

안티솔벤트 첨가제 공정에 의한 대기 중 고효율 페로브스카이트 태양전지 제작

백세영 · 김석순[†]

군산대학교 화학공학과
(2024년 2월 27일 접수, 2024년 3월 18일 수정, 2024년 3월 20일 채택)

Air-Processed Efficient Perovskite Solar Cell via Antisolvent Additive Engineering

Se-Yeong Baek and Seok-Soon Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, Gunsan-si 54150 Republic of Korea
(Received February 27, 2024; Revised March 18, 2024; Accepted March 20, 2024)

초 록

안티솔벤트를 이용한 결정화는 밀도 높고 균일한 페로브스카이트 필름을 얻는 효과적인 접근 방법이나, 일반적으로 사용되는 chlorobenzene (CB)과 같은 안티솔벤트는 독성을 가지며, 공기 중에서 페로브스카이트 결정화의 제어가 용이하지 않다. 본 연구에서는 공기 중 공정에 적합하며 친환경적인 안티솔벤트인 isopropyl acetate (IA)를 사용하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하고자 하며 사이아노기, 카보닐기 및 벤젠 고리와 같은 작용기를 포함한 ethyl-4-cyanocinnamate (E4CN)을 안티솔벤트에 첨가제로 사용함으로써 성능 및 안정성을 개선하고자 한다. E4CN과 페로브스카이트 결합과의 상호작용으로 페로브스카이트 필름에 존재하는 un-coordinated Pb²⁺ 및 I₂ 결함을 제어할 수 있으며 이로 인한 재조합의 억제와 전하추출의 개선을 관찰할 수 있다. 그 결과 E4CN을 사용한 페로브스카이트 소자는 기존 소자 대비 개선된 18.89%의 최대 전력 변환 효율을 보여준다. 더불어, 기존 소자의 경우, 소자효율이 시간에 따라 급격히 감소하여 200 시간 후 효율값이 0%까지 저하되지만 E4CN이 도입된 소자의 경우, 300 시간 후 초기 광전변환효율의 60%를 유지하는 개선된 안정성을 보여준다.

Abstract

Although antisolvent-assisted crystallization is one of the promising processes to produce high-quality perovskite films, general antisolvents such as chlorobenzene (CB) have toxic and volatile properties. In addition, CB is not suitable to control the crystallization of perovskite in the atmospheric air. In this work, isopropyl acetate (IA) is used as an eco-friendly antisolvent to demonstrate air-processed perovskite solar cells, and ethyl-4-cyanocinnamate (E4CN) with a cyano group, carbonyl group, and aromatic ring is introduced in IA to improve the performance and stability of devices. Defects at the surface and grain boundaries of the perovskite layer, such as un-coordinated Pb²⁺ and iodine, can be decreased resulting from the interaction of E4CN and perovskite, and thus reduced recombination and enhanced carrier transport can be expected. As a result, the perovskite device with E4CN achieves a high maximum power conversion efficiency (PCE) of 18.89% and outstanding stability, maintaining 60% of the initial efficiency for 300 h in the air without any encapsulation.

Keywords: Antisolvent engineering, Additive, Air-process, Perovskite solar cells

1. 서 론

유무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지(organic-inorganic hybrid perovskite solar cells, PSCs)는 용액공정으로 손쉬운 제작이 가능하며 높은 광흡수계수, 긴 캐리어 확산 길이, 제어 가능한 밴드 갭 등과 같은 훌륭한 광전 특성 덕분에 차세대 태양전지로 많은 주목을 받고 있다[1-4]. 최근에는 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율(power conversion efficiency, PCE)이 2009년 3.8%에서 2023년 26.1%까지 현

저하게 증가하였다[5,6]. 효율의 향상은 주로 고품질 페로브스카이트 박막제조 및 계면특성향상을 통해 이루어졌으며 고품질 페로브스카이트 필름을 제작하기 위해서는 페로브스카이트 박막의 조성 제어, 질소 등의 가스 블로잉(gas blowing), 안티솔벤트(antisolvent)의 사용과 같은 방식이 시도되었다[7-9]. 그 중에서, 안티솔벤트 전략은 균일한 모폴로지(morphology)와 높은 효율을 나타내는 대표적인 공정이다. 하지만, 일반적으로 사용되는 chlorobenzene (CB) 및 toluene과 같은 안티솔벤트는 독성을 지닌 용매로 사람과 환경에 유해한 영향을 미치기 때문에 ethyl acetate (EA), diethyl ether (DE) 등과 같은 친환경적인 안티솔벤트가 개발되어왔다[10,11]. 한편, acetate 계열의 안티솔벤트는 끓는점이 낮아 페로브스카이트의 빠른 결정화가 가능하고, 함유된 acetate 그룹이 대기 중 페로브스카이트 필름 형성 및 열처리

[†] Corresponding Author: Kunsan National University
Department of Chemical Engineering, Gunsan-si 54150 Republic of Korea
Tel: +82-63-469-4772 e-mail: sskim@kunsan.ac.kr

과정 중 수분 흡수를 억제하여 핀홀(pin-hole)이 없는 균일한 박막형성이 가능하다[12].

