

페로브스카이트 나노결정 리간드 치환 연구 동향

Research Trends in Perovskite Nanocrystal Ligand Exchange

김은창 · 박종현 | Eunchang Kim · Jonghyun Park

Department of Chemical Engineering, Chonnam National University,
77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea
E-mail: jh.park@jnu.ac.kr

1. 서론

유무기 금속 할라이드 페로브스카이트는 높은 흡수계수, 긴 전하 캐리어 확산거리, 높은 전하 이동도 및 낮은 결함 밀도 등 우수한 광전자적 특성을 바탕으로 차세대 광전자 소재로 각광받고 있다. 특히 고가의 고온 진공 증착 공정이 필요한 기존의 유기 발광 재료와 비교해, 간단하고 저렴한 제조 공정의 이점을 제공하는 페로브스카이트 나노결정(perovskite nanocrystal)이 주목받고 있다. 페로브스카이트 나노결정은 고온 주입법(hot-injection), 리간드 보조 재침전법(ligand-assisted reprecipitation) 등 다양한 용액상 합성법으로 제조가 가능하며, 태양광 발전, 광검출기, 레이저 및 발광다이오드 등 다양한 응용 분야에 적용될 수 있다.

페로브스카이트 나노결정은 ABX_3 결정 구조를 가지며, 일반적으로 입방(cubic) 또는 사방정(orthorhombic) 상으로 존재한다. A 자리에는 무기 양이온(Cs^+) 또는 작은 유기 양이온(methylammonium, MA; formamidinium, FA)이 위치하고, B 자리에는 Pb^{2+} , Sn^{2+} 등의 금속 양이온이, X 자리에는 I, Br, Cl 등의 할라이드 이온이 위치한다. 이러한 삼원계 조성의 조절과 나노결정 크기에 따른 양자 구속효과를 활용하면 발광 광장을 가시광 전 영역에서 근적외선까지 정밀하게 조절할 수 있다. 페로브스카이트 나노결정은 높은 광발광 양자효율(photoluminescence quantum yield)과 좁은 발광 반치폭, 그리고 우수한 결함 허용성(defect tolerance)을 기반으로 광전자 소자의 효율을 극대화하고 있다. 실제로 페로브스카이트 나노결정 기반 태양전지는 19%의 광전변환효율(power conversion efficiency, PCE)을 달성하여¹ 상용 태양전지 수준에 근접하였으며, 발광다이오드의 경우 적색 및 녹색 영역에서 25% 이상의 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)을 기록하였다.² 또한, 넓은 색 재현율(>130% NTSC)과 높은 색 순도는 Rec. 2020 표준을 만족시켜 차세대 디스플레이 소재로서의 가능성을 입증하고 있다.

한편 페로브스카이트 나노결정은 높은 비표면적을 가지므로 표면 결함, 화학적 조성, 리간드 등이 발광 효율, 안정성, 콜로이드 안정성 및 박막 조립 특성에 직접적인 영향을 미친다. 페로브스카이트 나노결정의 이온성 결정 특성은 수분, 열, 빛, 극성 용매 등 외부 환경에 취약하여 소자의 장기 안정성을 저해하는 주된 원인이 된다.³ 또한, 합성 과정에서 콜로이드 안정성을 위해 사용되는 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine) 등의 긴 사슬 리간드는 절연 특성을 가져 전하 주입을 방해할 뿐만 아니라, 정제 및 소자 제작 과정에서 쉽게 탈착되어 표면 결함을 형성하고 광발광 양자효율을 저하시킨다.

Author



김은창

2026
2026-현재

전남대학교 화학공학부 (학사)
전남대학교 화학공학부
(석사과정)



박종현

2016
2021
2021-2023
2023-현재

울산과학기술원 신소재공학과 (학사)
울산과학기술원 신소재공학과 (박사)
삼성전자 메모리사업부 Staff
Engineer
전남대학교 화학공학부 조교수

따라서 고효율·고안정성 소자를 구현하기 위해서는 표면 결합을 효과적으로 제어할 수 있는 표면 리간드 엔지니어링이 필수적이다. 본 특집에서는 페로브스카이트 나노결정의 광학적 특성 및 안정성 향상을 위한 리간드 교환과 표면 처리 전략에 대해서 소개하고자 한다.

