(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월28일
(11) 등록번호 10-2736481
(24) 등록일자 2024년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 7/02 (2006.01) *C30B 29/12* (2006.01)
H01L 31/032 (2006.01) *H01L 31/075* (2006.01)
H10K 30/15 (2023.01) *H10K 30/40* (2023.01)
H10K 30/50 (2023.01) *H10K 30/81* (2023.01)
H10K 30/85 (2023.01) *H10K 30/86* (2023.01)
H10K 85/50 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C30B 7/02 (2013.01)
C30B 29/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0118510
(22) 출원일자 2023년09월06일
심사청구일자 2023년09월06일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150121335 A*
KR1020230068982 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김우식
경기도 수원시 영통구 영통로 460, 305-1803(영통동, 대우.동신아파트)
임상혁
경기도 화성시 동탄순환대로21길 53, 1314-301(청계동, 동탄역 롯데캐슬알바트로스)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 천지

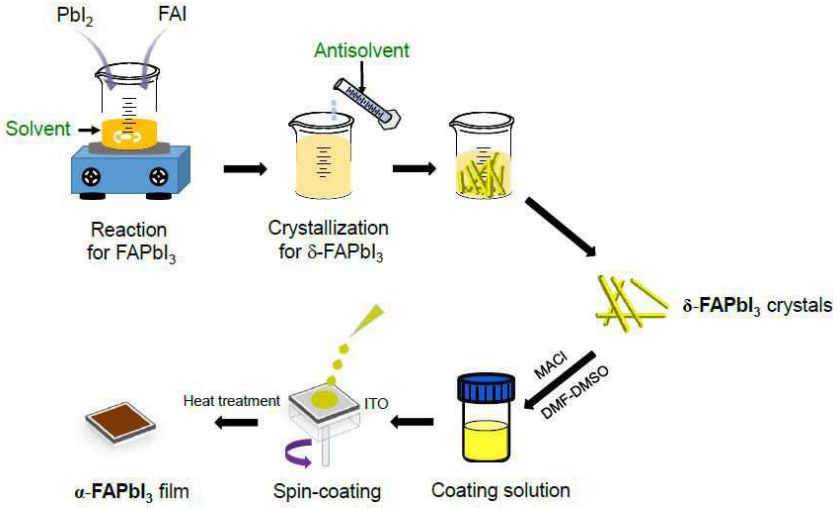
전체 청구항 수 : 총 17 항 심사관 : 김운천

(54) 발명의 명칭 **친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법, 이로부터 제조된 페로브스카이트 결정, 광흡수층 및 태양전지**

(57) 요 약

인체에 무해하고, 고순도의 페로브스카이트 결정을 용이하게 합성할 수 있는 페로브스카이트 결정의 제조방법이 제공된다. 본 발명의 일 측면에 따르면, (S1) 페로브스카이트 전구체와 인체 무독성 용매를 포함하는 페로브스카이트 용액을 준비하는 단계; 및 (S2) 상기 페로브스카이트 용액과 반용매(Anti-solvent)를 혼합하여 페로브스카이트 결정을 제조하는 단계; 를 포함하고, 상기 반용매는 극성 비양성자성 용매를 포함하는, 친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 31/032 (2013.01)
H01L 31/075 (2024.01)
H10K 30/15 (2023.02)
H10K 30/40 (2023.02)
H10K 30/50 (2023.02)
H10K 30/81 (2023.02)
H10K 30/85 (2023.02)
H10K 30/86 (2023.02)
H10K 85/50 (2023.02)

(72) 발명자
만달 타락 나쓰
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 경희대학교 국제캠퍼스 공과대학 463호
허진혁
경기도 수원시 영통구 영일로 8, 메가플러스 301호(영통동)
김진수
경기도 성남시 분당구 수내로 206, 305-1302(수내동, 푸른마을)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711192376
과제번호	2021R1A5A6002853
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	결정기능화공정기술센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711183915
과제번호	2022R1A2C3004964
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	페로브스카이트 광전소자 한계효율 극복 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

(S1) 페로브스카이트 전구체와 인체 무독성 용매를 포함하는 페로브스카이트 용액을 준비하는 단계; 및

(S2) 상기 페로브스카이트 용액과 반용매(Anti-solvent)를 혼합하여 페로브스카이트 결정을 제조하는 단계; 를 포함하고,

상기 인체 무독성 용매는 포스페이트계 용매를 포함하며,

상기 반용매는 극성 비양성자성 용매를 포함하는,

친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 인체 무독성 용매의 도너 넘버(Donor number, DN)는 22 내지 26 kcal/mol인,

친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 인체 무독성 용매의 도너 넘버(Donor number, DN)는 25 내지 26 kcal/mol인,

친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법.

청구항 4

삭제

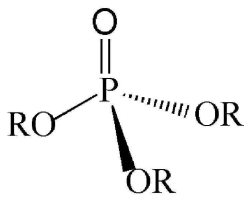
청구항 5

제1항에 있어서,

상기 포스페이트계 용매는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인,

친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R은 각각 독립적으로 탄소 수 1 내지 6의 사슬형 또는 가지형 알킬기이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 반용매는 유전상수(Dielectric constant)가 16 이상인,

친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 반용매는 유전상수(Dielectric constant)가 24 이상인,

친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 반용매는 유전상수(Dielectric constant)가 28 이상인,

친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 반용매는 유전상수(Dielectric constant)가 32 내지 40인,

친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 반용매의 상대극성(Relative polarity)은,

상대극성이 1.0인 물을 기준으로, 0.4 초과 0.6 이하인,

친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 반용매의 상대극성(relative polarity)은,

상대극성이 1.0인 물을 기준으로, 0.4 초과 0.5 이하인,

친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 반용매는 아세토나이트릴(CH_3CN)을 포함하는,

친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정은 하기 일반식 1로 표시되는 화합물을 포함하는,

친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법:

[일반식 1]

$A_aB_bX_c$

상기 일반식 1에서,

A는 1가 유기양이온 또는 1가 금속양이온이고,

B는 2가 또는 3가 금속양이온이고,

X는 1가 음이온이고

a, b 및 c는 모두 자연수로, a+2b=c 또는 a+3b=4c를 만족한다.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정은 δ-$FAPbI_3$인,

친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 및 제5항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법으로 제조된, 페로브스카이트 결정.

청구항 16

제15항에 따른 페로브스카이트 결정으로 제조된, 광흡수층.

청구항 17

제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 및 제2 전극 사이에 배치된 제16항에 따른 광흡수층; 을 포함하는,

태양전지.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 제1 전극 및 상기 광흡수층 사이에 배치된 정공수송층; 및

상기 제2 전극 및 상기 광흡수층 사이에 배치된 전자수송층; 을 더 포함하는,

태양전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법, 이로부터 제조된 페로브스카이트 결정, 광흡수층 및 태양전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 페로브스카이트(Perovskite)는 가시광선 영역을 포함한 넓은 파장 영역을 흡수하며 형성된 전자와 정공의 이동이 매우 빠르고, 높은 외부양자효율(External quantum efficiency; EQE)을 갖고 있어, 고효율 박막 태양전지의 소재로서 각광받고 있다.

[0003] 일반적으로 페로브스카이트 결정으로 제조된 광흡수층은 용매 공정(Solvent process)을 이용하여 제조되었다. 일 예시로, 상용되는 페로브스카이트 결정은 용매를 이용하여 FAI와 PbI_2로 $FAPbI_3$를 포함하는 페로브스카이트 용액을 제조한 후, 상기 페로브스카이트 용액을 기판 등에 스핀코팅하고 고온에서 상기 용매를 증발시켜 박막을 제조하는 방법이 이용되었다. 그러나 이러한 공정으로 제조된 페로브스카이트 결정은 빛에 의해 불활성화된 상(phase)이 형성되어 태양전지의 성능이 저하되는 문제점이 발생하거나, 페로브스카이트 결정에 불순물이 포함되어 박막의 성능에 악영향을 끼치는 문제점이 있었다.

[0004] 또 다른 측면에서 기존 페로브스카이트 결정은 FAI와 PbI_2와 같은 페로브스카이트 전구체를 DMF(Dimethylformamide) 등의 용매에 용해시킨 다음, $FAPbI_3$를 합성하는 방법이 이용되었다. 하지만 이러한 방법에서 사용되는 DMF는 인체에 암을 유발하는 물질로서 산업적 활용이 매우 제한되며, 인체에 유해한 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 인체에 무해한 친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 불순물의 함량이 낮은 페로브스카이트 결정의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 태양전지의 출력에너지 및 발전 품질을 향상시킬 수 있는 페로브스카이트 결정의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 장시간 태양전지가 구동되었을 때 전력변환효율의 변화율이 낮은 페로브스카이트 결정의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 페로브스카이트 결정의 제조방법으로 제조된 페로브스카이트 결정을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 페로브스카이트 결정으로 제조된 광흡수층을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 광흡수층을 포함하는 태양전지를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 발명의 실시예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 청구범위에 나타낸 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제1 측면에 따르면, (S1) 페로브스카이트 전구체와 인체 무독성 용매를 포함하는 페로브스카이트 용액을 준비하는 단계; 및 (S2) 상기 페로브스카이트 용액과 반용매(Anti-solvent)를 혼합하여 페로브스카이트 결정을 제조하는 단계; 를 포함하고, 상기 반용매는 극성 비양성자성 용매를 포함하는, 친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법을 제공한다.

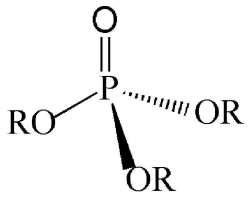
[0014] 본 발명의 제2 측면에 따르면, 상기 제1 측면에 있어서 상기 인체 무독성 용매의 도너 넘버(Donor number, DN)는 22 내지 26 kcal/mol일 수 있다.

