

2023년 석학 커리어 디시전스
과학기술정책제언

페로브스카이트 태양전지 초격차 기술 확보를 위한 정책제언

박남규 성균관대학교 석좌교수

KAST 한국과학기술학원
The Korean Academy of Science and Technology

2023년 석학 커리어 디시전스
과학기술정책제언

페로브스카이트 태양전지 초격차 기술 확보를 위한 정책제언

박남규 성균관대학교 석좌교수



KAST 한국과학기술학원
The Korean Academy of Science and Technology

KAST 한국과학기술학원
The Korean Academy of Science and Technology



ISBN 979-11-86795-93-4

이 사업은 복권기금 및 과학기술진흥기금의 지원을 통한 사업으로 우리나라의 사회적 가치 증진에 기여하고 있습니다.

발행처

한국과학기술한림원
031) 726-7900
kast@kast.or.kr

발행인

유옥준

발행일

2023년 12월

홈페이지

<http://www.kast.or.kr>

정책제언 및 집필

- 정책제언: 박남규 석좌교수(성균관대학교)
- 공동집필: 박남규 석좌교수(성균관대학교), 정현석 교수(성균관대학교)

디자인/인쇄

경성문화사



이 보고서의 모든 저작권은 한국과학기술 한림원에 있습니다.



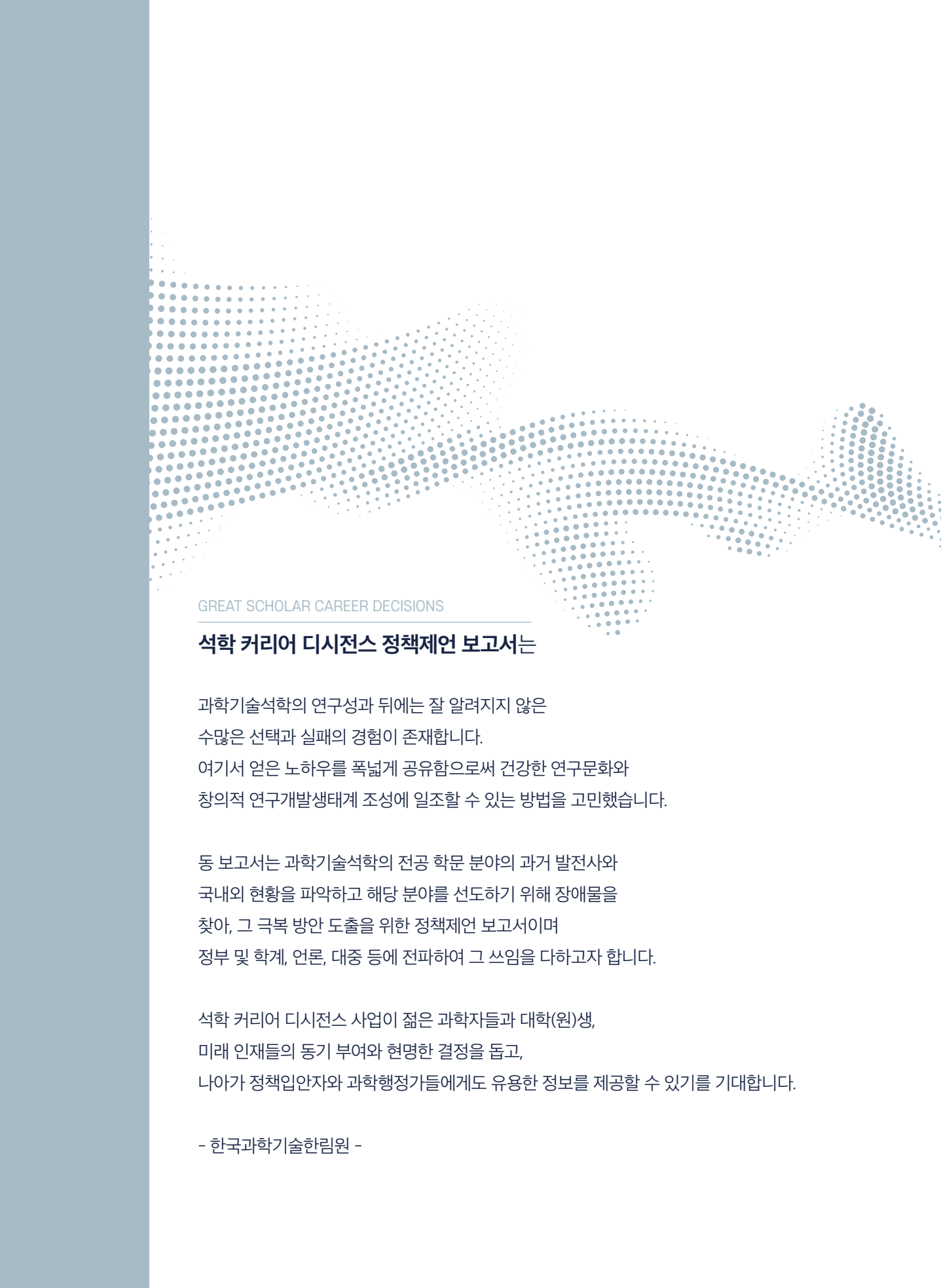
한국과학기술한림원은

대한민국 과학기술분야를 대표하는 석학단체로서 1994년 설립되었습니다.
우리나라 과학기술계를 대표하는 석학집단으로서,
1,000여명의 과학기술분야 석학들이 한국과학기술한림원의 회원이며,
대한민국이 과학기술 선진국으로 도약하여
글로벌 난제를 해결할 수 있는 최첨단 과학기술 업적을 창출할 수 있도록
창의와 도전의 연구개발 생태계를 만드는 데 기여하고자 합니다.

한국과학기술한림원 더 알아보기

- 🌐 홈페이지 www.kast.or.kr
- 📖 블로그 kast.tistory.com
- 📄 포스트 post.naver.com/kast1994
- 📘 페이스북 www.facebook.com/kastnews





GREAT SCHOLAR CAREER DECISIONS

석학 커리어 디시전스 정책제언 보고서는

과학기술석학의 연구성과 뒤에는 잘 알려지지 않은
수많은 선택과 실패의 경험이 존재합니다.
여기서 얻은 노하우를 폭넓게 공유함으로써 건강한 연구문화와
창의적 연구개발생태계 조성에 일조할 수 있는 방법을 고민했습니다.

동 보고서는 과학기술석학의 전공 학문 분야의 과거 발전사와
국내외 현황을 파악하고 해당 분야를 선도하기 위해 장애물을
찾아, 그 극복 방안 도출을 위한 정책제언 보고서이며
정부 및 학계, 언론, 대중 등에 전파하여 그 쓰임을 다하고자 합니다.

석학 커리어 디시전스 사업이 젊은 과학자들과 대학(원)생,
미래 인재들의 동기 부여와 현명한 결정을 돕고,
나아가 정책입안자와 과학행정가들에게도 유용한 정보를 제공할 수 있기를 기대합니다.

- 한국과학기술한림원 -



박 남 규
성균관대학교 석좌교수
(한국과학기술한림원 정회원)

박남규 교수는 태양전지 분야만 수십 년을 연구한 학자로 2012년 고체 페로브스카이트 (Perovskite) 태양전지를 최초로 개발하여 페로브스카이트 태양전지라는 새로운 학문 분야를 개척한 세계적인 석학이다. 7년 연속 세계 상위 1% 연구자 (HCR)에 선정되었으며, 2018년 호암상을 수상하였고 2022년에는 광전자공학 랭크상을 수상하기도 했다.

박교수는 현재 성균관대학교 석좌교수, 성균에너지과학기술원 원장을 역임하고 있으며 국가과학기술자문회의의 위원, 한국과학기술연구원 태양전지센터 센터장을 지냈다.



**페로브스카이트 태양전지 초격차
기술 확보를 위한 정책제언**

1. 페로브스카이트 태양전지 개요	04
2. 페로브스카이트 태양전지의 국내 기술 현황	16
3. 페로브스카이트 태양전지의 국외 기술 현황	48
4. 정책제언	72
5. 결론 및 전망	78

1

페로브스카이트 태양전지 개요

- 태양전지의 필요성
- 페로브스카이트 태양전지

태양전지의 필요성

산업과 생활환경의 변화로 인해 에너지 소비가 천문학적으로 늘어나고 있으며, 이 중 에너지의 80% 정도를 화석 연료로부터 얻고 있다. 그러나 이러한 화석 연료의 사용은 이산화탄소를 대량으로 발생시켜 대기 중으로 배출하고, 이산화탄소 농도를 증가시키고 있다. 이로 인해 지구의 기온이 장기적으로 상승하는 지구온난화를 유발하고 있다. 특히, 2011~2020년의 평균 기온은 1850~1900년(산업화 이전 기간)의 기온보다 최대 1.09도 높아졌으며, 이는 지구온난화가 가속되고 있다는 것을 보여주는 사례이다. 향후 대기 중의 이산화탄소가 계속해서 증가할 경우에, 21세기 말까지 평년대비 4도의 기온상승과 함께 폭풍, 가뭄, 낙뢰 등의 이상기후 등, 극한의 기후상황이 빈발할 것으로 예상되고 있다. 따라서 지구온난화의 주범인 이산화탄소 배출을 최소화하기 위한 탈탄소는 현재 세계가 공유하는 긴급한 목표 중 하나이다.

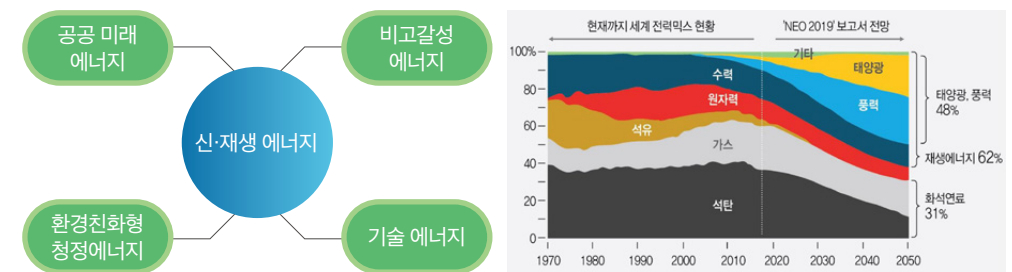
온실가스 배출로 인하여 기후변화가 발생하면 에너지에 대한 수요변화도 발생하고, 에너지 공급에도 차질이 발생할 수 있다. 이를 대비하여, 에너지원의 다변화 특히, 신재생에너지의 필요성이 대두되고 있으며, 특히, 2022년 2월에 발발한 러시아-우크라이나 전쟁으로 에너지 안보 관점에서도 신재생에너지 확대 필요성이 재기되고 있다. 전쟁 발발 후, 유럽은 아홉 번에 걸쳐 러시아에 대한 제재를 단행하였고, 이로 인해 러시아는 천연가스 파이프라인 공급을 축소하는 등의 조치를 취하는 등, 결과적으로 천연가스 공급의 안정성에 대한 우려가 계속되고 있다.

이러한 상황은 유럽연합이 기존에 발표한 'Fit for 55' 정책 프로그램을 가속화시키는 계기가 되었다. 이 프로그램은 탄소 중립을 달성하기 위해 천연가스 비중을 줄이기로 결정한 것이며, 러시아의 에너지 공급 불안정성을 고려하여 이 결정을 더 빨리 실행하게 되었다. 유럽연합은 2022년 5월 'REpower EU' 프로그램을 통해 러시아산 화석연료를 대체하기 위해 재생에너지 투자를 적극적으로 확대할 계획을 발표하며, 기존의 2030년 재생에너지 비중 목표를 45%로 상향 조정하였다. 국제 에너지 연구기관 엠버(EMBER)는 이러한 변화가 있으면 2030년까지 유럽연합에서 재생에너지가 최종 에너지 소비의 45%를 차지할 것으로 예측하고 있다. 우리나라도 대부분의 에너지를 수입에 의존하고 있어서 유사한 상황에 직면하고 있으며, 유럽의 에너지 위기가 중장기 에너지를

수입 가격에 영향을 미칠 수 있으므로 국내 신재생에너지 비중을 빠르게 확대해야 한다고 제언하고 있다.

신재생에너지는 화석 연료와는 달리 재생이 가능하기 때문에 고갈되지 않으며, 연구 개발에 의해 에너지 자원 확보가 가능한 기술에너지이다. 또한, 오염물질이나 이산화탄소 배출이 적어 환경 친화적이며, 비고갈성 에너지이다(그림1 왼쪽). 전 세계적으로 이러한 신재생에너지를 확대하기 위해 노력하고 있으며, 2050년에는 신재생에너지의 발전 비중이 전체 62%에 이를 것으로 전망되고 있다(그림1 오른쪽). 현재 가장 발전량이 많은 신재생에너지는 태양광과 풍력이며, 2050년에는 태양광과 풍력이 세계 전력생산의 48%를 차지할 것이라고 예측하고 있다.

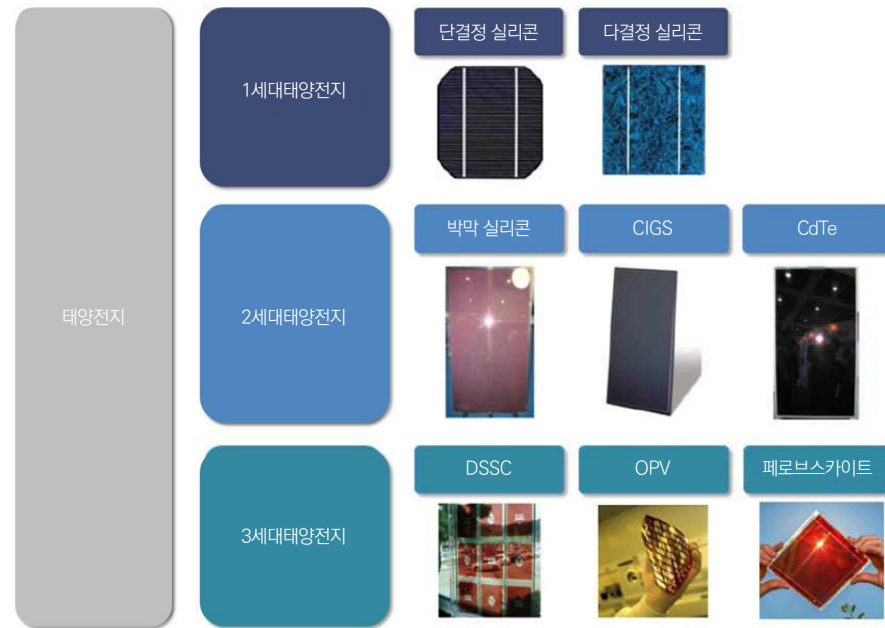
그림 1 신재생에너지 특징 및 재생에너지비율



출처: 블룸버그 신에너지파이낸스「NEO 2019」보고서.

우리나라는 일조시간은 유럽보다 우수하나, 태양광과 풍력으로 전기를 생산할 수 있는 입지 조건이 매우 불리해, 신재생에너지 전력 공급 안정성이 최하위이다. 그러나 풍력과 달리 태양광은 농가 수익 창출 및 농지 활용을 위한 영농형 태양광발전, 도심지 태양광 발전 확산을 위해 심미성이 확보된 빌딩일체형 태양광발전(BIPV), 차량일체형 태양광발전(VIPV), 도로일체형 태양광발전 등 적용입지의 다변화 전략을 추진해 국토의 효율적 활용과 주민 수용성 개선이 기반되는 태양광 보급이 가능하다. 따라서, 우리나라의 경우 태양광 발전이 중요하며, 특히, 태양 에너지를 전기 에너지로 변환시켜주는 태양전지는 태양광 발전의 핵심기술이다.

그림 2 태양전지의 상용화 단계별 분류



출처: NICE 평가정보

표 1 태양전지의 종류별 주요 특징

세대	종류	특징
1세대	결정질 실리콘	불투명, 고효율, 장기 안정성 우수, 벤딩(Bending) 가능
2세대	CdTe	낮은 생산단가, 카드뮴의 독성으로 시장 확대 한계
	CIGS	결정질 태양전지 수준의 효율 구현 가능, 대면적화 어려움
3세대	DSSC	투명하고 다양한 색 구현이 가능, 효율성 및 내구성 향상이 요구됨
	OPV	생산단가가 낮고, 플라스틱 필름 위에도 박막 형성이 가능하여 웨어러블 기기 적용이 가능, 효율성 및 내구성 향상이 요구됨
	페로브스카이트	투명하고 유연하여 응용 분야가 다양함, 고효율 구현이 가능, 열에 취약하고, 환경 독성물질인 납이 포함될 수 있음

출처: NICE 평가정보

태양전지는 빛을 흡수하는 소재의 종류에 따라 실리콘계, 화합물반도체계, 유·무기계 등으로 분류될 수 있으며, 상용화 순서에 따라서는 1세대(결정질 실리콘), 2세대(실리콘박막, CIGS 및 CdTe 박막), 3세대(염료감응, 유기) 및 차세대(페로브스카이트, 양자점 등)로 분류할 수 있다. 현재까지 상용화된 태양광 설비의 90% 이상은 고에너지 변환효율(~20%), 외부환경에서의 고내구성, 관련 산업 및 기술의 성숙도, 가치 사슬 구축 등을 장점으로 갖는 결정질 실리콘계(1세대) 태양전지이다. 2세대 태양전지로 분류되는 박막 태양전지(CIGS, CdTe) 또한 20% 이상의 고효율 및 내구성이 보장되어 실리콘계를 이어 8% 수준의 시장 점유율을 보이고 있다. 그러나 1, 2세대 태양전지들의 보증된 성능에도 불구하고, 국토의 효율적 활용과 주민 수용성 개선이 기반되는 반투명한 영농형 태양전지, 빌딩일체형 태양전지, 차량일체형 태양전지 등으로 적용하기에는 무겁고, 투명하게 만들기 어려운 단점을 가지고 있다. 이러한 1, 2세대 태양전지의 단점을 극복하기 위하여, 염료감응형 태양전지, 유기태양전지 등 다양한 형태의 3세대 태양전지들이 개발되고 있으나, 1, 2세대 태양전지 대비 낮은 효율로 상용화에 어려움을 겪고 있다.

3세대 태양전지 중 페로브스카이트 태양전지는 최근 10년간 연구들을 통해 광전변환 효율이 비약적으로 상승했으며 실리콘 단일소자의 최대 효율과 유사한 효율까지 달성하며 차세대 태양전지 후보로 각광 받고 있다. 더욱이 페로브스카이트 태양전지는 용액공정으로 매우 저렴하게 제작이 가능하고 가볍고, 투명하게 제작이 가능하여 국토의 효율적 활용을 위해 최적화된 태양전지이다.

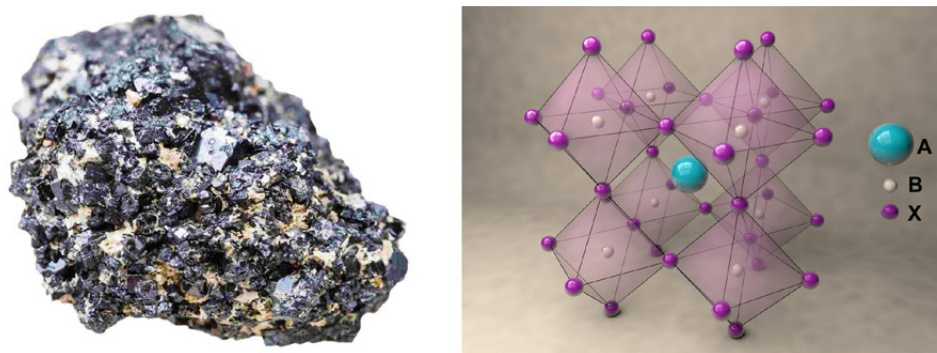
그림 3 페로브스카이트 태양전지의 다양한 응용



페로브스카이트 태양전지

페로브스카이트는 러시아 광물학자 레프 페로브스키(Lev Perovski)의 이름에서 유래한 용어이다. 독일의 과학자 구스타프 로제(Gustav Rose)는 1839년 우랄산맥에서 발견된 '산화칼슘타이타늄(CaTiO_3)' 광물에 페로브스카이트라는 이름을 붙였다. 이 광물은 ' ABX_3 ' 결정 구조를 갖고 있으며, 이 구조는 서로 다른 양이온 A와 B, 그리고 음이온 X가 1:1:3 비율로 결합되는 것을 의미한다. A는 12개의 X와, B는 6개의 X와 연결되어, 전체적으로 육면체나 팔면체 모양의 격자가 반복된다. 이 후에도 ABX_3 구조를 갖는 다른 광물들이 발견되면서, 페로브스카이트는 이러한 광물 종류를 가리키는 용어로 널리 사용되고 있다 (그림4).

그림 4 최초 발견된 페로브스카이트 CaTiO_3 광석 및 페로브스카이트 소재의 결정 구조

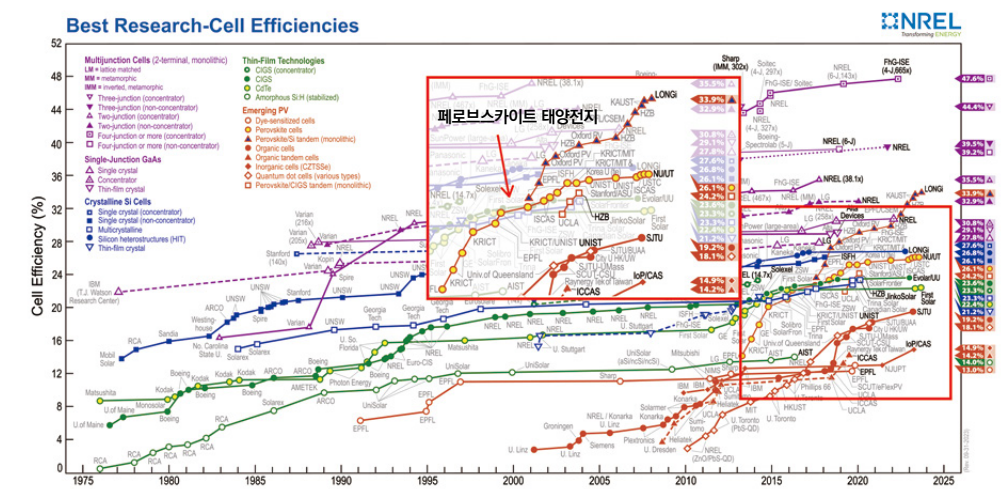


페로브스카이트 구조의 재료는 X-site 원소의 종류에 따라 산화물과 할로겐화물 페로브스카이트 재료로 구분된다. X-site 원소가 산소인 경우, 산화물 페로브스카이트 물질이라고 하며 일반적으로 ABO_3 결정구조를 갖는다. A-site 원소로는 종종 Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Bi, Pb 등이 사용되며, B-site 원소로는 Zr, Ti, Nb, Fe, Mn, Ta 등이 사용된다. 반면 X-site 원소가 할로겐 (예: Cl, I, Br)인 경우, 이러한 물질을 할로겐화물 페로브스카이트 물질로 분류하며, A-site 원소로는 종종 Cs, Rb와 같은 일부 금속 원소가 사용된다. 또한, A-site에 유기 작용기가 사용될 경우 유기-무기 하이브리드 할

로겐화물 페로브스카이트 물질로 부르며, 이때 B-site 요소로는 주로 Sn, Pb 등이 사용될 수 있다.

할로겐 페로브스카이트 물질은 에너지 갭이 실리콘과 유사한 반도체 특성을 가지고 있다. 실제 태양광 에너지의 93%는 가시광선 및 적외선 범위(390 ~ 4,000nm) 내에 있으며, 이 범위에 해당하는 에너지는 약 0.31 ~ 3.18 eV이다. 태양전지의 이상적인 밴드갭은 약 1.4 eV이며, 페로브스카이트 태양전지의 성능을 향상시키기 위해서는 밴드 갭을 조절하여 최적의 밴드갭을 갖도록 해야 하며, 대표적인 방법으로는 A-, B-, 그리고/또는 X-사이트의 물질을 변경하는 것이다. 따라서 이상적인 밴드 갭을 갖도록 페로브스카이트 태양전지에 사용되는 페로브스카이트 소재는 AMX_3 결정 구조를 기반으로 하며, A는 주로 유기 양이온 물질인 메틸암모늄(Methylammonium) 또는 포름아미디늄(Formamidinium)이 사용되고 있으며, M은 주로 납(Pb)과 같은 금속 양이온으로 구성된다. X는 주로 할로겐 음이온 물질로 아이오다이드(I-), 브로마이드(Br-) 등이 가장 많이 사용되고 있다.

