

친환경 페로브스카이트 태양전지 최근 동향

Recent Progress on Eco-friendly Perovskite Solar Cells

김선주¹ · 전민주¹ · 정은주² · 서지연^{1,2} | Sunju Kim · Minju Jun · Eunju Jung · Ji-Youn Seo

¹Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University,

²Department of Nanoenergy Engineering, Pusan National University,
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

E-mail: j-y.seo@pusan.ac.kr

1. 서론

우리 사회는 급증하는 에너지 수요의 증가와 온실가스로 인한 기후변화 문제에 직면하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 전 세계적으로 신재생에너지(renewable energy)의 사용과 개발에 대한 관심이 늘어나고 있는 추세이다. 우리나라는 세계적인 흐름에 발맞추어 신재생에너지의 사용을 전 국가적 차원에서 장려하고 있으며 기업들도 적극적으로 2050년까지 기업에서 사용하는 전력의 100%를 재생에너지로 대체하자는 국제적 기업 간 협약 프로젝트인 RE100(Renewable Energy 100)에 자발적으로 동참하는 등 신재생에너지 사용에 많은 노력을 기울이고 있다.¹ 다양한 신재생에너지 기술 중, 대표적으로 사용되는 기술은 우리 주변에서 흔히 볼 수 있는 태양전지이다. 현재 많이 사용되고 있는 태양전지는 실리콘 태양전지로 장기 안정성이 우수하고 저렴한 단가로 인해 기업과 개인에게 대중적으로 사용되고 있다. 하지만 현재의 20% 수준의 광전변환효율(solar to power conversion efficiency)을 갖는 상용 실리콘 태양전지로는 오늘날의 급증하는 에너지 수요를 만족시키기에 어려움이 따른다. 따라서, 더 높은 광전변환효율을 갖는 태양전지 기술 개발이 필요한 상황이다.

기존의 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 고효율 태양전지 기술로는 페로브스카이트 태양전지 기술이 현재까지는 가장 유력하다. 페로브스카이트 태양전지는 2009년 일본의 교토대학의 Miyasaka 교수팀에 의해 염료감응 태양전지의 염료를 페로브스카이트의 한 종류인 methylammonium lead iodide(MAPbI₃)와 methylammonium lead bromide(MAPbBr₃)를 대체하면서 그 역사가 시작되었다.² 그 후, 성균관대 박남규 교수, 스위스 EPFL의 Michael Grätzel 교수 공동연구팀에 의해 고체 전공전달물질의 도입으로 9%가 넘는 효율을 시작으로 많은 연구진들의 노력과 관심 덕분에 기술의 도약이 시작되었다.^{3,4} 최근에는 납-할로젠을 포함한(APbX₃) 페로브스카이트는 전기-광 특성 우수성으로 현재 단일층 구조의 소자에서 25%가 넘는 광전변환효율이 보고되고 있다.⁵⁻⁷

Author



김선주

2021

부산대학교 나노에너지공학과
(학사)

2022-현재

부산대학교 나노융합기술학과
(석박통합)



전민주

2021

부산대학교 나노에너지공학과
(학사)

2021-현재

부산대학교 나노융합기술학과
(석사)



정은주

2019-현재

부산대학교 나노에너지공학과
(학사)



서지연

2009

아주대학교 응용화학과 (학사)

2011

아주대학교 분자과학기술학과
(석사)

2011-2015

현대자동차 중앙연구소 연구원

2015-2018

EPFL 화학, 화공학과 (박사)

2018-2020

H. GLASS SA 연구원

2020-현재

부산대학교 나노에너지공학과 조교수

페로브스카이트는 밴드갭 조절(bandgap tuning)이 용이하기 때문에 기존 실리콘 태양전지와는 적층형 구조가 가능하다는 장점이 있다.^{8,9} 따라서, 우리나라를 포함한 많은 국가에서 페로브스카이트-실리콘 적층형 태양전지 개발에 몰두하고 있다. 최근 스위스 EPFL과 CSEM 공동 연구팀에 의해 31.25% 효율이 보고되면서 화석연료 기반의 탄소에너지 대체 에너지원으로서의 가능성을 보여주고 있다.¹⁰ 이러한 페로브스카이트 태양전지의 우수성과 많은 연구진들의 노력에도 불구하고 상용화를 위해 해결해야 할 문제들이 아직 남아있다. 낮은 페로브스카이트 태양전지의 안정성, 페로브스카이트 태양전지의 독성 문제가 대표적이다.^{11,12} 장기 안정성의 경우 안정성이 개선된 페로브스카이트 프리커서 및 계면물질의 개발과 봉지재 기술들의 발전 덕분에 많이 개선되었다.¹³⁻¹⁵ 하지만 페로브스카이트 전구체에 사용되는 dimethylformamide (DMF)와 고성능 페로브스카이트 필름 형성을 위해 사용되는 항용매(anti-solvent) (chlorobenzene(CB), toluene(TL))에 대한 독성문제가 여전히 거론되고 있다.¹⁶