일반적으로 저온 용액공정에 의해 제조되는 페로브스카이트 박막은 다결정을 이루며 작은 결정 크기나 수많은 결정립계를 가진 모폴로지가 발생하고 다른 이온 물질과 마찬가지로 un-coordinated I⁻ 및 MA⁺ vacancy와 같은 음전하 결함 또는 un-coordinated Pb²⁺ 및 I vacancy와 같은 양전하 결함들이 벌크, 결정립 경계 및 페로브스카이트 박막 표면에 존재하며, 페로브스카이트 태양전지의 성능과 안정성을 쉽게 저하시킨다[13,14]. 빛의 흡수 후 electron transporting layer (ETL)와 hole transporting layer (HTL)로 이동하는 전자/전공의 움직임이 결함에 의해 억제되고, 비방사형 재결합(non-radiative recombination)이 증가하여 궁극적으로 소자성능이 저하된다[15]. 이런 페로브스카이트의 결함을 해결하기 위해서 결함들과 이온결합, 공유결합, 수소결합을 기반으로 한 상호작용이 가능한 첨가제의 사용이 다수 보고되었다[13]. 첨가제로 기 형성된 페로브스카이트 층을 표면 처리하거나 페로브스카이트 전구체 혹은 안티솔벤트에 첨가제를 도입하는 방법들이 시도되고 있다[16-18].

본 연구에서는 공기 중에서 고품질 페로브스카이트 태양전지를 제작하기 위해 안티솔벤트인 IA를 사용하고 결함을 제어하기 위해 도입될 첨가제로서 사이아노기(cyano, CN), 방향족 고리(aromatic ring), 카보닐기(carbonyl, C=O)를 보유한 E4CN (ethyl-4-cyanocinnamate)을 안티솔벤트에 첨가했다. 사이아노기와 카보닐기는 전자쌍 주개인 루이스 염으로서 역할을 하며, 결함인 un-coordinated Pb²⁺와 상호작용을 한다[16,19,20]. 동시에 E4CN에 존재하는 방향족 고리는 전자공여체로 I₂ 결합과 결합을 한다[21]. 이러한 un-coordinated Pb²⁺ 또는 I₂ 같은 결함과 E4CN의 상호작용으로 인해 훌륭한 모폴로지와 낮은 밀도의 결함을 갖는 페로브스카이트 필름을 제작할 수 있게 되었다. 그 결과, E4CN이 도입된 페로브스카이트 태양전지는 기존의 페로브스카이트 태양전지에 비해 최대 광전변환효율은 17.03%에서 18.89%까지 증가할 뿐만 아니라 공기 중 안정성평가에서는 300 시간 후에도 초기 효율의 60% 이상을 유지하였다.

2. 실험

2.1. 페로브스카이트 태양전지 소자 제작

Indium-doped tin oxide (ITO) 유리 기판을 20 분 동안 UV 오존 처리를 한다. PIN 구조 소자 제작을 위해 솔-젤 공정으로 NiO 박막을 제조한 후, 자기조립 물질인 [2-(9H-carbazol-9-yl)ethyl] phosphonic acid (2PACz)로 표면을 개질한 HTL을 제조한다. 상세하게는 UV 오존으로 처리된 ITO 유리 기판 위에 ethanol 1 mL와 ethanolamine 60 µL 혼합용액에 nickel acetate tetrahydrate 0.0248 g이 용해된 용액을 3000 rpm에서 40 초 동안 스핀 코팅한 후, 350 °C에서 30 분 동안 열처리를 한다. 표면 개질을 위해 isopropanol (IPA) 용매에 용해된 2PACz 용액(1 mg/mL)을 3000 rpm에서 40 초 동안 증착한 후, 100 °C에서 10 분 동안 열처리를 한다. 페로브스카이트 전구체 용액은 methylammonium iodide (MAI) 182 mg, lead(II) iodide (PbI₂) 530 mg 및 methylammonium chloride (MACl) 5 mg을 dimethylformamide (DMF) 0.9 mL와 dimethyl sulfoxide (DMSO) 0.1 mL의 혼합용매에 녹인 후 상온에서 교반하여 제조한다. 제작된 전구체 용액(MAPbI₃, 1.15 M)을 처음에 500 rpm에서 5 초 동안 스핀 한 후 4000 rpm에서 45 초 동안 2 step으로 스핀 코팅한다. 두 번째 단계의 스핀이 끝나기 37 초 전에 IA 또는 1 mg의 E4CN이 함유된 IA 안티솔벤트 0.5 mL를

떨어뜨린다. 스핀 코팅된 페로브스카이트 필름을 결정화를 위해서 100 °C에서 10 분 동안 열처리를 한다. 다음으로 CB 용매에 용해된 (6,6)-phenyl C₆₀ butyric acid methyl ester (PC₆₀BM) 용액(20 mg/ml)을 페로브스카이트 층 위에 2000 rpm에서 60 초 동안 스핀 코팅한 후, IPA 용매에 용해된 bathocuproine (BCP) 용액(1 mg/mL)을 2000 rpm에서 40 초 동안 PC₆₀BM층 위에 스핀 코팅을 한다. 마지막으로 상부 전극 Ag (80 nm)를 압력 10⁻⁶ torr에서 0.0464 cm²의 면적으로 증착한다. 여기서, Ag 증착을 제외한 모든 제작 과정은 습도 40~60%의 대기 중에서 진행한다.

