

페로브스카이트형빛전지의 성능에 미치는 염화연의 첨가효과

백충성, 김별

색소증감형빛전지의 개발과정에 새롭게 출현한 페로브스카이트형빛전지는 새로운 3세대빛전지의 하나로서 제작원가가 낮고 효율이 높은것으로 하여 세계적으로 이 전지에 대한 연구[1-4]가 광범히 진행되고있다.

페로브스카이트형빛전지에서 선구체용액에 염화연을 첨가하여 제조한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형의 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 형보다 빛전기화학적특성이 높은것으로 하여 페로브스카이트형빛전지제작에 널리 리용[5-8]되고있다. 그러나 2단계연속침적법[3]을 리용한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형페로브스카이트의 제조방법에 대한 자료는 매우 적다.

우리는 2단계연속침적법을 리용하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형의 페로브스카이트를 제조할 때 선구체용액에 대한 염화연의 첨가가 빛전지의 전류전압특성에 미치는 영향을 연구하였다.

재료와 방법

재료 및 기구 페로브스카이트합성에 리용한 요드화메틸암모니움($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)은 선행연구[2]방법에 따라 자체로 합성한것이며 요드화연(PbI_2), 염화연(PbCl_2), 디메틸포름아미드(DMF), 이소프로필알콜은 분석순이다. 치밀층제조에 리용한 티탄이소프로폭시드아세틸아세톤과 격리층제조에 리용한 산화지르코늄(ZrO_2), 상대극으로 리용한 탄소도 분석순이다.

빛전지제작에 리용된 전도기판은 불소도포산화석투명전도성유리(FTO, 《LOF》)이다. 나노결정성 TiO_2 층, ZrO_2 층, 탄소층은 채인쇄기를 리용하여 전도성유리위에 채인쇄하여 형성시켰다.

페로브스카이트의 결정형태와 표면형태는 X선회절분석기(《SmartLab》)와 주사전자현미경(《JS-6610A》)으로, 가시선흡수스펙트르는 자동기록식분광광도계(《DU 730》)로 측정하였다. 빛전지성능은 수자식회로시험기(《UT51》)로 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 빛조건에서 측정하였다. 광원으로는 할로겐등(500W)을 리용하였으며 비침도는 조도계(《ЛЮКМЕТР IO116》)로 측정하였다.

방법 전도성유리를 $2\text{cm} \times 4\text{cm}$ 의 크기로 자르고 레이자부식방법으로 음극과 양극을 분리시킨 다음 증류수, 에타놀로 초음파세척하였다. 티탄이소프로폭시드아세틸아세톤용액을 분무열분해법으로 전도성유리위에 입혀 치밀층을 형성하였다. 나노결정성 TiO_2 층과 격리층은 TiO_2 과 ZrO_2 파스타를 채인쇄법으로 입히고 450°C 에서 30min동안 소결하여 제조하였다. 탄소층은 탄소파스타를 채인쇄법으로 입히고 400°C 에서 30min동안 소결하여 제조하였다.

빛증감제의 침적은 2단계연속침적법[3]을 리용하여 진행하였다.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형의 페로브스카이트는 PbI_2 과 PbCl_2 을 각이한 물질량비 ($1 : x(x=0.1 \sim 0.5)$)로 DMF용액에 풀고 2단계련속침적법으로 제조하였다.

결과 및 논의

2단계련속침적법을 리용하여 PbI_2 을 페로브스카이트로 전환시킨 후 형성된 페로브스카이트의 X선회절스펙트르를 측정하였다. 빛전지소편우에 침적된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 형페로브스카이트의 X선회절스펙트르는 그림 1과 같다.