이에 본 특집에서는 앞으로의 페로브스카이트 태양전지의 상용화를 위해 친환경적인 방법의 페로브스카이트 태양전지 기술들 중에서 용액공정 기반의 친환경 페로브스카이트 태양전지 제조방법에 대한 연구들을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 친환경 전구체 용액 제조 기술

현재 일반적인 페로브스카이트 태양전지 전구체 용매는 유독성이 강한 DMF와 같은 물질에 의존하고 있다. 용매의 특성은 페로브스카이트 결정화 속도를 제어하는데 중요한 역할을 하기 때문에, 이러한 DMF를 친환경 용매로 대체하기 위해서는 페로브스카이트 물질을 잘 녹일 수 있는 적절한 용매의 선택이 필요하며, 다양한 친환경 용매를 사용하는 연구가 꾸준히 진행되고 있다.¹⁷

Dimethyl sulfoxide(DMSO)는 페로브스카이트 전구체 용매로 사용될 수 있으며 DMF에 비해 유독성이 적어 친환경

용매로 사용된다. 하지만 DMSO만을 용매로 사용할 경우 높은 표면장력, 점도 및 끓는점, 낮은 증기압으로 균일한 페로브스카이트 필름을 형성하는데 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 노력으로 Solliance Solar Research의 Yulia Galagan 연구팀은 무독성 DMSO 기반 잉크를 사용하여 조밀한 페로브스카이트 필름을 형성하였다. N₂ knife와 같은 효율적인 용매 제거 방법을 도입함으로써 16% 이상의 효율을 달성하였다(그림 1).¹⁸

또한 Center for Solar Energy and Hydrogen Research Baden-Württemberg(ZSW)의 Erik Ahlswede 연구팀은 정공수송층/페로브스카이트 계면에 SiO₂ nanoparticle을 적용하고, 페로브스카이트 필름 코팅 과정에서 N₂ knife를 사용하여 이러한 어려움을 극복하였다. 이렇게 제작된 태양전지는 DMF와 DMSO를 혼합 용매로 사용하였을 때와 유사한 수준인 16.7%의 효율을 보였으며, 용매로 DMF를 사용할 필요가 없다는 것을 보여준다. 또한 DMSO를 용매로 사용하여 대면적 소자 제작 및 상업화를 위한 roll-to-roll 프로세스에 적합한 용매 시스템을 제안하였다(그림 1).¹⁹

DMSO 이외에도 다양한 물질이 페로브스카이트 태양전지의 친환경 용매로 사용되고 있다. Oxford 대학의 Henry Snaith 교수 연구팀은 methylamine(ME)을 acetonitrile에 용해하여 CH₃NH₃PbI₃ 페로브스카이트 전구체 염(salt)을 용해하는 새로운 용매 시스템을 개발했다. 이 용매를 이용하여 간단한 스핀코팅 공정을 통해 실온에서 페로브스카이트 물질의 빠른 결정화를 유도할 수 있었다. 이는 DMF 기반 페로브스카이트 태양전지에 비해 PL 수명이 크게 향상시키며 18% 이상의 안정화된 효율을 얻을 수 있었다(그림 2).¹⁷ Xiamen 대학의 Hua Bai 연구팀은 ME solution과 tetrahydrofuran(THF) 혼합 용매를 사용하여 페로브스카이트 전구체가 매우 잘 용해되는 새로운 저비점 용매를 보고했다. 이 혼합 용매는 MAPbI₃를 고농도로 용해할 수 있으며, 빠르게 증발하여 MAPbI₃의 결정화를 촉진한다. 스핀코팅으로 제작된 태양전지는 20% 이상의 높은 효율을 달성했으며, 블레이드 코팅으로 제조된 10 cm² 크기의 모듈도 15.6%의 높은 효율의 결과를 보였다.