[0015] 본 발명의 제3 측면에 따르면, 상기 제1 또는 제2 측면에 있어서 상기 인체 무독성 용매의 도너 넘버(Donor number, DN)는 25 내지 26 kcal/mol일 수 있다.

[0016] 본 발명의 제4 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제3 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 인체 무독성 용매는 포스페이트계 용매를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 제5 측면에 따르면, 상기 제4 측면에 있어서 상기 포스페이트계 용매는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0018] [화학식 1]

[0019] 

[0020] 상기 화학식 1에서, R은 각각 독립적으로 탄소 수 1 내지 6의 사슬형 또는 가지형 알킬기이다.

[0021] 본 발명의 제6 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제5 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 반용매는 유전상수(Dielectric constant)가 16 이상일 수 있다.

[0022] 본 발명의 제7 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제6 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 반용매는 유전상수(Dielectric constant)가 24 이상일 수 있다.

[0023] 본 발명의 제8 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제7 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 반용매는 유전상수(Dielectric constant)가 28 이상일 수 있다.

[0024] 본 발명의 제9 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제8 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 반용매는 유전상수(Dielectric constant)가 32 내지 40일 수 있다.

[0025] 본 발명의 제10 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제9 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 반용매의 상대극성(Relative polarity)은, 상대극성이 1.0인 물을 기준으로, 0.4 초과 0.6 이하일 수 있다.

[0026] 본 발명의 제11 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제10 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 반용매의 상대극성(relative polarity)은, 상대극성이 1.0인 물을 기준으로, 0.4 초과 0.5 이하일 수 있다.

[0027] 본 발명의 제12 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제11 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 반용매는 아세토나이트릴(CH_3CN)을 포함할 수 있다.

[0028] 본 발명의 제13 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제12 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 페로브스카이트 결정은 하기 일반식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0029] [일반식 1]

[0030] $A_aB_bX_c$

[0031] 상기 일반식 1에서, A는 1가 유기양이온 또는 1가 금속양이온이고, B는 2가 또는 3가 금속양이온이고, X는 1가 음이온이고 a, b 및 c는 모두 자연수로, a+2b=c 또는 a+3b=4c를 만족한다.

[0032] 본 발명의 제14 측면에 따르면, 상기 제13 측면에 있어서 상기 페로브스카이트 결정은 δ-$FAPbI_3$일 수 있다.

[0033] 본 발명의 제15 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제14 측면 중 어느 하나에 따른 친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법으로 제조된, 페로브스카이트 결정을 제공한다.

[0034] 본 발명의 제16 측면에 따르면, 상기 제15 측면에 따른 페로브스카이트 결정으로 제조된, 광흡수층을 제공한다.

[0035] 본 발명의 제17 측면에 따르면, 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 및 제2 전극 사이에 배치된 상기 제16 측면에 따른 광흡수층; 을 포함하는, 태양전지를 제공한다.

[0036] 본 발명의 제18 측면에 따르면, 상기 제17 측면에 있어서 상기 제1 전극 및 상기 광흡수층 사이에 배치된 정공수송층; 및 상기 제2 전극 및 상기 광흡수층 사이에 배치된 전자수송층; 을 더 포함하는, 태양전지를 제공한다.

[0037] 상기 과제의 해결 수단은, 본 발명의 특징을 모두 열거한 것은 아니다. 본 발명의 다양한 특징과 그에 따른 장점과 효과는 아래의 구체적인 실시예를 참조하여 보다 상세하게 이해될 수 있을 것이다.

발명의 효과

[0038] 본 발명의 일 측면(Aspect)에 따르면, 인체에 무해한 친환경적인 페로브스카이트 결정의 제조방법을 구현함과 동시에 불순물의 함량이 낮은 고순도의 페로브스카이트 결정을 쉽게 제조할 수 있다. 이에 따라 페로브스카이트 결정을 태양전지의 광흡수층에 적용할 경우 태양전지의 전력변환효율 및 발전품질에 해당하는 곡선인자가 동시에 높아질 수 있다.

[0039] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 낮은 트랩 밀도를 나타내어, 높은 V_{bi}(Built-in potential)를 유도함에 따라, 생성된 캐리어를 분리하고 높은 V_{oc}(Open-circuit voltage)를 달성하는 원동력을 제공할 수 있다. 이에 따라 장시간 태양전지의 성능 안정성에 크게 기여할 수 있다.

[0040] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용을 설명하면서 함께 기술한다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 결정의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

도 2는 다양한 용매를 상대극성(Relative polarity)과 도너 넘버(Donor number, DN)로 분류한 것이다.

도 3은 실시예 1에 따른 생성물(δ-$FAPbI_3$)의 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope) 사진이다.

도 4a는 FAI, PbI_2 및 실시예 1에 따른 생성물의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과이다.

도 4b는 실시예 1에 따른 생성물 및 이의 계산된 XRD 분석 결과이다.

도 4c는 참조예 1 내지 3에 따른 생성물, 시뮬레이션 δ-$FAPbI_3$, 및 시뮬레이션 PbI_2·DMSO의 XRD 분석 결과이다.

도 5는 반용매와 용매의 부피비에 따른, 실시예 1의 생성물($FAPbI_3$)의 용해도이다.

도 6은 실시예 1에 따른 생성물의 UV-vis 흡수 스펙트럼 결과이다.

도 7은 실시예 1에 따른 생성물(δ-$FAPbI_3$)의 TGA(Thermogravimetric analysis) 및 DTG(Derivative thermogravimetric) 분석결과이다.

도 8은 실시예 1에 따른 생성물(δ-$FAPbI_3$)의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 결과이다.

도 9는 실시예 1에 따른 생성물의 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 분석 결과이다.

도 10은 실시예 1에 따른 생성물의 SEM-EDS(Scanning electron microscope- Energy dispersive spectrum) 스펙

트럼이다.

도 11a는 실시예 2 및 비교예 3에 따른 태양전지의 전류밀도-전압의 그래프(J-V curve)이다.

도 11b는 실시예 2 및 비교예 3에 따른 태양전지의 외부양자효율(External Quantum Efficiency; EQE)이다.

도 11c는 실시예 2 및 비교예 3의 태양전지 각각의 시간(s)의 경과에 따른SPO(Stabilized power outputs)이다.

도 11d는 실시예 2 및 비교예 3의 태양전지 각각의 C^{-2}-V 그래프이다.

도 11e는 실시예 2 및 비교예 3의 태양전지 각각의 시간(h)의 경과에 따른 전력변환효율(%)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 본 명세서에서 단수의 표현은 문맥 상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0043] 본 명세서에서 용어 '내지'를 사용하여 나타낸 수치의 범위는, 상기 용어의 앞과 뒤에 기재된 값을 각각 하한값과 상한 값으로 포함하는 수치의 범위를 나타낸다. 임의의 수치범위의 상한과 하한으로의 수치 값이 각각 복수 개로 개시된 경우, 본 명세서에서 개시하는 수치의 범위는 복수의 하한 값 중 임의의 하나의 값 및 복수의 상한 값 중 임의의 하나의 값을 각각 하한 값 및 상한 값으로 하는 임의의 수치의 범위로 이해될 수 있다.

[0044] 본 명세서에서 "약(About)" 과 같은 용어는 최종 결과가 현저히 변화하지 않도록 변형된 용어의 합리적인 편차량을 의미한다. 이러한 용어는 편차가 단어의 의미를 변형시켜 무효화하지 않는 한도 내에서 적어도 ±5% 또는 적어도 ±10%의 편차를 포함하는 것으로 해석될 수 있다.

[0045] 본 명세서에서 "인체 무독성 용매"는 인체에 유해하지 않는 용매로, 구체적으로 GHS 심볼(Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals Symbol)에 준거하여 인체 유해성(Health hazard)이 표시되지 않는 용매로 정의될 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 측면에 따르면, (S1) 페로브스카이트 전구체와 인체 무독성 용매를 포함하는 페로브스카이트 용액을 준비하는 단계; 및 (S2) 상기 페로브스카이트 용액과 반용매(Anti-solvent)를 혼합하여 페로브스카이트 결정을 제조하는 단계; 를 포함하고, 상기 반용매는 극성 비양성자성 용매를 포함하는, 친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법을 제공한다.

[0047] 종래에는 페로브스카이트 전구체를 용해시키는 용매로 사용되는 DMF(Dimethylformamide)는 체내 흡입 및 흡수될 경우 인체에 간 독성을 유발함에 따라 간염을 야기하는 문제점이 있었다. 또한, 종래 상용되는 페로브스카이트 결정의 제조방법으로 제조된 페로브스카이트 결정은 불순물이 포함되어 순도 및 결정화도가 낮은 결정이 수득되는 문제점이 있었다. 이로 인해 광흡수층의 성능에 부정적인 영향을 끼치며, 빛에 의해 불활성화된 상(Phase)의 형성으로 태양전지의 성능 저하가 발생하는 문제점이 있었다.

[0048] 본 발명의 일 측면에 따르면, 페로브스카이트 전구체를 용해시키는 용매로 인체 무독성 용매를 사용하는 단계 및 결정화 단계에서 반용매로 극성 비양성자성 용매를 사용하는 단계를 조합함으로써, 인체에 무해한 친환경적인 페로브스카이트 결정의 제조방법을 구현함과 동시에 불순물의 함량이 낮은 고순도의 페로브스카이트 결정을 쉽게 제조할 수 있다. 이에 따라 페로브스카이트 결정을 태양전지의 광흡수층에 적용할 경우 태양전지의 전력변환효율 및 발전품질에 해당하는 곡선인자가 동시에 높아질 수 있다. 본 발명의 다른 측면에 따르면, 파우더(Powder) 형태의 페로브스카이트로 제조된 광흡수층이 적용된 태양전지 대비, 페로브스카이트 결정으로 제조된 광흡수층이 적용된 태양전지는 낮은 트랩 밀도를 나타내어, 높은 V_{bi}(Built-in potential)를 유도함에 따라, 생성된 캐리어를 분리하고 높은 V_{oc}(Open-circuit voltage)를 달성하는 원동력을 제공할 수 있다. 이에 따라 장시간 태양전지의 성능 안정성에 크게 기여할 수 있다.