그림 5 미국 재생에너지 연구소 (NREL) 태양전지 효율 차트



페로브스카이트는 초기에 금속산화물 물질로 발견되어 강유전체, 압전체, 초전도체 등으로의 연구가 진행되어 오다, 2009년에 일본 요코하마 소재 토인대학교의 미야사카(Miyasaka) 교수 연구팀이 X-site에 할로겐이 위치한 유기-무기 복합 페로브스카이트 물질을 염료감응 태양전지용 광 흡수층에 세계 최초로 적용하면서 페로브스카이트 태양전지의 개발이 시작되었다. 일본에서 최초로 개발한 페로브스카이트 태양전지는 효율 3% 수준과 액상 전해질에 페로브스카이트가 녹기 때

문에 큰 관심을 받지는 못하였으나, 2012년 성균관대학교 박남규 교수 연구팀에서 장기안정성이 우수한 고체 페로브스카이트 태양전지를 최초로 개발하여 광전변환효율을 9.7%까지 향상시키면서 주목받기 시작하였다. 2013년부터 미국의 National Renewable Energy Laboratory (NREL) 태양전지 효율 차트에 인증 효율이 최초로 기록되었고, 현재까지 많은 기록들이 갱신되어 왔다. 특히 한국화학연구원에서 다양한 페로브스카이트 태양전지 공정 및 페로브스카이트 소재 개발에 성공하면서 우리나라에서도 16.2%의 페로브스카이트 태양전지 세계 최고 효율을 달성하여 인증 받는데 성공하였고, 우리나라 최초로 NREL의 태양전지 효율 차트에 등재되었다. 이후로도 지속적인 페로브스카이트 태양전지 기술 개발로 마의 25% 효율을 최초 돌파하였고, 현재 단결정 실리콘 태양전지 효율(26.1%)과 동일한 26.1% 효율까지 달성되었다(그림5).

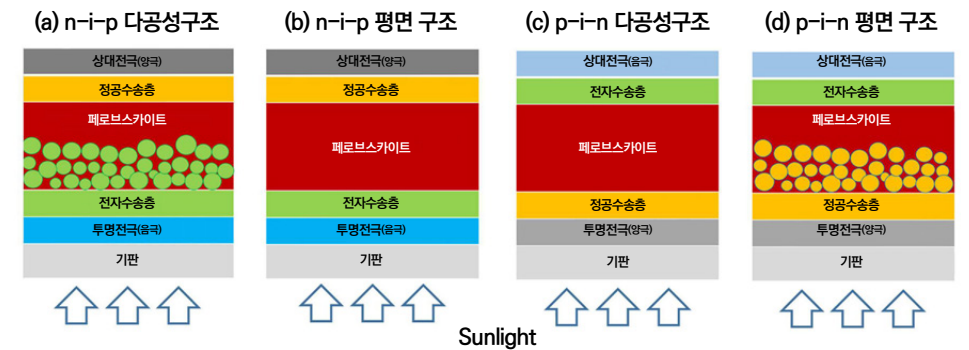
그림 6 페로브스카이트 태양전지 구조 및 작동 원리



페로브스카이트 태양전지 장치의 기본 구조는 그림 6(왼쪽)과 같이 두 전극 사이에 샌드위치된 유기-무기 광 활성층, 생성된 전자와 정공을 이동시키는 전자 및 정공수송층으로 구성되며, 공정 상 전면 전극, 태양광을 흡수하는 광 활성층, 그리고 후면 전극이 유리 기판 위에 순차적으로 증착된다. 가장 일반적으로 사용되는 투명전극 소재로는 Fluorine doped Tin Oxide (FTO)로 보통 유리기판 위에 증착되어 빛을 투과시키는 전면 전극 역할을 수행한다. 광 흡수층으로써 우수한 광전 변환 효율을 보이는 물질은 메틸암모늄요오드화납($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 화합물로 대략 400nm에서 800nm 사이의 빛을 흡수하는 것으로 알려져 있다. 마지막으로 증착되는 후면 전극은 Ag나 Au 등 반사성 금속으로 광 흡수층에서 미처 흡수되지 못한 빛을 반사시켜 제차 흡수시키도록 유도한다. 하지만, 이는 가장 기본적인 태양전지 구조로 금속과 유기-무기 활성층 간 일 함수차이로부터 발생하는 캐리어 손실을 방지하기 위해서는 완충 역할을 할 수 있는 전달 물질들을 활성층과 전극 사이에 삽입시켜야 한다.

페로브스카이트 태양전지의 구동원리는 광 흡수층인 유·무기 복합 페로브스카이트 층에서 빛을 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성한 뒤 내부 전기장에 의해 전자-정공 쌍을 분리한다. 전자는 ETL에 의해 선택적으로 수집되고, 정공은 HTL에 의해 수집된다(그림6 오른쪽). 대표적인 유·무기 복합 페로브스카이트 물질로는 $\text{MAPbI}_3(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3)$, $\text{FAPbI}_3(\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3)$ 물질이 가장 많이 사용되고 있고, 최근에는 단일물질이 아닌 $\text{MAPbBr}_3(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3)$ 또는 $\text{FAPbBr}_3(\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3)$ 와 같은 물질을 혼합하여 안정성을 유지하는 연구가 진행되고 있다.

그림 7 페로브스카이트 태양전지 구조

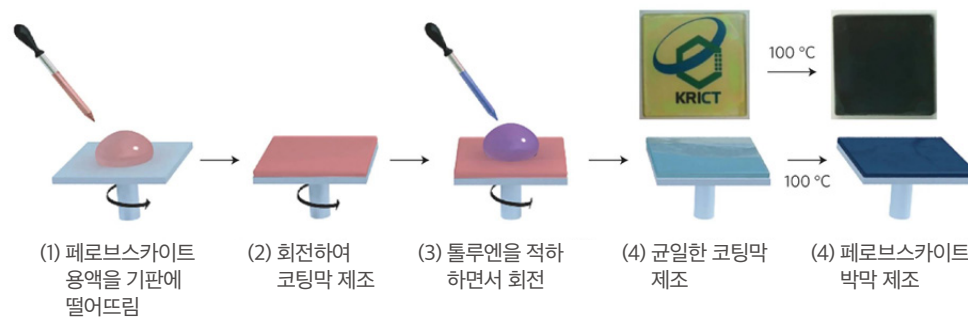


페로브스카이트 태양전지의 구조는 그림7처럼 굉장히 다양하다. 초기에 페로브스카이트는 3세대 태양전지인 고체 염료감응 태양전지 (DSSC)의 다공성 구조를 기반으로 했으며, 다공성 TiO_2 전자수송물질 위에 흡착되는 염료를 대체하는 감광제로 사용되었다. 이러한 구조를 바탕으로 연구 초기에는 9.7%의 효율과 광전류밀도 17.6 mA/cm^2 , 888 mV의 개방회로 전압(Voc)을 갖는 페로브스카이트 태양전지가 개발되었다. 추가로, DSSC와 다르게 전자수송체인 TiO_2 물질이 없어도 페로브스카이트 태양전지가 작동한다는 것이 확인되었다. 이 시스템에서 TiO_2 와는 달리 페로브스카이트로부터 전자를 받아들이지 못하는 Al_2O_3 가 단지 페로브스카이트 광흡수층을 지지하기 위한 뼈대로만 사용되었다. 이러한 결과는 페로브스카이트 태양전지가 기존 DSSC의 개념에 따라서 설계될 필요는 없으며, 페로브스카이트 층 자체만으로도 전자기동이 일어날 수 있다는 것이 규명되었다. 이러한 새로운 개념을 바탕으로 굉장히 단순한 평면형(planar) 구조의 페로브스카이트 태양전지가 개발되기 시작했다. planar 구조의 페로브스카이트 태양전지는 100°C 이하의 낮은 온도로 공정이 가능하고, 구조가 단순해서 구부러질 수 있는 플라스틱 기판에 제작이 가능하여 플렉서블

페로브스카이트 태양전지 개발을 가능하게 했다. 최근에는 주로 이러한 planar 구조의 태양전지가 주로 개발되고 있다.

페로브스카이트 태양전지는 저렴한 용액공정으로 제작이 가능하며, 페로브스카이트 태양전지의 제조를 위한 기본적인 공정은 그림 8과 같다. 먼저 요오드화납 등을 열처리해 페로브스카이트 물질을 합성하고, 이를 전도성 박막이 형성된 기판에 코팅한다. 이후 톨루엔을 균일하게 코팅한 뒤 약 100°C에서 열처리하면 태양전지용 페로브스카이트 박막이 형성된다. 최종적으로 태양전지 소자로서 작동할 수 있게 전극을 형성한다.

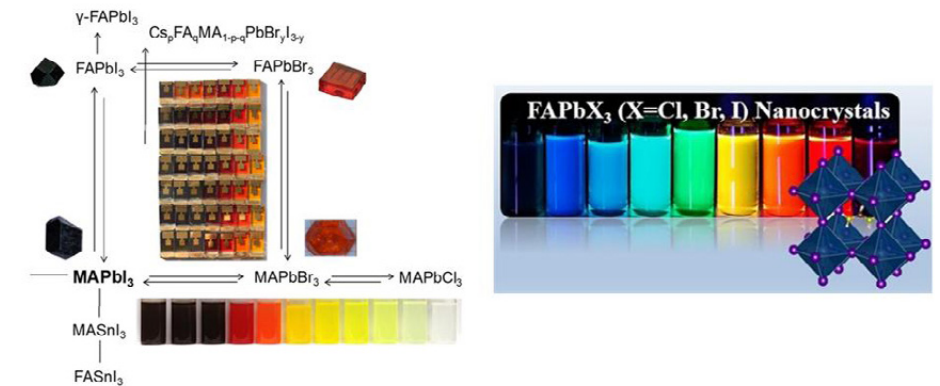
그림 8 대표적인 페로브스카이트 태양전지 제작 방법



페로브스카이트 태양전지가 가지는 장점은 우선 용액 공정으로 고품질 결정을 생성하는 것이 가능하고, 저온에서 박막화하는 공정이 가능하며, 또한 부존량이 풍부한(Earth-abundant) 원소로 구성된 소재의 가격경쟁력이 높아 저가의 제조가 가능한 태양전지이다. 두 번째는 고효율 전지를 만들 수 있는 태양전지로, 고효율을 내는 데 있어 매우 중요한 1.5 eV 이하의 작은 밴드갭의 구현이 가능하고, 높은 광흡수계수 ($> 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)를 가지며, 낮은 엑시톤(exciton) 결합에너지($< 50 \text{ meV}$), 높은 유전율(~ 30), 긴 전하 확산 거리(단결정에서 $\sim 175 \mu\text{m}$), Deep-level trap site 생성 억제특성(즉, 높은 개방전압 값)과 양극성(Ambipolar) 전하이동 특성(소자 구조 설계에 높은 자유도를 줌)을 가지고 있다.

추가로 유기·무기 복합 페로브스카이트 물질은 할로젠 음이온의 종류와 성분에 따라 밴드갭(Band Gap)을 조절할 수 있는 특징이 있는데, 이를 통해 태양광의 흡수영역을 조절함으로써 다양한 색상을 구현할 수 있다(그림9). 이러한 특성은 우리나라의 좁은 국토면적을 최대한으로 활용하기 위한, 다양한 형태의 태양전지 개발이 가능하고, 추가적으로 심미적인 특성을 고려하여 제작이 가능하기 때문에 도심형 태양전지으로도 활발하게 연구가 되고 있다.

그림 9 다양한 색상 조절이 가능한 유기-무기 할라이드 페로브스카이트 소재



그러나 이러한 많은 장점을 가지고 있는 페로브스카이트 태양전지는 여러 단점도 가지고 있는데, 우선 아직 전지의 장기 안정성 문제가 해결되지 않았다. 예를 들어, 수분에 의한 분해가 쉽다든지, 광, 열에 의한 물질 변화 거동을 규명해야 한다든지, 이온이동(ion migration)이 쉬운 특징 등이 그것이고, 또한 대면적화해 상용화하는데 있어 고속 용액코팅 공정 장비를 적용해 고품질 대면적 박막을 형성할 수 있는 공정기술이 아직 개발되지 않아 추가적인 연구개발이 필요하다.

2

페로브스카이트 태양전지의 국내 기술 현황

- 페로브스카이트 태양전지의 태동
- 페로브스카이트 태양전지 연구의 주요 기술 요약
- 루이스 산-염기 부가물을 활용 연구
- 반응매 사용을 통한 태양전지 효율 향상 연구
- 계면 엔지니어링 기술을 통한 효율 향상 연구
- 대면적 페로브스카이트 태양전지 및 모듈 연구
- 유연 페로브스카이트 태양전지 연구
- 친환경 용매(Green Solvent)를 활용한 페로브스카이트 태양전지 연구
- 페로브스카이트 태양전지 자원 재활용 (Recycling) 기술

페로브스카이트 태양전지의 대동

염료감응형 태양전지에서 페로브스카이트 태양전지로의 발전과정

- 염료감응형 태양전지(DSSC)는 고체-액체 접합이 있는 독특한 태양 전지 구조로, 액체 접합 태양 전지라고도 불린다. 1991년에 Grätzel과 O'regan에 의해 개발된 DSSC는 투명 전도 산화물(TCO) 기판 위에 염료 감응형 TiO_2 필름으로 전극을 구성하며, 삼중아이오다이드 (I_3^-) 이온과 아이오다이드 (I^-) 화학종을 포함하는 액체 형식의 산화환원 전해액이 카운터 전극인 Pt 코팅된 TCO 사이에 들어가는 구조를 가진다. DSSC의 광전변환효율(PCE)을 향상 시키기 위해 지속적인 연구가 진행되었으나, Ru 기반 염료의 흡수 계수가 10^3 cm^{-1} 로 상대적으로 낮았기 때문에, 유기 금속 분자 염료를 대체하기 위한 흡수 계수가 더 높은 새로운 물질이 필요했다. 더 높은 흡수 계수를 갖는 분자 염료 대체재로서 무기 양자 점(QD)이 고려되었다. QD를 사용한 태양 전지 연구는 1998년에 시작되었으며, 2008년부터 활성화되었고, CdS QD를 사용하여 1%를 넘는 변환효율이 보고되었다. CdS, PbS, Bi_2S_3 등 다양한 칼코겐화합물 QD가 합성되고 액체 접합 DSSC 구조에서 빛을 흡수하는 감도 첨가제로 사용되었지만, 이로 인해 여전히 분자 염료로부터 얻는 PCE보다 낮았다.
- 2007년 Nanoeuro 감응 태양전지에 관한 학회 발표 이후, 일본 도쿄대학교 미야사카(Miyasaka) 교수가 $8\mu\text{m}$ 두께의 TiO_2 필름 위에 MAPbI_3 나노크리스탈을 합성하여 염료감응형 태양전지를 제작하였다. 미야사카 교수 연구팀은 광흡수제로 TiO_2 /페로브스카이트 물질을 사용하고, 메톡시아세토닐트릴(Methoxyacetonitrile) 용매에 전해질 물질인 LiI 및 I_2 를 포함하는 전기화학셀로 이루어진 페로브스카이트 감응형 태양전지를 선보였고, 3.81%의 효율을 달성하였다. 이후 박남규 교수 연구팀은, $3.6\mu\text{m}$ 두께의 TiO_2 박막을 사용하고, 에틸 아세테이트(Ethyl Acetate)에서 LiI/I_2 /테르트부틸피리딘/유레아(Urea)로 구성된 전해질을 사용하여, PCE 6.54% 및 EQE 78.6%의 향상된 페로브스카이트 QD 감응형 태양전지를 개발

하였다. 유기-무기 페로브스카이트 물질은 전통적인 분자 염료에 대한 대안으로 DSSC 구조에 성공적으로 적용되었으나, 극성 액체 전해질에서의 불안정성 문제로 2009년부터 2011년까지 추가 연구는 없었다. 그러나 2012년 박남규 교수가 액체 전해질을 2,2',7,7'-테트라키스-(N,N-디-p-메톡시페닐아민)-9,9'-스피로비플루오렌 (sprio-MeOTAD) 유기 양 전도체로 교체함으로써 불안정성 문제를 해결하였고, 고체 상태 페로브스카이트 태양전지를 세계 최초로 보고 하였다. 2012년에 고체상 감응형 태양전지에 페로브스카이트 재료를 도입한 연구가 9.7%의 효율달성을 보고한 이후, 페로브스카이트 태양전지에 대한 연구 활동이 폭발적으로 증가하였다. 학계와 산업계가 앞다투어 기술개발과 상용화에 열을 올리는 가운데, Oxford PV, Dyesol, 한화 Q-cell, 그리고 Frontier Energy Solutions를 포함한 많은 상업 회사가 페로브스카이트 태양 모듈의 상용화를 위한 자체 기술을 개발하고 있다.

페로브스카이트 태양전지 연구의 주요 기술 요약

BI 페로브스카이트 태양전지 효율 향상 연구

- 페로브스카이트 태양전지에서 가장 많이 연구된 ABX_3 구조의 유기-무기 납 할라이드 페로브스카이트는 $MAPbI_3$ (MA = 메틸아민; $CH_3NH_3^+$) 및 $FAPbI_3$ (FA = 포르마미디늄; $HC(NH_2)_2^+$)이다. 여기에는 A 사이트의 혼합된 양이온 및 X 사이트의 혼합된 음이온을 적용하는 경우도 있다. 2012년 순수 $MAPbI_3$ 로 시작하여 2019년 혼합 양이온 및 혼합 음이온 구성을 사용하여 인증된 PCE가 25.2%에 도달했다. 전구체 개량, 코팅 방법 개선, 결함 제어 등의 연구들을 통해 2023년 현재, 상용 실리콘 태양전지 효율 (단결정: 26.1%, HIT: 26.8%)에 필적하는 26.1%의 PCE가 보고 및 인증되었다.
- 2009년 이후 두 가지 주요 방법으로 높은 효율이 실현되었는데, 전구체 조성 엔지니어링과 효과적인 전구체 코팅이 바로 그것이다. 2012년부터 2014년까지 대부분의 성과는 메조스코픽 TiO_2 층을 포함하는 메조스코픽 구조를 기반으로 보고되었다. 2015년 이후에는 TiO_2 대신 SnO_2 적용 및 $MAPbI_3$ 에서 $FAPbI_3$ 로 전구체 물질 조성을 변경하면서, 2015년부터 2019년까지 비교적 느리게 그렇지만 지속적으로 증가하여 상기 기술을 기반으로 25.2%에 이르는 높은 PCE가 실현되었다. 높은 효율 확보와 상 안정성을 동시에 확보하는 연구에서도 많은 진전이 있었으며, 특히 $FAPbI_3$ 에 MA 양이온과 Br 음이온의 소량이 포함되어 $FAPbI_3$ 의 α 상을 상온에서 안정화시키는 기술이 도입되었다. 이를 기반으로 2019년에는, 2014년에 20.1%의 인증 결과와 비교하여 상당히 향상된 24.2%의 PCE가 인증되었다. 조성 엔지니어링 외에도 인터페이스 엔지니어링을 통한 개방전압(Voc) 및 충전률(FF)을 개선하는 연구들이 진행됨에 따라 보다 향상된 PCE가 보고되었다.

- 효과적인 전구체 코팅 방법과 관련하여 2013년에는 두 단계 걸친 two step 코팅 방법에 의해 14.1%의 높은 PCE가 달성되었으며, 이는 사전에 증착된 PbI_2 필름에 유기 할라이드를 증착시키는 방법으로 실현되었다. two step 공정을 통해 페로브스카이트 큐보이드의 크기를 제어함으로써 PCE가 17%로 향상되었지만, 1단계 코팅 과정 최적화와 페로브스카이트 조성 엔지니어링에 의해 추가적으로 개선되었으며, 2019년에 1 cm^2 의 셀 면적으로 21.6%의 PCE가 인증되었다. two step 코팅 방법은 페로브스카이트 결정 크기와 형태를 제어하는 데 유용하지만, one step 코팅 방법이 더 경제적이기 때문에 해당 연구가 많이 진행되었다. one step 코팅 방법은 페로브스카이트 할라이드 화합물을 구성하는 모든 전구체를 포함하는 용액에서의 핵생성 및 결정 성장을 통해 페로브스카이트 층을 형성하는 것을 말한다. one step 공정 시 스핀 코팅에서의 결정 성장의 kinetics 통제가 중요하며, 이는 반응매 활용을 통한 중간 상 형성 또는 루이스 산-염기 첨가물 형성을 통해 달성될 수 있었다. 반응매 도포 방법은 주로 전구체 용액 준비에 사용되는 극성 없는 아프로틱 용매인 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 감마-부티로락톤(GBL)과 같은 용매를 제거하기 위해 사용되며, 루이스 산-염기 첨가물 접근 방식에서는 극성 없는 아프로틱 용매(DMSO)가 루이스 염기로 사용되어 용매를 첨가물을 형성하는 대신에 사용하며, 이후에 선택적으로 디에틸에테르 용매에 의해 제거된다. 현재 이러한 기술들은 고품질의 $FAPbI_3$ 필름 제작 및 상대적으로 높은 PCE 달성에 기여하였다.

- 고효율 페로브스카이트 태양전지(PSCs)는 다결정 필름을 기반으로 하며, 이로 인해 공공, 간극, 경계면, 불순물, 그리고 원자 클러스터링 및 분리를 포함한 다양한 원인에 기인한 상당한 수의 결함을 포함하고 있다. 결함의 밀도와 특성은 태양전지의 디바이스 성능에 직접적으로 영향을 미쳐 개방전압 및 충전률에 영향을 준다. PSC의 점 결함 및 인터페이스 결함을 효과적으로 억제하기 위해, 다양한 첨가제 적용 연구 및 유무기 후처리를 통한 결함치유 방법들이 연구되었다.

- 특히 고효율의 페로브스카이트 소재 및 소자의 기술 개발에 있어 광전 반도체에서의 전하 운반자 재결합, 이종 소재간의 계면, 광 물리, 전하이동 현상 등을 이해하기 위해, 다학제 간 연구가 활발히 이루어졌다. 광전자분광법을 포함한 광화학 분석 및 계산 과학 등의 융합연구 수행을 통해 고효율 소자의 메커니즘 이해가 상당 부분 진척 되었다.

62 페로브스카이트 태양전지 대면적 기술 연구



- 지난 몇 년 동안, 용액 및 증착을 통한 대면적 PSC 제조와 관련하여 진전된 결과들이 보고되었다. 소형 셀($\sim 0.1 \text{ cm}^2$), 대형 셀($\sim 1 \text{ cm}^2$) 및 모듈($>10 \text{ cm}^2$)까지 다양한 크기에서 PSC의 효율이 급격히 향상되었다. 주로 용액 화학 및 제조 공정에서의 혁신으로 인해 페로브스카이트 박막의 조성 및 형태가 개선되었다. 그렇지만 PSC 대면적 모듈의 효율은 특히 단일 셀 장치와 비교했을 때 뒤처지는 결과들을 보고하고 있다.
- PSC의 대규모 생산과 관련한 과제는 대면적 기판에 모든 디바이스 기능층들을 균일하게 코팅하기 위한 증착 전략을 개발하는 것이라고 할 수 있다. 여기에는 페로브스카이트 광활성층, 전하이동층(ETL), 전공이동층(HTL) 및 전극을 포함한 모든 디바이스 층에 균일한 코팅을 위한 전략 개발이 포함된다. 대면적 규모에서 디바이스 스택 전체에 걸쳐 막 형성을 더 잘 제어하기 위해, 전구체 화합물을 개선하여 처리하는 방법, 첨가제 연구, 다양한 전구체 코팅 방법 개발 연구, 디바이스 아키텍처가 모듈 연결 및 모듈 작동의 신뢰성 및 안정성에 미치는 영향 연구 등이 보고되고 있다. PSC 대규모 생산과 관련하여, 예를 들어 블레이드 코팅과 같은 확장 가능한 증착 기술을 사용하여 제작된 소형 소자는 이미 스�핀 코팅으로 제작된 것과 유사한 PCE 수준에 도달했다. 비록 페로브스카이트 모듈의 PCE가 아직은 소형 소자에 비해 뒤처지고 있지만, 페로브스카이트 모듈의 PCE 증가율은 다른 태양전지 기술과 비교했을 때 이례적이다. 최근에는 인증된 PCE가 21.4%이고 면적이 26 cm^2 를 초과하는 페로브스카이트 모듈이 성공적으로 시연되었다.

63 페로브스카이트 태양전지 장기 안정성 연구



- 효율이 3.8%에서 26.1%로 성장하는 것은 Si, CdTe 및 GaAs 기반의 상용 태양전지와 같은 다양한 기존 상용 PV 기술들과 비교할 때 괄목할만하지만 안타깝게도 안정성은 아직 이러한 상용 태양전지들과 비교될 만큼 높지 않다. 주된 이유 중 하나는 페로브스카이트 재료에 반 데르 발스 힘과 약한 수소 결합과 같은 외부 환경에 의한 상호 작용을 유발하는 불안정한

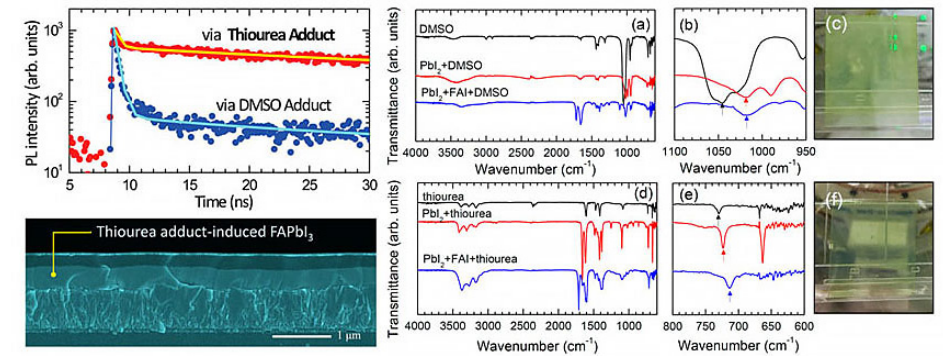
원소들이 포함되어 있기 때문이다. 습도, 열처리 및 조명 등의 외부환경에 영향을 많이 받는데, 특히 페로브스카이트 결정화는 습도에 의해 조절될 수 있다. 장기 안정성 확보를 위해 많은 연구들이 이루어지고 있다.