2.2. 특성 분석

페로브스카이트와 E4CN의 화학적인 상호작용을 확인하기 위해 X선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석은 Kratos Analytical사의 Axis Supra+를 이용하여 이루어졌다. Hitachi사의 SU8220으로 고분해능 전계 방사형 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 사용하여 페로브스카이트 광활성 층의 표면을 분석하였다. 페로브스카이트 광활성 층의 결정 구조를 조사하기 위해 Rigaku사의 SmartLab SE를 이용하여 엑스선 회절(X-ray diffractometer, XRD) 분석이 이루어졌다. Tektronix oscilloscope (DPO-2014B)이 탑재된 다기능성 분석 시스템인 Msciende (T4000)으로 transient photovoltage (TPV)와 transient photocurrent (TPC)를 측정하였다. Photoluminescence (PL)을 측정하기 위해 XperRAM S Series를 사용하였다. 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)은 Oriol® IQE200 QE 측정 시스템에 의해 측정되었다. 페로브스카이트 태양전지의 성능평가를 보여주는 전류밀도-전압 곡선(J-V)과 광원에 따른 V_{oc}의 변화는 AM 1.5 G 100 mWcm⁻²하에서 Keithley 2400과 Oriol Solar Simulator (Class AAA)에 의해 측정되었으며, 페로브스카이트 태양전지 안정성은 봉지(encapsulation) 없이 습도 40~60%의 대기 중에서 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1(a)에서 알 수 있듯이 본 연구에서는 ITO/NiO/SAM/MAPbI₃/PC₆₀BM/BCP/Ag의 다층박막으로 구성된 역구조의 고효율 페로브스카이트 태양전지를 공기 중에서 제작하기 위해 Figure 1(b)와 같이 E4CN이라는 첨가제를 도입한 안티솔벤트 공정에 관해 연구하였다. 주로 저온 용액공정에서 제조되는 페로브스카이트 필름은 수분이나 산소 노출에 매우 취약하기 때문에 공기 중에서도 고품질의 페로브스카이트 필름을 제작하기 위해서 일반적인 CB나 toluene이 아닌 IA를 안티솔벤트로 사용하여 페로브스카이트 박막을 제작하고자 하였으며 다양한 결함에 대한 패시베이션(passivation) 효과를 제공할 수 있는 Figure 1(b)에 나타냈듯이 사이아노기, 방향족 고리 및 카보닐기를 함유한 다기능 첨가제로 E4CN을 도입했다.

E4CN 첨가제의 도입으로 페로브스카이트의 결함과 E4CN의 상호작용을 확인하기 위해서 XPS를 분석하였다. E4CN의 사이아노기와 카보닐기는 전자가 부족한 페로브스카이트의 un-coordinated Pb²⁺에 비결합전자 쌍을 제공할 수 있다. 이러한 상호작용은 E4CN이 도입된 페로브스카이트 필름에서의 Pb (Pb4f_{7/2}, Pb4f_{5/2}) 피크의 변화를 통해 증명될 수 있다. Figure 2(a)의 Pb 4f 스펙트럼에서는 두 개의 피크 위치가 138.6 및 143.5 eV에서 138.4 및 143.2 eV에서 더 낮은 결합 에너지로 이동하였으며 이는 E4CN의 작용기가 un-coordinated Pb²⁺와 공유결합을 형성하였음을 의미한다[20,21]. 또한, Figure 2(b) I 3d스펙

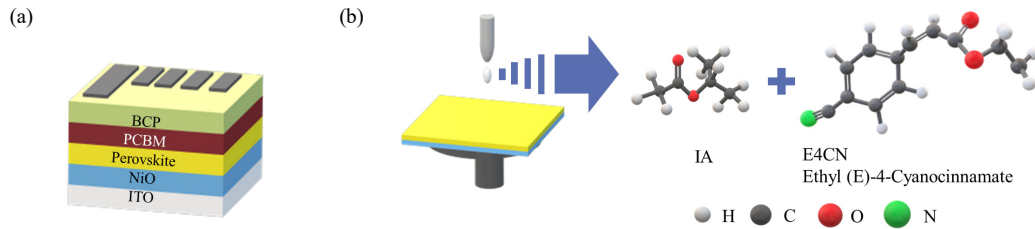


Figure 1. Schematic diagrams of (a) device architecture and (b) antisolvent engineering with & without E4CN.