2. 본론

나노결정 표면의 리간드는 공유 결합 분류법에 따라 리간드는 금속 양이온에 중성 전자 쌍을 공여하는 루이스 염기인 L형(예: 아민, 포스핀), 1개의 전자를 공여하며 음이온 결합을 형성하는 X형(예: 카복실레이트, 할라이드), 그리고 금속으로부터 전자 쌍을 수용하는 루이스 산인 Z형(예: Pb^{2+} 등 금속 양이온)으로 구분된다(그림 1).⁵

최근의 연구는 이러한 X, L, Z형 리간드의 배위 특성을 기반으로, 표면 결합의 종류에 맞춰 결합력이 우수한 기능성 리간드를 도입하는 방향으로 진행되고 있다. 본론에서는 리간드 교환을 시점에 따라 합성 중, 용액상, 고체상 리간드 교환 세 가지로 분류하고, 각 전략별로 리간드의 분자 구조와 표면 배위 메커니즘이 소자의 광학적 특성 및 안정성에 미치는 영향을 종합하고자 한다.

2.1 합성 중 리간드 교환

합성 중 리간드 제어 전략은 페로브스카이트 나노결정의 전구체 용액에 기능성 리간드를 직접 첨가하여, 결정의 핵 생성(nucleation) 및 성장(growth) 단계에서부터 표면을 제어하는 방식이다. 이 방법은 별도의 후처리 공정 없이 결정 합성과 표면 패시베이션을 동시에 달성할 수 있어 공정이 단순하고 효율적이라는 장점이 있다. 금속 양이온과의 결합 친화도(binding affinity)가 높은 작용기를 가진 리간드를

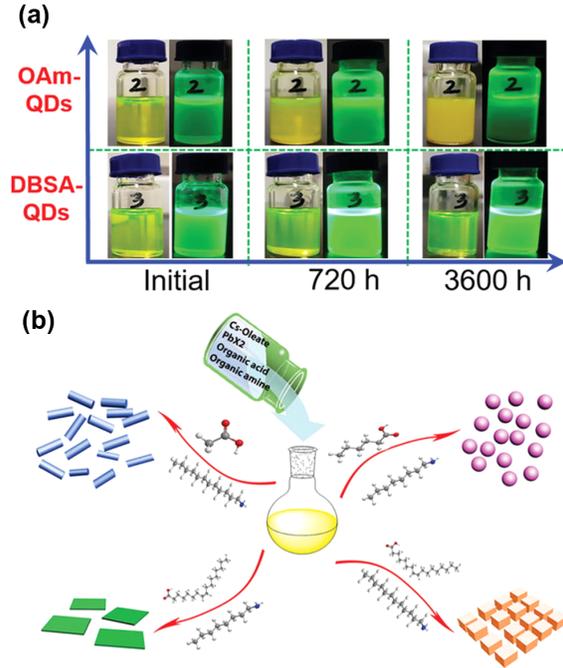


그림 2. (a) OAm과 DBSA로 캡핑된 페로브스카이트 나노결정의 장기 보관 이미지.⁶ (b) 상온에서 리간드에 의해 매개되는 다양한 페로브스카이트 나노결정의 형성 과정을 나타내는 개략도.⁷

전구체 용액에 직접 첨가하는 방식이 일반적이다.

대표적으로 포스포산(phosphonic acid)이나 설폰산(sulfonic acid) 기반의 리간드는 카복실산(carboxylic acid)보다 금속 양이온과의 결합력이 강해, 고온 합성 및 반복적인 용매 세척 과정에서도 리간드 탈착을 효과적으로 억제한다고 알려져 있다. Haibo Zeng 연구팀은 dodecylbenzenesulfonic acid(DBSA)을 사용해 제조된 $CsPbBr_3$ 나노결정이 8회의 반복 정제 후에도 90% 이상의 광발광 양자효율을 유지하고, 5개월 장기 보관에서도 높은 안정성을 보고하였다(그림