- 페로브스카이트 태양전지의 안정성을 체계적으로 개선하기 위해 구조적 설계의 개선, 서로 다른 금속 산화물 박막 적용, 소수성을 가진 서로 다른 전하 및 전자 전도 재료 사용, 전극 재료 다변화 및 인캡슐레이션을 통한 안정성 향상 방법들이 보고되고 있다.
- 이와 더불어 HTL 및 ETL이 없는 구조의 태양전지 및 납이 없는 태양전지가 보고되고 있다. 해당 구조의 태양전지는 HTL 및 ETL이 포함된 태양전지 및 납을 포함한 대안 소자들과 비교 시 효율로는 경쟁할 수 없지만 더 높은 안정성을 보고하고 있다. 또한 HTL로 사용하는 spiro-OMeTAD의 경우, 대부분 복잡한 제조 경로와 독성 용매 사용을 필요로 하기 때문에, 비용이 많이 들고 환경에 좋지 못한 영향을 주는 요인으로 지목되었다. spiro-OMeTAD를 대체하여 금속 산화물, 탄소 유도체(PCBM, 탄소, 그래핀 또는 탄소 나노 튜브) 또는 다른 유기 재료(P3HT 또는 소분자)와 같은 무기 물질들이 성공적으로 도입되어 PCE를 유지하면서도, 안정성을 크게 향상 시키는 연구 또한 활발히 진행되고 있다.
- 2018년 이후 안정성 테스트는 ISOS와 같은 표준 프로토콜을 사용하여 수행되도록 권장되고 있다. 최대출력점 추적(MPP) 하에서의 동작 안정성은 실제 응용 조건을 모방하기 때문에 PSC의 상용화에 있어 극복해야 할 주요 장애요소가 되어 왔다. 대부분의 소자 안정성 실험은 제어된 온도($25\text{-}50^\circ\text{C}$)에서 수행되어 왔는데, 해당 범위의 온도에서 동작 안정성이 좋아도, 고온에서 MPP 추적하면 안정성이 크게 떨어지는 문제가 있었다. 따라서 고온(예: 85°C)에서의 운영 안정성은 PSCs에 대해 매우 긴급한 문제로 여겨지고 있다. 최근에는 ISOS-L-2 프로토콜을 기반으로 85°C 에서 MPP 추적 테스트의 요구 사항을 충족하도록 제안하고 있다.

루이스 산-염기 부가물을 활용 연구

- 페로브스카이트 필름 제작을 위한 Lewis 산-염기 첨가물 방법의 첫 단계는 페로브스카이트 전구체 용액(예: MAI, PbI_2 및 DMF 내의 DMSO의 화학적 조성과 같은)을 기판 위에 스핀 코팅하는 것이다. 그런 다음 기판을 회전시키면서 다이에틸 에테르를 떨어뜨리면, $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 의 투명한 첨가물 중간체가 형성되며 결정 성장의 역학을 조절하는 것이 가능해진다. DMSO 외에도 피리딘 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 같은 다른 Lewis 염기 용매를 첨가물 형성에 사용할 수 있다.
- 성균관대 박남규 교수 연구팀은 루이스 산-염기 부가물을 활용하는데 시초가 되는 주요 연구 결과들을 보고하였다. DMSO는 Formamidinium (FA^+) 기반 페로브스카이트 제작하기에는 좋은 Lewis 염기가 아니다. 그러나 thiourea와 첨가물 방법을 사용하면 FAPbI_3 의 큰 입자가 형성되는데, 이러한 입자의 크기가 이온 수명을 높이고 비방사성 재결합을 감소하는 데 도움이 된다는 것을 보고하였다. 또한 NMP는 FAI 및 PbI_2 와 안정된 첨가물 형성이 가능하게 한다는 결과를 보고하였다. DMSO와 유사한 산소 기여체이지만, NMP와의 첨가물인 $\text{FAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{NMP}$ 의 상호 작용 에너지가 더 높게 계산되어 균일하고 핀홀이 없는 FAPbI_3 필름이 형성될 수 있다는 것을 보고하였다.
- 2014년 화학연구원에서는 전구체 용액의 스핀 코팅을 통한 용액 기반 결정화 과정을 최초로 보고하였다. MAPbI_3 또는 중간 화합물을 반응매로 후처리하는 것을 통해 16.5%의 효율을 가진 용액 기반 페로브스카이트 태양전지를 시연하였다. 반응매 적용을 통해 안정한 $\text{MAI}(\text{Br}) \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 상이 형성되어 $\text{MAI}(\text{Br})$ 와 PbI_2 간의 빠른 반응을 지연시키는 결정적인 역할을 한다는 것을 최초로 규명하였다.

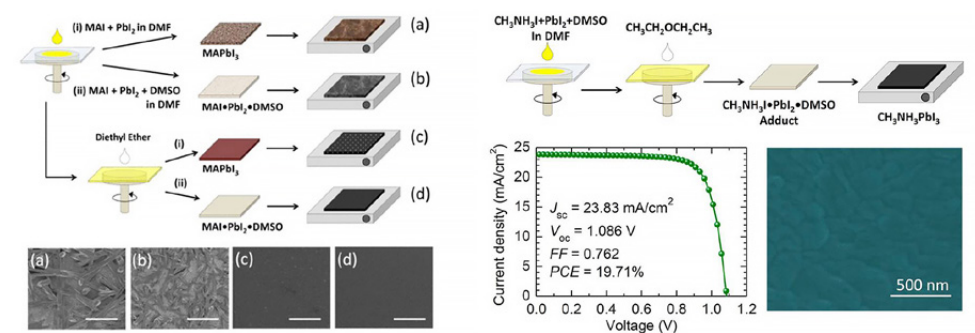
그림 10 루이스 산-염기 부가물(NMP)을 활용한 고효율 태양전지 연구



출처: Lee, J. W., Kim, H. S., & Park, N. G., 2016, pp. 311-319.

- 2015년 성균관대학교 박남규 교수 연구팀에서는 전구체 용매로 사용하는 다이메틸포아마이드(DMF)만을 제거하기 위해, 다이에틸에테르(Diethyl ether)를 반응매로 사용하여 최고 효율 19.7%를 달성하였다.

그림 11 다이에틸에테르 반응매 사용을 통한 태양전지 효율 향상 연구



출처: Ahn, N. Y., Son, D. Y., Jang, I. H., Kang, S. M., Choi, M. S., & Park, N. G., 2015, pp. 897-903.

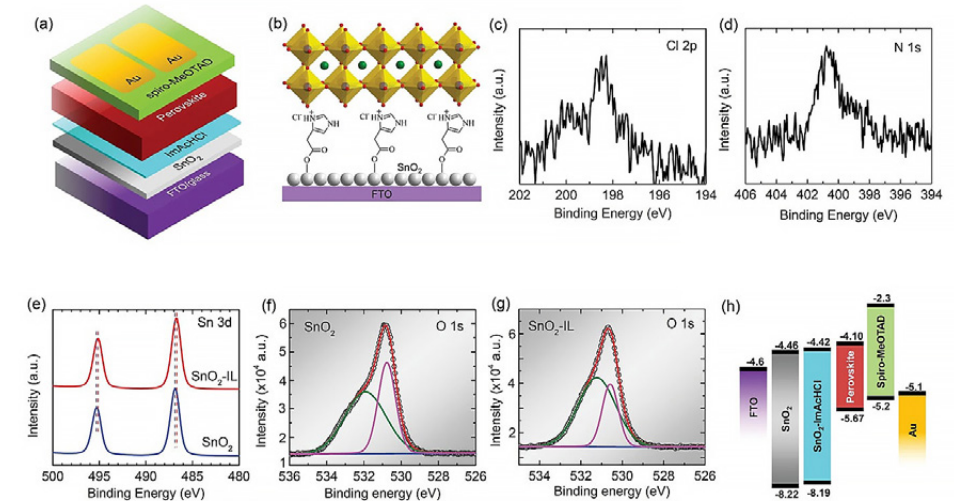
계면 엔지니어링 기술을 통한 효율 향상 연구

계면에서의 재결합은 개방전압(V_{oc}) 또는 전하충진율(FF) 감소에 중요한 역할을 한다. 따라서, 계면 내 재결합을 최소화하기 위해 전자수송층(ETL)과 페로브스카이트 또는 전공수송층(HTL)과 페로브스카이트 간의 접합 시 주의가 필요하다. 페로브스카이트 태양전지는 일반(n-i-p) 또는 역구조(p-i-n) 구조를 채용하는데, 페로브스카이트 박막 내부에 결정립 경계(GB)와 함께 네 종류의 계면이 생성될 수 있다. 각 계면에서 재결합을 최소화하기 위해 다양한 방법이 연구되었다.

(가) 전자수송층(ETL)/페로브스카이트 계면 엔지니어링

- ETL/페로브스카이트 계면의 재결합을 줄이기 위해서는 큰 결정립 크기와 화학적 상호작용 두 가지 전략이 필요하다. 이러한 효과를 모두 충족시키기 위해서는 화학적 링커를 신중하게 설계해야 한다. 성균관대학교 박남규 교수 연구팀은 4-임이다졸아세트산 염산염(ImAcHCl)을 SnO_2 전자수송층 개질화에 사용하였다. ImAcHCl를 구성하는 카복실산은 SnO_2 와 에스터화를 통한 화학 결합을 유도하고, 임이다졸리움 양이온은 페로브스카이트 박막의 아이오딘과 상호 작용하여, 평균 광전변환효율이 19.53%에서 20.96%로 증가했다. 이러한 계면 엔지니어링을 통해 상대 습도가 높은 조건에서도 소자 안정성을 향상시킴으로, 화학적 링커의 가능성이 중요하다는 것을 확인하였다.

그림 12 ImAcHCl를 활용한 전자수송층(ETL)/페로브스카이트 계면 엔지니어링 연구

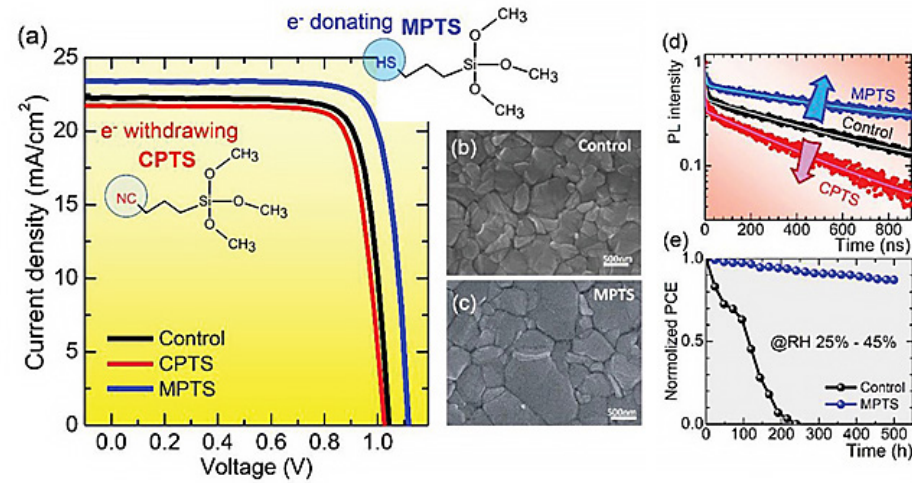


출처: Chen, J., Zhao, X., Kim, S., & Park, N. G., 2019.

(나) 결정립 경계 (GB) 엔지니어링

- 결정립 경계 (GB) 엔지니어링을 위해 코팅 전구체에 초과 전구체를 포함하는 비화학양론적 방식이 적용되고 있다. 예를 들어, MAPbI_3 을 제조하기 위한 코팅 솔루션에 초과 MAI를 첨가함으로써 충전 전압(V_{oc}) 및 충전율(FF)을 향상시키고, 이를 통해 전체 광전변환효율을 향상시킬 수 있다. 결정립계 패시베이션 접근 방식의 또 다른 예로 첨가제 엔지니어링이 연구되고 있다. 첨가제로 사용할 물질을 선택할 때는 첨가물의 기능성 그룹이 중요하며, 효율적이고 재현 가능한 다기능 첨가제 엔지니어링 전략이 필요하다. 성균관대 박남규 교수 연구팀에서는 메톡시실란 교차결합제(MPTS)를 PbI_2 포함한 전구체에 첨가하여, 전자 기부성 그룹이 광전지 성능에 긍정적인 영향을 미친다는 것을 보고하였다. 결정립 크기 확장 및 결함 감소에 의해 소자 안정성이 향상되었으며, 안정하고 고효율의 태양 전지를 위한 첨가제 물질 설계에 있어 핵심적인 요소를 분석하였다.

그림 13 메톡시실란 교차결합제(MPTS)를 활용한 결정립 경계 엔지니어링 연구



출처: Xie, L., Chen, J., Vashishtha, P., Zhao, X., Shin, G. S., Mhaisalkar, S. G., & Park, N.. 2019, pp. 2192-2200.

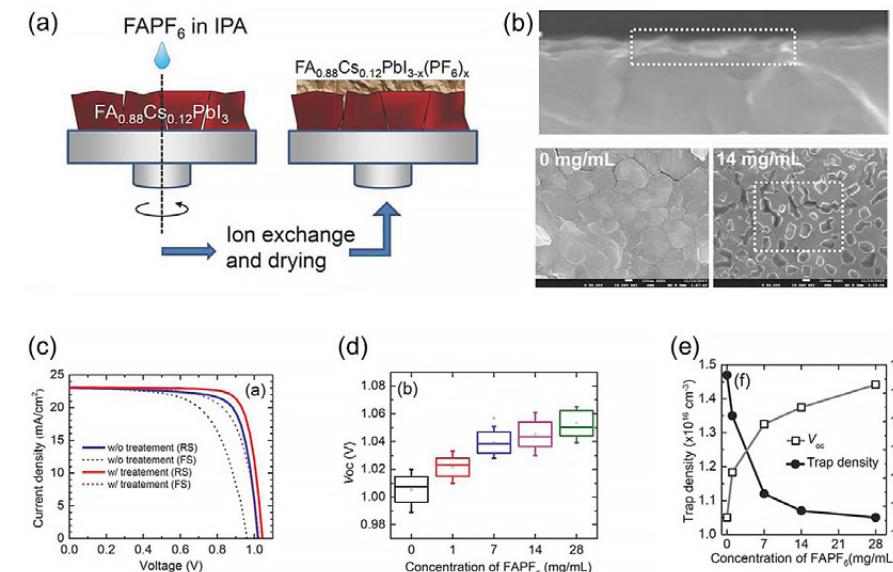
(다) 전하수송층(HTL)/페로브스카이트 계면 엔지니어링

• 페로브스카이트 층과 전하수송층 간의 계면은 ETL/페로브스카이트 계면보다 효율적인 전하 분리 및 미미한 전하 축적으로 인해 상대적으로 덜 중요하다고 생각되었다. 그러나 HTL/페로브스카이트 계면에서 발생하는 광선장벽(photo induced barrier)에 의한 일반구조 태양전지의 불안정성 문제가 효과적으로 극복되지 못하면서, HTL/페로브스카이트 계면 문제 또한 주목을 받게 되었다.

• 성균관대학교 박남규 교수 연구팀에서는 poly(triarylamine)(PTAA) 및 [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester(PCBM)를 각각 HTL 및 ETL로 사용한 역구조의 소자에서, PTAA 위에 트릴옥틸포스핀옥사이드(n-triethylphosphine oxide)로 패시베이션된 MAPbI₃를 적용하여, 1.26 V의 높은 개방전압이 달성되었다. 유기 HTL뿐만 아니라 무기 NiO HTL의 표면 개질을 통해 재결합 억제 및 안정성 개선 결과가 보고되었다.

• 성균관대학교 박남규 교수 연구팀은 HTL/페로브스카이트 계면 엔지니어링의 방법 중 하나로 이온 교환 접근법을 제안하였으며, 열처리된 페로브스카이트 박막 위에 새로운 두 번째 층(FAPF₆)을 형성하도록 설계하였다. HTL 근처의 페로브스카이트 박막의 결함이 이온 교환 반응에 의해 효과적으로 감소하면서, 개방전압이 증가하는 결과를 보고하였다.

그림 14 이온교환 접근법을 활용한 전하수송층(HTL)/페로브스카이트 계면 엔지니어링 연구



출처: Chen, J., Kim, S., & Park, N.. 2018.

대면적 페로브스카이트 태양전지 및 모듈 연구

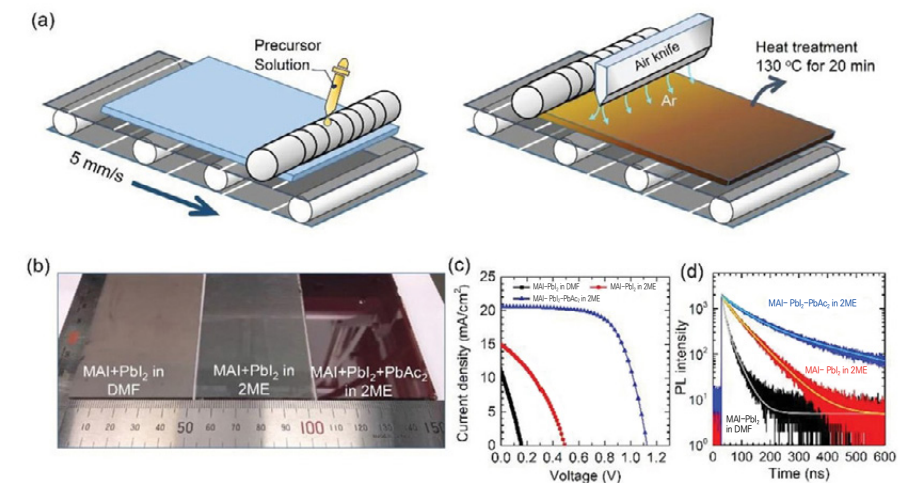
최근 연구는 대면적 페로브스카이트 코팅과 고효율 모듈 제작을 목표로 진행되고 있다. 페로브스카이트 태양전지의 상용화를 위해, 대면적 코팅에 의한 균일한 페로브스카이트 박막 제작이 필요하다. 또한, 대면적용 코팅 용액은 용매의 증발과 결정화 속도가 소면적의 스핀 코팅 방법과는 다를 것이므로 주의 깊게 설계하고 제조되어야 한다. DMSO 또는 DMF와 같은 끓는점이 높은 극성 무수 용매를 포함하는 전구체 용액은 일반적으로 기판을 빠르게 회전시키면 용매를 원심력에 의해 제거할 수 있기 때문에, 스핀 코팅 방법에 사용할 수 있다. 그러나 이외의 방법을 사용하여 대면적을 코팅시, 용매가 마르는 과정이 페로브스카이트 상의 결정화 속도에 영향을 미침으로, 고품질의 대면적 페로브스카이트 필름을 재현적으로 생산하기 위해서는 대면적용 전구체 용액의 개발이 필수적이다.

(가) 대면적 페로브스카이트 코팅을 위한 전구체 엔지니어링

- 대면적 코팅을 위한 용액 기반 공정에서는 용매의 증발 속도에 따라 넓은 영역에 균일한 페로브스카이트 필름 형성 양상이 달라진다. 용매 증발이 너무 빠른 경우, 불균일한 입자 크기를 갖는 저결정성 박막이 생성되기 때문에 전구체 용액의 조성 변화를 통해 결정화 속도를 제어해야 한다. 이와 관련하여 성균관대학교 박남규 교수 연구팀은 D-바 코팅을 사용하여 용매의 효과를 조사하여 보고하였다. DMF 기반 용액 사용시 저품질의 표면 및 박막이 생성되었지만, 2-methoxy ethanol(2ME) 기반 용액에서는 획기적으로 개선된 박막 품질을 나타낸다는 결과를 보고하였다. 그럼에도 불구하고 2ME사용 시 MAI 및 PbI_2 의 조성의 경우, 높은 품질의 페로브스카이트 필름을 생성하지 못했으며, 이것은 2ME의 빠른 증발과 관련이 있음을 증명하였다. 결정화 속도를 조절하기 위해 결정 제어제 역할을 하는 메틸 암모늄 아세타이트(MAAc) 부산물을 생성시키는 아세트산 납(PbAc_2)을 도입하였으며, 페로브스카이트 박막은 2ME 기반 및 PbAc_2 를 포함한 용액에서 제작된 박막이 PbAc_2 가 없는 용액 및 DMF 기반 용액에서 제작된 박막보다 훨씬 더 우수한 광전 변환 특성을 나타내었다.

- 대면적 코팅에 대한 하나의 접근 방식으로, 2019년에 박남규 교수 연구팀은 극성 무수 용매 없이 이미 형성된 페로브스카이트 클러스터를 포함하는 전구체 용액을 적용하는 방법을 고안하였다. 이 방법을 통해 얻어진 액화 MAPbI_3 은 코팅 용액으로 사용하기에 너무 점성이 높기 때문에, 점성과 끓는점이 낮은 휘발성 용매를 사용하여 D-바 또는 슬롯 다이 프로세스를 사용하여 대면적을 코팅하였다. 메틸 아세테이트, 메틸 포르메이트, 프로피온알데하이드, 메틸 에틸 케톤, 3-메틸-2-부탄올, 프로피오니트릴, 아크릴로니트릴 및 2-메틸테트라히드로푸란을 포함한 용매 중에서 ACN(Acetonitrile)이 가장 적합한 것을 증명하였다.

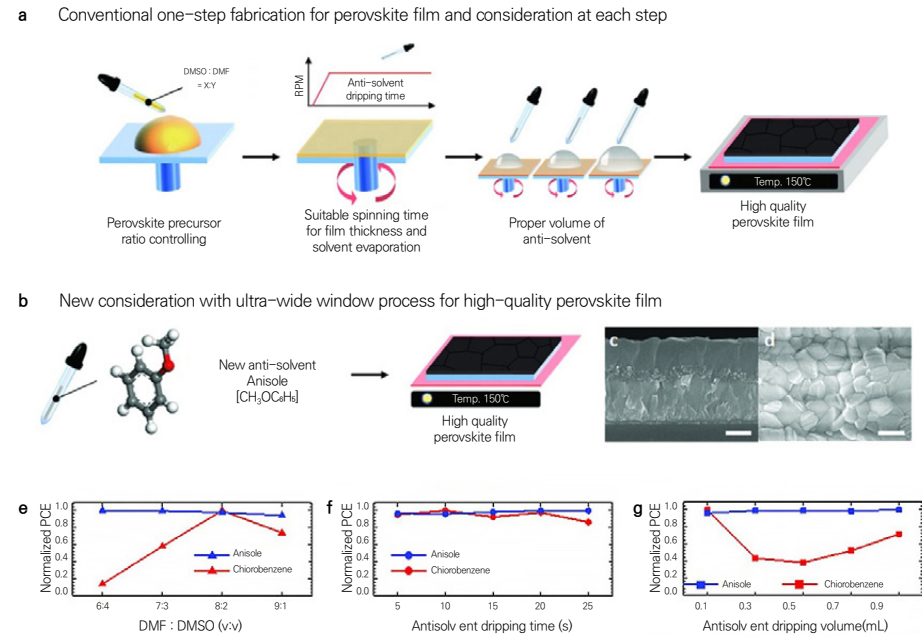
그림 15 ACN(Acetonitrile)을 활용한 대면적 페로브스카이트 코팅용 전구체 엔지니어링 연구



출처: Lee, D. K., Jeong, D., Ahn, T. K., & Park, N. G.. 2019, pp. 2393-2401.

- 성균관대학교 정현석 교수 연구팀에서는 다이에틸 에테르나 클로로벤젠과 같은 전통적인 반응매를 대신하여 에테르 아니졸($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$)을 사용하면 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 크기의 기판에 균일한 페로브스카이트 필름을 생산할 수 있음을 보고하였다. 스핀 코팅 과정에서 대면적 용매의 증발이 아니졸과 DMSO/DMF 혼합물 간의 강한 분자 간 상호 작용에 의해 통제할 수 있다는 결과를 보고하였다.