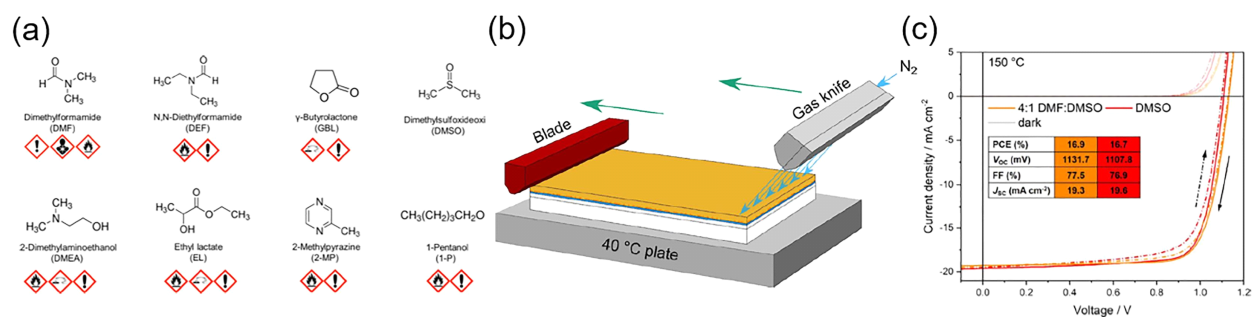


그림 1. (a) 페로브스카이트 태양전지에 사용되는 녹색 용매를 포함한 용매의 화학 구조,¹⁸ (b) N₂ knife를 이용한 페로브스카이트 블레이드 코팅 개략도, (c) 페로브스카이트 소자의 J-V 곡선.¹⁹

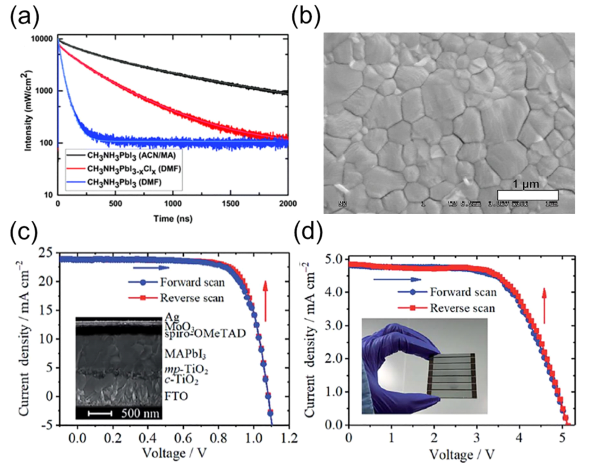


그림 2. (a) 소자의 time-resolved photoluminescence 곡선, (b) ACN/MA 기반 솔루션을 사용한 페로브스카이트 필름의 top-view SEM 사진,¹⁷ (c) MAPbI₃ 소자의 J-V 곡선, (d) 10 cm² 페로브스카이트 태양전지 모듈의 J-V 곡선.²⁰

이 혼합 용매에 사용되는 ME와 THF는 모두 상업적으로 이용 가능하고 저렴한 화학물질이기 때문에 태양전지 상업화의 가능성을 보여준다.²⁰

그 외에도 저독성 용매로 알려진 *gamma*-butyrolactone (GBL)은 친환경 용매로 사용되지만 실온에서 매우 낮은 용해도를 가져 페로브스카이트 태양전지의 전구체 용액으로 사용하기에 어려움이 있다.²¹ Northwestern Polytechnical University(NPU)의 Wei Huang 교수 연구팀은 이러한 문제를 극복하기 위해 GBL과 PEG200을 혼합하여 PbBr₂ 용액을 제조하였다(그림 3). 혼합 용매는 GBL의 부피 분율을 조절하여 최적화되었으며, two-step 스퍼코팅 방식으로 제작된 CsPbBr₃ 기반 태양전지는 8.1%의 전력변환효율을 보고한 바 있다.²²

Saule Research Institute의 Konrad Wojciechowski 연구팀은 일반적으로 많이 사용되는 친환경 용매인 GBL의 대안으로

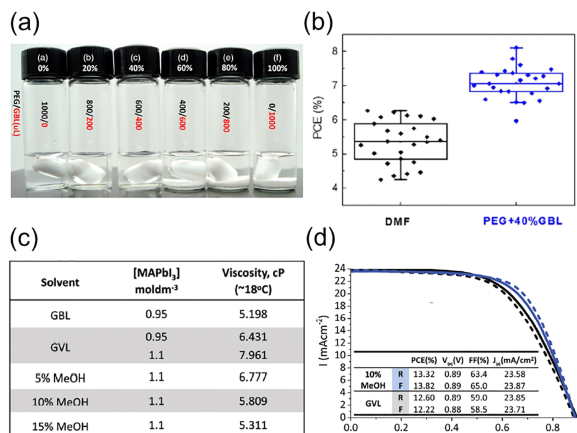


그림 3. (a) GBL의 부피분율에 따른 PbBr₂ 용액 사진, (b) 소자의 효율 분포²² (c) GBL, GVL, GVL:MeOH의 측정된 점도, (d) 소자의 J-V 곡선과 J/V 파라미터.²³

gamma-valerolactone(GVL)을 사용하여 태양전지를 제작하였다. 하지만 GVL을 용매로 사용한 경우 전구체 용액의 점성이 높아 결정 품질을 떨어뜨릴 수 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 methanol(MeOH)을 용매 첨가제로 사용하여 13.8%의 전력변환효율을 얻었으며, GVL만을 용매로 사용한 태양전지보다 더 균일한 박막, 안정성 및 효율이 높은 태양전지를 제작하였다.²³