[0049] 이하에서는, 본 발명의 구성을 보다 상세히 설명한다.

[0050] **1. 친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법 및 페로브스카이트 결정**

[0051] 본 발명에 따른 친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법은 페로브스카이트 전구체를 용해시키기 위해 (S1) 페로브스카이트 전구체와 인체 무독성 용매를 포함하는 페로브스카이트 용액을 준비하는 단계를 포함한다.

[0052] 본 발명에 따른 인체 무독성 용매는 상기 페로브스카이트 전구체를 용해시키는 용매로 작용함과 동시에 인체에 무해한 친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법을 구현할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 인체 무독성 용매는

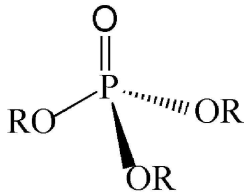
결정화 단계에서 용이하게 단결정의 페로브스카이트 결정이 석출되는데 영향을 끼칠 수 있다. 예를 들어 상기 인체 무독성 용매와 페로브스카이트 전구체 간의 상호작용에 따른 안정성 정도에 따라 결정 석출 여부가 달라질 수 있다.

[0053] 본 발명의 몇몇 실시형태에서, 상기 인체 무독성 용매의 도너 넘버(Donor number, DN)는 22 내지 26 kcal/mol, 23 내지 26 kcal/mol, 24 내지 26 kcal/mol, 또는 25 내지 26 kcal/mol일 수 있다. 여기서 도너 넘버는 용매분자가 루이스 염기로 작용할 때의 전자쌍 공여성을 표시하는 척도이다. 구체적으로 상기 인체 무독성 용매의 도너 넘버가 상기 수치 범위 내를 만족할 때 인체 무독성 용매 분자와 페로브스카이트 전구체(예: Pb^{2+}) 간의 안정한 형태의 착물(Complex)을 형성하지 못할 수 있고, 이에 따라 고순도 단결정 형태의 페로브스카이트 결정이 용이하게 석출될 수 있다.

[0054] 본 발명의 몇몇 실시형태에서, 상기 인체 무독성 용매는 포스페이트계 용매를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 인체 무독성 용매가 포스페이트계 용매를 포함함으로써, 인체에 무해한 친환경적인 페로브스카이트 결정의 제조공정을 용이하게 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 고순도 단결정 형태의 페로브스카이트 결정을 용이하게 석출할 수 있다. 더욱 구체적으로 인체 무독성 용매로 포스페이트계 용매를 사용하고, 반용매로 극성 비성자성 용매를 사용함으로써, 파우더 형태가 아닌 단결정 형태의 고순도 페로브스카이트 결정을 용이하게 제조할 수 있다.

[0055] 구체적으로 상기 포스페이트계 용매는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0056] [화학식 1]

[0057] 

[0058] 상기 화학식 1에서, R은 각각 독립적으로 탄소 수 1 내지 6의 사슬형 또는 가지형 알킬기, 탄소 수 1 내지 6의 사슬형 또는 가지형 알킬기, 탄소 수 2 내지 5의 사슬형 또는 가지형 알킬기, 탄소 수 2 내지 4의 사슬형 또는 가지형 알킬기, 또는 탄소 수 2 내지 3의 사슬형 또는 가지형 알킬기일 수 있다. 구체적으로 상기 탄소 수가 상기 수치 범위 내를 만족할 때, 적정 수준의 도너 넘버를 만족함으로써, 고순도 단결정 형태의 페로브스카이트 결정을 용이하게 석출할 수 있음과 동시에 페로브스카이트 전구체를 효과적으로 용해시킬 수 있다.

[0059] 본 발명에 따른 친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법은 반용매 결정화방법을 이용하여 페로브스카이트 용액으로부터 페로브스카이트 결정을 석출하기 위해 (S2) 상기 페로브스카이트 용액과 반용매(Anti-solvent)를 혼합하여 페로브스카이트 결정을 제조하는 단계를 포함한다.

[0060] 본 발명에 따른 반용매는 안정된 페로브스카이트 용액의 농도를 평형농도 이상으로 변화시킴으로써, 용해도의 변화를 유도하는 구동력을 제공하기 위해 극성 비양성자성 용매를 포함한다. 구체적으로 상기 반용매가 극성 비양성자성 용매를 포함함으로써, 페로브스카이트 결정에 포함된 불순물의 함량을 현저히 낮추어 순도가 높은 단결정 형태의 페로브스카이트 결정을 용이하게 석출할 수 있다. 여기서 상기 극성 양성자성 용매는 산성 양성자를 가지지 않는 극성 용매로 정의될 수 있고, 극성 용매는 분자 전체의 이중극자 모멘트의 합이 0이 아닌 용매로 정의될 수 있다.

[0061] 본 발명의 몇몇 실시형태에서, 상기 반용매는 유전상수(Dielectric constant)가 16 이상, 24 이상, 28 이상, 32 내지 40일 수 있다. 구체적으로 상기 반용매의 유전상수가 상기 수치 범위 내를 만족할 때, 반용매 결정화 단계가 순조롭게 진행되어 고순도의 페로브스카이트 결정이 석출될 수 있다.

[0062] 본 발명의 몇몇 실시형태에서, 상기 반용매의 상대극성(Relative polarity)은, 상대극성이 1.0인 물을 기준으로, 0.4 초과 0.6 이하, 구체적으로 0.4 초과 0.5 이하일 수 있다. 상기 반용매의 상대극성이 상기 수치 범위 내를 만족할 때, 반용매 결정화 단계가 순조롭게 진행되어 고순도의 페로브스카이트 결정이 석출될 수 있다. 예를 들어, 상기 반용매는 아세토나이트릴(CH_3CN)을 포함할 수 있다.

[0063] 본 발명에 따른 페로브스카이트 결정은 하기 일반식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0064] [일반식 1]

[0065] $A_aB_bX_c$

[0066] 상기 일반식 1에서, A는 1가 유기양이온 또는 1가 금속양이온이고, B는 2가 또는 3가 금속양이온이고, X는 1가 음이온이고, a, b, 및 c는 모두 자연수로, a+2b=c 또는 a+3b=4c를 만족한다.

[0067] 일 예시에 따르면, a+2b=c를 만족할 때, A는 FA(Formamidinium) 또는 MA(Methylammonium)이고, B는 Pb, Sn, Ti, Nb, Zr, 및 Ce 중 어느 하나이고, X는 할로겐원소일 수 있다. 구체적으로, 상기 페로브스카이트 결정은 δ-$FAPbI_3$일 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 페로브스카이트 결정은 델타 상(δ-Phase)의 단결정(Single crystal)일 수 있다. 단결정이란 고체에서 원자들이 규칙성을 가지고 배열되어 있는 구조로 한 고체 덩어리 전체가 동일한 규칙성을 가지고 있는 결정을 의미한다.

[0068] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 친환경 페로브스카이트 결정의 제조방법으로 제조된, 페로브스카이트 결정을 제공한다.

[0069] 본 발명에 따른 페로브스카이트 결정은 불순물이 배제된 결정으로 고순도 상태일 수 있다. 이에 따라 고순도의 페로브스카이트 결정으로 제조된 광흡수층을 태양전지 소자에 적용하여, 태양전지의 곡선인자와 전력변환효율 등의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0070] 예를 들어, 상기 페로브스카이트 결정은 육각 막대(Hexagonal rod)의 형상을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 페로브스카이트 결정은 길이가 800 내지 1,500㎛, 또는 900 내지 1,100㎛일 수 있고, 직경이 50 내지 90㎛, 또는 60 내지 80㎛일 수 있다. 상기 페로브스카이트 결정의 길이 및 직경이 상기 수치 범위 내를 만족할 때, 광흡수층 형성용 조성물에 페로브스카이트 결정이 효과적으로 분산될 수 있고 광흡수층 형성용 조성물의 도포성이 유리해질 수 있다.

[0071] **2. 광흡수층**

[0072] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 페로브스카이트 결정으로 제조된, 광흡수층을 제공한다.

[0073] 본 발명에 따른 광흡수층의 제조방법은 페로브스카이트 결정 및 혼합 용매를 포함하는 광흡수층 형성용 조성물을 준비하는 단계; 상기 광흡수층 형성용 조성물을 기판 상에 코팅하는 단계; 및 상기 코팅된 광흡수층 형성용 조성물을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0074] 예를 들어, 혼합 용매는 특별히 제한되지 않지만 예를 들어, DMF(Dimethylformamide)와 DMSO(Dimethyl sulfoxide)가 혼합된 혼합 용매일 수 있다.

[0075] 구체적으로 상기 광흡수층 형성용 조성물을 코팅하는 방법은 특별히 제한되지 않고 다양한 코팅 방법이 이용될 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 방법은 스프레이 코팅, 또는 스핀코팅 방법일 수 있고, 구체적으로 서로 다른 회전 수 및 회전시간을 갖는 2단계 이상의 스핀코팅 방법을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 2단계 이상의 스핀코팅방법을 사용함으로써, 광흡수층 형성용 조성물의 코팅 용이성이 보다 향상될 수 있다.