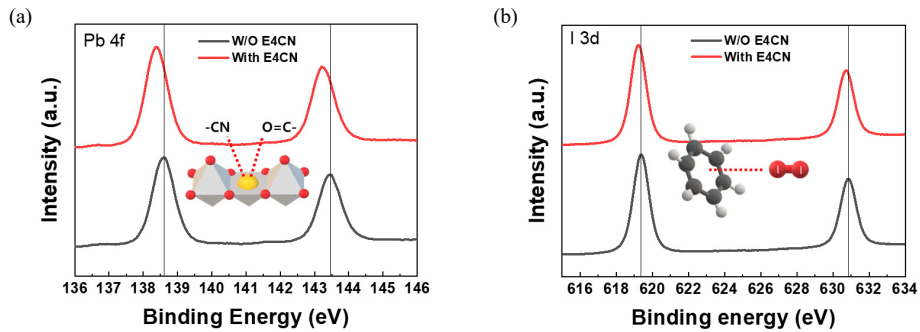


Figure 2. XPS spectra of (a) Pb 4f and (b) I 3d of perovskite films with & without E4CN.

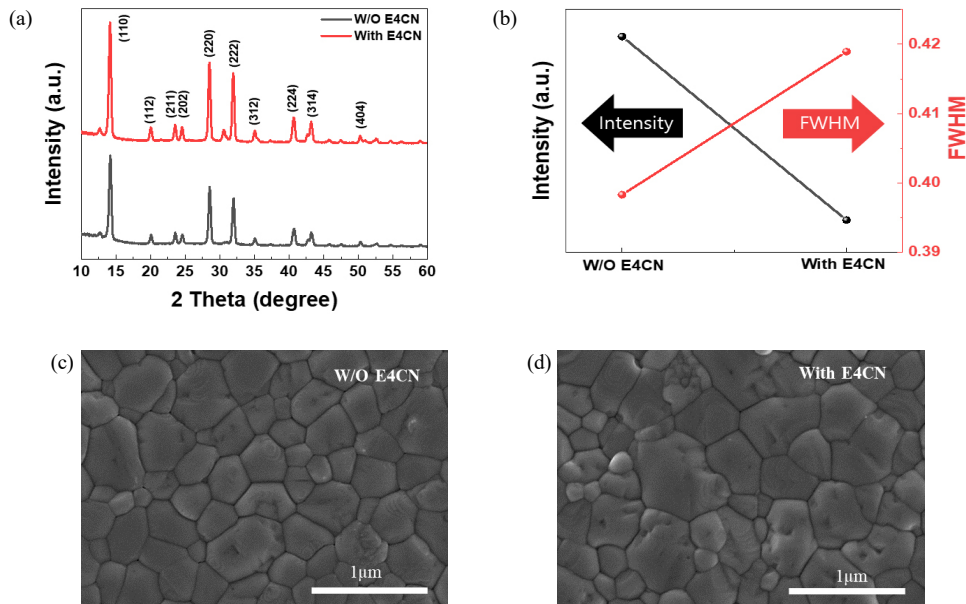


Figure 3. (a) XRD patterns and (b) intensity of the (110) peak and FWHM of perovskite films with & without E4CN. SEM images of perovskite (c) without E4CN and (d) with E4CN.

트럼에서 619.4 및 630.9 eV의 피크가 나타나고, E4CN이 도입된 페로브스카이트 필름에서는 619.2 및 630.8 eV로 이동하여 방향족 고리가 I₂와 상호작용함으로 I₂를 I로 환원시켰음을 나타낸다[22]. 따라서, E4CN에 작용기를 도입함으로써 페로브스카이트 층의 un-coordinated Pb²⁺ 및 I₂와 같은 결함이 효과적으로 제어 가능함을 증명한다.

E4CN의 도입에 따른 페로브스카이트 필름의 결정성 및 형상의 변화를 확인하기 위해 XRD와 SEM 분석을 수행하였다. Figure 3(a)에서 확인할 수 있듯이, 0°에서 60°까지의 2θ 값 범위 내의 XRD 패턴에서 14.07°, 28.43°, 31.84°, 40.55° 및 43.10°에서 주요 피크가 나타났으며 이 피크들은 각각 MAPbI₃ 페로브스카이트의 (110), (220), (222), (222),

(224) 및 (314) 면에 해당하는 피크이므로 E4CN의 유무에 관계없이 결정성이 높은 MAPbI₃ 페로브스카이트가 제작되었음을 알 수 있다 [23]. E4CN을 사용한 경우와 사용하지 않은 경우를 비교하였을 때 같은 위치의 피크들이 관찰되었으며 이는 E4CN은 페로브스카이트 상의 결정 구조에 영향을 미치지 않음을 나타낸다. 반면에, Figure 3(b)에서 알 수 있듯이, E4CN을 사용한 경우 MAPbI₃의 주요 피크인 (110) 피크의 강도가 증가하였으며 각각 피크의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)을 산출해보면 E4CN이 도입된 경우, FWHM이 0.42에서 0.40으로 감소하게 된다. 높은 강도 및 작은 FWHM의 값은 페로브스카이트의 결정성이 향상되었음을 의미한다[24]. 추가적으로