2.2 친환경 항용매 기술

현재까지 보고된 페로브스카이트 필름 제조 방법 중 가장 잘 알려진 방법은 항용매(anti-solvent) 방법이다. 페로브스카이트 코팅 과정에서 항용매 처리를 통해 균일한 고품질의 페로브스카이트 박막을 제조할 수 있다는 장점이 있다.²⁴ 주로 사용하는 항용매는 TL, CB 그리고 diethyl ether(DE) 등으로 인간과 환경에 해로운 영향을 미치며 대량생산에 적합하지 않다.²⁴⁻²⁶ 따라서 페로브스카이트 태양전지의 상용화를 위해서 친환경적이고 안전한 녹색 항용매를 사용하는 것이 필수적이며 많은 연구자들이 녹색 항용매 연구에 참여하고 있다.

숙명여자대학교의 박민우 교수 연구팀에서 녹색 항용매 butyl acetate(BA)로 제조된 페로브스카이트 태양전지를 제작하여 19.78%의 고효율과 1,000시간 동안 초기 효율의 97.4%를 유지하는 안정성을 확보하는 기술을 개발되었다. 페로브스카이트 전구체로 사용되는 용매 DMSO와 새로 도입된 BA 용매의 용해도 매개변수의 차이를 이용하여 페로브스카이트의 핵 성장을 촉진한 결과이다(그림 4).²⁷ 중국 Sichuan 대학교 Xiaojia Zheng 연구팀에서는 화장품 또는 식품용 향료로 사용되는 녹색 항용매 methoxybenzene (PhOMe)을 이용해 20% 이상의 고효율 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다. 이는 CB 항용매로 제작된 셀과 유사한 효율을 보여준다.²⁸ 스위스 Yazd 대학교 Mohammad Mazloum-Ardakani 연구팀에서는 녹색 항용매 anisole을 사용하여 20.2%의 효율을 달성하였다. 이는 독성이 높은 CB 그리고 TL과 비슷한 성능을 보인다.²⁹ 미국 Manchester 대학교의 Qian Chen 연구팀은 공기에서 녹색 항용매 ethyl

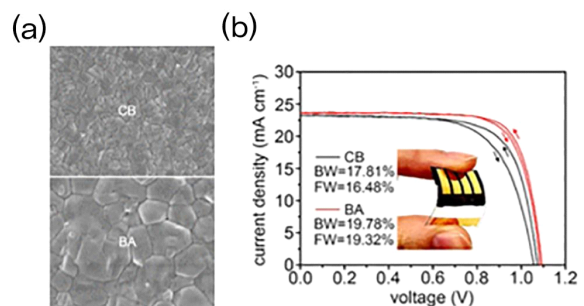


그림 4. (a) CB와 BA를 항용매로 사용하여 만든 페로브스카이트 필름 표면 SEM 이미지와 (b) 태양전지 소자 J-V 곡선.²⁷

acetate(EA) 기반 페로브스카이트 태양 전지에서 PbCl_2 첨가제를 이용해 PbI_2 의 결정도와 광 흡수율을 향상시키며 비방사성 재결합은 감소시켰다. 그 결과 페로브스카이트 태양전지의 효율을 16.20%까지 약 2.4% 높이고 28일 동안 초기 효율의 81%를 유지하는 안정성을 보여주었다.³⁰ 이라크 Technology 대학의 Mustafa K. A. Mohammed 연구팀에서도 EA를 녹색 항용매로 사용한 연구를 발표하였다. 공기 중에서 저온 용액 처리하고 녹색 항용매 EA를 사용하여 제조된 페로브스카이트 태양전지는 전하 재결합 확률이 낮고 트랩이 감소되어 17.75% 효율, 90%의 장기 안정성 그리고 80 °C에서 30일 동안 초기 효율의 88%를 유지하는 열 안정성을 보인다.³¹ Chiang Mai 대학의 Supab Choopun 연구팀은 녹색 항용매 isopropyl alcohol(IPA)로 제작된 페로브스카이트 박막의 입자 크기가 크고 핀홀이 적으며 표면 커버리지가 개선되었다(그림 5). 그 결과 전자-전하 재결합률을 낮춰 16.3%의 높은 효율을 얻는 결과를 보였다.³² Rome 대학의 Aldo Di Carlo 연구팀은 IPA 녹색 항용매를 사용하여 공기에서 CsMAFA 페로브스카이트 태양전지를 블레이드 코팅 기술로 제조한 결과 셀은 17% 이상의 효율을 모듈은 16.1%의 효율을 나타내어 대규모 생산의 가능성을 확인하였다.³³