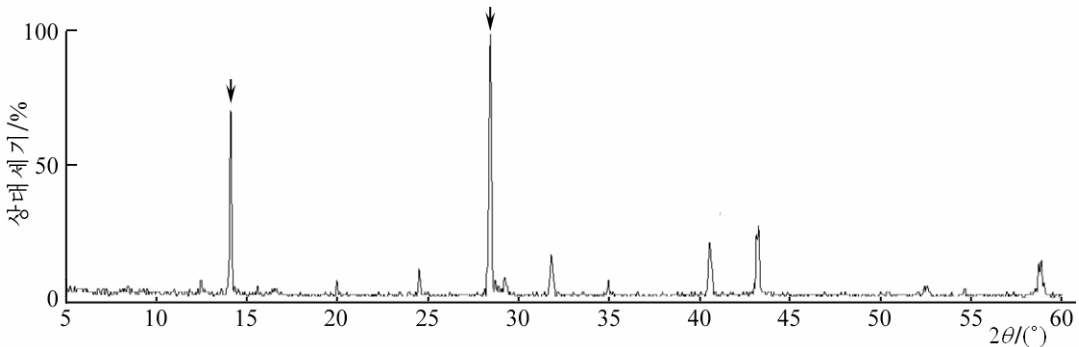


그림 1. 빛전지소편우에 침적된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 형페로브스카이트의 X선회절스펙트르

그림 1에서 보는바와 같이 회절각 (2θ) 14.08, 28.36°에서 (110), (220)결정면에 해당하는 봉우리가 나타났는데 이것은 선행연구[6]자료와 일치하며 이로부터 페로브스카이트가 정확히 합성되었다는것을 알수 있다.

2단계련속침적법을 리용하여 PbI_2 과 PbCl_2 의 혼합용액 ($1 : 1(\text{mol/L})$)을 페로브스카이트로 전환시킨 후 형성된 페로브스카이트의 X선회절스펙트르를 측정하였다. 빛전지소편우에 침적된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형페로브스카이트의 X선회절스펙트르는 그림 2와 같다.

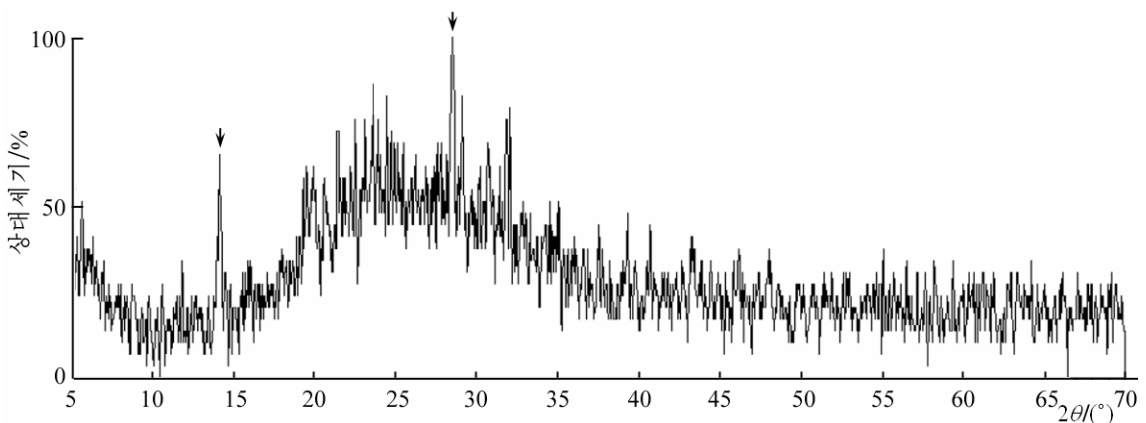


그림 2. 빛전지소편우에 침적된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형페로브스카이트의 X선회절스펙트르

그림 2에서 보는바와 같이 회절각 (2θ) 14.08, 28.44°에서 (110), (220)결정면에 해당하는 봉우리가 나타났는데 이것은 선행연구[6]자료와 일치하며 이로부터 페로브스카이트가 정확히 합성되었다는것을 알수 있다.

2단계련속침적법을 리용하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 형 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형페로브스카이트를

FTO에 침적시키고 형성된 페로브스카이트층의 결면상태를 주사식전자현미경으로 관찰하였다. FTO위에 침적된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 형 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형 페로브스카이트층의 SEM사진은 그림 3과 같다.