[0076] 예를 들어, 상기 기판은 특별히 제한되지 않고 ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluoride-doped Tin Oxide), ZnO(Zinc Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide) 또는 AZO(Al-doped Zinc Oxide) 등의 금속 산화물계 투명 전극일 수 있다. 또 다른 예시로 상기 기판은 유리(Glass); 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리스티렌(PS), 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리이미드(PI); 등의 광투과율이 높은 고분자 기판이거나, 상술한 금속산화물계 투명 전극 및 상기 고분자 기판의 조합일 수 있다.

[0077] 본 발명에 따른 광흡수층은 빛 에너지를 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성할 수 있다. 상기 광흡수층의 두께는 예를 들어, 50 내지 500nm일 수 있다.

[0078] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 광흡수층은 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 광흡수층은 단일층 또는 2 이상의 다중층 구조일 수 있다.

[0079] 이하, 도 1을 참고하여 본 발명의 구성을 보다 상세히 설명한다.

[0080] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 결정의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

[0081] 도 1을 참고하면, 본 발명에 따른 페로브스카이트 결정의 제조방법은 페로브스카이트 전구체(PbI_2 및 FAI) 및 인체 무독성 용매를 포함하는 페로브스카이트 용액을 준비하는 단계; 및 상기 페로브스카이트 용액에 반용매를 첨가 및 혼합하여 $FAPbI_3$ 결정을 합성하는 단계를 포함할 수 있다. 그 다음으로, 혼합 용매(DMF/DMSO)와 상기

$FAPbI_3$ 결정을 혼합하여 제조된 광흡수층 형성용 조성물을 ITO 기판 상에 스핀 코팅 방법으로 코팅한 후 열처리 단계를 거칠 경우 필름 형태의 광흡수층을 형성할 수 있다.

[0082] **3. 태양전지**

[0083] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 및 제2 전극 사이에 배치된 몇몇 실시형태에 따른 광흡수층을 포함하는 태양전지를 제공한다.

[0084] 본 발명에 따른 제1 전극은 빛 에너지에 의해 광흡수층에서 발생한 정공을 도선으로 이동시켜 전류를 흐르게 할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 전극은 ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluoride-doped Tin Oxide), ZnO(Zinc Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide) 또는 AZO(Al-doped Zinc Oxide) 등의 금속 산화물계 투명 전극일 수 있다. 이 때, 상기 제1 전극은 투명 기판의 일면에 형성된 것일 수 있으며, 상기 투명 기판은 유리(glass); 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리스티렌(PS), 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리이미드(PI); 등의 광투과율이 높은 고분자 기판일 수 있다. 상기 제1 전극의 두께는 예를 들어, 50 내지 500nm일 수 있다.

[0085] 본 발명에 따른 제2 전극은 빛 에너지에 의해 광흡수층에서 발생한 전자를 도선으로 이동시켜 전류를 흐르게 할 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 전극은 알루미늄(Al), 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 탄소(C), 탄소나노튜브(carbon nanotube) 및 전도성 고분자 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 2종 이상을 포함할 수 있다. 상기 제2 전극의 두께는 예를 들어, 50 내지 500nm일 수 있다.

[0086] 본 발명의 또 다른 실시형태에 따른 태양전지는 상기 제1 전극 및 상기 광흡수층 사이에 배치된 정공수송층 및 상기 제2 전극 및 상기 광흡수층 사이에 배치된 전자수송층을 더 포함할 수 있다.

[0087] 본 발명에 따른 정공수송층은 상기 광흡수층에서 빛 에너지로 인해 발생한 정공을 상기 제1 전극으로 이동시킬 수 있다. 상기 정공수송층은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예시로, PTAA(poly(triarylamine)) Spiro-OMeTAD [2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'- spirobifluorene], PEDOT:PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate)], G-PEDOT[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate):polyglycol(glycerol)], PANI:PSS[poly(aniline):poly(4-styrene sulfonate)], PANI:CSA(poly(aniline):camphor sulfonic acid), PDBT[poly(4,4'-dimethoxy bithophene)], P3HT(poly(3-hexylthiophene)), PCPDTBT(poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]), 또는 PCDTBT(poly[N-9"-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7',di-2-thienyl-2',1'3'-benzothiadiazole)]) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 상기 정공수송층의 두께는 예를 들어, 10 내지 600nm일 수 있다.

[0088] 본 발명에 따른 전자수송층은 상기 광흡수층에서 빛 에너지로 인해 발생한 전자를 상기 제2 전극으로 이동시킬 수 있다. 상기 전자수송층은 예를 들어, 풀러렌(fullerene, C_{60}) 또는 풀러렌이 유기용매에 잘 녹도록 설계된 PCBM((6,6)-phenyl-C_{61}-butyric acid methyl ester) 또는 PC70BM((6,6)-phenyl-C_{70}-butyric acid methyl ester) 등을 더 포함할 수 있고, 그 외에 단분자로 페릴렌(perylene), PBI(polybenzimidazole) 및 PTCBI(3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bisbenzimidazole) 등을 포함할 수도 있다. 상기 전자수송층의 두께는 예를 들어, 10 내지 600nm일 수 있다. 또 다른 예시로 상기 전자수송층은 SnO_2를 포함할 수 있다.

[0089] 본 발명의 또 다른 실시형태에 따른 태양전지는 상기 제2 전극 및 상기 전자수송층 사이에 배치된 정공차단층을 더 포함할 수 있다. 상기 정공차단층은 정공의 이동을 저지하는 블록킹 역할을 수행하여 태양전지의 성능을 개선할 수 있다. 예를 들어, 상기 정공차단층은 1,4,5,8-나프탈렌-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, NTCDA), 바소큐프로인(Bathocuproine; BCP), 트리스[3-(3-피리딜)-메시틸]보레인(3TPYMB), LiF, Alq3, Gaq3, Inq3, Znq2, Zn(BTZ)2, BeBq2 및 이들의 조합에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 정공차단층의 두께는 예를 들어, 10 내지 600nm일 수 있다.

[0090] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 페로브스카이트 결정으로 광흡수층을 구현함으로써, 곡선인자(FF)와 전력변환효율(PCE)이 모두 높아짐을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따르면 태양으로부터 입사된 빛 에너지에 대한 출력에너지가 높아짐을 유추할 수 있고, 발전 품질도 높아짐을 유추할 수 있다.

[0091] 본 발명의 몇몇 실시형태에서, 1000 시간 동안 50℃ 및 건조한 공기 분위기 하에서, 연속 1 Sun illumination

조건 하에서 실시된 태양전지의 전력변환효율의 변화율(ΔPCE)은 -9% 이하, -8% 이하, 또는 -7% 이하일 수 있다. 예를 들어 상기 전력변환효율의 변화율은 초기 조건에서 태양전지의 전력변환효율에 대한 전력변환효율의 변화량의 백분율(%)로 정의될 수 있다.

[0092] 본 발명의 또 다른 실시형태는 상기 태양전지를 포함하는 태양전지 모듈(Module)을 제공할 수 있다. 상기 태양전지 모듈은 예를 들어, 태양광발전시스템, 태양광 건물, 태양광 자동차, 태양전지 인공위성, 교통 신호기 등에 널리 적용될 수 있다.

[0093] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.

[0094] **[제조예 1: 결정 또는 파우더의 제조]**

[0095] **<실시예 1: 용매로 TEP 및 반용매로 ACN을 이용하여 페로브스카이트 결정의 제조>**

[0096] PbI_2(461mg, 1mmol) 및 FAI(172mg, 1mmol)를 1ml의 트리에틸포스페이트(Triethylphosphate, 이하 'TEP'라 함)에 첨가한 후, PbI_2 및 FAI가 모두 용해될 때까지 마그네틱 교반기에서 일정하게 교반하였다. 모든 물질을 완전히 용해시킨 후, 황색의 페로브스카이트 용액을 제조하였다. 상기 황색의 페로브스카이트 용액을 PTFE-H 필터(0.2 ㎛)로 여과하여 투명한 용액의 페로브스카이트 용액을 수득하였다. 상기 투명한 용액의 페로브스카이트 용액에 5mL의 아세토나이트릴(CH_3CN, 이하 'ACN' 이라 함)을 천천히 첨가한 후 24시간 동안 반용매 결정화 반응을 유도하였다. 그 후 황색 막대 모양의 결정들을 여과한 후 디에틸에테르로 세척하였다. 세척된 결정을 진공 하에 12시간 동안 건조시켜 최종적으로 δ-$FAPbI_3$ 단결정을 합성하였다.

[0097] **<비교예 1: 실시예 1과 달리 반용매로 ACN 대신 에탄올을 사용한 경우>**

[0098] 아세토나이트릴(CH_3CN, ACN) 대신 극성 양성자성 용매인 에탄올(EtOH)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 파우더를 제조하였다.

[0099] **<비교예 2: 실시예 1과 달리 반용매로 ACN 대신 아이소프로필 알코올을 사용한 경우>**

[0100] 아세토나이트릴(CH_3CN, ACN) 대신 극성 양성자성 용매인 아이소프로필 알코올(i-PrOH)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 파우더를 제조하였다.

[0101] **<참조예 1: 실시예 1과 달리 용매로 TEP 대신 DMSO를 사용한 경우>**

[0102] TEP 대신 DMSO(Dimethyl sulfoxide)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1에 따른 방법과 동일한 방법을 사용하였다.

[0103] **<참조예 2: 참조예 1과 달리 반용매로 i-PrOH를 사용한 경우>**

[0104] 참조예 1과 동일한 방법을 사용하되, 반용매로 ACN 대신 아이소프로필알코올(i-PrOH)을 사용하였다.

[0105] **<참조예 3: 참조예 1과 달리 반용매로 EtOH를 사용한 경우>**

[0106] 참조예 1과 동일한 방법을 사용하되, 반용매로 ACN 대신 에탄올(EtOH)을 사용하였다.