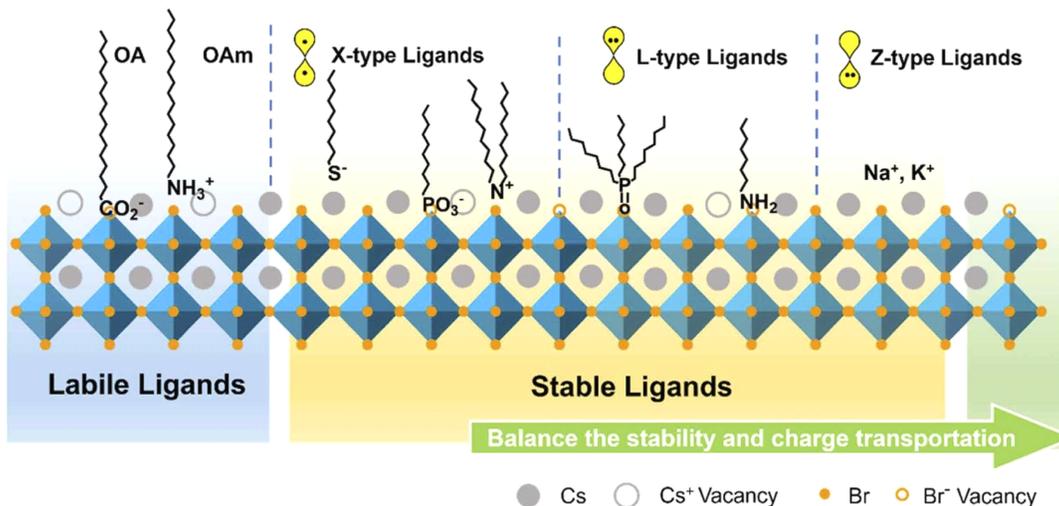


그림 1. 페로브스카이트 나노결정 표면에 결합할 수 있는 리간드와 공유결합분류법에 따른 분류.⁴

2a).⁶ 또한, 전하 수송 능력을 개선하기 위해 사슬 길이가 짧은 아민이나 브롬화 암모늄(ammonium bromide) 계열의 리간드를 도입하여 입체 장애(steric hindrance)를 줄이고 전하 수송에 유리한 표면 환경을 조성하는 전략도 다양하게 보고된다.⁵

한편 도입되는 리간드의 입체 구조와 농도가 결정 성장 과정에 민감한 영향을 미쳐 입자 크기나 모양을 변화시킬 수 있으므로, 원하는 물성을 얻기 위해서는 정밀한 농도 조절과 합성 조건 최적화가 필수적이다(그림 2b).^{8,9} Chaoyu Xiang 연구팀은 CsPbI₃ 나노결정 핵 생성 직후 2-naphthalene sulfonic acid(NSA)를 투입하여 표면을 재구성하였다.¹⁰ NSA는 올레일 리간드를 탈착함과 동시에 설펜산기가 Pb와 강한 결합을 형성하고 나프탈렌 골격이 입체 장애를 제공하여 과도한 입자 성장과 표면 불안정성을 억제하였다. 이를 통해 평균크기 4.3 nm의 균일한 나노결정 합성에 성공하였고, 광발광 양자효율 94%를 달성했다.

2.2 용액상 리간드 교환

용액상 리간드 교환법은 이미 합성된 페로브스카이트 나노결정의 콜로이드 용액 상태에서 기존 리간드를 새로운 기능성 리간드로 치환하는 방식이다. 일반적으로 열 주입법 합성된 나노결정은 올레인산이나 올레일아민과 같은 긴 사슬의 지방족 리간드로 덮여 있어 우수한 콜로이드 안정성을 보이지만, 이러한 긴 절연성 사슬이 입자 간의 전하 이동을 방해하여 소자 효율을 저하시키는 주된 원인이 된다. 따라서 전하 수송 능력이 우수한 짧은 사슬의 리간드나 표면 결합력이 더 강한 리간드로의 교환이 필수적이다. 이에 따라 최근 연구는 작용기를 변화시켜 결합력을 강화하거나 다중 배위 리간드로 표면 결합을 패시베이션하여 리간드 결합을 견고하게 만드는 방향으로 연구가 진행되고 있다.¹¹⁻¹³

