손실이 줄어든데 원인이 있다.

그림 7에서는 6 mg/mL 의 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 제조한 구멍전도체가 없고 탄소전극을 가진 빛전지의 안정성을 보여주었다.

안정성검사는 상대습기가 70%인 대기조건에서 진행되었다. 전지는 밀봉없이 500h의 안정성을 보여주었다. 500h후 전지의 성능은 초기의 85%정도 유지되었다. 이것은 흡습성을 가진 폴리에틸렌글리콜과 페로브스카이트사이의 강한 호상작용에 의해 습기안정성이 높아져 전지의 장기안정성이 증가한데 원인이 있다.[38]

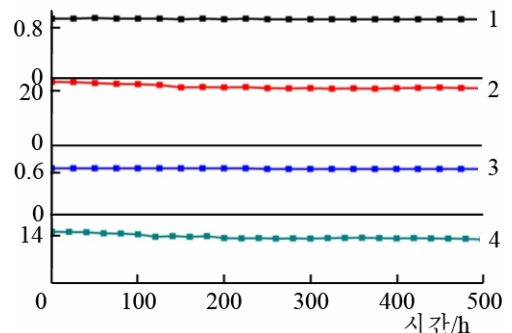


그림 7. 빛전지의 안정성

1-전압(V), 2-전류세기(mA/cm^2),
3-충만인자, 4-효율(%)

맺 는 말

페로브스카이트전구체용액에 폴리에틸렌글리콜을 첨가할 때 결정크기는 증가하였으며 빛흡수가 개선되고 전하재결합이 억제되었다. 6mg/mL의 폴리에틸렌글리콜을 페로브스카이트전구체용액에 첨가하였을 때 제조된 빛전지의 성능은 열린회로전압 0.94V, 닫긴회로 전류세기 23.22mA/cm², 충만인자 0.66, 효율 14.71%로서 가장 높았다. 또한 흡습성을 가진 폴리에틸렌글리콜과 페로브스카이트사이의 강한 호상작용에 의해 습기안정성이 높아진 결과 전지의 장기안정성이 강화되었다.

참 고 문 헌

- [1] A. Kojima et al.; J. Am. Chem. Soc., 131, 6050, 2009.
- [2] M. Liu et al.; Nature, 501, 395, 2013.
- [3] L. F. Liu et al.; J. Am. Chem. Soc., 137, 1790, 2015.
- [4] A. Mei et al.; Science, 345, 295, 2014.
- [5] J. Z. Chen et al.; Adv. Energy Mater., 6, 1, 2016.
- [6] A. Ummadisingu et al.; Nature, 545, 208, 2017.
- [7] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg; Accessed: May 2018.
- [8] W. Chen et al.; Adv. Energy Mater., 31, 1, 2019.
- [9] R. X. Zhang et al.; Inorg. Chem. Front., 6, 434, 2019.
- [10] S. G. Ko et al.; Solar Energy Materials and Solar Cells, 196, 105, 2019.
- [11] U. Khan et al.; Nanoscale Research Letters, 14, 116, 2019.
- [12] J. P. Correa-Baena et al.; Science, 363, 627, 2019.
- [13] W. J. Ke et al.; Adv. Mater., 30, 1, 2018.
- [14] A. Rajagopal et al.; Adv. Mater., 30, 1, 2018.
- [15] M. Saliba et al.; Angew. Chem. Int. Ed., 57, 2554, 2018.
- [16] Q. X. Fu et al.; Adv. Sci., 5, 1, 2018.
- [17] Y. G. Tu et al.; Adv. Mater., 30, 1, 2018.
- [18] M. Abdi-Jalebi et al.; ACS Nano, 12, 7301, 2018.
- [19] Z. L. Guo et al.; Small, 14, 1, 2018.
- [20] F. Yang et al.; ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 24543, 2018.
- [21] G. S. Fu et al.; Sol. Energy Mater. & Sol. Cells, 165, 36, 2017.
- [22] Y. Z. Wu et al.; Adv. Mater., 29, 1073, 2017.
- [23] L. Yang et al.; ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 14614, 2015.
- [24] G. Li et al.; J. Mater. Chem., A 3, 19674, 2015.
- [25] J. Pan et al.; Adv. Mater., 28, 8309, 2016.
- [26] V. Malgras et al.; J. Am. Chem. Soc., 138, 13874, 2016.
- [27] Z. J. Yang et al.; Small, 14, 1, 2018.
- [28] A. Ummadisingu et al.; Nature, 545, 208, 2017.
- [29] K. M. Boopathi et al.; J. Mater. Chem., A 4, 1591, 2016.
- [30] C. Guhrenz et al.; Chem. Mater., 28, 9033, 2016.

- [31] Y. Yang et al.; J. Mater. Sci. Mater. Electron, **29**, 205, 2018.
- [32] P. W. Liang et al.; Adv. Mater., **26**, 3748, 2014.
- [33] Z. Yang et al.; Adv. Energy Mater., **5**, 1, 2015.
- [34] X. Y. Wang et al.; Org. Electron, **24**, 205, 2015.
- [35] K. Kara et al.; RSC Adv., **6**, 26606, 2016.
- [36] Y. C. Chern et al.; AIP Adv., **5**, 1, 2015.
- [37] C. Chang et al.; ACS Appl. Mater. Interfaces, **7**, 4955, 2015.
- [38] J. Wei et al.; Nano Energy, **26**, 139, 2016.
- [39] Y. Zhao et al.; Nat. Commun., **7**, 10228, 2016.
- [40] B. Kim et al.; J. Electron. Mater., **47**, 6266, 2018.

주제109(2020)년 1월 5일 원고접수

Effect of Polyethylene Glycol on Perovskite Crystal Growth and the Performance of Fully Screen Printable Perovskite Solar Cell

*Kim Pyol, So Chol Il, Ko Song Guk, Ri Jin Hyok,
Sonu Kyong Su and Ryu Kwon Il*

We found that the additive of PEG in perovskite precursor solution could effectively increase the crystal size of the perovskite and as a result, the interfacial recombination loss decreased and the light absorption of the perovskite film was improved. When PEG was added, performance of the solar cell was increased from 11.07% to 14.71%, and long term stability of the device was improved.

Keywords: perovskite solar cells, polyethylene glycol, additive