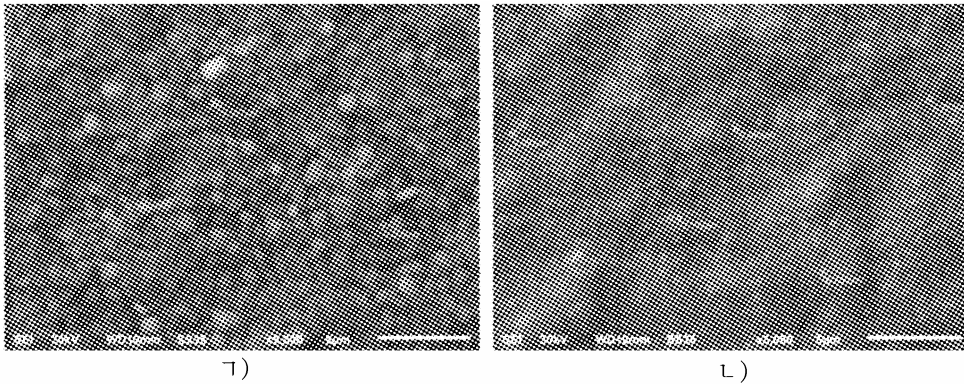


그림 3. FTO위에 침적된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (a)형 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (b)형 페로브스카이트층의 SEM사진

그림 3에서 보는바와 같이 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형 페로브스카이트결정의 크기는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 형 페로브스카이트결정보다 작다는것을 알수 있다. 이것은 DMF용액에 대한 PbCl_2 의 용해도가 낮은것으로 하여 용액속에 PbCl_2 의 미립자들이 존재하며 이 미립자들이 페로브스카이트결정성장과정에 불균일한 핵성장을 유도하기때문이다.[5] 즉 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형 페로브스카이트의 경우 결정크기가 작아지는것으로 하여 결정개수는 증가하며 결과적으로 페로브스카이트막의 피복도는 더 높아지게 된다.

2단계연속침적법을 리용하여 PbI_2 과 PbCl_2 의 물질량비를 1 : x ($x=0.1\sim0.5$)로 각이하게 변화시키면서 침적된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형 페로브스카이트의 가시선흡수스펙트르를 측정하였다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형 페로브스카이트의 가시선흡수스펙트르는 그림 4와 같다.

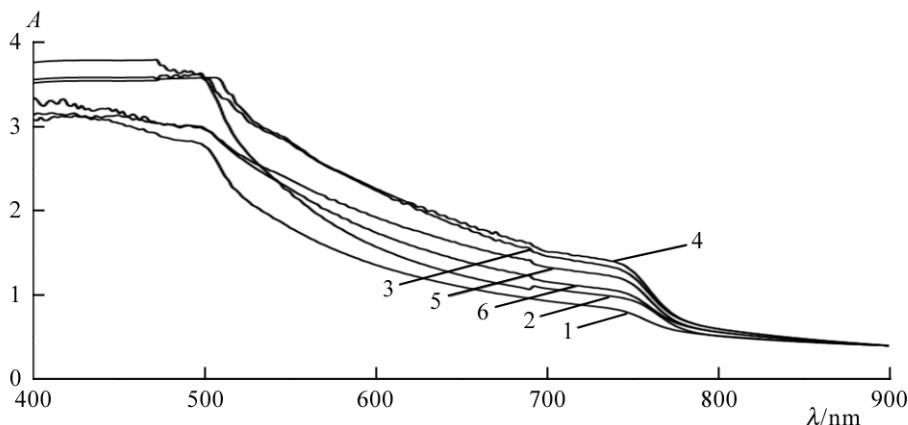


그림 4. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형 페로브스카이트의 가시선흡수스펙트르
1- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 2-6- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형으로서 각각 x 가 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5인것

그림 4에서 보는바와 같이 PbCl_2 의 농도가 증가하는데 따라 750nm에서의 흡수봉우리는 증가하였으며 PbI_2 과 PbCl_2 의 물질량비가 1 : 0.3일 때 제일 높고 그 이상에서는 감소하였다. 이것은 PbCl_2 첨가에 의해 페로브스카이트층의 빛흡수량이 증가한다는것을 보여주는데 그 원

인은 PbCl_2 을 첨가할 때 페로브스카이트층의 피복도가 증가하기때문이라고 볼수 있다.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형 페로브스카이트를 리용하여 제조한 빛전지의 빛전기화학적특성은 표와 같다.

표. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 형페로브스카이트를 리용하여 제조한 빛전지의 빛전기화학적특성

$\text{PbI}_2 : \text{PbCl}_2$ (물질량비)	열린회로전압/V	단긴회로전류세기/($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	충만인자	효율/%
1 : 0	0.97	15.94	0.55	8.50
1 : 0.1	1.03	18.76	0.59	11.40
1 : 0.2	1.07	20.04	0.60	12.86
1 : 0.3	1.08	20.17	0.61	13.29
1 : 0.4	1.06	19.83	0.61	12.82
1 : 0.5	1.05	19.52	0.60	12.29

표에서 보는바와 같이 PbCl_2 의 농도가 증가함에 따라 빛전지의 빛전기화학적특성량들이 증가하였는데 PbCl_2 의 농도가 0.3mol/L일 때 열린회로전압 1.08V, 단긴회로전류세기 $20.17\text{mA}/\text{cm}^2$, 충만인자 0.61, 효율 13.29%로서 빛전지의 특성이 최대로 되었으며 그 이상에서는 약간 감소하였다. 이것은 PbCl_2 의 농도가 증가함에 따라 페로브스카이트층의 빛흡수능력이 증가하기때문이라고 볼수 있다. PbCl_2 의 농도가 0.4~0.5mol/L일 때 빛전지의 특성량이 감소하는것은 DMF용액에 대한 PbCl_2 의 용해도가 낮아 용액속에 존재하는 파잉의 미립자들이 페로브스카이트층의 질을 개선하는데 부정적인 영향을 미치기때문[8]이라고 볼수 있다.

맺 는 말

2단계런속침적법을 리용하여 빛전지를 제작할 때 PbI_2 용액에 PbCl_2 을 첨가하면 페로브스카이트층의 빛흡수특성이 개선된다.

PbI_2 과 PbCl_2 의 물질량비가 1 : 0.3일 때 열린회로전압 1.08V, 단긴회로전류세기 $20.17\text{mA}/\text{cm}^2$, 충만인자 0.61, 효율 13.29%로서 빛전지의 효율이 최대로 된다.

참 고 문 헌

- [1] M. Gratzel et al.; Nature, **353**, 737, 1991.
- [2] Cheng Bi et al.; J. Mater. Chem., A **2**, 18508, 2014.
- [3] Lingling Zheng et al.; Nanoscale, **6**, 8171, 2014.
- [4] P. F. Ndione et al.; J. Mater. Chem., A **3**, 21940, 2015.
- [5] Takeo OKU et al.; J. Ceram. Soc. Japan, **124**, 234, 2016.
- [6] Shiqiang Luo et al.; Mater. Lett., **169**, 236, 2016.
- [7] Chun Huang et al.; Solar Energy Mater. & Solar Cells, **145**, 231, 2016.
- [8] Xiong Li et al.; Science, **353**, 629458, 2016.

Effect of PbCl_2 Addition on the Characteristics of Perovskite Solar Cells

Paek Chung Song, Kim Pyol

The effects of PbCl_2 addition to perovskite solar cells were investigated.

The addition of PbCl_2 in PbI_2 solutions leads to improve the light absorption characteristics of perovskite membrane. When molar ratio of PbI_2 and PbCl_2 is 1 : 0.3, the device exhibits an open circuit voltage of 1.08V, short circuit current of $20.17\text{mA}/\text{cm}^2$, FF of 0.61, and efficiency of 13.29%.

Key words: perovskite, PbCl_2 , perovskite solar cell