독성 항용매를 대체하기 위한 방안으로 BA, PhOMe, Anisole, EA, IPA 등 다양한 녹색 항용매가 사용되었다. BA, PhOMe, EA는 약 20%에 달하는 고효율 페로브스카이트 태양전지를 가능하게 하였다. EA와 IPA에서는 각각 높은 열 안정성과 습기 안정성을 보였고 대면적 모듈 제작에도 우수한 성능을 보여 페로브스카이트 태양전지의 상용화 가능성을 확인할 수 있었다.

2.3 무항용매 페로브스카이트 필름 제조기술

앞서 요약한 저독성 BA, PhOMe, Anisole, EA, IPA의

우수한 연구결과에도 불구하고 여전히 다량으로 사용될 경우 인체에 유해할 수 있으며 대면적화가 어렵기 때문에 완전한 무항용매 제조 방법에 대한 연구 또한 진행되고 있다. 한 예로, 페로브스카이트 필름의 일반적인 열처리 공정을 대체한 무항용매 방법이 있다. 독일의 Helmholtz-Zentrum Berlin 연구소의 Antonio Abate 연구그룹에서 flash infrared annealing(FIRA)을 사용함으로써 항용매를 사용했을 때보다 향상된 품질의 페로브스카이트 필름을 만드는데 성공했다. 나이가 대면적 페로브스카이트 태양전지를 제작하여 14.6%의 전력변환효율을 보였다(그림 6a,b).³⁴ 또 다른 예로는 매끄럽고 균일한 표면 및 충분한 두께의 페로브스카이트 층을 얻기 위해 중국 Huiqiao 대학교 Yunfang Huang 교수 연구그룹은 손쉬운 dual-flash 방법을 적용했다(그림 6c). Low pressure flash evaporation(LPFE) 공정과 high temperature flash annealing(HTFA) 공정을 통해 19.15%의 전력 변환 효율을 갖는 고성능 페로브스카이트 태양전지를 제작하였고, 이는 에어펌프 방식을 통해 유독성 항용매의 사용을 줄여 실용화를 위한 새로운 길을 제시하였다.³⁵ 이 밖에 카자흐스탄 Nazarbayev 대학교 Charles Surya 교수 연구그룹에서는 극저온 공정을 도입하여 전력변환효율이 21.4%인 무항용매 페로브스카이트 태양전지를 제작하기도 하였다.³⁶

한편 무항용매 페로브스카이트 필름을 제조하기 위한 연구로 페로브스카이트 전구체에 대한 직접적인 개발도 진행 중이다. 대표적인 예로는 중국 산시사범대학교의 Zhike Liu, Shengzhong Liu 공동연구팀은 기존의 전구체(CsI , PbI_2 , PbBr_2)를 대체하기 위한 새로운 전구체 시스템(HCOOCs , HPbI_3 , HPbBr_3)을 개발하였다. 새로운 전구체 시스템을 기반으로 한 CsPbI_2Br 페로브스카이트 태양전지는 16.14%의 전력변환효율을 달성하였으며, 캡슐화되지 않은 태양전지를 대기에서 800시간 이상 에이징 시켜도 기존 효율의 92%를