그림 16 대면적 페로브스카이트 코팅을 위한 반응매 적용 연구



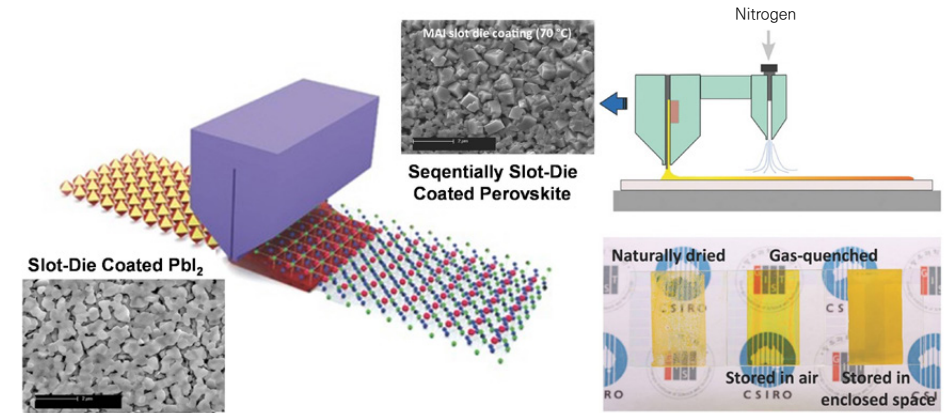
출처: Zhao, P., Kim, B. J., Ren, X., Lee, D. G., Bang, G. J., Jeon, J. B., Kim, W. B., & Jung, H. S.. 2018.

(나) 코팅 방법에 따른 대면적 박막 형성 연구

대면적인 MAPbI_3 , FAPbI_3 또는 혼합 양성 및 음이온 페로브스카이트를 증착하기 위해 다양한 코팅 방법이 적용되었는데, 여기에는 블레이드, D-바, 슬롯 다이, 스프레이, 잉크젯 코팅, 스크린 인쇄, 스탬핑, 스핀 코팅, 딥 코팅 및 진공 증착 방법들이 포함되며 해당 연구들은 다음과 같다.

- 2015년 광주과학기술원 김동유 교수 연구팀에서 슬롯 다이 코팅 기술이 처음으로 대면적 페로브스카이트 태양전지 제작에 적용되었다. 필름을 건조시키기 위해 에어 나이프가 사용되었으며, MAPbI_3 박막 및 무기 전자 수송층(ZnO)과 고분자 전공 수송층(P_3HT) 또한 슬롯 다이를 사용하여 코팅되었다. 슬롯 다이 방법을 사용할 때 최종 필름 두께는 용액의 유속 및 용질 농도와 비례하나, 기판(웹) 속도, 필름 폭 및 건조 용액의 밀도에 반비례한다는 것을 규명하였다.

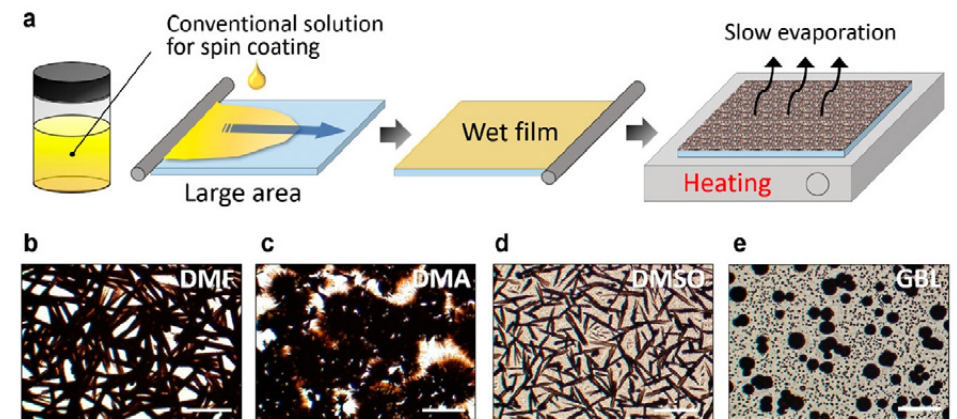
그림 17 슬롯 다이 코팅 방법에 따른 대면적 박막 형성 연구



출처: Hwang, K., Jung, Y., Heo, Y., Scholes, F. H., Watkins, S. E., Subbiah, J., Jones, D. J., Kim, D., & Vak, D.. 2015, pp. 1241-1247.

- 2019년 성균관대학교 박남규 교수 연구팀은 D-바 코팅을 사용하여 넓은 영역($>100 \text{ cm}^2$)에서 균일한 코팅 결과를 보고 하였다. D-바 코팅을 통해 형성된 MAPbI_3 박막은 100 cm^2 이상의 면적에 20초 이내로 형성되며, 평균 PCE 17.01% 및 최고 PCE 17.82%의 결과를 보고 하였다.

그림 18 D-바 코팅 방법에 따른 대면적 박막 형성 연구



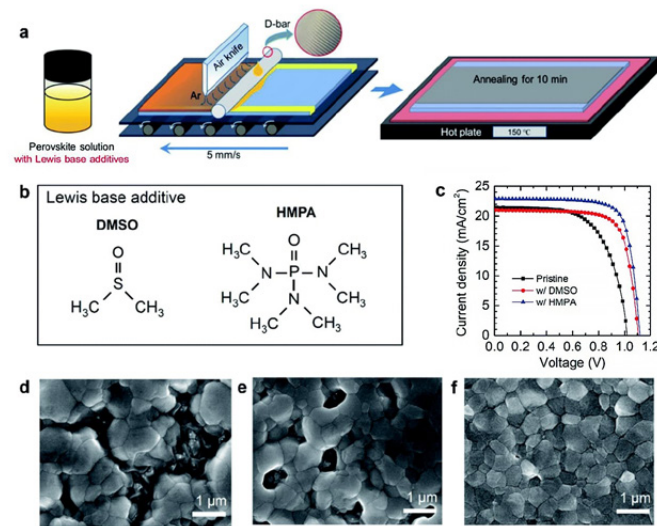
출처: Jeong, D., Lee, D., Seo, S., Lim, S. Y., Zhang, Y., Shin, H., Cheong, H., & Park, N.. 2019, pp. 1189-1195.

(다) 대면적 페로브스카이트 모듈

Perovskite PVs를 상용화하기 위해서는 효율이 높고 생산 비용이 낮으며 장기 운영 안정성을 갖춘 대면적 모듈이 개발되어야 한다. 연구실 규모의 셀에서 산업 수준 모듈로의 확장에 있어 가장 중요한 요소는 대면적 영역에 고르게 코팅하여 완벽한 커버리지(핀홀 없음)와 우수한 결정학적 특성(고결정 물질 및 큰 결정 입자 크기와 같은)을 가진 조밀한 페로브스카이트 흡수층이다. 지난 몇 년 동안 용액 기반 및 증발 상 접근법과 관련한 많은 결과들이 다양한 그룹에 의해 개발되었다. 페로브스카이트 조성, 계면 접촉 및 모듈 제조 공정 개선을 위한 노력도 계속되어, 페로브스카이트 태양전지 모듈 (PSM)의 발전에 신속한 진전이 이루어졌다.

- 성균관대 박남규 교수 연구팀은 루이스 베이스 첨가제 엔지니어링과 대면적 D-바 코팅을 기반으로 17% 이상의 전력 변환 효율(PCE)을 가진 페로브스카이트 태양전지 미니 모듈을 보고하였다. D-바 코팅용 전구체 용액은 홈메이드 FAPbI₃ 분말과 CsBr, PbBr₂를 혼합하여 전구체를 형성하고, 루이스 베이스 헥사메틸포스포라미드(HMPA)가 첨가물로 포함되었다. 5 × 5 cm² 미니 모듈 17.01%의 변환 효율을 보고하였다.

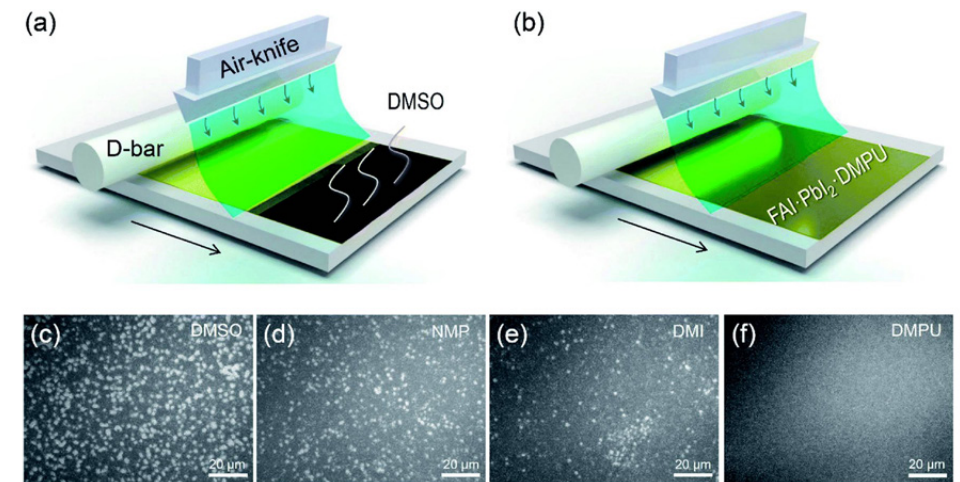
그림 18 D-바 코팅 기반 대면적 페로브스카이트 모듈 연구



출처: Lim, K., Lee, D., Lee, J., & Park, N.. 2020, pp. 9345-9354.

- 성균관대 박남규 교수 연구팀은 고품질 대면적 페로브스카이트 박막을 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone(DMPU)를 루이스 염기 첨가제로 사용하여 반응 매 없이 제작하였다. 페로브스카이트 결정화 역학은 기압과 관련된 증기압 및 루이스 염기의 도너 번호에 의존함을 발견했으며, DMPU 함유 전구체 용액이 DMPU의 적은 증기압과 높은 도너 번호로 인해 박막 내 안정한 첨가물 중간체의 형성을 유발한다는 것을 보고하였다. (FAPbI₃)_{0.95}(CsPbBr₃)_{0.05} 페로브스카이트 조성에서 0.5 M의 DMPU를 추가했을 때 19.69 cm² 크기의 페로브스카이트 태양 모듈은 17.94%의 변환효율을 보였다.

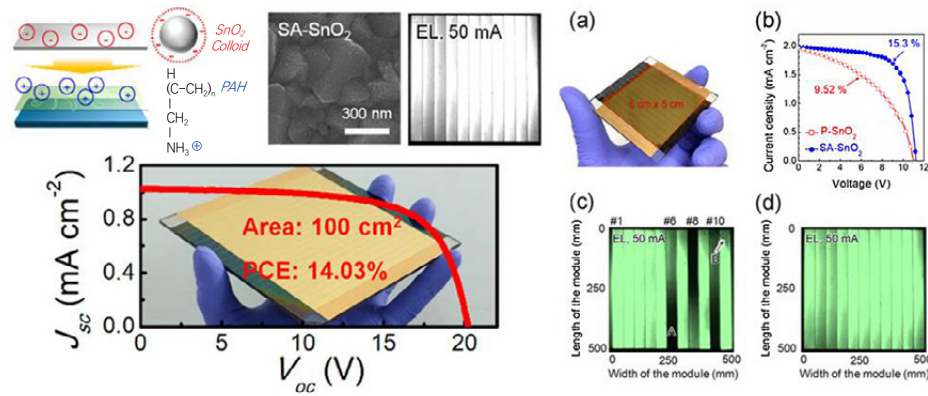
그림 19 DMPU 함유 전구체 용액을 활용한 대면적 페로브스카이트 모듈 연구



출처: Lee, D., Lim, K., Lee, J., & Park, N.. 2021, pp. 3018-3028.

- 성균관대 정현석 교수 연구팀은 낮은 온도에서 대면적 기판 위에 균일하고 고결정의 SnO₂ 박막을 제작하는 방법을 보고하였다. 대면적인 SnO₂ ETL은 정전기 자가 조립 방법을 통해 제작하였고, 각각 25 및 100 cm² 면적의 페로브스카이트 태양전지 모듈은 쇼트 저항 감소 없이 15.3% 및 14.0%의 변환 효율을 보고하였다.

그림 20 자가 조립 방법을 활용한 대면적 페로브스카이트 모듈 연구

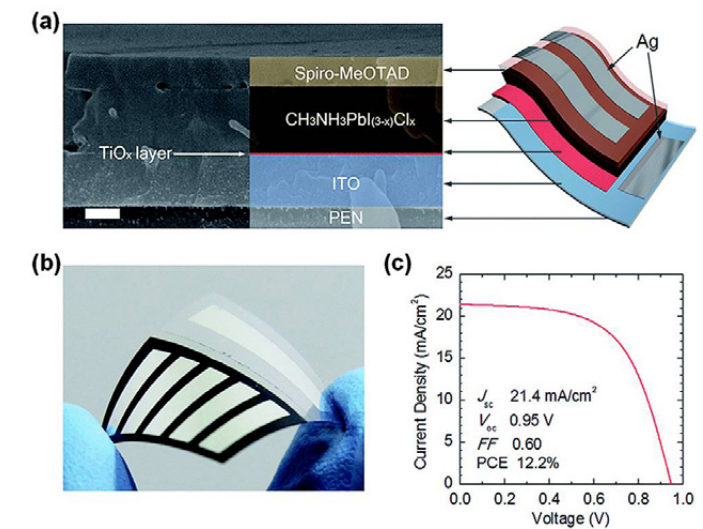


출처: Han, G. S., Kim, J., Bae, S., Han, S., Kim, Y. J., Gong, O. Y., Lee, P., Ko, M. J., & Jung, H. S.. 2019, pp. 1845-1851.

유연 페로브스카이트 태양전지 연구

- 2015년에 성균관대학교 정현석 교수 연구팀은 플라즈마 증강 원자층 증착(PEALD)을 사용하여 TiO₂ ETL을 제조함으로써 12.2%의 변환효율을 갖는 F-PSC를 제작하였다. 해당 연구에서 굽힘 내구성 실험을 처음으로 수행하였고 페로브스카이트 소재의 훌륭한 굽힘 내구성을 확인하였다.

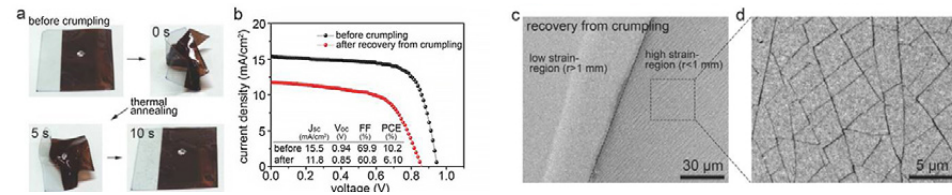
그림 21 PEALD를 활용한 유연 페로브스카이트 태양전지 연구



출처: Kim, B. J., Kim, D. H., Lee, Y., Shin, H., Han, G. S., Hong, J. S., Mahmood, K., Ahn, T. K., Joo, Y., Hong, K. S., Park, N., Lee, S., & Jung, H. S.. 2015, pp. 916-921.

- 2015년 한양대학교 고민재 교수 연구팀은 Noland Optical Adhesive 630이라는 모양 회복이 가능한 고분자를 유연전극으로 사용하여, 반복된 구부리기 상태에서도 유연 페로브스카이트 태양전지의 완전한 모양 회복이 되는 것을 증명하였다. 50번의 굽힘 테스트에서 큰 기계적 손상 없이 초기 PCE값의 60%까지 유지함을 입증하였다.

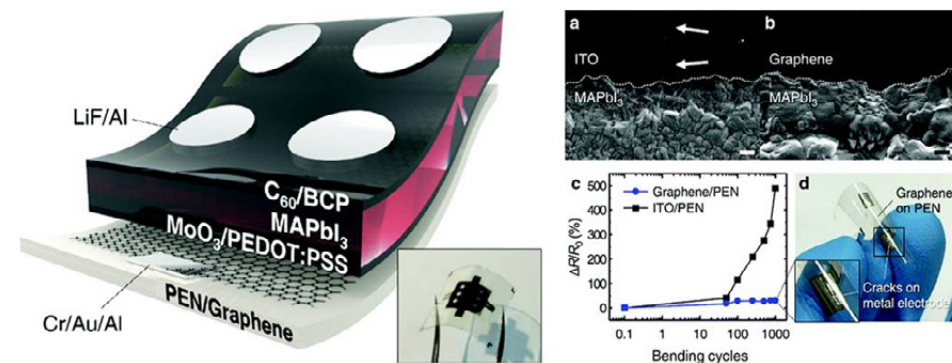
그림 22 고분자 유연 전극을 적용한 유연 페로브스카이트 태양전지 연구



출처: Park, M., Kim, H. J., Jeong, I., Lee, J., Lee, H., Son, H. J., Kim, D. E., & Ko, M. J., 2015.

- 2017년 서울대학교 최만수 교수 연구팀은 투명 전극으로서 그래핀을 사용하여 뛰어난 효율과 신뢰성 있는 유연 페로브스카이트 태양 전지를 제작하였다. 유연한 인듐-주석-산화물 전극으로 제작된 PSC의 최대 효율 17.3%를 보고하였으며, 반지름 2mm의 1,000회 구부러짐 테스트 이후에도 원래 효율의 90% 이상을 유지하고, 5,000번의 구부러짐 주기 이후에도 85%를 유지하는 결과를 보고하였다.

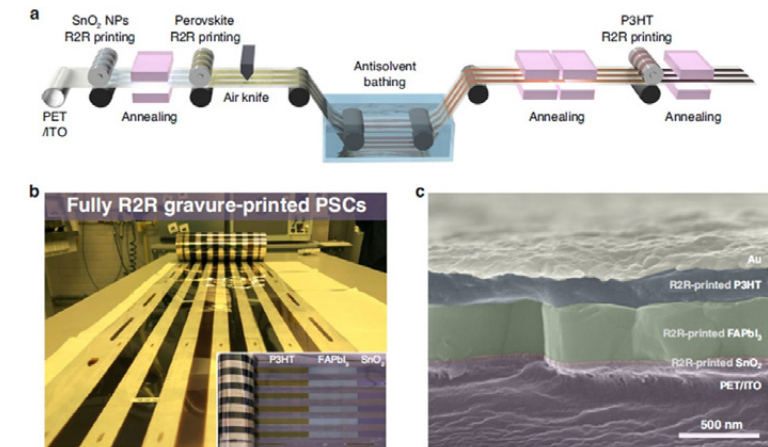
그림 23 그래핀을 투명전극으로 활용한 유연 페로브스카이트 태양전지 연구



출처: Yoon, J., Sung, H., Lee, G., Cho, W., Ahn, N., Jung, H. S., & Choi, M., 2017, pp. 337-345.

- 2020년 한국화학연구원 서장원 박사 연구팀은 롤-투-롤(R2R) 방법을 활용하여 대면적 유연 페로브스카이트 소자를 구현하였다. 환경 친화적인 반응매로 터트-부틸 알코올(tBuOH)를 사용하여 포름아미디늄(FA) 기반 페로브스카이트 박막을 합성하였으며, 유리기판에서 23.5%의 변화 효율 및 그래비어 인쇄된 유연 소자의 19.1% 효율을 보고하였다.

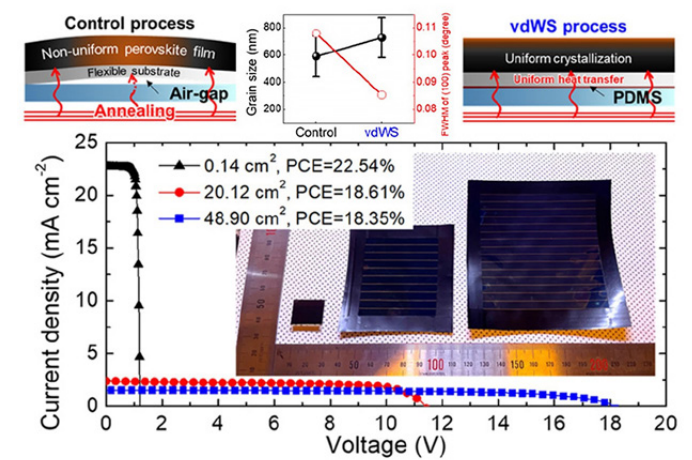
그림 24 R2R 공정을 적용한 대면적 유연 페로브스카이트 태양전지 연구



출처: Kim, Y. Y., Yang, T., Suhonen, R., Kemppainen, A., Hwang, K., Jeon, N. J., & Seo, J., 2020.

- 2022년 성균관대학교 정현석 교수 연구팀은 유연기판 위 페로브스카이트 열처리 시 발생하는 불균일한 열전달 문제 해결 및 진공 패시베이션 방법 도입하여 0.14 cm²의 면적에서 22.54%의 높은 변환 효율을 보고하였다.

그림 25 진공 패시베이션 방법을 활용한 대면적 유연 모듈 연구

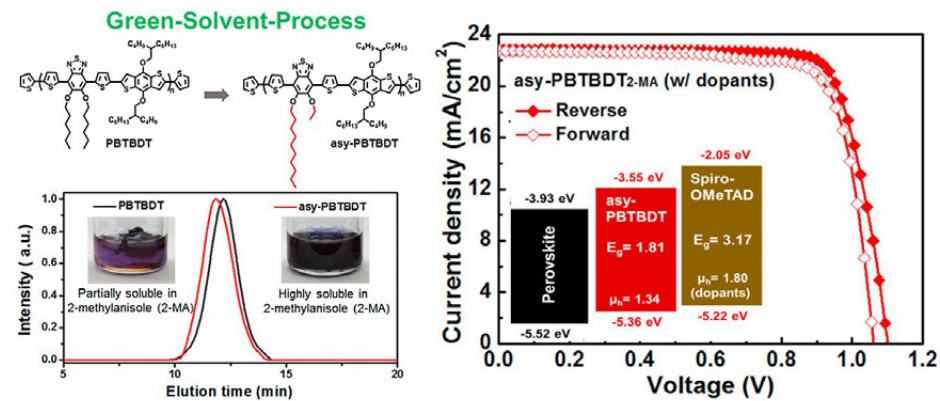


출처: Gong, O. Y., Han, G. S., Lee, S., Seo, M. K., Sohn, C., Yoon, G. W., Jang, J., Lee, J. M., Choi, J. H., Lee, D. K., Kang, S. B., Choi, M., Park, N. G., Kim, D. H., & Jung, H. S., 2022, pp. 2893-290

친환경 용매(Green Solvent)를 활용한 페로브스카이트 태양전지 연구

- 포항공과대학교 박태호 교수 연구팀에서는 기존 PBTBDT 고분자가 친환경 용매인 2-methylanisole (2-MA)에 용해되지 않는 문제를 비대칭인 알킬 치환기를 PBTBDT에 도입을 통해 2-MA에 용해시킴으로 해결하였고, 기존 CB 용매를 사용하여 제작한 소자에 비해 향상된 성능 구현하였다.

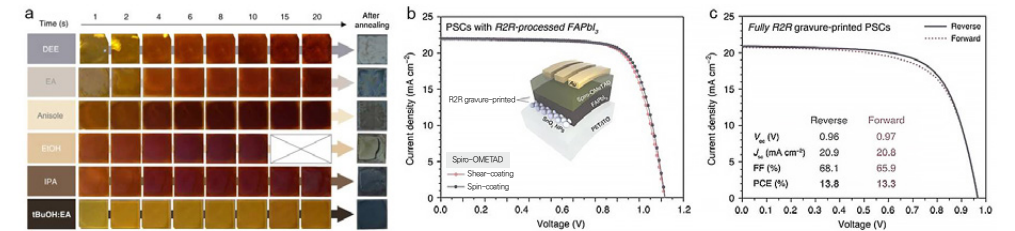
그림 26 2-MA를 적용한 친환경 공정 태양전지 연구



출처: Lee, J., Byrnavand, M. M., Kang, G., Son, S., Y., Song, S., Kim, G., & Park, T.. 2017, pp. 12175-12181.

- 한국화학연구원 서장원 박사 연구팀은 페로브스카이트 태양전지 roll-to-roll (R2R) 공정에 환경 친화적 용매인 tert-butyl alcohol (tBuOH)을 반응매로 도입하여 타 반응매 대비 성능이 우수한 페로브스카이트 태양전지를 구현하였다. tBuOH가 전구체를 구성하는 DMF와 DMSO와의 강한 화학 결합을 통한 효과적인 잔여 용매 제거를 통해 고품질의 페로브스카이트 박막을 제작하였다.