한편, 짧은 리간드나 무기 염을 용해시키기 위해 주로 사용되는 dimethyl sulfoxide(DMSO), dimethylformamide(DMF)와 같은 극성 용매는 이온성 결정인 페로브스카이트 나노결정의 구조를 붕괴시키거나 표면 결합을 유발할 수 있다. 이를 극복하기 위해 나노결정을 극성용매로부터 보호하며 리간드를 교환하는 다양한 전략이 제시되었다. Liang-Sheng Liao 연구진은 반응성이 높고 짧은 액체 리간드인 iodotrimethylsilane(TMIS)를 도입하여 극성 용매 사용을 배제하였다.¹⁴ TMIS는 비극성 용매와 잘 혼합되며, 올레일 리간드와 반응해 I⁻ 이온을 제공함으로써 Pb 결합을 효과적으로 패시베이션한다(그림 3). 탄소원자 3개의 짧은 리간드 길이는 발광 소자 구동에 필요한 높은 전도성을 제공하여 약 23%의 EQE를 달성하였다. 또한, 후속 연구에서는 bromotrimethylsilane(TMSBr)과 aniline hydroiodide(AnI)를 동시에 사용하는 이중 리간드 접근법으로 조밀하고 결합이 적은 박막을 형성해

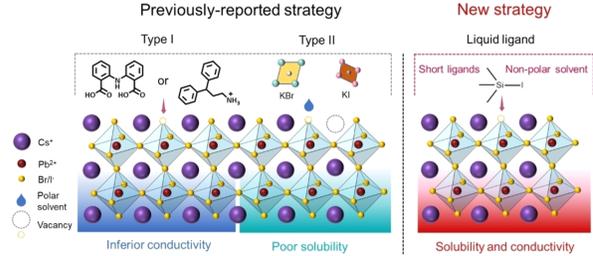


그림 3. 낮은 용해도 또는 낮은 전도도를 갖는 기존 전략과, 액체 형태의 화학적 반응성이 높은 리간드를 사용하는 새로운 전략을 나타내는 모식도.¹⁴

100 cd m⁻² 휘도에서 780시간의 T₉₀ 수명을 달성하는 등 소자의 열적·구동 안정성을 크게 향상시켰다.¹⁵

Ted Sargent 연구진은 DMF/toluene 혼합 용매에 용해한 isopropyl bromide(IPABr)을 첨가하여, 나노결정 표면에 Br⁻가 풍부한 내부 셸을 형성함과 동시에 IPA⁺와 극성 용매 분자가 정전기적으로 흡착된 외부 셸을 형성하는 방식을 제안하였다.¹⁶ 이후 NaBr 포화 용액으로 추가 교환을 수행하면 외부 껍질(shell)의 암모늄 양이온이 Na⁺로 치환되면서 잔여 유기 리간드가 제거되고, 치환 후에도 양극성 껍질(bipolar-shell) 구조가 유지되어 장기 안정성을 확보했다(그림 4a). 이러한 표면 재구성은 단쇄 리간드의 밀도를 높여 박막 상태에서 0.01 cm² V⁻¹ s⁻¹ 이상의 높은 캐리어 이동도와 90%의 광발광 양자효율을 달성하게 했으며, 청색 발광 LED 소자에서 12.3%의 EQE를 기록하였다.

강한 극성 용매를 사용하는 방식이 아니라, 화학 반응을 통해 기존 리간드를 제거하는 전략도 보고되었다.¹⁷ 나노결정에 diphenyl phosphoryl azide(DPPA)를 도입하면 표면의 카복실산과 반응하여 리간드로 작용할 수 있는 diphenyl phosphate(DPP)를 형성한다(그림 4b). DPP 리간드는 Pb와 강하게 결합해 과도한 입자 성장을 억제한다(그림 4c). 또한 반응 중간체인 아실 아자이드(acyl azide)는 올레일아민과 추가로 반응해 정제 과정에서 제거 가능한 부산물을 생성하며,

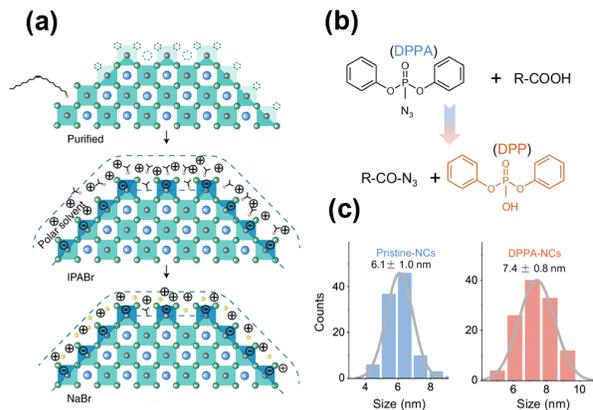


그림 4. (a) NaBr 양극성 리간드 셸 형성 과정.¹⁶ (b) DPPA와 카복실산의 반응에 대한 개략도 및 (c) 페로브스카이트 나노결정 크기 분포 히스토그램.¹⁷