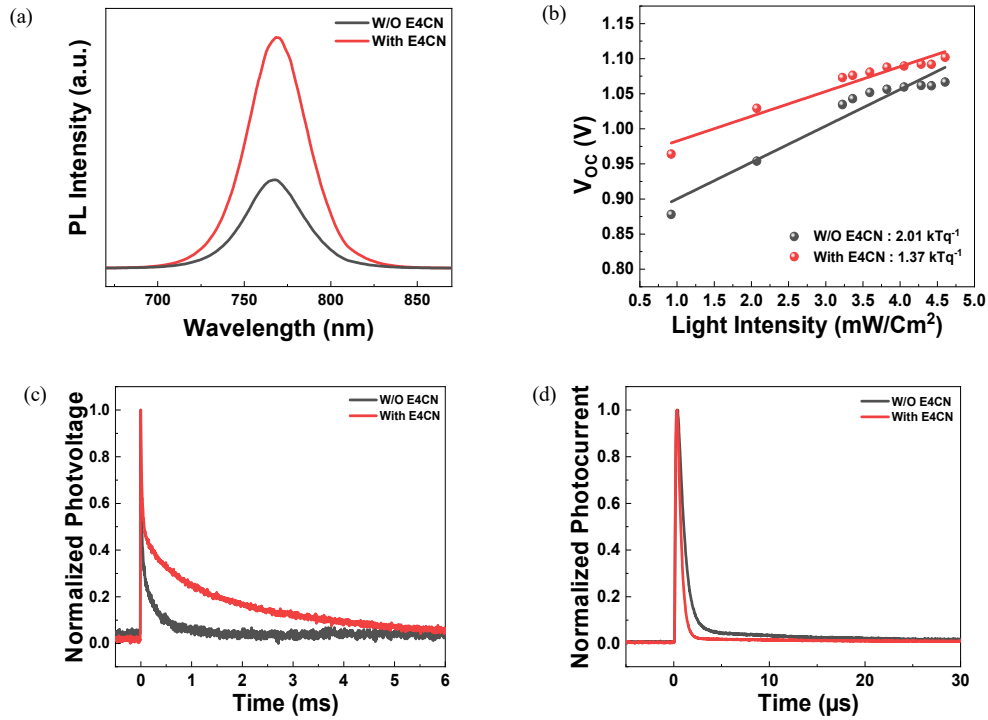


Figure 4. (a) PL spectra of perovskite films with & without E4CN. (b) Dependence of V_{oc} on light intensity, (c) transient photovoltage (TPV) decay, and (d) transient photocurrent (TPC) decay of devices based on perovskite films with & without E4CN.

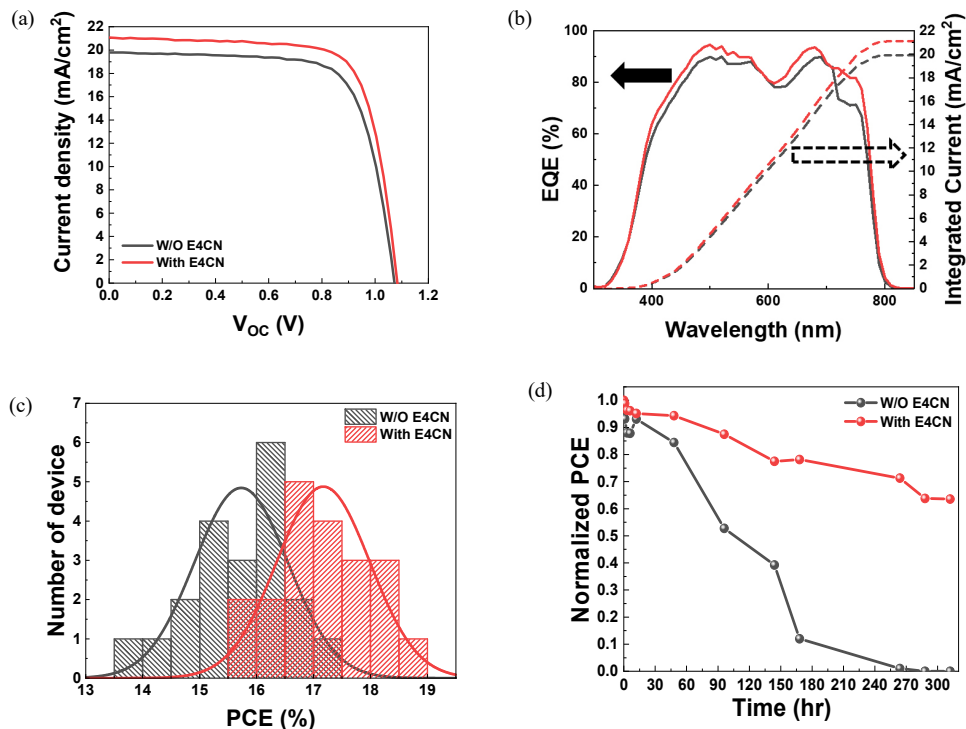


Figure 5. (a) Representative J-V curves, (b) EQE spectra, (c) PCE histogram, and (d) stability of devices based on perovskite films with & without E4CN.