표 1

[0107]

구분	용매	반용매	생성물
실시예 1	TEP	ACN	δ-$FAPbI_3$ 단결정
비교예 1	TEP	EtOH	파우더
비교예 2	TEP	i-PrOH	파우더
참조예 1	DMSO	ACN	파우더
참조예 2	DMSO	i-PrOH	파우더
참조예 3	DMSO	EtOH	파우더

[0108] 상기 표 1에서 생성물의 형태는 후술할 실험예를 통해 확인되었다.

[0109] 도 2는 다양한 용매를 상대극성(Relative polarity)과 도너 넘버(Donor number, DN)로 분류한 것이다.

[0110] 도 2 및 상기 표 1을 참고하면, 페로브스카이트 전구체를 용해시키는 용매로 도너 넘버가 22 내지 26 kcal/mol인 TEP를 사용하고, 반용매로 상대극성이 1.0인 물을 기준으로 0.4 초과 0.6 이하인 아세토나이트릴(ACN)을 사용함으로써, 단결정 형태의 페로브스카이트 결정을 용이하게 석출할 수 있다.

[0111] **[실험예 1: 실시예 1의 δ-$FAPbI_3$의 FE-SEM 사진]**

[0112] 도 3은 실시예 1에 따른 생성물(δ-$FAPbI_3$)의 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope) 사진이다.

[0113] 도 3을 참고하면, 실시예 1에 따른 방법으로 제조된 생성물은 노란색의 단결정이며, 평균직경이 60 내지 80㎛이고 평균길이가 1mm인 육각 막대 형상인 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1에 따른 방법으로 제조된 생성물은 표면에 크랙이 없고 부드러운 표면을 가지며, 경계면이 선명하여 높은 품질의 단결정 형태가 합성되었음을 유추할 수 있다.

[0114] **[실험예 2: 제조예 1에 따른 생성물의 XRD 분석 결과]**

[0115] 도 4a는 FAI, PbI_2 및 실시예 1에 따른 생성물의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과이다. 도 4b는 실시예 1에 따른 생성물 및 이의 계산된 XRD 분석 결과이다. 도 4c는 참조예 1 내지 3에 따른 생성물, 시뮬레이션 δ-$FAPbI_3$, 및 시뮬레이션 PbI_2·DMSO의 XRD 분석 결과이다. 구체적으로 상기 XRD 분석 결과는 Cu Kα 방사선(λ= 1.789Å)이 구비된 X-선 회절계(Rigaku Miniflex 600, Japan)를 이용하여 6°/min의 주사속도(Scan rate) 조건하에서 수행되었다.

[0116] 도 4a를 참고하면, 실시예 1에 따른 생성물(δ-$FAPbI_3$)은 전구체 물질인 FAI 및 PbI_2와 대응되는 피크를 나타내지 않았음을 확인할 수 있다. 이를 통해, 불순물이 없는 고순도의 단결정 형태의 δ-$FAPbI_3$이 생성되었음을 확인할 수 있다.

[0117] 도 4b를 참고하면, 실시예 1에 따른 생성물(δ-$FAPbI_3$)은 결정학 데이터베이스의 δ-$FAPbI_3$와 대응되는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로 실시예 1에 따른 생성물은 (100) 결정면(Crystal plane)으로부터 비롯된 11.7° 에서 매우 강한 피크를 나타냈다.

[0118] 도 4c를 참고하면, 참조예 1 내지 3에 따른 생성물, 및 시뮬레이션 PbI_2·DMSO은 시뮬레이션 δ-$FAPbI_3$과 달리 (100) 결정면(Crystal plane)으로부터 비롯된 11.7° 에서 매우 강한 피크를 나타내지 못함을 확인할 수 있다. 이를 통해 높은 도너 넘버(Donor number, DN)를 갖는 DMSO를 용매로 사용할 경우, PbI_2의 Pb^{2+}와 DMSO의 산소원자 간에 강력한 Pb-O 결합을 형성함으로써, 안정한 형태의 PbI_2-DMSO 착물(Complex)을 형성하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 안정한 형태의 착물이 형성됨에 따라 고순도의 단결정 형태의 $FAPbI_3$가 합성되기 어려워질 수 있다.

[0119] **[실험예 3: 반용매와 용매의 부피비에 따른 $FAPbI_3$의 용해도]**

[0120] 도 5는 반용매와 용매의 부피비에 따른, 실시예 1의 생성물($FAPbI_3$)의 용해도이다. 구체적으로 TEP 및 ACN이 혼합된 혼합물(2 ml)을 20분 동안 자력 교반한 후, 교반된 결과물을 0.2㎛의 PTFE-H 필터로 여과하여 포화용액을 수득한 다음, 희석하여 분석용 샘플용액을 제조하였다. $FAPbI_3$의 용해도를 분석하기 위해, UV-Vis 분광법을 이용하여 322nm의 파장에서 상기 샘플용액 내 $FAPbI_3$의 농도를 측정하는 방법을 이용하였다.

[0121] 도 5를 참고하면, 용매(TEP)에 대한 반용매(ACN)의 부피 함량이 높아짐에 따라 TEP 및 ACN이 혼합된 혼합물에 대한 $FAPbI_3$의 용해도(g/ml)가 현저히 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

[0122] **[실험예 4: 실시예 1에 따른 생성물의 UV-vis 흡수 스펙트럼]**

[0123] 도 6은 실시예 1에 따른 생성물의 UV-vis 흡수 스펙트럼 결과이다. 실험예 4는 실험예 3과 동일한 방법으로 UV-Vis 분광법을 이용하여 분석되었다.

[0124] 도 6을 참고하면, 실시예 1에 따른 생성물(δ-$FAPbI_3$)은 참고문헌(*S. Ruan, D.P. McMeekin, R. Fan, N.A.S. Webster, H. Ebendorff-Heidepriem, Y.-B.Cheng, J. Lu, Y. Ruan, C.R. McNeill, Raman spectroscopy of formamidinium-based lead halide perovskite single crystals, J. Phys. Chem. C 124(4) (2020) 2265-2272.*)에 기재된 내용과 마찬가지로 425nm 및 565nm의 파장에서 δ-$FAPbI_3$과 대응되는 흡수피크를 나타냈다.

[0125] **[실험예 5: 실시예 1에 따른 생성물의 TGA 및 DTG 분석]**

[0126] 도 7은 실시예 1에 따른 생성물(δ-$FAPbI_3$)의 TGA(Thermogravimetric analysis) 및 DTG(Derivative thermogravimetric) 분석결과이다. 상기 TGA 분석은 Perkin-Elmer TGA-8000 장비를 이용하여 분석되었고, 승온속도(Heating rate)는 질소 분위기 하에서 10℃/min으로 유지되었다.

[0127] 도 7을 참고하면, 실시예 1에 따른 생성물(δ-$FAPbI_3$)은 300℃까지 중량 손실이 없었으며, δ-$FAPbI_3$가 해당 온도까지 안정적으로 유지되는 것을 확인할 수 있다. 실시예 1에 따른 생성물의 1차 분해는 300 내지 350℃에서 발생하여 약 20%의 중량 손실을 나타냈으며, 이는 HI으로부터 비롯된 것임을 유추할 수 있다. 다음으로 실시예 1에 따른 생성물의 2차 분해는 약 450℃까지 발생하여 FA로부터 비롯된 7%의 중량 손실을 나타냈음을 확인할 수 있다.

[0128] **[실험예 6: 실시예 1에 따른 생성물의 XPS 분석 결과]**

[0129] 도 8은 실시예 1에 따른 생성물(δ-$FAPbI_3$)의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 결과이다.

[0130] 도 8을 참고하면, 실시예 1에 따른 생성물은 Pb 4f, C 1s, N 1s, I 3d와 대응되는 피크를 나타냈음을 확인할 수 있다. 또한, Pb 4f와 I 3d의 에너지 레벨 스펙트럼을 통해 δ-$FAPbI_3$ 결정 내 Pb와 I의 비율이 약 1:2.88로 분석될 수 있다.

[0131] **[실험예 7: 실시예 1에 따른 생성물의 FT-IR 분석 결과]**

[0132] 도 9는 실시예 1에 따른 생성물의 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 분석 결과이다. 상기 FT-IR 분석은 실온에서 500 내지 4000 cm^{-1}의 주파수 하에서 실시되었다.

[0133] 도 9를 참고하면, 실시예 1에 따른 생성물(δ-$FAPbI_3$)에서 FA^+의 N-H 결합에서 기인한 신축 주파수인 3390, 3322, 3254 및 3012 cm^{-1}에서 피크가 관찰되었고, FA^+의 C=N 대칭 신축 주파수(Symmetric stretching frequency)인 1710 cm^{-1}에서 피크가 관찰되었다.

[0134] **[실험예 8: 실시예 1에 따른 생성물의 SEM-EDS 스펙트럼]**

[0135] 도 10은 실시예 1에 따른 생성물의 SEM-EDS(Scanning electron microscope- Energy dispersive spectrum) 스펙트럼이다.

[0136] 도 10을 참고하면, Pb에 대한 I의 원자비율(Atomic ratio)은 약 3임을 확인할 수 있다. 이를 통해 실시예 1에 따른 방법으로 고순도의 $FAPbI_3$이 합성되었음을 유추할 수 있다.

[0137] **[제조예 2: 태양전지의 제조]**

[0138] **<실시예 2: 실시예 1에 따른 생성물(δ-$FAPbI_3$)을 이용한 태양전지(Target device)의 제조>**

[0139] 전도성 유리 및 상기 전도성 유리 위에 패턴화된 인듐이 도핑된 산화주석으로 이루어진 기판(ITO-coated conductive glass; 이하 'ITO 기판'이라 함)을 15분 동안 탈이온수, 에탄올 및 이소프로판올의 순서대로 초음파 세척하였다.