이 과정에서 절연성 올레일 리간드를 소모하는 동시에 방향족 고리를 가진 리간드를 표면에 도입할 수 있다. 이렇게 얻어진 나노결정은 향상된 전하 주입 및 수송 특성을 바탕으로 최대 휘도 23,480 cd m⁻², 피크 EQE 24.8%를 기록하였으며, T₅₀(100 cd m⁻²) 13.1시간의 우수한 구동 안정성을 달성하였다.

2.2 고체상 리간드 교환

합성된 페로브스카이트 나노결정의 용액 상 리간드 교환은 표면 트랩 완화와 콜로이드 안정성 향상에 효과적이거나, 실제 소자 제작을 위한 박막 증착 과정에서 리간드 손실과 표면 할라이드 공공 형성이 불가피하다는 한계점이 있다.¹⁸ 이는 박막 품질과 소자 성능의 저하로 이어지므로, 증착된 박막의 표면 화학을 공정 단계에서 정밀하게 제어하는 고체상 (solid-state) 리간드 교환 전략이 제시되었다. 고체상 리간드 교환은 박막 형태를 유지한 채 표면 리간드를 치환함으로써 결합 패시베이션과 함께 표면 나노결정의 극성을 조절할 수 있다는 장점이 있다. 특히 태양전지와 같이 두꺼운 흡수층이 필요한 소자에서, 표면의 절연성 장쇄(long-chain) 리간드를 제거하고 극성을 변화시켜 비극성 용매 기반 나노결정 잉크의 재용해를 막는 연속적인 층별(layer-by-layer) 증착 공정을 가능하게 한다.¹⁹ 예를 들어, 증착된 필름을 Pb(NO₃)₂로 포화된 methyl acetate 용액에 담그면 OA 리간드가 아세테이트로 치환되어 표면이 친수성으로 변환되며, 이후 FAI를 녹인 ethyl acetate 용액으로 2차 리간드 교환을 수행하여 전하 이동도를 개선하는 방식이 대표적이다(그림 5a).²⁰

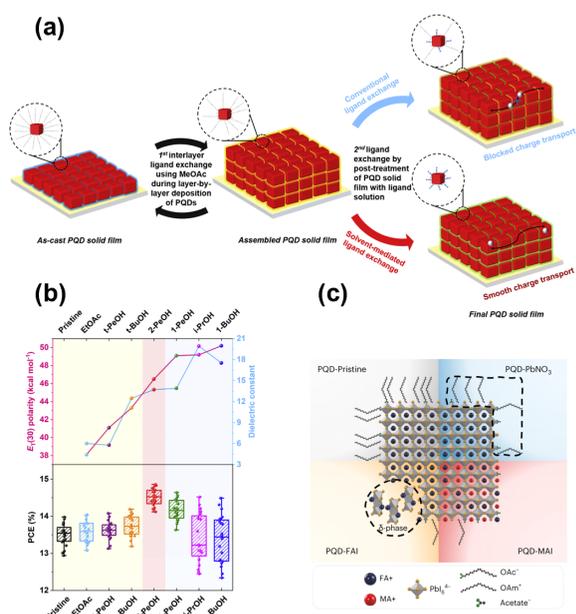


그림 5. (a) 페로브스카이트 나노결정의 고체상 리간드 교환 과정. (b) 후처리 용매의 극성 및 유전 상수 값 다이어그램과 PCE.²¹ (c) 다양한 리간드 교환 조건에 따른 페로브스카이트 나노결정 표면의 개략도.²²