Figure 3(c-d)에서의 SEM을 통해서 페로브스카이트 필름의 표면을 확인하면, E4CN의 유무와 관계없이 공기 중에서 제작되었음에도 불구하고 핀홀(pin-hole)이 없는 균일한 박막이 제조되었음을 확인할 수 있

는데 이는 IA의 acetate 그룹이 박막 제조과정에서 물을 흡수하면서 페로브스카이트 박막형성에서의 수분의 영향을 억제할 수 있었던 결과로 해석할 수 있다[12]. 더불어, E4CN을 사용할 경우 결정 평균 크

가 310 nm에서 380 nm로 증가하였으며, 이러한 결과들은 앞선 XRD 분석결과와 일치한다.

우수한 모폴로지를 가진 페로브스카이트를 함유한 태양전지는 캐리어의 이동이 수월하고 캐리어 재결합을 억제하는 등의 좋은 광전기적 특성을 가지게 된다. E4CN의 도입으로 인한 광전특성의 변화를 이해하기 위해 박막의 PL 분석 및 완성된 소자의 광원의 세기에 따른 V_{oc} 의 변화, TPV, TPC와 같은 분석을 진행하였다. 결합으로 인한 deep trap의 여부를 확인하기 위해 페로브스카이트 층만 제조하고 PL 분석을 하게 되면 빛의 흡수에 따라 생성된 전자/전공들이 재결합할 때, 결합으로 인한 deep-trap이 적으면 방사형 재결합(radiative recombination)되는 전자/전공이 적어서 PL intensity가 증가를 하게 된다. 즉, 소자작동에서 결합으로 발생한 deep-trap에 의한 비방사형 재결합이 줄어들게 됨을 의미하며 이로 인한 효율저하 또한 개선된다. Figure 4(a)에서와 같이 E4CN의 도입으로 PL intensity가 눈에 띄게 증가하였다. 이는 E4CN의 다양한 기능기의 배시베이션으로 인해 결합이 줄어들어 전자/전공의 움직임에 방해하는 trap이 줄어들었기 때문으로 판단되며 이로 인해 비방사형 재결합이 줄어든 것을 의미한다 [25]. Figure 4(b)에서는 광원의 세기에 따른 V_{oc} 의 변화를 확인할 수 있는데 E4CN이 도입된 페로브스카이트 기반 소자의 경우, 2.01 kTq^{-1} 에서 1.37 kTq^{-1} 로 줄어든 기울기를 보여준다. 이러한 광원의 세기에 따른 V_{oc} 의 변화에서 기울기는 비방사형 재결합의 정도를 나타내며 E4CN 첨가로 인해 줄어든 기울기 값은 페로브스카이트 태양전지의 구동에서 감소된 결합으로 인해 비방사형 재결합이 줄어들었음을 의미한다[26]. TPV 분석은 개방 전압 상태에서 photovoltage의 변화로 전하 재결합의 정도를 나타내고, TPC 분석은 단락 전류상태에서 측정된 것으로 photocurrent의 변화는 전하 추출에 대한 정보를 제공한다 [27]. Figure 4(c, d)에서 알 수 있듯이 E4CN이 도입된 소자의 경우, TPV의 decay time이 135 μs 에서 1334 μs 로 증가하였으며 이는 비방사형 재결합이 억제될 수 있음을 의미하며 TPC의 decay time은 0.8 μs 에서 0.463 μs 로 감소하였는데 이는 생성된 전하 추출이 더 빠르게 효과적으로 일어남을 나타낸다[28].

위의 모든 분석들을 바탕으로 E4CN이 첨가된 안티솔벤트의 사용으로 소자의 성능 및 안정성의 개선을 기대할 수 있으며 실제 Figure 5(a)의 대표 J-V에서 확인할 수 있듯이 1 mg/mL의 E4CN을 도입된 소자의 경우, 향상된 성능을 보여주었다. 기준 소자의 광전변환효율은 15.45%인 반면에 1 mg/mL의 E4CN이 도입이 된 소자는 16.95%로 높은 광전변환효율을 나타낸다. 광전변환효율은 단락 전류밀도, 개방 회로 전압, 충전계수의 증가로 개선되며, 특히 단락전류밀도의 기여가 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 성능향상은 위의 다양한 분석을 통해 확인하였듯이 E4CN의 첨가로 결정 크기가 크고 낮은 결합 밀도를 갖는 고질의 페로브스카이트 박막이 제조되었고 이로 인해 비방사형 재결합이 억제되고 전하 추출이 개선된 결과로 해석할 수 있다. Figure 5(b)는 외부양자효율(EQE)의 분석으로 기준 소자 및 E4CN 기반 소자의 계산된 단락전류밀도는 각각 19.77 mA/cm^2 와 21.05 mA/cm^2 로 Figure 5(a)에서 J-V 곡선의 단락전류밀도와 일치하는 것을 보여준다. Figure 5(c)에서는 소자의 신뢰성을 확인하기 위해 E4CN이 도입되거나 도입되지 않은 필름 기반 소자를 각각 20개씩 제작하여 광전변환효율의 분포를 나타내었다. E4CN이 도입된 소자의 평균 성능이 15.73%에서 17.17%로 증가하였으며 최대 성능 또한 17.03%에서 18.89%로 증가하였다.