[0140] 상기 세척된 ITO 기판의 일면 위에 SnO_2 나노입자(2 중량%)를 함유하는 용액을 3,000 rpm으로 60초 동안 스핀코팅 방법으로 코팅한 후 100 ℃에서 30 분 동안 어닐링하여 ITO 기판의 일면 위에 전자수송층(SnO_2)을 형성하였다.

[0141] 실시예 1에 따른 방법으로 생성된 결정(826.8mg; δ-$FAPbI_3$)과 메틸암모늄클로라이드(17.6mg; Methyl ammonium chloride, MACl)를, DMF(Dimethylformamide)와 DMSO(Dimethyl sulfoxide)가 8.5:1.5의 부피비로 혼합된 혼합용

매(1mL)에 용해시켜 광흡수층 형성용 조성물을 준비하였다. 상기 전자수송층(SnO_2)이 형성된 ITO 기판에서 전자수송층의 일면 위에 상기 광흡수층 형성용 조성물을 1000 rpm에서 10초 동안 1차적으로 스핀코팅한 다음, 5000rpm에서 30초 동안 2차적으로 스핀코팅하였다. 상기 2 단계의 스핀코팅 단계 동안 상기 전자수송층이 형성된 ITO 기판을 20초 동안 디에틸에테르를 포함하는 수조(DE bath)에 침지한 후 150℃에서 30분 동안 어닐링하여 필름 형태의 광흡수층을 형성하였다. 이로써, 광흡수층 및 전자수송층이 형성된 ITO 기판(ITO/SnO_2/δ-$FAPbI_3$)을 준비하였다.

[0142] Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis (N,N-di-p-methoxyphenyl-amino)-9,9'-spirobifluorene) 용액은 72.3mg의 spiro-OMeTAD를 1mL의 클로로벤젠에 용해시킨 다음, 17.5μL의 Li-TFSI(1mL의 아세토나이트릴에 용해된 520mg)와 30μL의 4-tert-부틸피리딘을 첨가하여 준비하였다. 상기 Spiro-OMeTAD 용액을 상기 광흡수층 및 전자수송층이 형성된 ITO 기판(ITO/SnO_2/δ-$FAPbI_3$)의 광흡수층(δ-$FAPbI_3$)의 일면 위에 4000rpm에서 30초 동안 스핀코팅하여 정공수송층(Spiro-OMeTAD)을 형성하여 정공수송층, 광흡수층 및 전자수송층이 형성된 ITO 기판(ITO/SnO_2/δ-$FAPbI_3$/Spiro-OMeTAD)을 형성하였다.

[0143] 상기 정공수송층의 일면 위에 두께가 60 nm인 금 전극을 2.0 Å/s의 증착속도로 열증착법으로 형성하여 최종적으로 캐소드(ITO)/전자수송층(SnO_2)/광흡수층(δ-$FAPbI_3$)/정공수송층(Spiro-OMeTAD)/애노드(Au)의 순서로 적층된 태양전지를 제조하였다.

[0144] **<비교예 3: 상용 페로브스카이트 태양전지(Control device)의 제조>**

[0145] 실시예 2와 동일한 방법으로 태양전지를 제조하되, 상기 실시예 1에 따른 방법으로 생성된 결정 대신, 파우더 형태의 δ-$FAPbI_3$를 이용하였다. 여기서 파우더 형태의 δ-$FAPbI_3$는 FAI 용액에 고상의 PbI_2를 첨가함으로써 제조되었다.

[0146] **[실험예 9: 태양전지의 성능 평가]**

[0147] 도 11a는 실시예 2 및 비교예 3에 따른 태양전지의 전류밀도-전압의 그래프(J-V curve)이다. 전류밀도의 변화는 솔라 시뮬레이터(Solar simulator; Abet tech社의 Sun 3000)를 이용한 하나의 광원(100 mW/cm^2 AM 1.5G) 조건에서 소스 미터(Source meter; Keithley 2420)를 이용하여 분석되었다.

[0148] 도 11b는 실시예 2 및 비교예 3에 따른 태양전지의 외부양자효율(External Quantum Efficiency; EQE)이다. 상기 외부양자효율은 외부로부터 태양전지에 비추어진 빛 에너지의 포톤(photon)의 수 당 태양전지에 의해 수집된 전하 캐리어의 수를 의미하며, 주어진 광파장에 대한 태양전지 셀의 반응성을 나타내는 지표이다. 상기 태양전지의 외부양자효율(EQE)은 단색화장치(Monochromator; MonoRa-500i, DONGWOO OPTRON CO., LTD.)와 포텐시오스탯(Potentiostat; IviumStat, IVIUM)이 구비된 전원장치(150 W Xenon lamp, #13014, Abet Technologies)를 이용하여 측정되었다.

[0149] 도 11a 및 11b의 결과를 정리하면 하기 표 2와 같다.

표 2

[0150]

구분	Scan direction	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
실시예 2(Target)	순방향(Forward)	1.15	24.33	78.65	22.01
	역방향(Reverse)	1.16	24.62	79.18	22.61
50 samples		1.13±0.02	23.97±0.26	76.47±1.37	20.65±0.86
비교예 3(Control)	순방향(Forward)	1.13	24.21	78.21	21.40
	역방향(Reverse)	1.13	24.35	78.43	21.58
50 samples		1.10±0.03	23.56±0.42	75.69±1.31	19.55±0.96
FF: 곡선인자(fill factor)=[최대전력점(Pmax)/(J_{sc} X V_{oc})]					
PCE: 전력변환효율(power conversion efficiency)=[(J_{sc} X V_{oc})/Pin] X FF					

[0151] 상기 표 2를 참고하면, 실시예 2의 태양전지는 비교예 3의 태양전지 대비, 곡선인자(FF)와 전력변환효율(PCE)이 모두 높다는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 실시예 1에 따른 방법으로 생성된 결정을 이용하여 실시예 2의 태

양전지를 구현할 경우, 태양으로부터 입사된 빛 에너지에 대한 출력에너지가 높아짐을 유추할 수 있고, 발전 품질도 높아짐을 유추할 수 있다.

[0152] 도 11c는 실시예 2 및 비교예 3의 태양전지 각각의 시간(s)의 경과에 따른SPO(Stabilized power outputs)이다. 구체적으로 상기 시간의 경과에 따른 SPO는 솔라시뮬레이터(Ivium) 분석장비를 이용하여 분석되었다.

[0153] 도 11c를 참고하면, 실시예 2의 태양전지는 비교예 3의 태양전지 대비 SPO가 높다는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로 실시예 2에 따른 태양전지의 SPO는 약 22.00%, 비교예 3에 따른 태양전지의 SPO는 약 21.38%인 것을 확인할 수 있다.

[0154] 도 11d는 실시예 2 및 비교예 3의 태양전지 각각의 C^{-2}-V 그래프이다. 어두운 조건에서 Mott-Schottky 분석을 수행하여 상기 실시예 2 및 비교예 3에 따른 태양전지의 트랩 밀도(Trap density)를 측정하였다.

[0155] 도 11d를 참고하면, 실시예 2에 따른 태양전지는 비교예 3에 따른 태양전지 대비, 더 가파른 기울기를 나타냄으로써 더욱 낮은 트랩 밀도를 나타냈다. 구체적으로 낮은 트랩 밀도는 높은 V_{bi}(Built-in potential)를 유도함에 따라, 생성된 캐리어를 분리하고 높은 V_{oc}(Open-circuit voltage)를 달성하는 원동력을 제공할 수 있다. 궁극적으로 실시예 2에 따른 태양전지의 소자 성능이 비교예 3 대비 더욱 향상되는 것을 유추할 수 있다.

[0156] 도 11e는 실시예 2 및 비교예 3의 태양전지 각각의 시간(h)의 경과에 따른 전력변환효율(%)이다. 구체적으로 장시간 태양전지가 구동되었을 때 전력변환효율의 안정성 분석은 1000 시간 동안 50℃ 및 건조한 공기 분위기 하에서, 연속 1 Sun illumination 조건 하에서 실시되었다.

[0157] 하기 표 3은 도 11e의 결과를 정리한 것이다.

표 3

[0158]

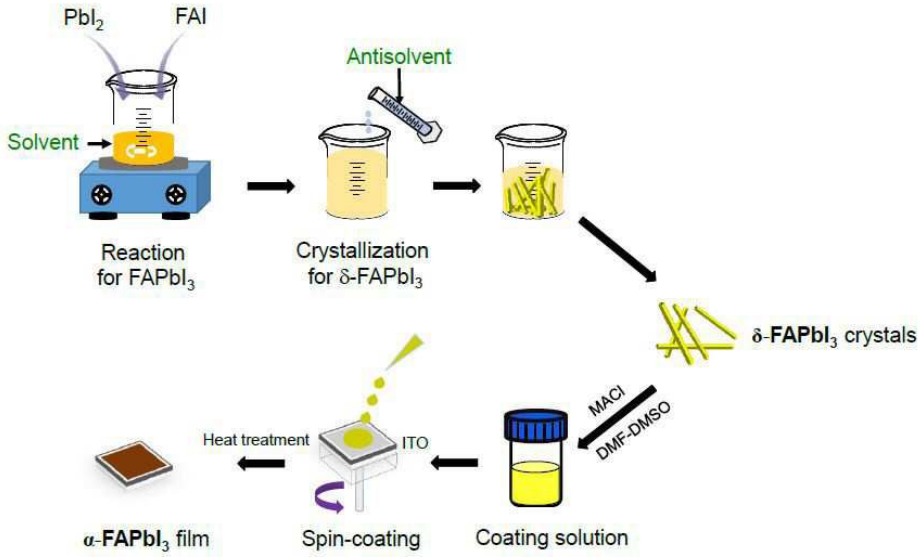
구분	단계	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	△PCE (%)
실시예 2(Target)	초기	1.15	24.41	78.37	22.00	- 6.55
	마지막	1.13	23.52	77.36	20.56	
비교예 3(Control)	초기	1.13	24.19	77.30	21.13	- 9.32
	마지막	1.09	23.16	75.88	19.16	
FF: 곡선인자(fill factor)=[최대전력점(Pmax)/(J_{sc} X V_{oc})]						
PCE: 전력변환효율(power conversion efficiency)=[(J_{sc} X V_{oc})/Pin] X FF						

[0159] 도 11e 및 상기 표 3을 참고하면, 실시예 2에 따른 태양전지는 비교예 3에 따른 태양전지 대비 장시간 구동됨에도 불구하고 낮은 전력변환효율 변화를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 실시예 2에 따른 태양전지가 낮은 트랩 밀도를 구현함으로써, 높은 전력변환효율 및 장시간 안정성도 구현함을 유추할 수 있다.