이와 같이 층별 증착 공정을 통해 형성된 박막이 태양전지 응용에서 요구되는 고효율을 달성하기 위해서는, 교환 반응에 참여하는 리간드의 종류와 용매의 특성을 정밀하게 제어하여 상(phase) 안정성과 전하 수송 효율을 동시에 확보하는 것이 필수적이다. Xiaoliang Zhang 연구팀은 적절한 유전율과 산성도를 가진 2-펜탄올(2-PeOH)를 용매로 도입해, 콜린 요오드화물(CI)와 같은 이온성 리간드의 용해도를 높여 표면의 결합을 효과적으로 패시베이션 하였다(그림 5b). 이는 전하 수송 저항 감소와 재결합 저항 증가로 이어져 16.53% PCE를 달성하였다.²¹ 또한, 울산과학기술원 장성연 교수 연구팀은 FAPbI₃ 나노결정 박막을 MAI 용액으로 처리해 기존의 절연성 장쇄 리간드 제거 시 발생할 수 있는 광비활성 δ-상으로의 변이를 억제하였고(그림 5c), 결과적으로 α-상의 열역학적 안정성 확보와 입자 간 전자 결합(electron coupling) 강화를 통해 18.1%의 PCE를 기록하였다.²²

3. 결론

페로브스카이트 나노결정은 우수한 색 순도, 과장 조절 용이성, 높은 양자효율을 바탕으로 차세대 디스플레이 및 태양광 소자의 핵심 소재로 주목받고 있다. 하지만 표면 리간드의 약한 결합력과 동적 거동으로 인해 극성 용매를 사용한 반복 정제, 장기간 보관, 고체 박막으로 증착 된 후 빠른 분해 등의 문제점이 존재하고, 결국 소자의 장기 구동 안정성과 전하 수송 효율을 저해하는 주요 원인으로 작용한다. 따라서 고효율, 고안정성 광전자 소자 구현을 위해서는 나노결정 표면의 화학적 환경을 제어하는 리간드 엔지니어링이 필수적이다.

특히 기존의 인산염, 설펡산, 암모늄 유도체 등은 다양한 표면 결합 부위를 동시에 제어하기 어렵다는 한계가 있기에 전도성 방향족 리간드나, 표면 결합력을 극대화하는 양쪽성 및 다배위 리간드를 도입하면 전하 수송 저하 없이 여러 부위의 결합을 효과적으로 제어할 수 있다.²³ 나아가 금속 갈코게나이드 코어-셸 구조를 형성함으로써, 나노결정 자체의 안정성을 높이고 효과적인 리간드 교환을 수행하는 전략이 적용될 수 있고,²⁴ 이를 통해 고효율, 고안정성의 페로브스카이트 나노결정 광전자소자를 구현할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. M. Zhang, S. Huang, X. Mei, G. Wang, B. Ren, J. Qiu, Z. Yuan, and X. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, **18**, 8964 (2025).
2. Y. Zhao, B.-H. Choi, E. Kim, Q. Zeng, and T.-W. Lee, *Commun. Mater.*, **6**, 281 (2025).
3. M. I. Bodnarchuk, S. C. Boehme, S. ten Brinck, C. Bernasconi,