마지막으로, 장기 안정성은 페로브스카이트 태양전지 상용화에서 중요한 요소이므로, 대기 하($23 \text{ }^\circ\text{C}$, 습도 40~60%)에서 별도의 봉지공

정 없이 페로브스카이트 태양전지의 공기 안정성을 평가했다. Figure 5(d)에서 보여주는 것과 같이, E4CN이 도입된 소자의 경우, 300 시간 이상 후 초기 광전변환효율의 60%를 유지하는 반면, 기준 소자의 경우, 소자효율이 시간에 따라 급격히 감소하여 0%까지 저하되었다. 이러한 결과는 E4CN 첨가제를 사용한 경우, 수분 및 산소의 투입경로가 되는 결정립계가 줄어들고 다양한 결함들이 감소한 결과로 해석할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 공기 중에서 고효율 페로브스카이트 태양전지를 제작하기 위해 친환경 안티솔벤트인 IA를 사용하고 결합을 제어하기 위해 도입될 첨가제로서 사이아노기(cyano, CN), 방향족 고리(aromatic ring), 카보닐기(carbonyl, C=O)를 보유한 E4CN (ethyl-4-cyanocinnamate)을 안티솔벤트에 첨가했다. E4CN의 사이아노기와 카보닐기는 전자쌍 주개인 루이스 염기로서 역할을 하며 결합된 un-coordinated Pb^{2+} 와 상호작용을 하고 방향족 고리는 전자공여체로 I_2 결합과 상호작용을 하여 결합으로 인한 성능 저하를 방지할 수 있다. XPS분석을 통해 상호작용여부를 관찰할 수 있었으며 XRD 및 SEM 분석을 통해 고질의 페로브스카이트 박막이 제조되었음을 확인하였다. 이러한 박막을 기반으로 한 소자의 경우, 결합으로 인한 방사형 재결합이 억제되고 전하추출이 향상되었음을 TPC, TPV 등 다양한 분석을 통해 확인하였다. 그 결과, E4CN이 도입된 페로브스카이트 태양전지는 기준의 페로브스카이트 태양전지에 비해 최대 광전변환효율은 17.03%에서 18.89%까지 증가했을 뿐 아니라 공기 중 안정성평가에서는 300 시간 후에도 초기효율의 60% 이상을 유지하는 우수한 특성을 보였다.

감 사

본 연구는 과학기술정보통신부(MSIT)와 교육부의 재원으로 한국연구재단(NRF)의 지원을 받아 수행된 중견연구지원사업 (NRF-2021R1A2C1010194)의 결과입니다.

References

1. J. Huang, Y. Yuan, Y. Shao, and Y. Yan, Understanding the physical properties of hybrid perovskites for photovoltaic applications, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 1-19 (2017).
2. W. Zeng, X. Liu, X. Guo, Q. Niu, J. Yi, R. Xia, and Y. Min, Morphology analysis and optimization: Crucial factor determining the performance of perovskite solar cells, *Molecules*, **22**, 520 (2017).
3. G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, and T. C. Sum, Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Science*, **342**, 344-347 (2013).
4. H. Min, M. Kim, S.-U. Lee, H. Kim, G. Kim, K. Choi, J. H. Lee, and S. I. Seok, Efficient, stable solar cells by using inherent bandgap of α -phase formamidinium lead iodide, *Science*, **366**, 749-753 (2019).
5. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050-6051 (2009).
6. NREL, Best research-cell efficiencies, National renewable energy