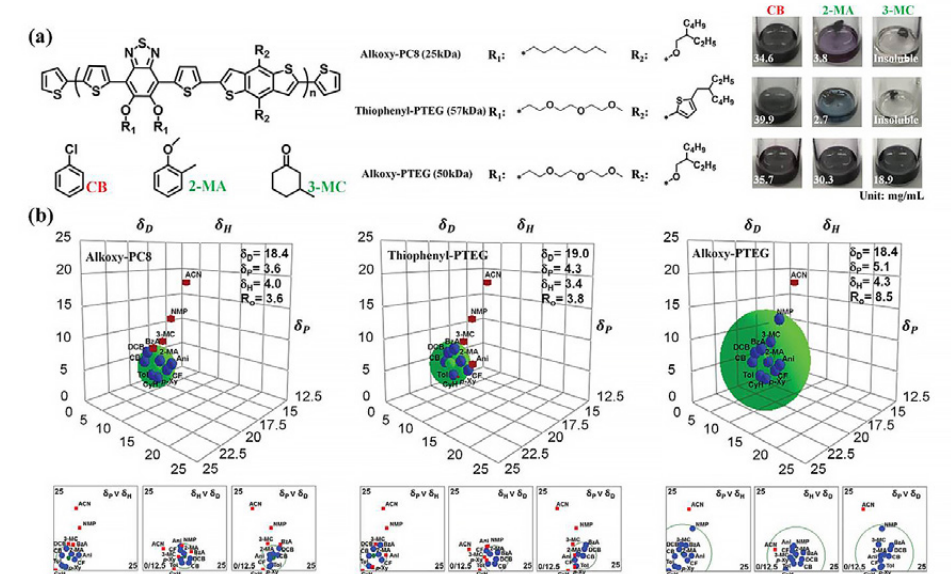
그림 27 tBuOH를 친환경 반응매로 활용한 태양전지 연구



출처: Kim, Y. Y., Yang, T., Suhonen, R., Kemppainen, A., Hwang, K., Jeon, N. J., & Seo, J.. 2020.

- 포항공과대학교 박태호 교수 연구팀에서는 기존 정공수송물질 용매로 사용되던 클로로벤젠 (CB)를 인체에 무해한 3-methylcyclohexanone (3-MC)로 대체하였다. 벤젠 구조를 가지는 CB는 독성을 가지고 있어서 인체에 유해하기 때문에, 벤젠 구조를 가지고 있지 않은 3-MC를 기존 CB 용매를 대신하여 사용하였고, 상대적으로 거의 유사한 효율을 보이는 소자를 구현하였다.

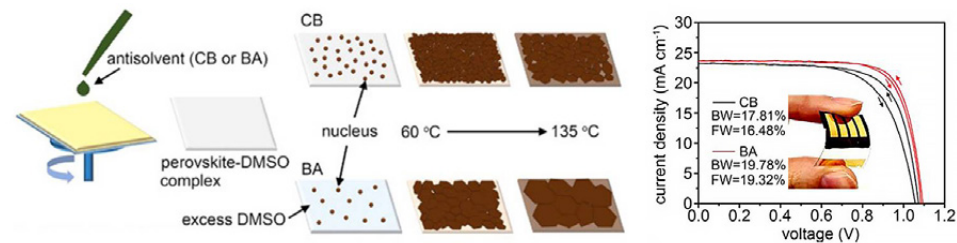
그림 28 3-methylcyclohexanone(3-MC)를 정공수송물질 용매로 활용한 친환경 태양전지 연구



출처: Lee, J., Kim, G., Kim, M., Park, S. A., & Park, T.. 2020.

- 숙명여자대학교 박민우 교수 연구팀에서는 기존 anti-solvent로 사용되던 CB를 친환경적인 butyl acetate (BA)로 대체하였다. BA는 DMSO와 용해도 차이로 인해 열처리 시 박막에 중간체 상으로 존재하게 되고, 이는 결정화 속도를 늦춰주는 역할을 한다. 이로 인해 더 큰 결정 크기를 가지는 박막을 얻었고, 향상된 성능을 보이는 태양전지를 구현하였다.

그림 29 BA를 반응매로 활용한 친환경 태양전지 연구



출처: Kim, S., Oh, H., Kang, G., Han, I. K., Jeong, I., & Park, M.. 2020, pp. 6995-7003.

페로브스카이트 태양전지 자원 재활용 (Recycling) 기술

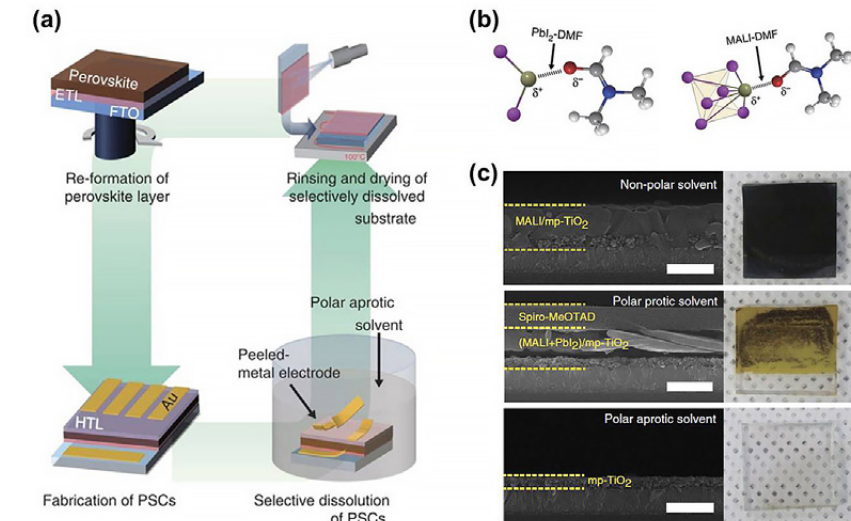
페로브스카이트 태양전지의 이점에도 불구하고, 상용화 되어 실생활에 적용되기 위해서는 극복해야 할 여러 기술적 과제들이 있다. 페로브스카이트 소재는 습기, 열, 자외선 등과 같은 외부 환경에 불안정하여 태양전지의 수명이 감소되는 문제가 있다. 지금까지 보고된 페로브스카이트 태양전지의 최장 수명은 약 1년 정도로, 25년 이상의 수명을 가지는 실리콘 태양전지와 비교 시 매우 짧은 것을 확인할 수 있다. 이로 인해 에너지균등화비용(LCOE, levelized cost of energy: 생산된 단위 전력당 발생하는 발전 비용)도 다른 태양전지(약 3-5 US cents/kWh)보다 높은 15 US cents/kWh로, 비용 측면에서의 개선이 필요함을 시사한다. 게다가, 페로브스카이트 태양전지에 널리 사용되고 있는 납(Pb)은 대표적인 중금속 물질로써 환경 및 인체에 큰 영향을 주어 상용화에 걸림돌로 작용하고 있다. 납을 사용하지 않는 비납계 페로브스카이트 태양전지 관련 연구들이 일부 진행되고 있지만, 낮은 광전변환효율(PCE, power conversion efficiency)로 인해 아직 상용화까지는 더 많은 연구들이 필요한 실정이다. 따라서, 이러한 비용적, 환경적 문제를 해결하기 위해 수명이 다한 페로브스카이트 태양전지에서 고가의 유가 자원 및 납을 회수하여 재활용하는 기술들이 연구되어 왔다. 더욱이 유럽 연합(EU)에서는 폐 전기·전자 기기(WEEE) 관리에 대한 2012/19/EU 지침에서 WEEE의 재활용 의무 대상에 태양광 폐패널을 포함시켜 환경규제를 구축함에 따라, 페로브스카이트 태양전지 산업에서도 재활용 기술 개발에 대한 필요성이 더욱더 대두되고 있는 실정이다.

(가) 기판 및 금속 전극의 재활용

투명전극 기판은 페로브스카이트 태양전지 내 고가 물질로써, 관련 재활용 연구는 전도성 산화물의 안정성 및 회수의 용이성으로 인해 다른 부품들에 비해 일찍이 연구되었다. 투명전극 기판은 다양한 용매를 사용하여 페로브스카이트 층을 선택적으로 용해하고 세척함으로써 쉽게 재활용이 가능하다. 특히, DMF(N,N'-dimethylformamide), GBL(γ -butyrolactone), DMSO(dimethyl sulfoxide)와 같은 비양자성 극성 용매는 페로브스카이트 내 납 양이온(Pb^{2+})과 쉽게 반응하여 페로브스카이트 층을 수 초 내에 빠르게 분해 가능하여 하부 기판의 회수 및 재활용에 유용한 용매로써 보고되었고, 다수의 관련 연구들이 진행되어 왔다.

- 성균관대학교 정현석 교수 연구팀에서는 비 양자성 극성 용매를 활용하여 페로브스카이트 태양전지 기판 재활용 연구를 보고했다. 회수된 하부 기판은 광학 투과율, 결정 구조, 전하이동 특성, 시트 저항 등에서 새 기판과 거의 동일한 특성을 유지하고 있어 재활용 후 새 기판을 사용한 태양전지와 유사한 광전 변환 특성을 나타내었다. 이러한 재활용 공정은 투명전극 기판 및 전자수송층에 영향을 거의 미치지 않으므로 여러 번 재활용할 수 있으며, 효율의 큰 저하 없이 10회까지 재활용이 가능하다.
- 금속 전극, 특히 금(Au)은 값비싼 귀금속으로 PSC의 대량생산과 상용화에 있어 또 다른 장애요소로 작용하고 있다. 페로브스카이트 층은 다양한 용매 처리에 의해 쉽게 분해될 수 있으며 금속 전극 또한 용매 처리에 의해 회수 및 재활용이 가능하다. 이렇게 회수된 금속은 세척 후 다양한 곳에 재사용될 수 있으나, 페로브스카이트 태양전지의 금속전극으로 재사용하기 위해서는 정제 및 열 증착 공정 등이 필요하다. 이러한 공정비용을 최소화하기 위해 금속 전극을 박막 전사하여 여러 번 재활용한 연구가 보고되었다.

그림 30 태양전지 기판 및 금속 전극의 재활용 연구



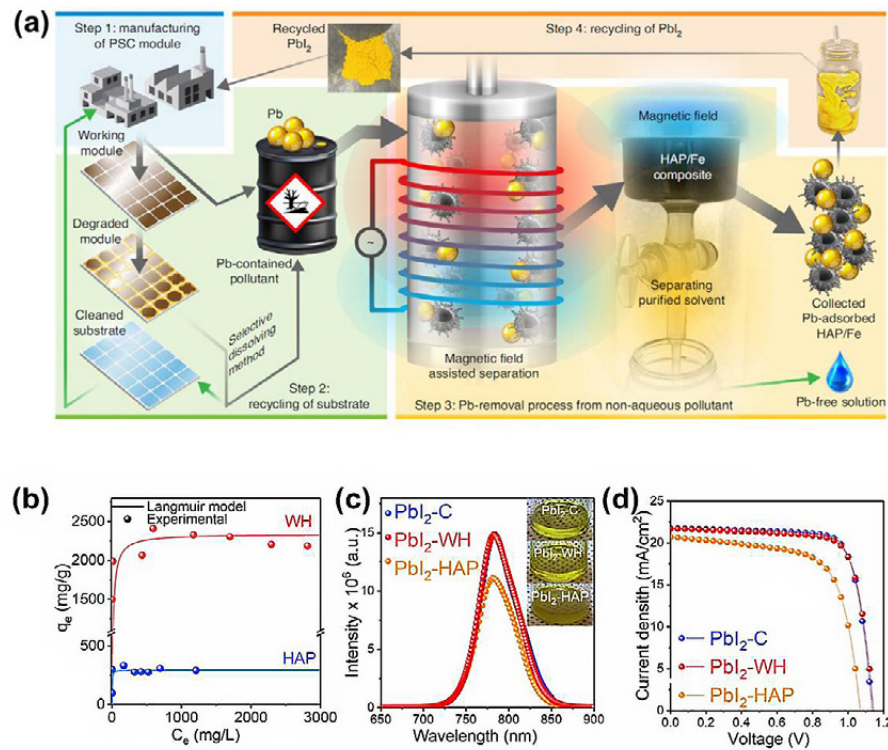
출처: Kim, B. J., Kim, D. H., Kwon, S. L., Park, S. Y., Li, Z., Zhu, K., & Jung, H. S., 2016.

(나) 납(Pb)의 재활용

- 성균관대학교 정현석 교수 연구팀에서는 수산화아파타이트(hydroxyapatite: HAP)를 사용하여 회수된 Pb를 재활용한 연구를 보고하였다. 흡착제를 사용하여 Pb를 선택적으로 회수 및 재활용하면 침전 불순물 문제를 최소화할 수 있다는 것을 밝혔으며, HAP를 이용해 용매에 용해된 Pb 이온을 99.97%까지 회수할 수 있었다. 이후 산처리 및 침전 공정을 통해 고순도의 PbI_2 침전물을 생성 및 회수하였으며, 회수된 PbI_2 를 재활용하여 페로브스카이트 태양전지를 제조했을 때, 재활용 이전 소자와 비슷한 효율을 나타냄으로 실사용 가능한 Pb 재활용 시스템의 안정성 및 효율성을 증명하였다.
- 서울대 남기태 교수 연구팀에서는 회수되는 PbI_2 의 순도 및 수득률은 흡착제에 의해 결정될 수 있음을 보고하였다. 휘트로카이트(WH, whitlockite)와 HAP 둘 다 칼슘포스페이트계 물질로써 용매 내 Pb를 제거할 수 있으나, Pb를 제거하는 메커니즘이 서로 달라 Pb 회수 및 재활용 특성에 영향을 미치는 것으로 보고되었다. WH는 용해-재침전 메커니즘에 의해 Pb를 흡착함에 따라 이온 교환에 의한 HAP보다 더 많은 흡착 용량을 보였으며, 재활용된 태양전

지도 WH에 의해 회수된 PbI_2 가 더 우수한 특성을 보여 상용 PbI_2 와 유사한 광전변환 특성을 나타내었다.

그림 31 페로브스카이트 태양전지 납(Pb) 재활용 연구

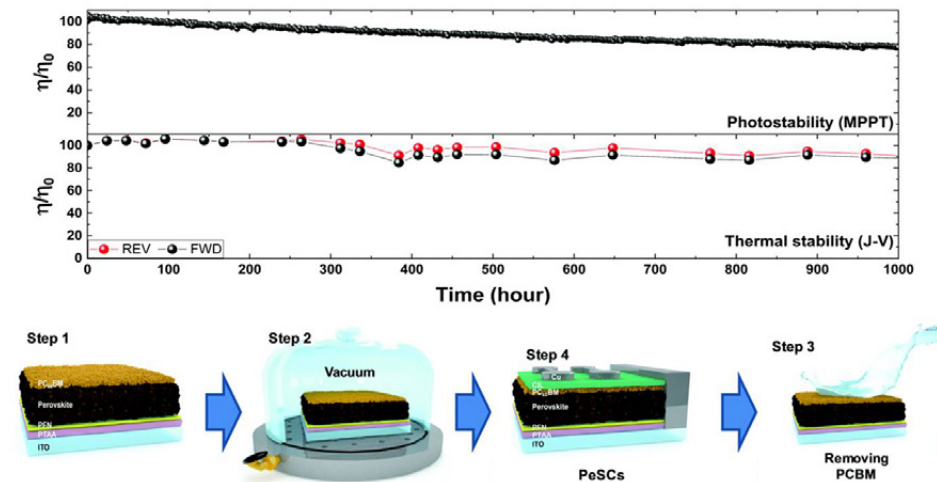


출처: Park, S. Y., Park, J., Kim, B. J., Lee, H., Walsh, A., Zhu, K., Kim, D. H., & Jung, H. S.. 2020, pp. 1044-1051.

(다) 태양전지 재사용 기술

광주과학기술원 이광희 교수 연구팀은 페로브스카이트 태양전지에 활용하는 MAPbI_3 의 표면 재결정화를 통해 표면의 결함과 비정질 영역을 제거하여, 페로브스카이트 광흡수층이 빛과 열에 노출되어도 근본적으로 안정성을 지님을 확인하였다. MAPbI_3 페로브스카이트/유기 기능층 다층 박막을 고진공 조건($<10^{-6}$ Torr)에 보관하여 페로브스카이트 표면의 결함 및 비정질 영역들을 기능층에 흡수시킨 후, 기능층을 제거하여 페로브스카이트 박막 표면의 결정화를 강화시키는 방법을 통해 85°C 의 온도에 지속적으로 노출에도, 1,000 시간 후에 초기 성능의 90%가 유지되는 것을 확인하였다.

그림 32 태양전지 재사용 연구



출처: Back, H., Kim, G., Kim, H., Nam, C. Y., Kim, J., Kim, Y. R., Kim, T., Park, B., Durrant, J. R., & Lee, K.. 2020, pp. 840-847.

3

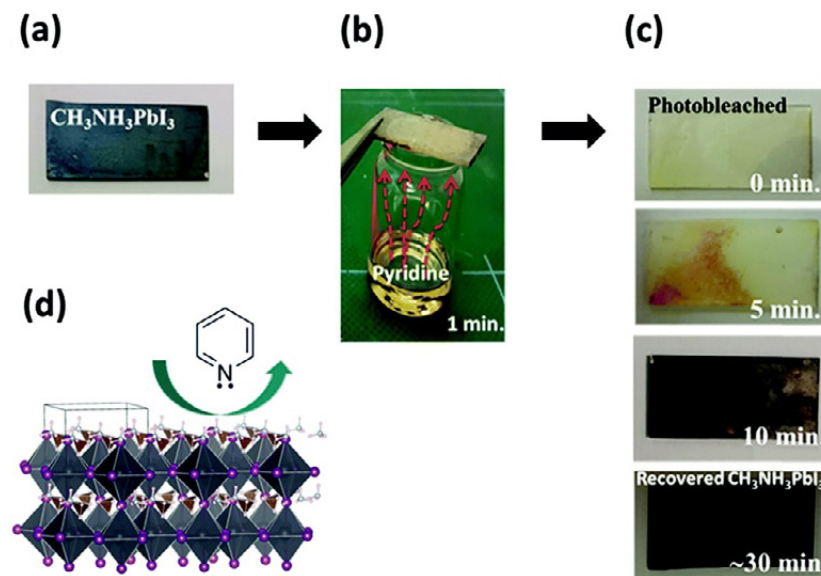
페로브스카이트 태양전지의 국외 기술 현황

- 루이스 산-염기 부가물 활용 연구
- 반응매 사용을 통한 태양전지 효율 향상 연구
- 계면 엔지니어링 기술을 통한 효율 향상 연구
- 대면적 페로브스카이트 태양전지 및 모듈 연구
- 유연 페로브스카이트 태양전지 연구
- 친환경 용매(Green Solvent)를 활용한 페로브스카이트 태양전지 연구
- 페로브스카이트 태양전지 자원 재활용 (Recycling) 기술

루이스 산-염기 부가물 활용 연구

- (스웨덴) 2016년 Uppsala University의 Gerrit Boschloo 교수 연구팀은 MAPbI₃ 박막이 상온에서 피리딘(Pyridine) 증기와 반응하여 필름이 완전히 탈색되는 현상을 발견하였다. 이를 기반으로 페로브스카이트 박막의 가역반응 및 페로브스카이트 재결정화 메커니즘을 밝혀, 박막의 결정질이 크게 향상시켰고 PCE 18%의 태양전지 성능을 보고하였다.

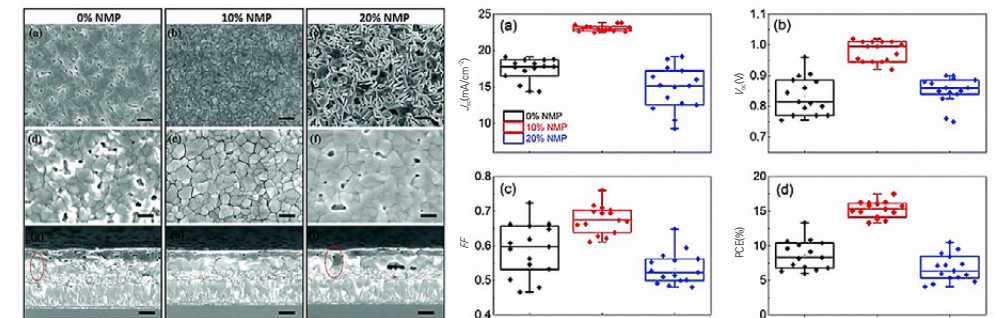
그림 33 루이스 산-염기 부가물(Pyridine)을 활용한 태양전지 연구



출처: Jain, S. M., Qiu, Z., Häggman, L., Mirmohades, M., Johansson, M. B., Edvinsson, T., & Boschloo, G., 2016, pp. 3770~3782.

- (중국) 2016년 Tsinghua University의 Jinquan Wei 교수 연구팀은 PbI₂ 및 용매 분자 간의 Lewis 산-염기 반응에 소량의 N-메틸 피롤리돈을 첨가하여 Lewis 산-염기 반응을 조절함으로써, PbI₂ 필름의 미세 구조를 제어하는 결과를 보고하였다. 혼합 용액을 기판 위에 스핀 코팅하여 우수한 결정성과 완전한 커버리지를 갖는 PbI₂ 박막을 제작하여, 결과적으로 PCE 17.5%의 페로브스카이트 태양전지를 보고하였다.

그림 34 N-메틸 피롤리돈 첨가를 통한 Lewis 산-염기 반응 조절 및 태양전지 적용 연구

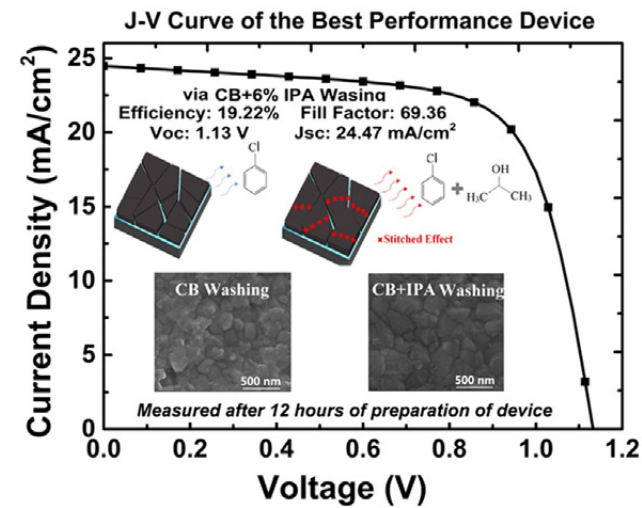


출처: Cao, X., Li, C., Li, Y., Fang, F., Cui, X., Yao, Y., & Wei, J., 2016, pp. 19804-19810.

반용매 사용을 통한 태양전지 효율 향상 연구

- (중국) University of Electronic Science and Technology of China (UESTC)의 Shibin Li 교수 연구팀은 클로로벤젠(CB)를 반응매로 사용하고 이 반응매에 이소프로필 알코올(IPA)을 첨가하여 고품질의 페로브스카이트 필름을 제조하는 “스티칭 효과”를 보고하였다. 이를 활용하여 변환 효율이 19.2%의 소자를 제작하였으며, 용매 및 용매 첨가제의 서로 다른 조정 및 추출 능력으로 인해 페로브스카이트 박막 형성 및 결정화 과정에 중대한 영향을 미친다는 결과를 보고하였다.

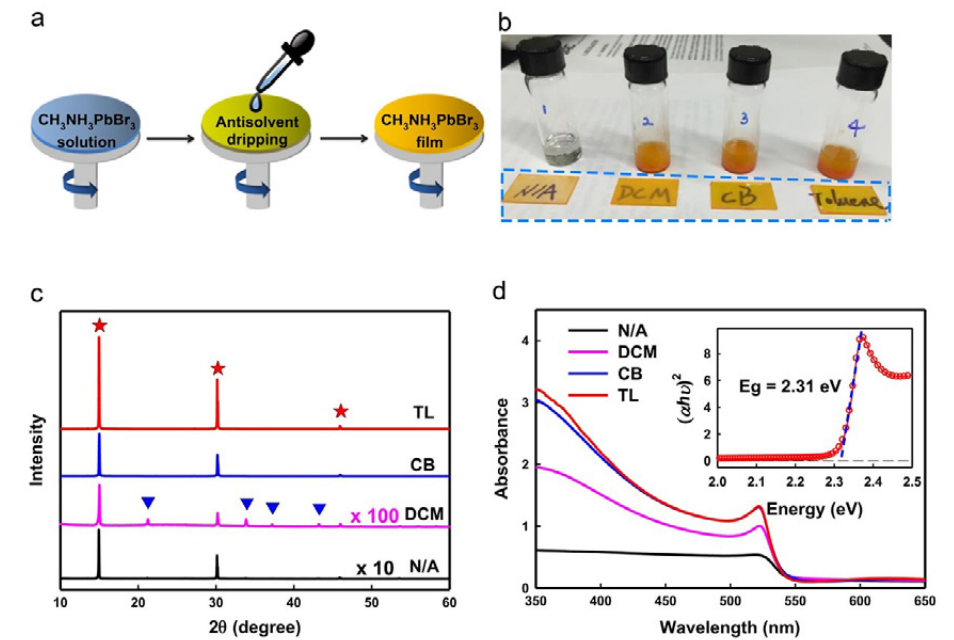
그림 35 반응매 혼합법을 활용한 태양전지 연구



출처: Wang, Y., Wu, J., Zhang P., Liu, D., Zhang, T., Ji, L., Gu, X., Chen, Z. D., & Li, S.. 2017, pp. 616-625.