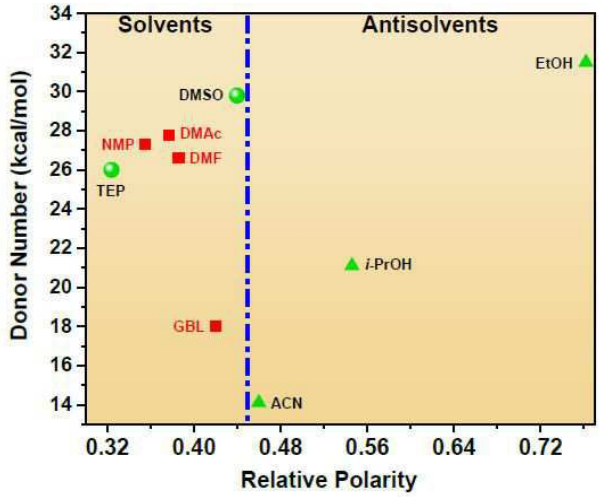
[0160] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

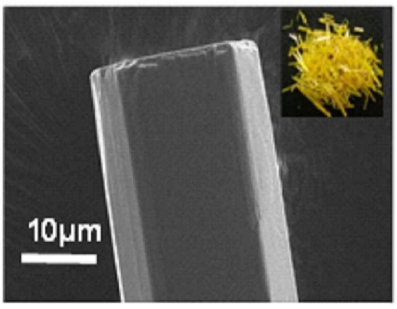
도면1



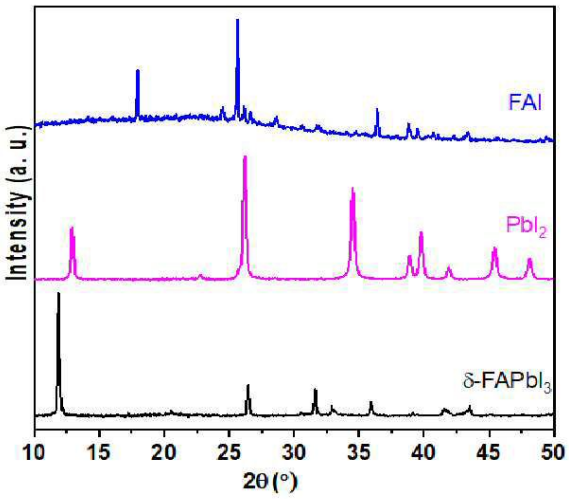
도면2



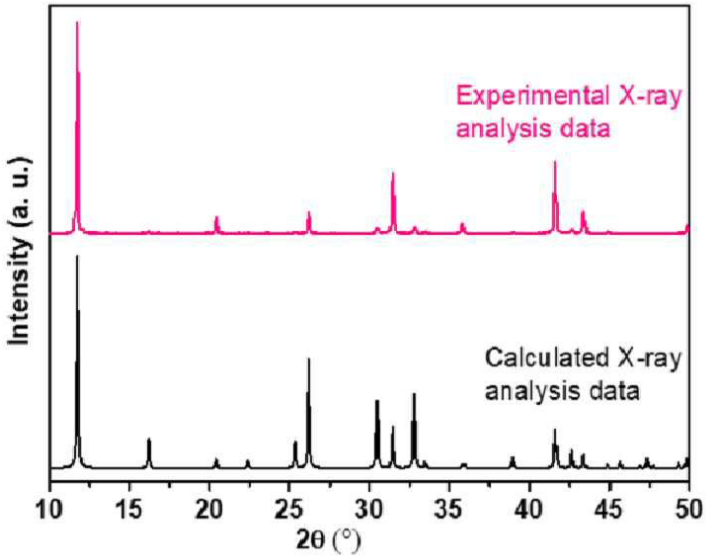
도면3



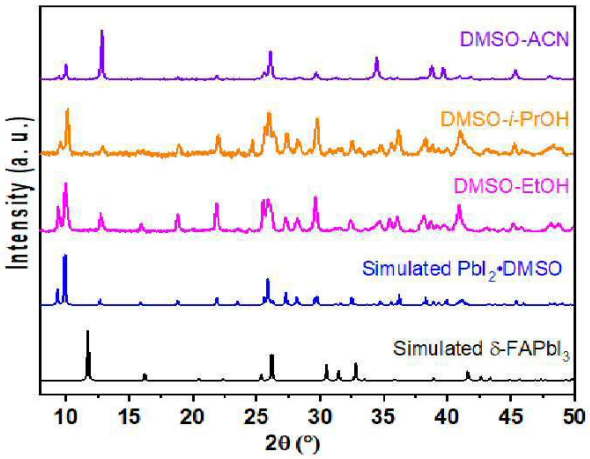
도면4a


FAI
PbI2
δ-FAPbI3
Intensity (a. u.)
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ(°)

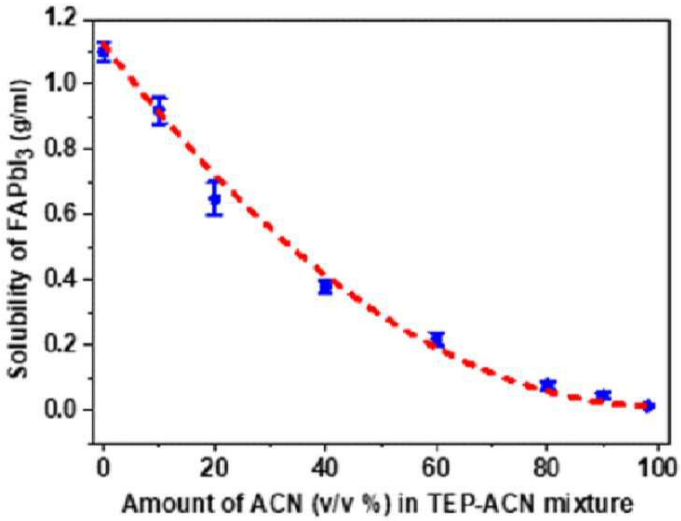
도면4b


Experimental X-ray analysis data
Calculated X-ray analysis data
Intensity (a. u.)
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ (°)

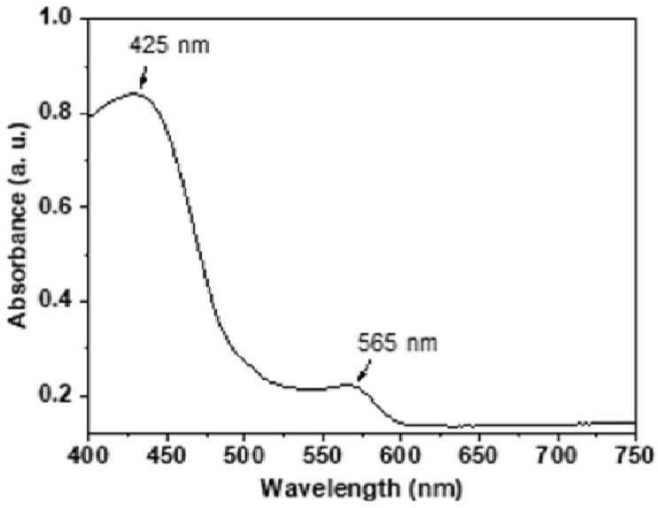
도면4c


DMSO-ACN
DMSO-i-PrOH
DMSO-EtOH
Simulated PbI2•DMSO
Simulated δ-FAPbI3
Intensity (a. u.)
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ (°)

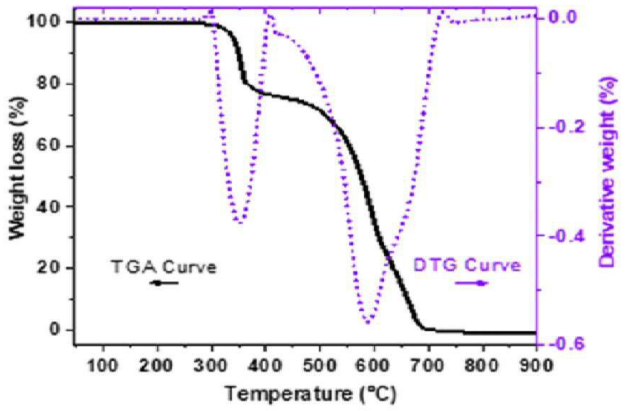
도면5


Solubility of FAPbI3 (g/ml)
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
20
40
60
80
100
Amount of ACN (v/v %) in TEP-ACN mixture