- laboratory, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed: July 2023).
7. J.-W. Lee, D.-H. Kim, H.-S. Kim, S.-W. Seo, S. M. Cho, and N.-G. Park, Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1501310 (2015).
 8. C. M. Wolff, F. Zu, A. Paulke, L. P. Toro, N. Koch, and D. Neher, Reduced interface-mediated recombination for high open-circuit voltages in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ solar cells, *Adv. Mater.*, **29**, 1700159 (2017).
 9. Y. Cui, S. Wang, C. Li, A. Wang, J. Ren, C. Yang, B. Chen, Z. Wang, and F. Hao, Eco-friendly antisolvent enabled inverted MAPbI_3 perovskite solar cells with fill factors over 84%, *Green Chem.*, **23**, 3633-3641 (2021).
 10. J. Li, X. Hua, F. Gao, X. Ren, C. Zhang, Y. Han, Y. Li, B. Shi, and S. F. Liu, Green antisolvent additive engineering to improve the performance of perovskite solar cells, *J. Energy Chem.*, **66**, 1-8(2022)
 11. N. Ahn, D.-Y. Son, I.-H. Jang, S. M. Kang, M. Choi, and N.-G. Park, 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, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 8696-8699 (2015).
 12. F. Yang, G. Kapil, P Zhang., Z. Hu, M. A. Kamarudin, T. Ma, and S. Hayase, Dependence of acetate-based antisolvents for high humidity fabrication of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite devices in ambient atmosphere, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 16482-16489 (2018).
 13. B. Chen, P. N. Rudd, S. Yang, Y. Yuan, and J. Huang, Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 3842-3867 (2019).
 14. W.-J. Yin., T. Shi, and Y. Yan, Unusual defect physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell absorber, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 063903 (2014).
 15. C. Ran, J. Xu, W. Gao, C. Huang, and S. Dou, Defects in metal triiodide perovskite materials towards high-performance solar cells: origin, impact, characterization, and engineering, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 4581-4610 (2018).
 16. S. Chen, X. Xiao, H. Gu, and J. Huang, Iodine reduction for reproducible and high-performance perovskite solar cells and modules, *Sci. Adv.*, **7**, eabe8130 (2021).
 17. C.-S. Kim, H.-J. Lee, S.-N. Kwon, and S.-I. Na, Enhancing the efficiency and stability of pin triple cation perovskite solar cells using benzyl cyanoacetate passivation agent, *Appl. Surf. Sci.*, **611**, 155640 (2023).
 18. M. Li, Z. Ye., X. Chen, L. Xing, C. Yan, S. Wang, L. Xiao, S. Ji, Y. Jin, F. Ma, Q.-D. Yang, C. Yang, and Y. Huo, Defects passivation via d-glucosamine hydrochloride for highly efficient and stable perovskite solar cells, *Org. Electron.*, **107**, 106559 (2022).
 19. Y.-J. Kang, S.-N. Kwon, S.-P. Cho, Y.-H. Seo, M.-J. Choi, S.-S. Kim, and S.-I. Na, Antisolvent additive engineering containing dual-function additive for triple-cation p-i-n perovskite solar cells with over 20% PCE, *ACS Energy Lett.*, **5**, 2535-2545 (2020).
 20. K. Wang, J. Liu., J. Yin, E. Aydin, G. T. Harrison, W. Liu, S. Chen, O. F. Mohammed, and, S. De Wolf, Defect passivation in perovskite solar cells by cyano-based π -conjugated molecules for improved performance and stability, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 2002861 (2020).
 21. Z. Wu, M. Jiang, Z. Liu, A. Jamshaid, L. K. Ono, and Y. Qi, Highly efficient perovskite solar cells enabled by multiple ligand passivation, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1903696 (2020).
 22. Q. Cao, T. Wang, J. Yang, Y. Zhang, Y. Li, X. Pu, J. Zhao, H. Chen, X. Li, I. Tojiboyev, J. Chen, L. Etgar, and, X. Li, Environmental-friendly polymer for efficient and stable inverted perovskite solar cells with mitigating lead leakage, *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2201036 (2022).
 23. T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel, and T. J. White, Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ for solid-state sensitised solar cell applications, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 5628-5641 (2013).
 24. Y. Zhang, Y. Li, L. Zhang, H. Hu, Z. Tang, B. Xu, and N.-G. Park, Propylammonium chloride additive for efficient and stable FAPbI_3 perovskite solar cells, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2102538 (2021).
 25. L. Zhu, X. Zhang, M. Li, X. Shang, K. Lei, B. Zhang, C. Chen, S. Zheng, H. Song, and J. Chen, Trap state passivation by rational ligand molecule engineering toward efficient and stable perovskite solar cells exceeding 23% efficiency, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2100529 (2021).
 26. D. Glowienka and Y. Galagan, Light intensity analysis of photovoltaic parameters for perovskite solar cells, *Adv. Mater.*, **34**, 2105920 (2022).
 27. S. Wood, D. O'Connor, C. W. Jones, J. D. Claverley, J. C. Blakesley, C. Giusca, and F. A. Castro, Transient photocurrent and photovoltage mapping for characterisation of defects in organic photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **161**, 89-95 (2017).
 28. T. Jiang, Z. Chen, X. Chen, X. Chen, X. Xu, T. Liu, L. Bai, D. Yang, D. Di, W. E. I. Sha, H. Zhu, and Y. M. Yang, Power conversion efficiency enhancement of low-bandgap mixed Pb-Sn Perovskite solar cells by improved interfacial charge transfer, *ACS Energy Lett.*, **4**, 1784-1790 (2019).

Authors

Se-yeong Baek; M.Sc., Graduate Student, Department of Chemical Engineering, Kunsan University, Gunsan 54150, Korea; seyeong10030@gmail.com

Seok-Soon Kim; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering, Kunsan University, Gunsan 54150, Korea; sskim@kunsan.ac.kr