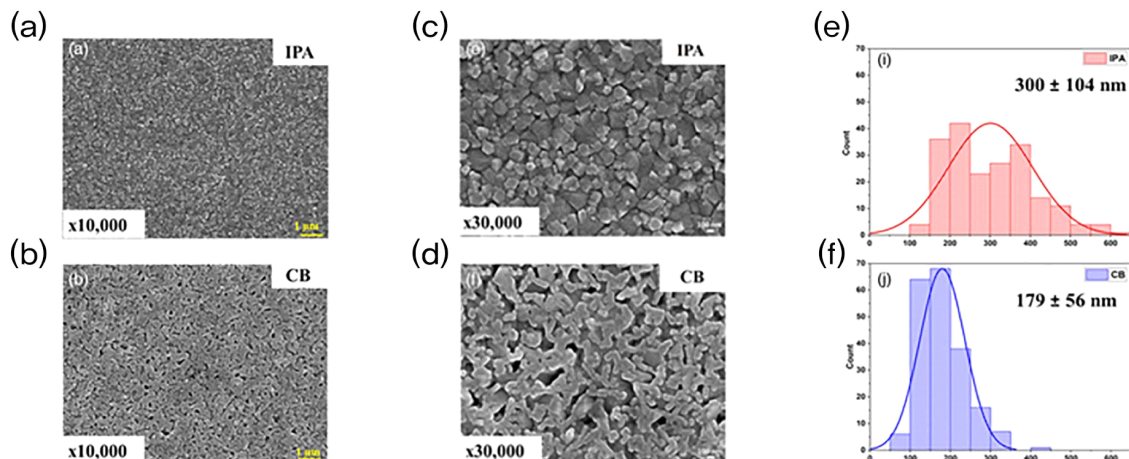


그림 5. 페로브스카이트 필름의 표면 FESEM 이미지: (a) IPA 처리, (b) CB 처리된 10,000 배율 이미지, (c) IPA 처리, (d) CB 처리된 30,000 배율 이미지, 30,000 배율에서 페로브스카이트 입자의 크기 분포: (e) IPA 처리, (f) CB 처리.³²

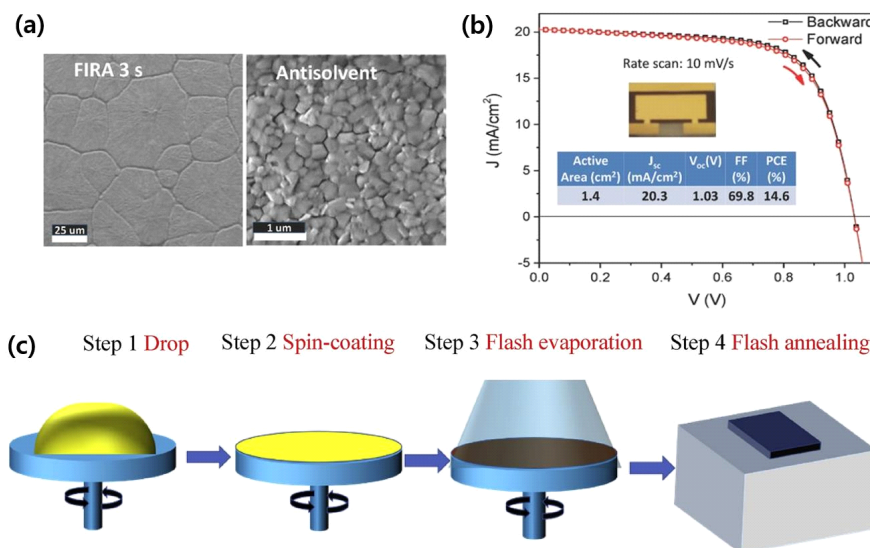


그림 6. (a) FIRA 처리 페로브스카이트 필름 및 항용매 방식으로 제작된 기준 필름의 SEM 사진, (b) 1.5 AM 조사 하에서 챔피언 대면적 장치의 10 mV s^{-1} 에서 수집된 전류 밀도-전압 스캔 및 해당 태양광 성능 파라미터, (c) 페로브스카이트 필름 제조를 위한 LPFEA 및 HTFA 방법의 개략도.

유지함으로 높은 공기 안정성을 입증하였다(그림 7a)³⁷. 중국 산둥대학 Xutang Tao 교수 연구그룹에서 주석 기반 페로브스카이트 태양전지의 흡수층의 낮은 산화환원 전위로 인해 전구체 용액의 준비 및 필름 제조 과정 중 발생하는 산화 과정을 줄이기 위해 결정 분해 및 재결정 기술을 제안했다. 또한 FASnI_3 의 벌크 및 마이크로 결정을 제조하는 숙련된 방법과 다양한 크기의 제조에 활용할 수 있는 무항용매 및 열처리 기술을 소개했다. 그 결과 0.04 cm^2 의 활성면적에서 8.9%, 1.01 cm^2 의 활성면적에서 5.5%의 전력 변환 효율을 나타내었다.³⁸ 이외에도 통상적으로 페로브스카이트의 전구체로 사용되는 DMSO 또는 *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP)은 1.5 MPa 미만에서 빠른 동시 증발로 고품질 페로브스카이트 필름에 적합하지 않다. 이러한 문제를 해결하고자 성균관대학교 박남규 교수팀은 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone(DMPU)을 전구체 용액에 첨가하였다. 낮은 증기압과 DMPU의 높은 도너의 수가 안정적인 부가물 중간체의 형성을 유도하여 19.69 cm^2 의 활성면적을 갖는 대면적 모듈에서 전력변환효율 17.94%를 기록하였다(그림 7b).³⁹