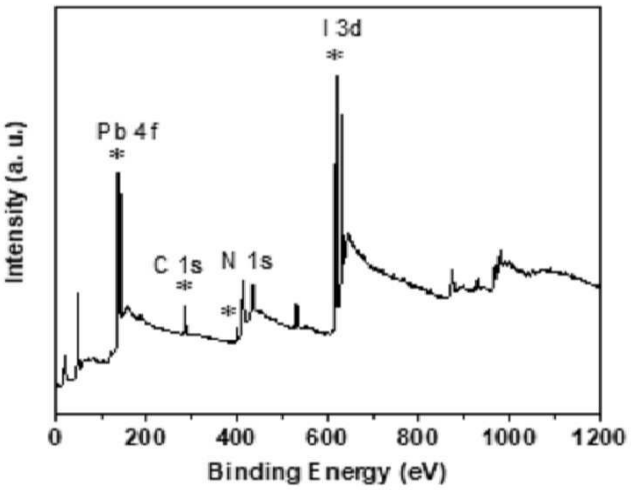
도면6


425 nm
565 nm
Absorbance (a. u.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
400
450
500
550
600
650
700
750
Wavelength (nm)

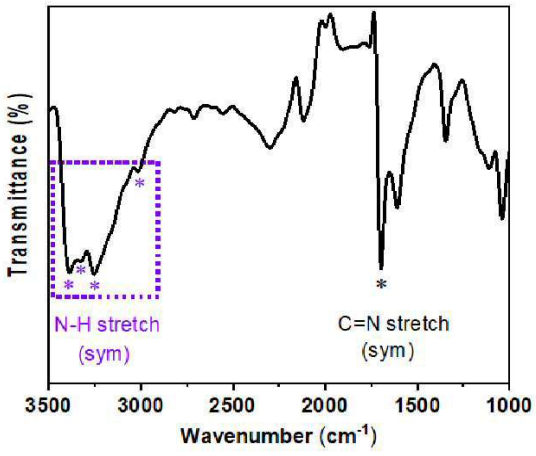
도면7


Weight loss (%)
Derivative weight (%)
TGA Curve
DTG Curve
Temperature (°C)

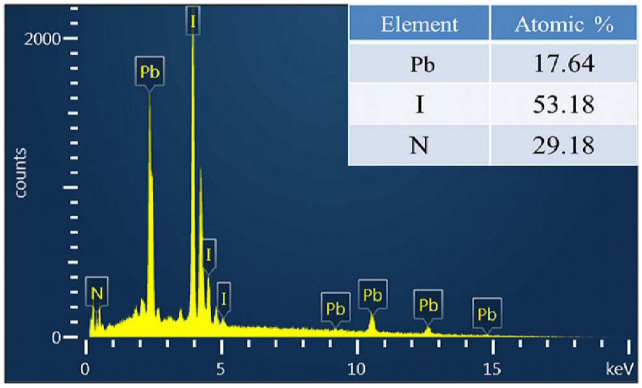
도면8


I 3d
Pb 4f
C 1s
N 1s
Intensity (a. u.)
Binding Energy (eV)

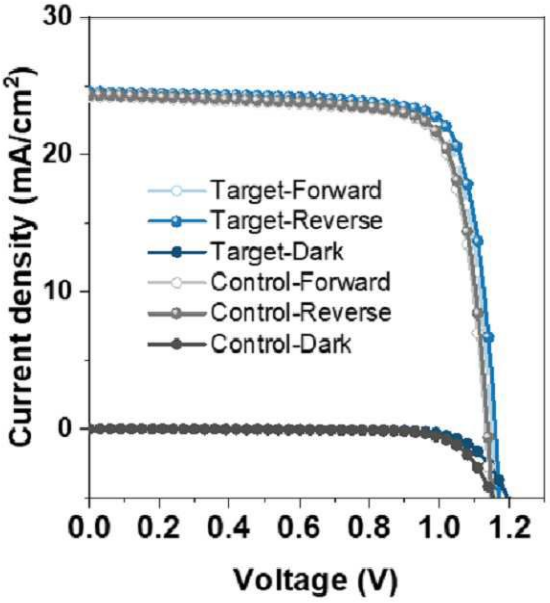
도면9


Transmittance (%)
N-H stretch
(sym)
C=N stretch
(sym)
Wavenumber (cm-1)

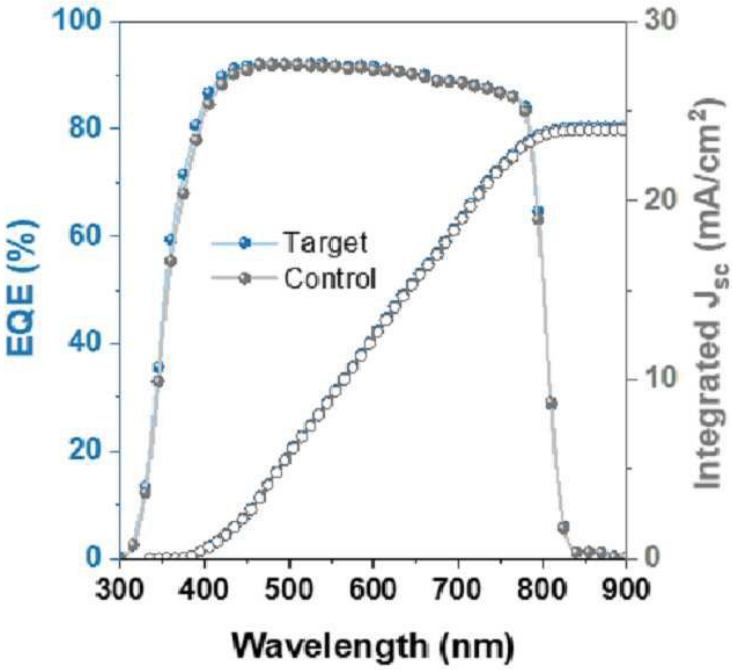
도면10


Element
Atomic %
Pb
17.64
I
53.18
N
29.18
2000
counts
0
I
Pb
N
I
I
Pb
Pb
Pb
Pb
0
5
10
15
keV

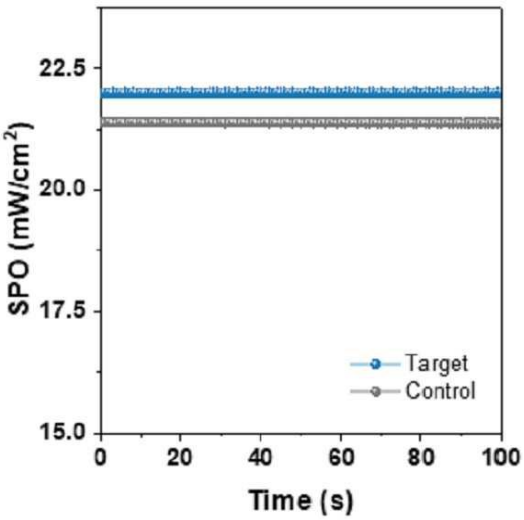
도면11a


Current density (mA/cm²)
Voltage (V)
Target-Forward
Target-Reverse
Target-Dark
Control-Forward
Control-Reverse
Control-Dark
30
20
10
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2

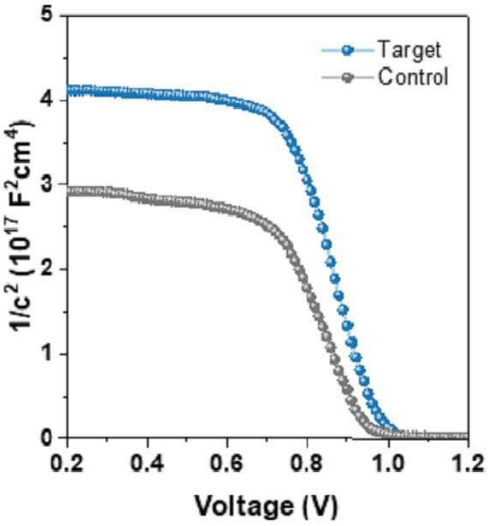
도면11b


EQE (%)
Integrated J_{sc} (mA/cm^2)
Wavelength (nm)
Target
Control
100
80
60
40
20
0
30
20
10
0
300
400
500
600
700
800
900

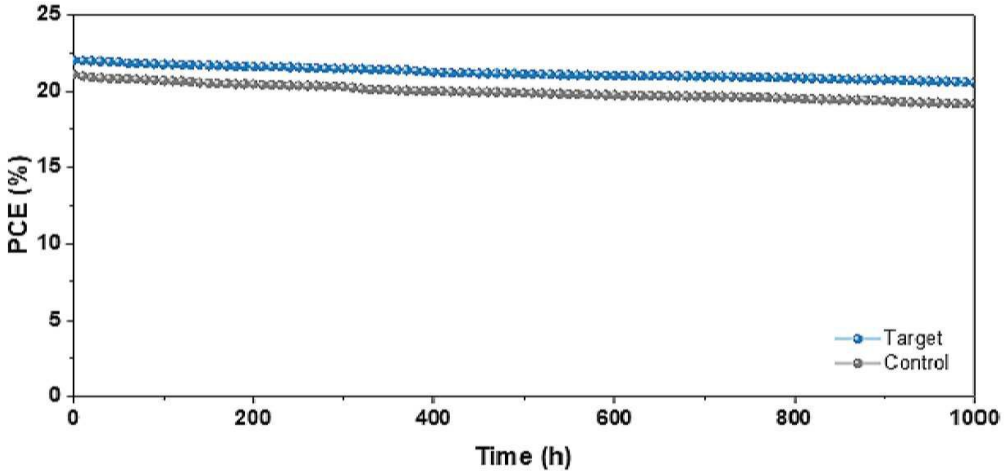
도면11c


SPO (mW/cm^2)
Time (s)
Target
Control
22.5
20.0
17.5
15.0
0
20
40
60
80
100

도면11d


Target
Control
1/c² (10¹⁷ F²cm⁴)
Voltage (V)
0
1
2
3
4
5
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2

도면11e


Target
Control
PCE (%)
Time (h)
0
5
10
15
20
25
0
200
400
600
800
1000