- (미국) Virginia Tech의 Shashank Priya 교수 연구팀은 반응매 지원 결정화 (ASAC) 접근법을 사용하여 상온에서 가속 결정화 과정을 통해 균일한 미소 구조를 갖는 결정성 CH₃NH₃PbBr₃ 박막을 합성하였다. ASAC 접근법을 사용하여 후속 열처리 과정 없이 TiO₂/CH₃NH₃PbBr₃/spiro-MeOTAD 구조의 태양전지를 제작하였고, 반응매 접근법을 사용하지 않고 제작된 소자(PCE 3.15%) 비해 향상된 변환효율 8.29%를 보고하였다.

그림 36 반응매 지원 결정화(ASAC) 접근법을 적용한 태양전지 연구



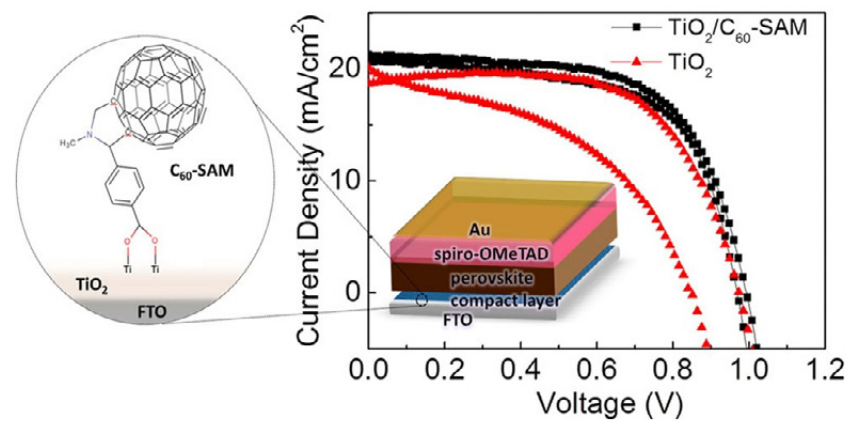
출처: Zheng, X., Chen, B., Wu, C., & Priya, S.. 2015, pp. 269-278.

계면 엔지니어링 기술을 통한 효율 향상 연구

(가) 전자수송층(ETL)/페로브스카이트 계면 엔지니어링

- (영국) University of Oxford의 Henry J Snaith 교수 연구팀은 ETL/페로브스카이트 계면 사이에 C60-치환 벤조산 자가 조립 박막(C60SAM)을 도입하였다. 미처리 TiO₂ 기반 페로브스카이트 태양전지 대비 개방전압 및 충진율을 크게 향상시키며, 최대 17.3%의 변환효율을 달성하였다.

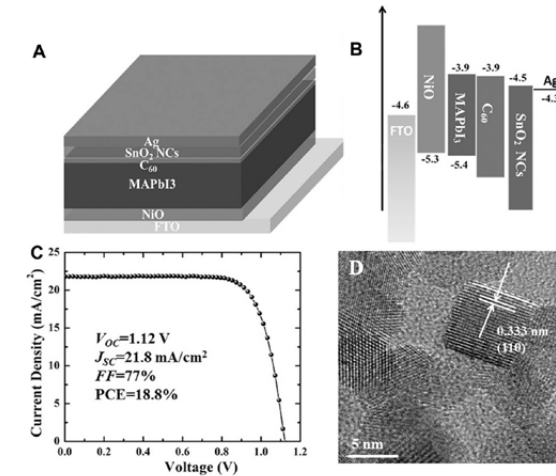
그림 37 C60SAM의 적용을 통한 ETL/페로브스카이트 계면 엔지니어링 연구



출처: Wojciechowski, K., Stranks, S. D., Abate, A., Sadoughi, G., Sadhanala, A., Kopidakis, N., Rumbles, G., Li, C., Friend, R. H., Jen, A. K., & Snaith, H. J. 2014, pp. 12701-12709.

- (미국) University of Washington의 Alex K.-Y. Jen 교수 연구팀은 역방향 태양전지에 효과적인 전자 수송층(ETL)으로 용액 기반의 SnO₂ 나노결정 (NC)을 활용하였고, 계면에 C60를 도포하여 산소 및 수분 차단층을 형성하는 기술을 보고하였다. 고성능(PCE: 18.8%)의 태양전지 소자를 제작하였으며, 상대 습도가 70% 이상인 환경에서 30일 동안 저장한 후에도 초기 PCE의 90% 이상을 유지하는 결과를 보고하였다.

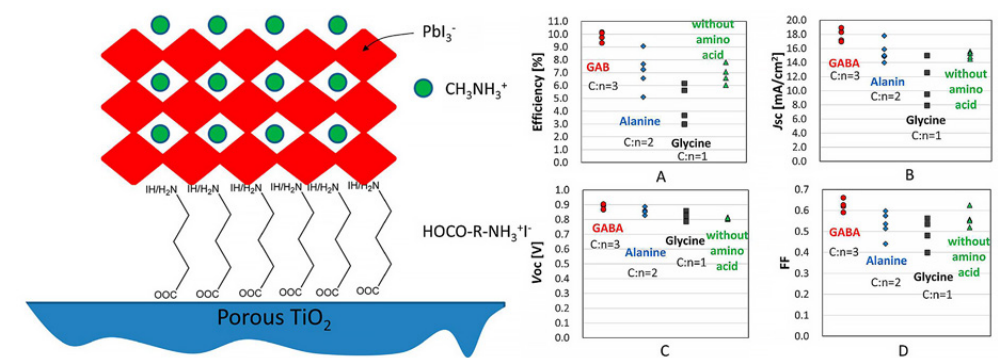
그림 38 C60를 도포를 통한 ETL/페로브스카이트 계면 엔지니어링 연구



출처: Zhu, Z., Bai, Y., Liu, X., Chueh, C., Yang, S., & Jen, A. K. 2016, pp. 6478-6484.

- (일본) Kyushu Institute of Technology의 Shuzi Hayase 교수 연구팀은 다공성 TiO₂와 페로브스카이트 사이에 HOCO-R-NH₃⁺I⁻를 도입하였으며, 이후 TiO₂와 페로브스카이트 계면에 HOCO-R-NH₃⁺I⁻가 삽입되면 페로브스카이트에서 TiO₂로의 전자 주입이 빨라지는 결과를 보고하였다.

그림 39 HOCO-R-NH₃⁺I⁻ 도입을 통한 ETL/페로브스카이트 계면 특성 향상 연구

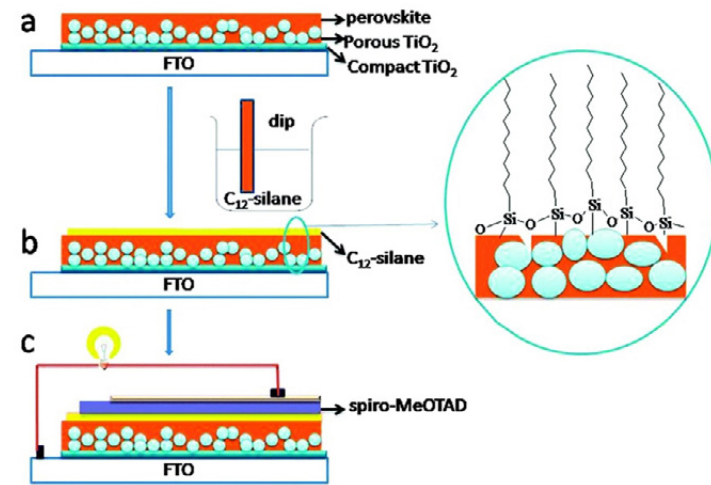


출처: Ogomi, Y., Morita, A., Tsukamoto, S., Saitho, T., Shen, Q., Toyoda, T., Yoshino, K., Pandey, S. S., Ma, T., & Hayase, S. 2014, pp. 16651-16659.

(나) 결정립 경계 (GB) 엔지니어링

• **(중국)** Ningbo University의 Yuejin Zhu 교수 연구팀은 도데실트리메톡시실란 (C12-silane)을 중간층으로 도입함으로써 페로브스카이트 표면을 수분 안정성 향상 및 계면 전하 재결합 손실을 감소시키는 결과를 보고하였다. C12-Silane은 수용성과 소수성을 동시에 가지는 분자로서 소수성의 긴 알킬 사슬과 트리메톡시실란 그룹으로 구성되어 있으며, 이 그룹은 페로브스카이트 표면에 결합하기 위해 Si-OH로 변환된다. 페로브스카이트/HTL 계면에 절연 알킬 사슬 층이 자기 조립되어, 전자 재결합을 차단하고 동시에 수분을 막아주는 두 가지 기능을 수행하는 것을 성공적으로 증명하였다.

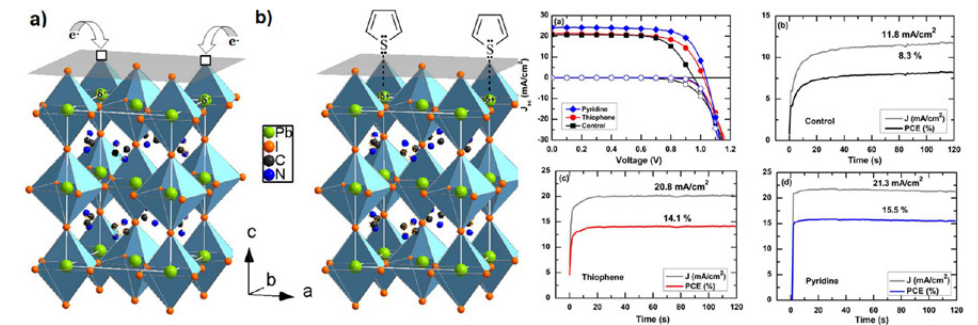
그림 40 C12-silane 중간층 도입을 통한 결정립 경계 엔지니어링 연구



출처: Ogomi, Y., Morita, A., Tsukamoto, S., Saitho, T., Shen, Q., Toyoda, T., Yoshino, K., P

- **(영국)** University of Oxford의 Henry J Snaith 교수 연구팀은 페로브스카이트 결정 내 비배위 Pb 원자는 thiophene의 황 원자나 pyridine의 질소 원자와의 결합을 통해 패시베이트될 수 있음을 보고하였다. HTL과 페로브스카이트 계면 사이의 루이스 염기인 티오펜과 피리딘 처리는 페로브스카이트 박막 내 비방사선 재결합 속도를 크게 감소시키고, 효율을 비교군 대비 (13%) 각각 15.3% 및 16.5%로 증가시켰다.

그림 41 티오펜과 피리딘 처리 통한 결정립 경계 엔지니어링 연구

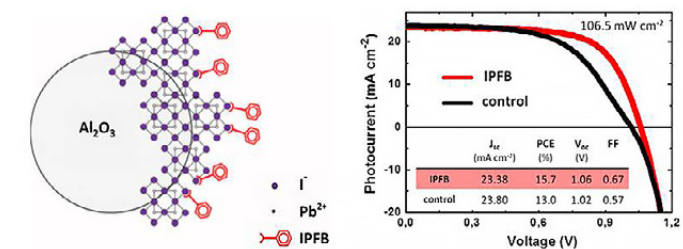


출처: Noel, N. K., Abate, A., Stranks, S. D., Parrott, E. S., Burlakov, V. M., Goriely, A., & Snaith, H. J.. 2014, pp. 9815-9821.

(다) 전하수송층(HTL)/페로브스카이트 계면 엔지니어링

- **(영국)** University of Oxford의 Henry J Snaith 교수 연구팀은 요오드펜타플루오로벤젠 (IPFB)을 페로브스카이트 박막 표면을 패시베이트하는 선구적인 연구를 수행하였다. 전하 재결합을 억제하고 효율적인 전하 추출을 통해 변환 효율을 13.0%에서 15.7%로 증가시켰다.

그림 42 요오드펜타플루오로벤젠(IPFB) 패시베이션을 활용한 전하수송층(HTL)/페로브스카이트 계면 엔지니어링 연구

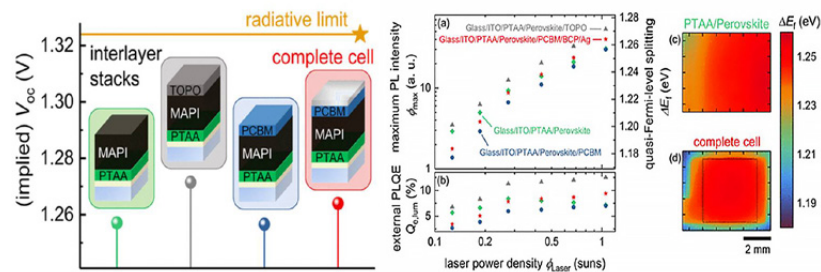


출처: Abate, A., Saliba, M., Holliman, D. J., Stranks, S. D., Wojciechowski, K., Avolio, R., Grancini, G., Petrozza, A., & Snaith, H. J., 2014, pp. 3247-3254.

- **(독일)** Forschungszentrum Jülich의 Thomas Kirchartz 교수 연구팀은 납 아세테이트와 PbCl_2 전구체의 조합을 활용하여 MAPbI_3 기반의 1.26 V를 넘는 개방전압을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다. PTAA 전공 전달층 및 PCBM 전자 전달층을 최적화를 통해 표면 재결합을 억제했다. 더불어 제작된 태양전지가 극도로 긴 발광 수명을 보이는 것을 발

견했다. 수치 시뮬레이션을 통해 이러한 긴 발광 수명이 광흡수체와 접촉 물질 간의 계면에 서의 극히 낮은 재결합 속도에 기인한다는 것을 증명하였다.

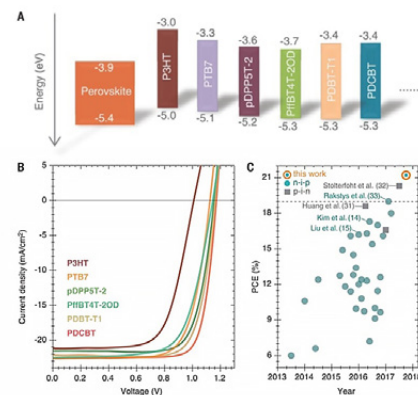
그림 43 납 아세테이트와 $PbCl_2$ 전구체의 조합을 활용한 전하수송층(HTL)/페로브스카이트 계면 엔지니어링 연구



출처: Liu, Z., Krückemeier, L., Krogmeier, B., Klingebiel, B., Márquez, J. A., Levchenko, S., Öz, S., Mathur, S., Rau, U., Unold, T., & Kirchartz, T., 2019, pp. 110-117.

- **(독일)** Friedrich-Alexander-Universität(FAU)의 Christoph J. Brabec 교수 연구팀은 탄탈럼-도핑된 텅스텐 산화물 ($Ta-WO_x$)과 공액 고분자 다층제를 적용하면, 거의 오믹 컨택트를 형성하여 작은 계면 장벽을 갖는 홀 전도 물질을 만들 수 있다는 연구결과를 보고하였다. $Ta-WO_x$ 산화물을 기반으로 한 페로브스카이트 태양전지는 이온 도핑제 사용 없이 최대 효율 21.2%를 달성하였으며, 1,000시간 이상의 조명 안정성을 보고하였다.

그림 44 탄탈럼 도핑된 텅스텐 산화물 ($Ta-WO_x$)과 공액 고분자 다층제를 적용한 전하수송층(HTL)/로브스카이트 계면 엔지니어링 연구



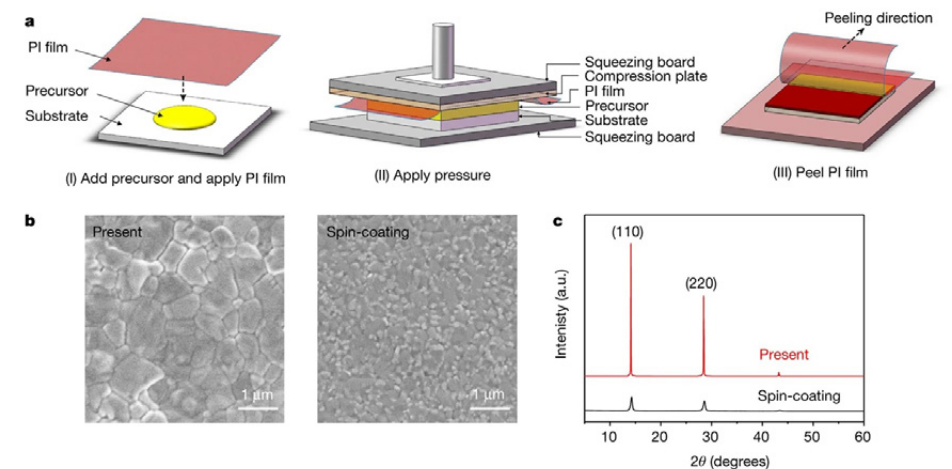
출처: Hou, Y., Du, X., Scheiner, S., Mcmeekin, D. P., Wang, Z., Li, N., Killian, M. S., Chen, H., Richter, M., & Brabec, C. J., 2017, pp. 1192-1197.

대면적 페로브스카이트 태양전지 및 모듈 연구

(가) 대면적 페로브스카이트 코팅을 위한 전구체 엔지니어링

- **(스위스)** 스위스 로잔공대 Michael Grätzel 교수와 중국 Shanghai Jiao Tong University의 Liyuan Han 교수 연구팀에서는 MA를 루이스 염기로 사용하여 페로브스카이트 전구체 내 MAI와 PbI_2 중간물을 형성하도록 하는 연구를 진행하였다. MA 유도 액체 상태의 점성 액체 혼합물을 $8 \times 8 \text{ cm}^2$ 크기의 기판 위에 직접 로드되었으며, 평평한 폴리이미드 필름을 적용하였다. 암모니아 복합 전구체를 페로브스카이트 박막으로 빠르게 변환한 다음 압력을 가하는 방법을 통해 공기 중 낮은 온도에서도 매우 균일한 대면적 페로브스카이트 박막을 제조할 수 있는 방법을 보고하였다. TiO_2 다공성 기반 페로브스카이트 태양 전지 모듈 구조에서 면적이 36.1 cm^2 에서 변환효율 12.1%를 보고하였다.

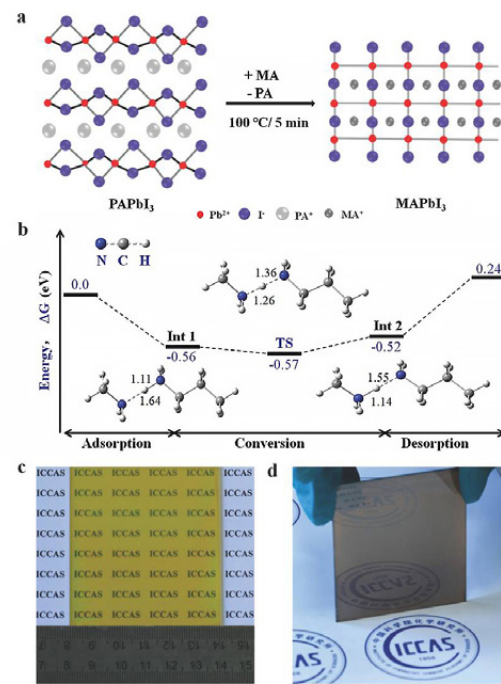
그림 45 MAI와 PbI_2 의 중간물 형성을 활용한 대면적 페로브스카이트 태양전지 연구



출처: Chen, H., Ye, F., Tang, W., He, J., Yin, M., Wang, Y., Xie, F., Bi, E., Yang, X., Grätzel, M., & Han, L., 2017, pp. 92-95.

- **(중국)** Chinese Academy of Sciences의 YanLin Song 그룹에서는 MAI 대신 PAI와 같은 긴 알킬 사슬을 갖는 암모늄 아이오딘을 페로브스카이트 전구체로 사용하였다. 2-메톡시에탄올에 용해시킨 PAI + PbI₂ 혼합 전구체에 딥 코팅하여 제작한 PAPbI₃ 박막을 MA 가스로 후 처리하여, 6×6cm² 크기의 기판에 균일한 MAPbI₃ 필름이 형성되는 기술을 보고하였다.

그림 46 암모늄 아이오딘을 적용한 대면적 페로브스카이트 전구체 엔지니어링 연구

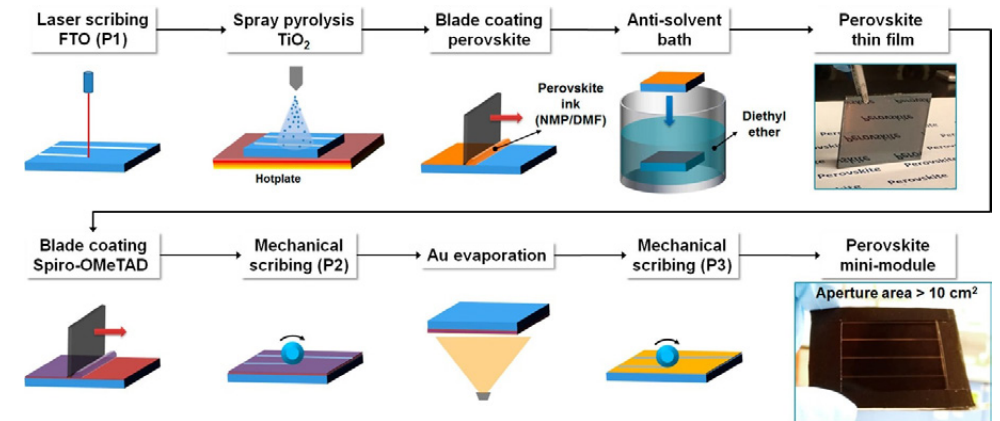


출처: Li, F., Zhang, Y., Jiang, K. J., Zhang, C., Huang, J. H., Wang, H., Fan, H., Wang, P., Chen, Y., Zhao, W., Li, X., Yang, L. M., Song, Y., & Li, Y.. 2018.

(나) 코팅 방법에 따른 대면적 박막 형성 연구

- **(미국)** 2018년 미국 재생에너지연구소 Kai Zhu 박사 연구팀에서는 블레이드 코팅을 활용하여, 2.6 cm² 모듈에서 15.6%의 변환효율을 보고하였다. 블레이드 코팅 중 페로브스카이트 잉크의 젖음과 건조 역학을 향상시키기 위해 서펙턴트 첨가제를 사용하여 PCE가 15.3%인 33cm² 모듈과 PCE가 14.6%인 57.2 cm² 모듈을 시연하였다.

그림 47 블레이드 코팅을 활용한 대면적 페로브스카이트 박막 형성 연구



출처: Yang, M., Kim, D. H., Klein, T. R., Li, Z., Reese, M. O., Tremolet De Villers, B. J., Berry, J. J., Van Hest, M. F. A. M., & Zhu, K.. 2018, pp. 322-328.

- **(네덜란드)** 2018년 SOLLIANCE AND HOLST CENTRE의 Yulia Galagan 박사 연구팀에서는 슬롯-다이 코팅을 사용하여 PCE 11.2%의 149.5 cm² 모듈을 제작하였다.

그림 48 슬롯-다이 코팅을 활용한 대면적 페로브스카이트 박막 형성 연구



출처: Galagan, Y., Di Giacomo, F., Gorter, H., Kirchner, G., de Vries, I., Andriessen, R., & Groen, P.. 2018.

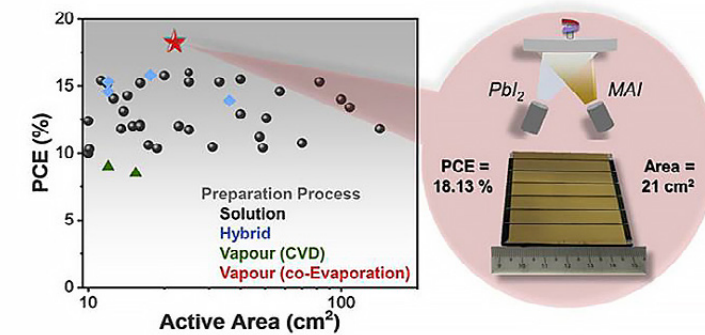
- **(중국)** Nanjing Tech University의 Wei Han 교수 연구팀에서 TiO_2 , ZrO_2 및 탄소로 구성된 중간 규모의 삼중층 전극을 사용하여 스크린 프린팅 방법으로 태양전지를 제작하였으며, 49cm^2 의 셀 면적에서 10.4%의 변환효율과 더불어 10,000시간 이상의 안정성을 갖는 대면적 소자를 보고하였다.

(다) 대면적 페로브스카이트 모듈

- **(벨기에)** 2016년 12월에 IMEC에서 16cm^2 크기의 8셀 미니모듈의 개선된 효율은 12.4%로 보고되었으며, 이후 2017년에 일본 NIMS에서 제작한 36cm^2 미니모듈의 효율인 13.9%와 중국 Microquanta Semiconductor가 제작한 16cm^2 미니모듈의 효율인 15.2% 두 번에 걸쳐 돌파되었다.
- **(중국)** 2019년 Microquanta사에서는 대면적인 페로브스카이트 코팅 및 고효율 모듈을 제작하였다. 20cm^2 면적에서 18.4%의 인증된 PCE를 보고하였다.
- **(싱가폴)** Nanyang Technological University의 Annalisa Bruno 교수 연구팀은 열증착 방법을 활용하여 0.16cm^2 면적의 태양전지와 21cm^2 대면적의 미니모듈에서 각각 PCE 20.28%와 18.13%를 달성하였다. 봉지재 없이 100 시간 이상 동안 초기 PCE의 약 90%를 유지하였으며, 텐덤 및 건물 통합 태양전지(BIPV) 응용을 위해 반투명 미니모듈과 가시광 영역 색상에 대해 일관된 PCE 16%를 달성하였다. 이 연구는 기존 산업 공정과 호환성이 있는 차세대 태양전지에 대한 잠재력을 입증하였다.