3. 결론

지금까지 친환경 페로브스카이트 태양전지 관련 최신 연구들에 대해 알아보았다. 페로브스카이트 태양전지는 우수한 전기 광학적 특성 덕분에 오늘날 단일층 25%, 실리콘 적층형 30% 이상의 효율을 보이며 새로운 신재생에너지 후보로 여겨지고 있다. 하지만 상용화를 위해서는 기존에 고효율 페로브스카이트 태양전지 소자를 위해 사용되고 있는 독성이 있는 물질들을 친환경적, 저독성의 물질로 대체하는 것이 시급하다. 따라서, 본 특집에서는 이러한 문제점을 해결하기 위한 친환경 페로브스카이트 태양전지 기술 중, 용액공정 기반의 전구체 용액 제조 기술, 항용매 기술, 무항용매 페로브스카이트 필름 제조기술에 대해 알아보았다. 앞서 언급된 기술들 외에도 많은 연구자들이 친환경적인 태양전지를 개발하기 위해 많은 노력을 기울이고 있으며 이러한 노력을 통해 페로브스카이트 태양전지가 가까운 미래에 상용화가 되기를 기대해 본다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 2022년 선정 기초연구개발 과제 연구비에 의해 지원되었음(과제번호: R22X002-03).

참고문헌

1. “한국에너지공단 신재생에너지센터”, <https://www.knrec.or.kr/biz/main/main.do> (accessed 2022-10-29).
2. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050 (2009).

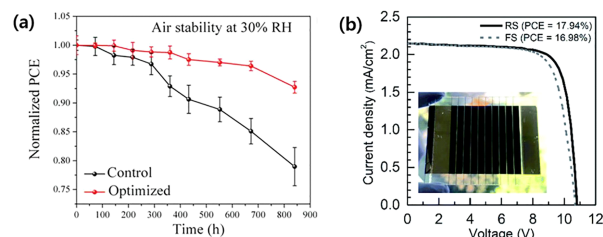


그림 7. (a) CsPbI_2Br PSCs의 공기 안정성, (b) 10개의 셀을 직렬로 연결한 최고 성능의 페로브스카이트 태양 모듈의 *J*-*V* 곡선. 활성 면적은 19.69 cm^2 .