- Y. Shynkarenko, F. Krieg, R. Widmer, B. Aeschlimann, D. Günther, M. V. Kovalenko, and I. Infante, *ACS Energy Lett.*, **4**, 63 (2019).
4. H. Cheng, S. Ding, M. Hao, L. Wang, and J. A. Steele, *Next Energy*, **4**, 100152 (2024).
 5. N. Fiuza-Maneiro, K. Sun, I. López-Fernández, S. Gómez-Graña, P. Müller-Buschbaum, and L. Polavarapu, *ACS Energy Lett.*, **8**, 1152 (2023).
 6. D. Yang, X. Li, W. Zhou, S. Zhang, C. Meng, Y. Wu, Y. Wang, and H. Zeng, *Adv. Mater.*, **31**, 1900767 (2019).
 7. S. Sun, D. Yuan, Y. Xu, A. Wang, and Z. Deng, *ACS Nano*, **10**, 3648 (2016).
 8. H. Li, Y. Feng, M. Zhu, Y. Gao, C. Fan, Q. Cui, Q. Cai, K. Yang, H. He, X. Dai, J. Huang, and Z. Ye, *Nat. Nanotechnol.*, **19**, 638 (2024).
 9. Z. Li, L. Goldoni, Y. Wu, M. Imran, Y. P. Ivanov, G. Divitini, J. Zito, I. R. Panneerselvam, D. Baranov, I. Infante, L. De Trizio, and L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 20636 (2024).
 10. Y. Li, M. Deng, X. Zhang, T. Xu, X. Wang, Z. Yao, Q. Wang, L. Qian, and C. Xiang, *Nat. Commun.*, **15**, 5696 (2024).
 11. Y. Cai, W. Li, D. Tian, S. Shi, X. Chen, P. Gao, and R.-J. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202209880 (2022).
 12. M. Pegu, H. Roshan, C. Otero-Martínez, L. Goldoni, J. Zito, N. Livakas, P. Rusch, F. De Boni, F. D. Stasio, I. Infante, L. De Trizio, and L. Manna, *ACS Energy Lett.*, **10**, 2268 (2025).
 13. V. Morad, A. Stelmakh, M. Svyrydenko, L. G. Feld, S. C. Boehme, M. Aebli, J. Affolter, C. J. Kaul, N. J. Schrenker, S. Bals, Y. Sahin, D. N. Dirin, I. Cherniukh, G. Raino, A. Baumketner, and M. V. Kovalenko, *Nature*, **626**, 542 (2024).
 14. F. Zhao, H.-W. Duan, S.-N. Li, J.-L. Pan, W.-S. Shen, S.-M. Li, Q. Zhang, Y.-K. Wang, and L.-S. Liao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202311089 (2023).
 15. Y.-K. Wang, H. Wan, S. Teale, L. Grater, F. Zhao, Z. Zhang, H.-W. Duan, M. Imran, S.-D. Wang, S. oogland, and L.-S. Liao, *Nature*, **629**, 586 (2024).
 16. Y. Dong, Y.-K. Wang, F. Yuan, A. Johnston, Y. Liu, D. Ma, M.-J. Choi, B. Chen, M. Chekini, S.-W. Baek, L. K. Sagar, J. Fan, Y. Hou, M. Wu, S. Lee, B. Sun, S. Hoogland, R. Quintero-Bermudez, H. Ebe, P. Todorovic, F. Dinic, P. Li, H. T. Kung, M. I. Saidaminov, E. Kumacheva, E. Spiecker, L.-S. Liao, O. Voznyy, Z.-H. Lu, and E. H. Sargent, *Nat. Nanotechnol.*, **15**, 668 (2020).
 17. H. Li, X. Zhu, D. Zhang, Y. Gao, Y. Feng, Z. Ma, J. Huang, H. He, Z. Ye, and X. Dai, *Nat. Commun.*, **15**, 6561 (2024).
 18. Y. Gao, H. Li, X. Dai, X. Ying, Z. Liu, J. Qin, J. Guo, Z. Han, Y. Zhang, M. Zhu, X. Wu, Q. Cai, Y. Yang, L. Feng, X. Zhang, J. Huang, H. He, F. Gao, and Z. Ye, *Nat. Electron*, **7**, 487 (2024).
 19. A. Swarnkar, A. R. Marshall, E. M. Sanehira, B. D. Chernomordik, D. T. Moore, J. A. Christians, T. Chakrabarti, and J. M. Luther, *Science*, **354**, 92 (2016).
 20. L. M. Wheeler, E. M. Sanehira, A. R. Marshall, P. Schulz, M. Suri, N. C. Anderson, J. A. Christians, D. Nordlund, D. Sokaras, T. Kroll, S. P. Harvey, J. J. Berry, L. Y. Lin, and J. M. Luther, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 10504 (2018).
 21. D. Jia, J. Chen, J. Qiu, H. Ma, M. Yu, J. Liu, and X. Zhang, *Joule*, **6**, 1632 (2022).
 22. H. Aqoma, S.-H. Lee, I. F. Imran, J.-H. Hwang, S.-H. Lee, and S.-Y. Jang, *Nat. Energy*, **9**, 324 (2024).
 23. J. Zhang, B. Cai, X. Zhou, F. Yuan, C. Yin, H. Wang, H. Chen, X. Ji, X. Liang, C. Shen, Y. Wang, Z. Ma, J. Qing, Z. Shi, Z. Hu, L. Hou, H. Zeng, S. Bai, and F. Gao, *Adv. Mater.*, **35**, 2303938 (2023).
 24. D. H. Lee, W. H. Jeong, S. Choung, J. W. Jang, G. Lee, H. Song, S. Han, G. E. Seok, J. Kim, M. Han, J. W. Han, H. Choi, J. Choi, B. R. Lee, and Y.-Y. Noh, *ACS Energy Lett.*, **9**, 5413 (2024).