- **(중국)** Wuhan University of Technology의 Fuzhi Huang 교수 연구팀은 블레이드 코팅을 활용한 태양전지 모듈 연구를 보고 하였다. PbI_2 와 강한 결합력 및 낮은 용해도를 가진 휘발성이 없는 용매를 블레이드 코팅에 사용할 때, 나노 다공 구조의 PbI_2 필름이 자체 형성되는데 도움이 된다는 것을 발견하였다. 이를 기반으로 0.16cm^2 소자에서 최고 효율 20.49%, $5 \times 5\text{cm}^2$ 페로브스카이 태양전지 모듈의 효율 16.54%, 그리고 $10 \times 10\text{cm}^2$ 모듈의 효율 13.32%를 달성하였다.

그림 49 블레이드 코팅을 활용한 대면적 페로브스카이트 태양전지 모듈 연구

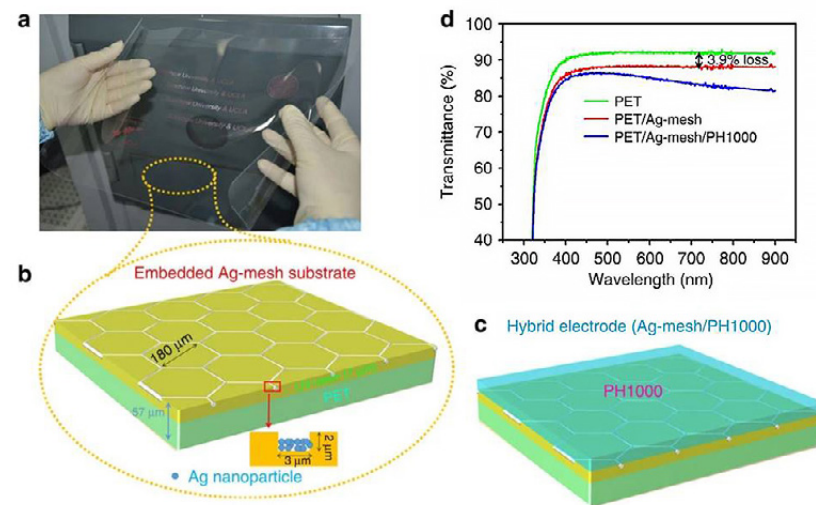


출처: Li, J., Wang, H., Chin, X. Y., Dewi, H. A., Vergeer, K., Goh, T. W., Lim, J. W. M., Lew, J. H., Loh, K. P., Soci, C., Sum, T. C., Bolink, H. J., Mathews, N., Mhaisalkar, S., & Bruno, An. 2020, pp. 1035-1053.

유연 페로브스카이트 태양전지 연구

- **(미국)** UCLA의 Yang Yang 교수 연구팀은 초박막 유연 실버 메시/전도성 폴리머 기판을 활용해 페로브스카이트 유연 소자를 제작한 결과를 보고하였다. 효율은 14.0%에 이르고 특정 전력(전력 대 소자 무게의 비)은 1.96 kW kg^{-1} 에 달하는 우수한 결과를 보고하였다. 기계적 변형에 대한 우수한 견고성을 보이며, 굴곡 테스트를 5,000회 이상 수행한 후에도 원래의 효율을 95% 이상 유지하는 결과를 보고 하였다.

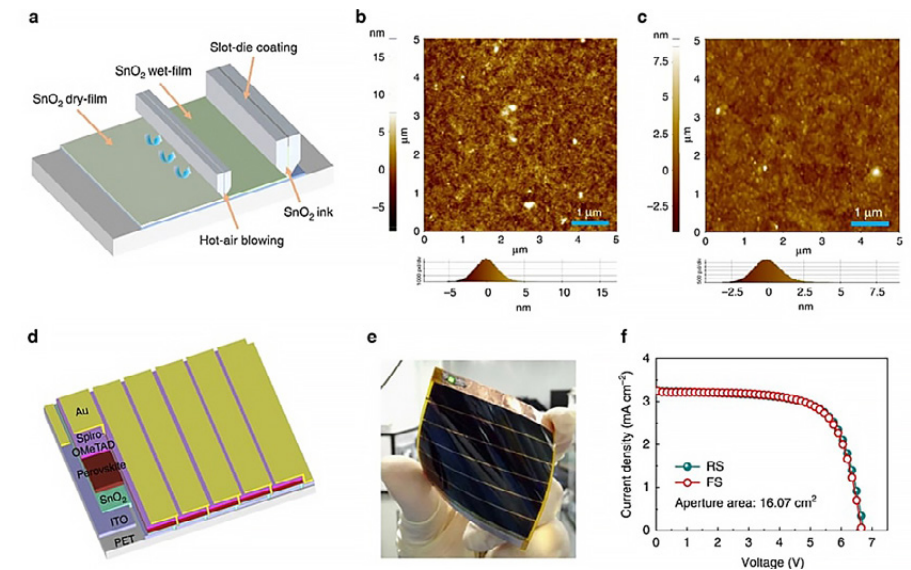
그림 50 실버 메시/전도성 폴리머 기판을 활용한 유연 페로브스카이트 태양전지 연구



출처: Li, Y., Meng, L., Yang, Y. M., Xu, G., Hong, Z., Chen, Q., You, J., Li, G., Yang, Y., & Li, Y.. 2016.

- **(중국)** Wuhan University of Technology의 Fuzhi Huang 교수 연구팀은 고효율 유연 태양전지 제작을 위해 슬롯-다이 방법으로 고품질 SnO_2 박막을 형성 시켰다. 양이온인 포타슘이 페로브스카이트 결정의 성장을 촉진하고 계면을 패시베이션하며 효율성 및 안정성을 크게 향상시키는 역할을 한다는 결과를 보고하였다. 이를 통해 $5 \times 6 \text{ cm}^2$ 크기의 15% 이상의 유연 모듈의 효율 결과를 보고하였다.

그림 51 슬롯-다이 방법을 활용한 대면적 유연 페로브스카이트 태양전지 연구

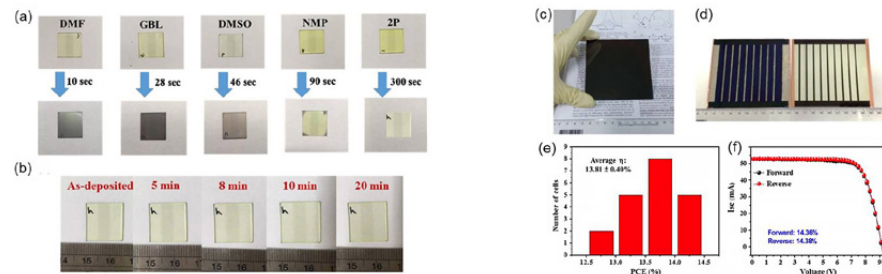


출처: Bu, T., Li, J., Zheng, F., Chen, W., Wen, X., Ku, Z., Peng, Y., Zhong, J., Cheng, Y., & Huang, F.. 2018.

친환경 용매(Green Solvent)를 활용한 페로브스카이트 태양전지 연구

- **(스페인)** Jaume I University의 Vidal 교수팀은 유기-무기 할라이드 페로브스카이트의 증착에 널리 사용되는 다양한 용매들의 인간 건강 독성(HHT) 및 환경 영향을 평가하기 위해 전 과정 수명주기 분석(LCA)을 시행하였다. DMF(디메틸포르마미드), DMSO(디메틸설폭사이드), DMAC(디메틸아세타마이드), NMP(엔-메틸-2-피롤리돈), DMI(1,3-디메틸-2-이미다졸리딘), GBL(감마-부티로락톤), THF(테트라하이드로퓨란) 및 DMPU(1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-2(1H)-피리미딘)를 포함한 여덟 가지 용매를 조사하였으며, 페로브스카이트 필름 제조에 사용되는 용매의 산업 생산, 사용, 최종 수명, 비용, 안전 및 건강 위험 측면에서 전 과정 수명주기에서의 환경 영향을 평가하였다.
- **(중국)** 밍지과학기술대학에서는 기존 페로브스카이트 물질 용매로 사용되던 DMF 대신 인체에 무해한 2-pyrrolidinone(2P)로 대체하는 연구를 보고하였다. 2P 용매를 이용한 페로브스카이트 박막을 제작하기 위해서 spin-assisted solvent extraction(SASE) 방법을 도입하여 고품위 페로브스카이트 박막을 구현하였다.

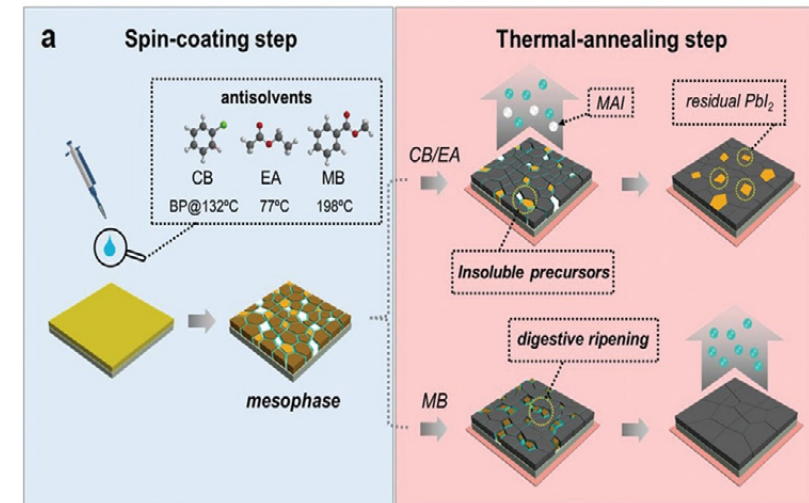
그림 52 2-pyrrolidinone(2P)를 친환경 용매로 활용한 페로브스카이트 태양전지 연구



출처: Tseng, Z. L., Chiang, C. H., & Wu, C. G. 2020.

- **(중국)** 난징기술대학은 기존 페로브스카이트 박막을 제작하는데 사용되는 인체에 유해한 반응매인 클로로벤젠(CB), 톨루엔(TL)을 인체에 무해한 벤조산메틸(MB)로 대체하였다. 높은 끓는점을 가지는 MB는 페로브스카이트 박막 열처리 과정 중에 MAI가 증발하는 것을 막는 것뿐만 아니라 페로브스카이트 박막의 결정화 속도를 늦추어서 박막의 결정성을 향상시켰으며, 이에 기존 반응매로 사용되는 CB에 비해서 향상된 성능을 보이는 소자를 구현하였다.

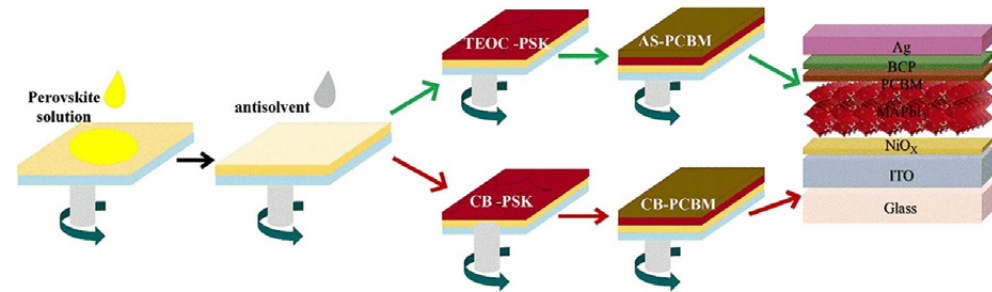
그림 53 벤조산메틸(MB)를 친환경 용매로 활용한 페로브스카이트 태양전지 연구



출처: Yun, Y., Wang, F., Huang, H., Fang, Y., Liu, S., Huang, W., Cheng, Z., Liu, Y., Cao, Y., Gao, M., Zhu, L., Wang, L., Qin, T., & Huang, W., 2020.

- **(중국)** HUST (Huazhong University of Science and Technology)에서는 인체에 무해한 tetraethyl orthocarbonate(TEOC)을 페로브스카이트 박막 형성을 위한 반응매로 도입하였다. TEOC는 페로브스카이트 용매인 DMSO와 수소 결합을 통해서 페로브스카이트 박막의 결정화 속도를 늦추어 박막의 결정성을 향상시키는 전략을 통해 소자의 효율을 증대시켰다.

그림 54 tetraethyl orthocarbonate (TEOC)를 친환경 용매로 활용한 페로브스카이트 태양전지 연구



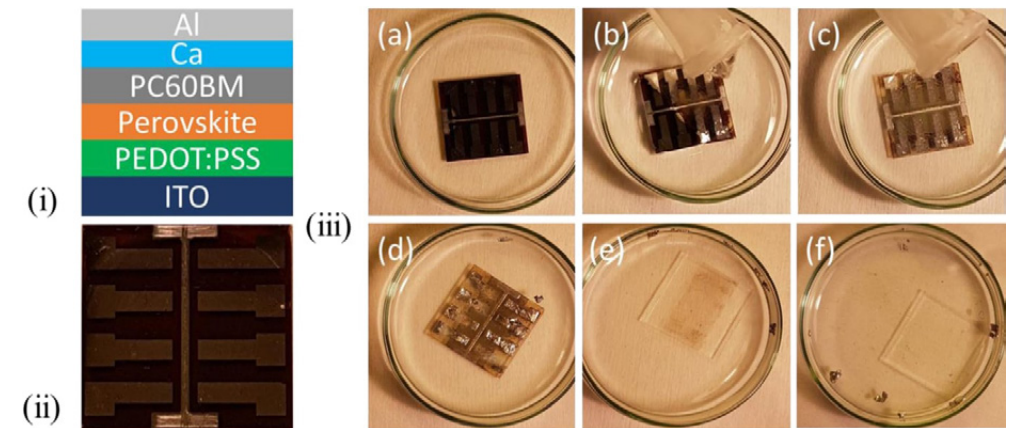
출처: Wang, M., Fu, Q., Yan, L., Huang, J., Ma, Q., Humayun, M., Pi, W., Chen, X., Zheng, Z., & Luo, W.. 2020.

페로브스카이트 태양전지 자원 재활용(Recycling) 기술

(가) 기판 및 금속 전극의 재활용

- (영국) 오우루(Oulu) 대학에서는 페로브스카이트 태양전지에서 투명전극을 재사용하기 위해, 기존 유독하거나 휘발성을 지닌 용매기술을 대체하는 기술을 보고하였다. 친환경 용매로 KOH를 적용하여 페로브스카이트 태양전지에서 페로브스카이트 박막을 완전히 제거하고 패턴된 ITO 전극 기판을 재사용 할 수 있는 기술을 보고하였다.

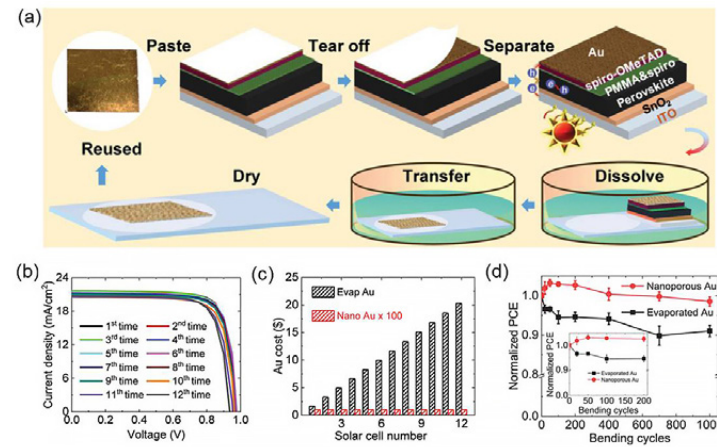
그림 55 페로브스카이트 태양전지의 투명전극 재활용 연구



출처: Augustine, B., Remes, K., Lorite, G. S., Varghese, J., & Fabritius, T.. 2019, pp. 74-82.

- (일본) 교토대학교에서는 금 나노입자를 이용해 금 멤브레인을 개발하였다. 페로브스카이트 상부 전극에 위 기술을 적용하여, 기존 열증착법으로 증착한 금 전극 대비 우수한 재활용 특성을 보고하였다.

그림 56 페로브스카이트 태양전지의 상부 전극 재활용 연구

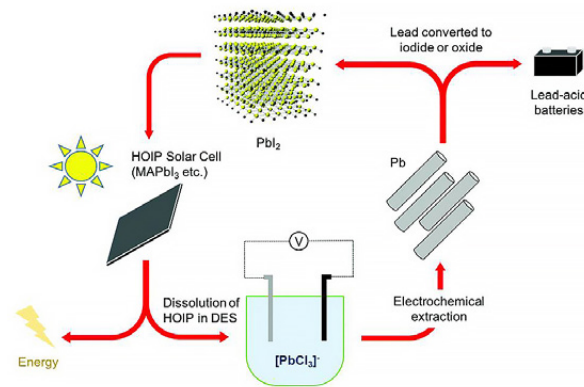


출처: Yang, F., Liu, J., Lu, Z., Dai, P., Nakamura, T., Wang, S., Chen, L., Wakamiya, A., & Matsuda, K., 2020.

(나) 납(Pb)의 재활용

- (영국) Imperial College London에서는 페로브스카이트 박막을 deep eutectic solvent(DES) 용매 (EG:ChCl:HOIP molar ratios of 2:1:0.00057)를 이용하여 완전히 제거하고, 이후 폐납용매에서 전기화학증착을 통해 99.8% 이상의 납을 제거하는 기술을 보고하였다.

그림 57 페로브스카이트 태양전지의 상부 전극 재활용 연구

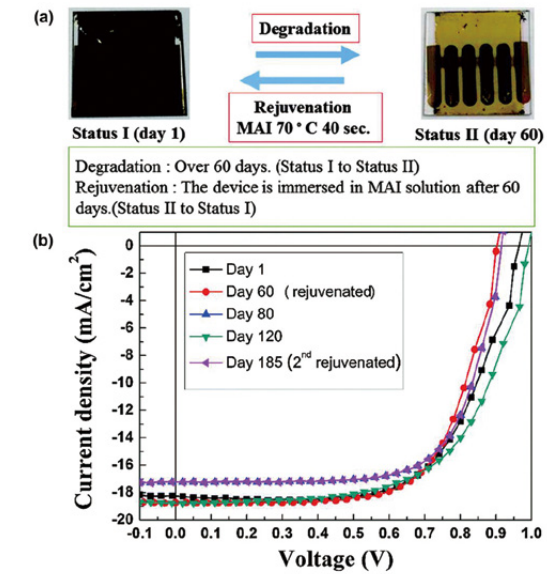


출처: Poll, C. G., Nelson, G. W., Pickup, D. M., Chadwick, A. V., Riley, D. J., & Payne, D. J., 2016.

(다) 태양전지 재사용 기술

- (중국) National Chiao Tung University의 Chain-Shu Hsu 교수 연구팀에서는 페로브스카이트 태양전지의 열화 및 재생 특성을 보고하였다. 50%의 상대 습도 하에서 페로브스카이트 태양전지를 60일간 노출시키면, 열화되어 노란색 박막으로 변하게 된다. 이후 열화된 태양전지를 70도의 MAI-IPA 용액에 침지하여 본래의 페로브스카이트 박막으로 재생 가능하며, 본래의 태양전지와 거의 동일한 광전변환효율을 나타낼 수 있음을 보고하였다.

그림 58 침지법을 활용한 태양전지 재사용 연구



출처: Huang, Y., Gollavelli, G., Chao, Y., & Hsu, C., 2016, pp. 7595-7600.

- 태양전지 재생 관련한 다수의 연구들이 진행되고 있으며, 이러한 태양전지 재생 기술은 유기 할라이드 용액에 침지하는 것뿐 아니라 유기할라이드 용액을 스프인 코팅하거나, 가스 형태로 흘려주는 방법들도 같이 보고되고 있다. 관련한 연구들에서 재생 후 본래 태양전지 대비 90% 이상의 우수한 광전변환특성을 보여주고 있으나, 재생 횟수가 증가함에 따라 효율은 점차 감소하여, 실용성을 위해 추가적인 연구들이 필요할 것으로 보인다.

4

정책제언

- 학계
- 정부
- 산업계

정책제언

페로브스카이트 태양전지 학문분야에서 세계적으로 연구트렌드를 창출하고 이끌 뿐 아니라, 신시장을 창출하고 선점하기 위해서는 학계, 정부, 산업계가 유기적 한 몸체로 각각의 역할을 감당해야 한다. 각 분야별로 집중적으로 펼쳐나가야 할 정책 및 전략은 다음과 같다.

01 학계

(가) 연구분야의 다양성 및 연구 수월성 확보

학계는 기존의 학계에 제한된 페로브스카이트 연구분야를 따라잡는 추격형 연구를 추구하기 보다는 창의적으로 새로운 분야를 창출하는 노력을 경주해야 한다. 이로써 연구 분야의 다양성을 확보할 수 있고, 이 분야를 세계적으로 선도할 수 있는 수월성 확보를 통한 글로벌 리더십을 유지할 수 있다.

(나) 학문교류 활성화

페로브스카이트 학문분야에서 연구 성과들은 촌각을 다투어 매일매일 새로운 성과들이 창출되는 분야라 국내연구자 간 혹은 국외연구자와의 활발한 학술교류가 필수적이다. 규모에 상관없이 소규모는 소규모대로 대규모는 대규모대로 학술교류를 할 수 있는 토론장을 자주 마련하여 최신 연구 트렌드를 접하여 국제적 연구감각을 유지하는 것이 매우 중요하다.

(다) 국제공동연구 활성화

이 분야에서 주로 국내 연구자들은 페로브스카이트 소재 개발에 집중하여 연구하였으나, 해외에서는 매우 기초적인 연구(예: 입자가속기를 활용한 소재분석, 계산과학에 의한 점결합 연구) 또는 상용화에 가까운 기술(예: 고안정성 대면적 태양전지모듈 및 플렉시블 태양전지모듈)에 대한 연구에 집중해 와서 국내 공백 연구 분야를 활발한 국제공동연구를 통하여 보완할 수 있도록 해야

한다. 이를 위해서 학술교류 행사 및 국제공동연구 지원을 효과적으로 활용하는 것이 바람직하다. 특히 연구자들이 해외 우수연구그룹에 중장기 방문연구가 가능할 수 있는 제도적 장치 마련이 필요하다.

(라) 학문후속세대 양성

세계적 연구 성과를 창출하고 있는 박남규 교수 등 리더 연구자 이후 관련 학문을 계승하고 발전시켜 열매를 맺을 수 있는 후속세대 양성에 노력을 기울여야 한다. 젊은 연구자들이 이 분야에서 최고수준의 학문적, 산업적 성과를 많이 창출하여 우리나라가 지속적으로 이 분야를 선도할 수 있도록 유도해야 한다.

02 정부

(가) 태양전지 시장을 선점할 수 있는 K-솔라 정책 수립

태양광 에너지가 성장하면서 페로브스카이트 태양전지 시장도 커질 것으로 예상된다. 일본은 올해 4월 제시한 재생에너지 로드맵에 따라서 페로브스카이트 전지 상용화를 위한 기업을 지원하고 있으며, 중국은 올해 8월 ‘첨단 재료산업화 중점 발전 지도 목록’에 페로브스카이트 소재를 명단에 올리고 태양전지 시장에 대한 주도권 확보를 위한 과감한 투자가 진행되고 있는 반면, 우리나라의 경우에는 2021년 제시한 ‘탄소중립 핵심기술 로드맵’에 페로브스카이트 태양전지를 넣어 상용화에 나선다는 계획을 세웠지만, 전 세계시장을 목표로 한 수출 전략은 없다. 최근 원자력발전소를 수출한다는 말이 나오는 것처럼 태양광 발전도 수출을 목표로 한 전략을 세워, 세계시장을 선점할 수 있는 K-솔라 정책 수립이 필요하다.

(나) 연구자 수요기반 장기적 투자

정부는 이 분야의 빠른 변화 트렌드에 적절하게 대응하기 위해 세계최고 수준의 연구를 진행 중인 연구자들과 실시간으로 소통하여 투자분야를 다이나믹하게 선정하여 그러나 지속적으로 장기적으로 투자하는 것이 매우 중요하다. 물론 학문의 개방성을 확보하기 위해 개인적인 연구를 투자하는 것보다는 신진연구자들이 참여할 수 있는 집단연구로 투자하는 것이 바람직하다.