3. H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, and N. G. Park, *Sci. Rep.*, **2**, 591 (2012).
4. H. S. Kim, J. W. Lee, N. Yantara, P. P. Boix, S. A. Kulkarni, S. Mhaisalkar, M. Grätzel, and N. G. Park, *Nano Lett.*, **13**, 2412 (2013).
5. Z. Li, B. Li, X. Wu, S. A. Sheppard, S. Zhang, D. Gao, N. J. Long, and Z. Zhu, *Science*, **376**, 416 (2022).
6. H. Min, D. Y. Lee, J. Kim, G. Kim, K. S. Lee, J. Kim, M. J. Paik, Y. K. Kim, K. S. Kim, M. G. Kim, T. J. Shin, and S. Il Seok, *Nat. 2021 5987881* **598**, 444 (2021).
7. S. Song, S. J. Yang, W. Choi, H. Lee, W. Sung, C. Park, and K. Cho, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2001759 (2020).
8. A. Amat, E. Mosconi, E. Ronca, C. Quarti, P. Umari, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and F. De Angelis, *Nano Lett.*, **14**, 3608 (2014).
9. S. a. Kulkarni, T. Baikie, P. P. Boix, N. Yantara, N. Mathews, and S. Mhaisalkar, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 9221 (2014).
10. "New world records: Perovskite-on-silicon-tandem solar cells - CSEM," can be found under <https://www.csem.ch/press/new-world-records-perovskite-on-silicon-tandem-solar?pid=172296> (accessed 2022-10-29).
11. C. C. Boyd, R. Cheacharoen, T. Leijtens, and M. D. McGehee, *Chem. Rev.*, **119**, 3418 (2019).
12. G. Schileo and G. Grancini, *J. Mater. Chem. C*, **9**, 67 (2021).
13. S. Vidal, M. Izquierdo, S. Filippone, I. Fernández, S. Akin, J.-Y. Seo, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and N. Martín, *Chem. Eur. J.*, **25**, 3224 (2019).
14. J. Y. Seo, H. S. Kim, S. Akin, M. Stojanovic, E. Simon, M. Fleischer, A. Hagfeldt, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 2985 (2018).
15. E. Halvani Anaraki, A. Kermanpur, M. T. Mayer, L. Steier, T. Ahmed, S. H. Turren-Cruz, J. Seo, J. Luo, S. M. Zakeeruddin, W. R. Tress, T. Edvinsson, M. Grätzel, A. Hagfeldt, and J. P. Correa-Baena, *ACS Energy Lett.*, **3**, 773 (2018).
16. A. J. Doolin, R. G. Charles, C. S. P. De Castro, R. G. Rodriguez, E. V. Péan, R. Patidar, T. Dunlop, C. Charbonneau, T. Watson, and M. L. Davies, *Green Chem.*, **23**, 2471 (2021).
17. J. Külfner, J. Hanisch, T. Wahl, J. Zillner, E. Ahlswede, and M. Powalla, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 11700 (2021).
18. N. K. Noel, S. N. Habisreutinger, B. Wenger, M. T. Klug, M. T. Hörantner, M. B. Johnston, R. J. Nicholas, D. T. Moore, and H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.*, **10**, 145 (2017).
19. J. Wang, F. Di Giacomo, J. Brülls, H. Gortler, I. Katsouras, P. Groen, R. A. J. Janssen, R. Andriessen, and Y. Galagan, *Sol. RRL*, **1**, 1700091 (2017).
20. Q. Liu, Y. Zhao, Y. Ma, X. Sun, W. Ge, Z. Fang, H. Bai, Q. Tian, B. Fan, and T. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 18275 (2019).
21. J. Stevenson, B. Sorenson, V. H. Subramaniam, J. Raiford, P. P. Khlyabich, Y. L. Loo, and P. Clancy, *Chem. Mater.*, **29**, 2435 (2017).
22. X. Cao, G. Zhang, Y. Cai, L. Jiang, X. He, Q. Zeng, J. Wei, Y. Jia, G. Xing, and W. Huang, *Sol. RRL*, **4**, 2000209 (2020).
23. C. Worsley, D. Raptis, S. M. P. Meroni, R. Patidar, A. Pockett, T. Dunlop, S. J. Potts, R. Bolton, C. M. E. Charbonneau, M. Carnie, E. Jewell, and T. Watson, *Mater. Adv.*, **3**, 1125 (2022).
24. N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. Il Seok, *Nat. Mater.*, **13**, 897 (2014).
25. D. Calamari, S. Galassi, F. Setti, and M. Vighi, *Chemosphere*, **12**, 253 (1983).
26. J. M. Donald, K. Hooper, and C. Hopenhayn-Rich, *Environ. Health Perspect.*, **94**, 237 (1991).
27. S. Kim, H. Oh, G. Kang, I. K. Han, I. Jeong, and M. Park, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 6995 (2020).
28. D. Xin, Z. Wang, M. Zhang, X. Zheng, Y. Qin, J. Zhu, and W. H. Zhang, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 4343 (2019).
29. M. Yavari, M. Mazloun-Ardakani, S. Gholipour, M. M. Tavakoli, S. H. Turren-Cruz, N. Taghavinia, M. Grätzel, A. Hagfeldt, and M. Saliba, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1800177 (2018).
30. Q. Chen, J. C. R. Ke, D. Wang, M. Z. Mokhtar, A. G. Thomas, and Z. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, **536**, 147949 (2021).
31. D. S. Ahmed, B. K. Mohammed, and M. K. A. Mohammed, *J. Mater. Sci.*, **56**, 15205 (2021).
32. W. Bumrungsan, K. Hongsih, V. Yarangsi, K. Lohawet, P. Kumnorkeaw, S. Sucharitakul, S. Phaduangdhitidhada, and S. Choopun, *Physica Status Solidi(a)*, **218**, 2100346 (2021).
33. L. Vesce, M. Stefanelli, J. P. Herterich, L. A. Castriotta, M. Kohlstädt, U. Würfel, and A. Di Carlo, *Sol. RRL*, **5**, 2100073 (2021).
34. S. Sanchez, X. Hua, N. Phung, U. Steiner, and A. Abate, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702915 (2018).
35. F. Huang, S. Jin, Y. Wei, L. Gu, Q. Guo, H. Xu, X. Yang, T. Wu, X. He, Y. Huang, L. Fan, and J. Wu, *Electrochim. Acta*, **259**, 402 (2018).
36. A. Ng, Z. Ren, H. Hu, P. W. K. Fong, Q. Shen, S. H. Cheung, P. Qin, J. W. Lee, A. B. Djurišić, S. K. So, G. Li, Y. Yang, and C. Surya, *Adv. Mater.*, **30**, 1804402 (2018).
37. C. Duan, J. Cui, M. Zhang, Y. Han, S. Yang, H. Zhao, H. Bian, J. Yao, K. Zhao, Z. Liu, and S. Liu, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2000691 (2020).
38. L. He, H. Gu, X. Liu, P. Li, Y. Dang, C. Liang, L. K. Ono, Y. Qi, and X. Tao, *Matter*, **2**, 167 (2020).
39. D. K. Lee, K. S. Lim, J. W. Lee, and N. G. Park, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 3018 (2021).