(다) 학/연/산 연구조합 거버넌스 구축

일본의 OLED의 개발역사에서 배울 수 있듯이, OLED의 성공적인 상용화는 소재부터 제품인 중까지 광범위한 분야를 다루는 학/연/산 연구조합의 공동연구 성과로 인하여 가능할 수 있었다. 페로브스카이트 태양전지의 난제 중 하나인 디바이스의 안정성 또한 학/연/산 연구조합의 유기적 공동연구를 통해 해결될 것으로 보인다. 따라서 페로브스카이트 태양전지 상용화 목적 달성을 위한 학연산 연구조합 거버넌스를 구축하여, 연구결과의 실시간 공유 및 공동연구 플랫폼에 대한 지속적 지원이 필요하다.

(라) 국제공동연구 센터구축

국내외 연구자간 활발한 공동연구를 통한 공백 학술영역의 보완 및 세계 최고수준의 연구 성과를 확보하기 위한 국제공동연구 허브구축이 필요하다. 계산과학, 물리, 화학, 소재, 공정 및 디바이스 관련 세계 최고의 과학기술자들이 함께 모여 공동실험 및 데이터 분석을 할 수 있는 실질적인 공동연구센터 뿐만 아니라 국내 및 해외 기업 또한 참여하여 이론부터 상용화까지 최고의 성과를 낼 수 있도록 지원해야 한다. 보다 구체적으로는 세계적 연구그룹과 국제교류협의체(허브 또는 거점연구소)를 만들어 연구자들의 중장기 방문연구가 가능하도록 지원해야 한다.

(마) 페로브스카이트 태양전지 국제표준 및 인증 및 규제완화 지원

정부 및 산업계의 지원으로 얻어진 최고 수준의 연구결과가 신시장을 창출하고 세계시장을 선점하는데 성과화로 연결하기 위해서는 관련 제품의 국제표준화를 선점하는 것이 중요하다. 관련 산업계와 긴밀히 협의하여 페로브스카이트 태양전지의 안전성과 내구성을 검증하기 위한 국제표준 및 인증제도를 마련하는데 지원하는 것이 요구된다. 아울러 향후 국내시장이 형성되었을 때 선제적으로 페로브스카이트 태양전지의 설치 및 운영에 대한 재정적 혜택과 규제 완화를 시행하고, 소비자의 수요를 유도하는 것을 제언한다.

03 산업계

(가) 세계시장 선점을 위한 과감한 투자

Si태양전지의 경우, 중국은 2001년 ‘광명 공정 계획’을 시초로 자국 기업 지원 및 정부 보조금으로 생산능력을 늘리거나 신기술과 신제품을 개발하는 데 집중하여, 현재 500조 이상의 시장을 독점하고 있다. 이를 반면교사로 삼아 산업계에서는 이 분야의 세계시장 선점을 위하여 연구개발, 생산, 마케팅에서 아낌없는 투자를 하는 것이 중요하다.

- **연구개발:** 페로브스카이트 태양전지의 성능, 안정성, 내구성, 환경친화성 등을 향상시키기 위한 기초 및 응용 연구를 지원하며, 다른 태양전지와의 결합, 스마트 그리드와의 연동, 새로운 응용분야의 개척 등을 위한 연구에 집중한다.
- **생산:** 페로브스카이트 태양전지의 대량생산을 위한 응용연구 및 과감한 설비를 투자하여 안정적 대량생산 체제를 구축하여 시장상황에 적극 대처할 수 있는 체계를 마련해야 한다.
- **마케팅:** 페로브스카이트 태양전지의 시장성, 경쟁력, 고객요구 등을 분석하고 전략을 수립하여 시장선점을 위한 적극적 마케팅 활동을 전개해야 한다.

(나) 산학협력체제 구축

페로브스카이트 태양전지 상업화에 가장 핵심적인 기술인 디바이스 안정성을 확보하기 위해서는 이론적 학술기반과 고품질 페로브스카이트 물질 생산의 기술력의 화학적 결합이 필수적이다. 이를 위해 기업과 기초연구를 하는 대학이나 연구소가 공동 연구할 수 있는 플랫폼을 구축하여 상업화라는 목적을 빠른 시간에 달성할 수 있도록 투자해야 한다.

(다) 국제 표준화 및 인증 획득에 대한 적극적 활동

국제 표준화 및 인증의 선제적인 획득은 기업이 세계 시장을 선점하기 위한 필수 불가결한 조건이며, 정부와 산업계가 함께 적극적으로 협력하여 관련 표준화 및 인증기준을 국내산업계에 맞게 획득하는 것이 중요하다.

5

결론 및 전망

결론 및 전망

미래에 급증하는 인류 에너지 소비량과 화석연료의 문제점에 대응하기 위해서는 신재생에너지의 개발이 필수적이다. 신재생에너지 중 상용화에 가장 유리한 에너지는 태양광 에너지이며, 태양광 에너지를 전기에너지로 변환시켜주는 태양 전지가 가장 큰 관심을 받고 있으며, 이미 우리 삶에 깊게 관여하고 있다. 태양전지는 이미 주택, 고속도로 등 우리 주위에서 어렵지 않게 볼 수 있다. 이러한 태양 전지의 보급은 지난 몇 년 동안, 실리콘 태양 전지의 제조 비용이 크게 하락하여 화석 연료를 대체할 대규모 청정 에너지 공급원으로 태양전지를 사용하는 것이 가능해졌기 때문이다.

많은 연구들은 태양 에너지가 태양 조명이 풍부한 잘 갖추어진 지역에서 발전 당 비용이 32센트/W보다 낮을 때 기존 발전소와 완전히 경쟁할 수 있다고 제안하고 있다. 그러나 실리콘 기반 태양 전지 기술은 열화 손실, 낮은 흡수 계수 및 높은 원료 요구로 인해 경제적 한계에 다가오고 있다. 특히, 실리콘 기반 태양 전지 기술이 99.999% 순도의 원료를 필요로 하는 반면, 페로브스카이트 태양전지는 상대적으로 낮은 순도(> 99%)로 제조가 가능하다. 더 중요한 것은 실리콘 태양전지의 주 소재인 폴리실리콘을 비롯해 패널 핵심 소재 생산에 막대한 전기를 필요로 하고 특히 폴리실리콘 기업은 제조원가의 30~40%를 전기비용으로 지불할 만큼 많은 양의 전기를 소비한다는 것이다. 문제는 전기의 대부분을 석탄발전을 통해 얻게 되면서 대량의 온실가스를 배출한다. 더욱이 수명을 다한 ‘폐 패널’이 토양오염의 새로운 원인으로 인식되면서 새로운 환경적인 문제가 대두되고 있다. 또한 우리나라는 국토가 좁고 국토 면적의 대부분이 산으로 이뤄져 있어 대규모로 태양전지를 설치할 공간을 확보하는데 많은 어려움을 겪고 있다. 따라서 도심 속 건물을 활용하여 추가적인 태양광 설치 면적 확보가 가능하고 생활수용성을 갖는 유연·경량·투명·다색 등의 특성과 디자인적 요소를 가미한 다기능 신개념의 도심형 차세대 태양전지 수요가 증가하고 있다.

이러한 이유로 차세대 태양전지 연구가 활발히 진행되어 왔으며 차세대 태양전지 중 급격한 발전을 보여준 페로브스카이트 태양전지가 상용화에 가장 유력한 후보이다. 페로브스카이트 태양전지는 약 10년 동안 전력변환효율 3.8%에서 26.1%로 급속한 발전을 보여주었으며 현재 실리콘 태양전지와 효율 격차를 0.7%까지 좁히는데 성공하였다. 페로브스카이트 태양전지는 실리콘 기반 태양 전지 기술을 훨씬 뛰어넘을 수 있는 무한한 가능성을 가지고 있다. 페로브스카이트 태양전지는 낮은 온도에서 용액공정으로 간단하게 제작될 수 있어 전력 소모와 온실가스 배출이 매우 적다. 또한 수명이 다한 페로브스카이트 태양전지는 재활용이 가능하여 토양오염 염려가 없다. 또한 반투명 고성능 태양전지 제작이 가능하고 다양한 색상구현이 가능하여 심미적 특성을 고려한 도심형 태양전지로 가장 적합하단 평가를 받고 있다.

그러나 태양광 기술의 시장에서 경쟁력을 갖추기 위해서는 효율, 안정성, 공정비용이 확보되어야 한다. 이러한 관점에서 페로브스카이트 태양전지는 높은 효율에 대한 장점을 가지고 있으나 장기 안정성과 대면적화를 위해서는 여전히 풀어야 할 과제가 남아있다. 또한 페로브스카이트 태양전지 모듈의 생산 비용은 단결정 실리콘보다 50% 낮을 것으로 예상된다. 그러나 현재 생산 라인의 미진으로 인해 태양전지 시장에서 실리콘 태양전지를 대체하는 것은 어렵다. 따라서 페로브스카이트 태양전지의 상용화를 앞당기기 위해서는 제조를 위한 공급망이 더 짧다는 것과 대규모 코팅 장비를 개발해야 하는 것도 풀어야 할 과제로 남아 있다.

이처럼 페로브스카이트 태양전지의 상용화를 위해서는 여전히 해결해야 할 과제가 많음을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고 페로브스카이트 태양전지는 현재 가장 주목받는 기술 중 하나로 유연성, 경량성, 투명성, 다양한 색상 등을 모두 제공하기 때문에 태양전지의 미래를 주도할 기술임은 분명하다. 페로브스카이트 태양전지는 미래의 친환경 에너지 솔루션으로서 국가의 경제성장과 환경보호에 기여할 것이다. 학계, 정부, 산업계가 조화를 이루어 이 분야의 발전을 위해 지속적 투자와 헌신적인 노력을 하게 된다면 우리나라는 이 분야에서 학술적으로 상업적으로 세계를 선도하는 결실을 맺을 수 있을 것으로 확신한다.

참고문헌

Abate, A., Saliba, M., Hollman, D. J., Stranks, S. D., Wojciechowski, K., Avolio, R., Grancini, G., Petrozza, A., & Snaith, H. J.. 2014. Supramolecular Halogen Bond Passivation of Organic-inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, Vol. 14, No. 6.

Ahn, N. Y., Son, D. Y., Jang, I. H., Kang, S. M., Choi, M. S., & Park, N. G.. 2015. Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 137, No. 27.

Augustine, B., Remes, K., Lorite, G. S., Varghese, J., & Fabritius, T.. 2019. Recycling Perovskite Solar Cells through Inexpensive Quality Recovery and Reuse of Patterned Indium Tin Oxide and Substrates from Expired Devices by Single Solvent Treatment. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 194.

Back, H., Kim, G., Kim, H., Nam, C. Y., Kim, J., Kim, Y. R., Kim, T., Park, B., Durrant, J. R., & Lee, K.. 2020. Highly Stable Inverted Methyammonium Lead Tri-iodide Perovskite Solar Cells Achieved by Surface Re-crystallization. *Energy & Environmental Science*, Vol. 13, Iss. 3.

Bu, T., Li, J., Zheng, F., Chen, W., Wen, X., Ku, Z., Peng, Y., Zhong, J., Cheng, Y., & Huang, F.. 2018. Universal Passivation Strategy to Slot-die Printed SnO2 for Hysteresis-free Efficient Flexible Perovskite Solar Module. *Nature Communications*, Vol. 9.

Cao, X., Li, C., Li, Y., Fang, F., Cui, X., Yao, Y., & Wei, J.. 2016. Enhanced Performance of Perovskite Solar Cells by Modulating the Lewis Acid-base Reaction. *Nanoscale*, Vol. 8, Iss. 47.

Chen, H., Ye, F., Tang, W., He, J., Yin, M., Wang, Y., Xie, F., Bi, E., Yang, X., Grätzel, M., & Han, L.. 2017. A Solvent- and Vacuum-free Route to Large-area Perovskite Films for Efficient Solar Modules. *Nature*, Vol. 550.

Chen, J., Kim, S., & Park, N.. 2018. FA0.88Cs0.12PbI3-x(PF6)x Interlayer Formed by Ion Exchange Reaction between Perovskite and Hole Transporting Layer for Improving Photovoltaic Performance and Stability. *Advanced Materials*, Vol. 30, Iss. 40, e1801948.

Chen, J., Zhao, X., Kim, S., & Park, N. G.. 2019. Multifunctional Chemical Linker Imidazoleacetic Acid Hydrochloride for 21% Efficient and Stable Planar Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, Vol. 31, Iss. 39, e1902902.

Galagan, Y., Di Giacomo, F., Gorter, H., Kirchner, G., de Vries, I., Andriessen, R., & Groen, P.. 2018. Roll-to-roll Slot Die Coated Perovskite for Efficient Flexible Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, Vol. 8, Iss. 328.

Gong, O. Y., Han, G. S., Lee, S., Seo, M. K., Sohn, C., Yoon, G. W., Jang, J., Lee, J. M., Choi, J. H., Lee, D. K., Kang, S. B., Choi, M., Park, N. G., Kim, D. H., & Jung, H. S.. 2022. Van der Waals Force-assisted Heat-transfer Engineering for Overcoming Limited Efficiency of Flexible Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, Vol. 7, Iss. 9.

Han, G. S., Kim, J., Bae, S., Han, S., Kim, Y. J., Gong, O. Y., Lee, P., Ko, M. J., & Jung, H. S.. 2019. Spin-coating Process for 10 cm X 10 cm Perovskite Solar Modules Enabled by Self-assembly of SnO2 Nanocolloids. *ACS Energy Letters*, Vol. 4, Iss. 8.

Hou, Y., Du, X., Scheiner, S., Mcmeekin, D. P., Wang, Z., Li, N., Killian, M. S., Chen, H., Richter, M., & Brabec, C. J.. 2017. A Generic Interface to Reduce the Efficiency-stability-cost Gap of Perovskite Solar Cells. *Science*, Vol. 358, Iss. 6367.

Huang, Y., Gollavelli, G., Chaoa, Y., & Hsu, C.. 2016. Rejuvenation of Provskite Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 4, Iss. 32.

Hwang, K., Jung, Y., Heo, Y., Scholes, F. H., Watkins, S. E., Subbiah, J., Jones, D. J., Kim, D., & Vak, D.. 2015. Toward Large Scale Roll-to-roll Production of Fully Printed Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, Vol. 27, Iss. 7.

Jain, S. M., Qiu, Z., Häggman, L., Mirmohades, M., Johansson, M. B., Edvinsson, T., & Boschloo, G.. 2016. Frustrated Lewis Pair-mediated Recrystallization of CH3NH3PbI3 for Improved Optoelectronic Quality and High Voltage Planar Perovskite Solar Cells. *Energy & Environmental Science*, Vol. 9, Iss. 12.

Jeon, N. J., Noh, J. H., Kim, Y. C., Yang, W. S., Ryu, S. C., & Seok, S. I.. 2014. Solvent Engineering for High-performance Inorganic-organic Hybrid Perovskite Solar Cells. *Nature Materials*, Vol. 13, No. 9.

Jeong, D., Lee, D., Seo, S., Lim, S. Y., Zhang, Y., Shin, H., Cheong, H., & Park, N.. 2019. Perovskite Cluster-containing Solution for Scalable D-bar Coating toward High-throughput Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, Vol. 4, Iss. 5.

Kim, B. J., Kim, D. H., Kwon, S. L., Park, S. Y., Li, Z., Zhu, K., & Jung, H. S.. 2016. Selective Dissolution of Halide Perovskites as a Step towards Recycling Solar Cells. *Nature Communications*, Vol. 7.

Kim, B. J., Kim, D. H., Lee, Y., Shin, H., Han, G. S., Hong, J. S., Mahmood, K., Ahn, T. K., Joo, Y., Hong, K. S., Park, N., Lee, S., & Jung, H. S.. 2015. Highly Efficient and Bending Durable Perovskite Solar Cells: toward a Wearable Power Source. *Energy & Environmental Science*, Vol. 8, Iss. 3.

Kim, S., Oh, H., Kang, G., Han, I. K., Jeong, I., & Park, M.. 2020. High-Power and Flexible Indoor Solar Cells via Controlled Growth of Perovskite Using a Greener Antisolvent. *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 3, No. 7.

Kim, Y. Y., Yang, T., Suhonen, R., Kemppainen, A., Hwang, K., Jeon, N. J., & Seo, J.. 2020. Roll-to-roll Gravure-printed Flexible Perovskite Solar Cells Using Eco-friendly Antisolvent Bathing with Wide Processing Window. *Nature Communications*, Vol. 11.

Lee, D. K., Jeong, D., Ahn, T. K., & Park, N. G.. 2019. Precursor Engineering for a Large-area Perovskite Solar Cell with >19% Efficiency. *ACS Energy Letters*, Vol. 4, Iss. 10.

Lee, D., Lim, K., Lee, J., & Park, N.. 2021. Scalable Perovskite Coating via Anti-solvent-free Lewis Acid-base Adduct Engineering for Efficient Perovskite Solar Modules. *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 9, No. 5.

Lee, J. W., Kim, H. S., & Park, N. G.. 2016. Lewis Acid-base Adduct Approach for High Efficiency Perovskite Solar Cells. *Accounts of Chemical Research*, Vol. 49, No. 2.

Lee, J., Byranvand, M. M., Kang, G., Son, S., Y., Song, S., Kim, G., & Park, T.. 2017. Green-solvent-processable, Dopant-free Hole-transporting Materials for Robust and Efficient Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 139, No. 35.

Lee, J., Kim, G., Kim, M., Park, S. A., & Park, T.. 2020. Nonaromatic Green-Solvent-Processable, Dopant-Free, and Lead-Capturable Hole Transport Polymers in Perovskite Solar Cells with High Efficiency. *Advanced Energy Materials*, Vol. 10, Iss. 8.

Li, F., Zhang, Y., Jiang, K. J., Zhang, C., Huang, J. H., Wang, H., Fan, H., Wang, P., Chen, Y., Zhao, W., Li, X., Yang, L. M., Song, Y., & Li, Y.. 2018. A Novel Strategy for Scalable High-Efficiency Planar Perovskite Solar Cells with New Precursors and Cation Displacement Approach. *Advanced Materials*, Vol. 30, Iss. 44.

Li, J., Wang, H., Chin, X. Y., Dewi, H. A., Vergeer, K., Goh, T. W., Lim, J. W. M., Lew, J. H., Loh, K. P., Soci, C., Sum, T. C., Bolink, H. J., Mathews, N., Mhaisalkar, S., & Bruno, An.. 2020. Highly Efficient Thermally Co-evaporated Perovskite Solar Cells and Mini-modules. *Joule*, Vol. 4, Iss. 5.

Li, Y., Meng, L., Yang, Y. M., Xu, G., Hong, Z., Chen, Q., You, J., Li, G., Yang, Y., & Li, Y.. 2016. High-efficiency Robust Perovskite Solar Cells on Ultrathin Flexible Substrates. *Nature Communications*, Vol. 7.

- Lim, K., Lee, D., Lee, J., & Park, N.. 2020. 17% Efficient Perovskite Solar Mini-module via Hexamethylphosphoramide (HMPA)-adduct-based Large-area D-bar Coating. *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 8, No. 18.
- Liu, Z., Krückemeier, L., Krogmeier, B., Klingebiel, B., Márquez, J. A., Levcenko, S., Öz, S., Mathur, S., Rau, U., Unold, T., & Kirchartz, T.. 2019. Open-Circuit Voltages Exceeding 1.26 V in Planar Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, Vol. 4, Iss. 1.
- Noel, N. K., Abate, A., Stranks, S. D., Parrott, E. S., Burlakov, V. M., Goriely, A., & Snaith, H. J.. 2014. Enhanced Photoluminescence and Solar Cell Performance via Lewis Base Passivation of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites. *American Chemical Society nano*, Vol. 8, No. 10.
- Ogomi, Y., Morita, A., Tsukamoto, S., Saitho, T., Shen, Q., Toyoda, T., Park, M., Kim, H. J., Jeong, I., Lee, J., Lee, H., Son, H. J., Kim, D. E., & Ko, M. J.. 2015. Mechanically Recoverable and Highly Efficient Perovskite Solar Cells: Investigation of Intrinsic Flexibility of Organic-Inorganic Perovskite. *Advanced Energy Materials*, Vol. 5, Iss. 22.
- Park, S. Y., Park, J., Kim, B. J., Lee, H., Walsh, A., Zhu, K., Kim, D. H., & Jung, H. S.. 2020. Sustainable Lead Management in Halide Perovskite Solar Cells. *Nature Sustainability*, Vol. 3, No. 12.
- Poll, C. G., Nelson, G. W., Pickup, D. M., Chadwick, A. V., Riley, D. J., & Payne, D. J.. 2016. Electrochemical Recycling of Lead from Hybrid Organic-inorganic Perovskites Using Deep Eutectic Solvents. *Green Chemistry*, Vol. 18, Iss. 10.
- Tseng, Z. L., Chiang, C. H., & Wu, C. G. 2020. Highly Stable $\text{FAXMA1} - \text{xPbI}_3 - \text{xBrx-2P}$ Precursor for Crystalizing High-Quality, Large-Area Perovskite Film in an Ambient Atmosphere. *Solar RRL*, Vol. 4, Iss. 1.
- Wang, M., Fu, Q., Yan, L., Huang, J., Ma, Q., Humayun, M., Pi, W., Chen, X., Zheng, Z., & Luo, W.. 2020. Systematic Optimization of Perovskite Solar Cells via Green Solvent Systems. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 387.
- Wang, Y., Wu, J., Zhang P., Liu, D., Zhang, T., Ji, L., Gu, X., Chen, Z. D., & Li, S.. 2017. Stitching Triple Cation Perovskite by a Mixed Anti-solvent Process for High Performance Perovskite Solar Cells. *Nano Energy*, Vol. 39.
- Wojciechowski, K., Stranks, S. D., Abate, A., Sadoughi, G., Sadhanala, A., Kopidakis, N., Rumbles, G., Li, C., Friend, R. H., Jen, A. K., & Snaith, H. J.. 2014. Heterojunction Modification for Highly Efficient Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells. *American Chemical Society nano*, Vol. 8, No. 12.
- Xie, L., Chen, J., Vashishtha, P., Zhao, X., Shin, G. S., Mhaisalkar, S. G., & Park, N.. 2019. Importance of Functional Groups in Cross-linking Methoxysilane Additives for High-efficiency and Stable Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, Vol. 4, Iss. 9.
- Yang, F., Liu, J., Lu, Z., Dai, P., Nakamura, T., Wang, S., Chen, L., Wakamiya, A., & Matsuda, K.. 2020. Recycled Utilization of a Nanoporous Au Electrode for Reduced Fabrication Cost of Perovskite Solar Cells. *Advanced Science*, Vol. 7, Iss. 6.
- Yang, M., Kim, D. H., Klein, T. R., Li, Z., Reese, M. O., Tremolet De Villers, B. J., Berry, J. J., Van Hest, M. F. A. M., & Zhu, K.. 2018. Highly Efficient Perovskite Solar Modules by Scalable Fabrication and Interconnection Optimization. *ACS Energy Letters*, Vol. 3, Iss. 2.
- Yoon, J., Sung, H., Lee, G., Cho, W., Ahn, N., Jung, H. S., & Choi, M.. 2017. Superflexible, High-efficiency Perovskite Solar Cells Utilizing Graphene Electrodes: Towards Future Foldable Power Sources. *Energy & Environmental Science*, Vol. 10, Iss. 1.
- Yoshino, K., Pandey, S. S., Ma, T., & Hayase, S.. 2014. All-solid Perovskite Solar Cells with $\text{HOCO-R-NH}_3\text{-I}$ -Anchor-group Inserted between Porous Titania and Perovskite. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, No. 30.
- Yun, Y., Wang, F., Huang, H., Fang, Y., Liu, S., Huang, W., Cheng, Z., Liu, Y., Cao, Y., Gao, M., Zhu, L., Wang, L., Qin, T., & Huang, W.. 2020. A Nontoxic Bifunctional (Anti)Solvent as Digestive-ripening Agent for High-performance Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, Vol. 32, Iss. 14, e1907123.
- Zhang, J., Hu, Z., Huang, L., Yue, G., Liu, J., Lu, X., Hu, Z., Shang, M., Han, L., & Zhu, Y.. 2015. Bifunctional Alkyl Chain Barriers for Efficient Perovskite Solar Cells. *Chemical Communications*, Vol. 51, Iss. 32.
- Zhao, P., Kim, B. J., Ren, X., Lee, D. G., Bang, G. J., Jeon, J. B., Kim, W. B., & Jung, H. S.. 2018. Antisolvent with an Ultrawide Processing Window for the One-step Fabrication of Efficient and Large-area Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, Vol. 30, Iss. 49, e1802763.
- Zheng, X., Chen, B., Wu, C., & Priya, S.. 2015. Room Temperature Fabrication of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ by Anti-solvent Assisted Crystallization Approach for Perovskite Solar Cells with Fast Response and Small J-V Hysteresis. *Nano energy*, Vol. 17.
- Zhu, Z., Bai, Y., Liu, X., Chueh, C., Yang, S., & Jen, A. K.. 2016. Enhanced Efficiency and Stability of Inverted Perovskite Solar Cells Using Highly Crystalline SnO_2 Nanocrystals as the Robust Electron-transporting Layer. *Advanced Materials*, Vol. 28, No. 30.

