

## PV 일체형 차세대 스마트 윈도우 기술개발 동향

변선희<sup>a</sup>

한국과학기술정보연구원 ReSEAT 프로그램

### Technology Development Trends of Self-Powered Next Generation Smart Windows

Sun Ho Pyun<sup>a</sup>

Korea Institute of Science and Technology Information, ReSEAT Program, Seoul 02456, Korea

(Received October 2, 2015; Revised November 11, 2015; Accepted November 12, 2015)

**Abstract:** Among several types of energy saving smart window technologies, the leader, the dynamic EC (electrochromic) window one needs integrated PV (photovoltaics), to minimize expensive electrical wiring as well as to obviate the need for external energy. Self-powered smart windows were reviewed according to PV types used. DSSCs (dye sensitized solar cells) were found to be compatible with EC cells, to have several categories of next generation smart windows such as PECCs (photoelectrochromic cells), PVCCs (photovoltachromic cells), EC polymer PECCs. In addition silicon solar cells and third generation solar cells were investigated. They are summarized in a table showing their advantages and disadvantages respectively for a fast comparison. The strategy to expedite the commercialization of these next generation smart windows includes developing retrofit smart window coverings for use on flexible polymer substrates adhered to the inside surface of a window and easily replaced after use for upto 10 years.

**Keywords:** Self-powered smart window, ECW (electrochromic window), VT (visible transmittance), PV (photovoltaics), DSSC, PECC (photoelectrochromic cell), PVCC (photovoltachromic cell), Energy saving, Solar heat gain coefficient

#### 1. 서 론

건물은 보통 국가 연간 에너지 소비의 약 40%를 점하고, 창호는 매우 큰 U값(열관류율) 2.00 W/m<sup>2</sup>K(지붕 0.16 W/m<sup>2</sup>K)을 갖는다. 창호를 통한 원하지 않는 태양열 흡수와 겨울철 열 손실이 전기사용을 증가시켜 경제적 손실뿐만 아니라 온실가스 방출의 주범이 되고 있다. 주거환경이 열악한 도시 노인층의 폭염 사망은 계속 증가하여 큰 사회적 문제가 되고 있다. 전 세계

가 건물의 에너지 효율 향상을 위한 각종 대책을 추진하여 왔는데 상당한 에너지가 절감될 수 있고, 생활수준과 쾌적성 희생 없이 가능하다. 유럽에선 독일 패시브하우스 시스템의 윈도우 에너지 관리를 위한 파라미터의 제도화가 유용하다 [1]. U값 외에, 태양복사선 투과도 측정에 g값(=태양열 획득계수 SHGC)(0~1)을 사용하게 되었다. 광학적으로 태양복사의 적외선 영역에서의 투과도가 직접 관련되지만, 가시광 투과도 VT(일정 파장에서)도 중요하다(평균은 AVT). VT가 클수록 건물 내 조명이 밝아 외부 전력이 불필요해진다.

윈도우의 착색(colored) 상태는 광 투과도를 최저로 줄여 인공 그늘을 만들어 여름철 냉방수요를 줄인다. 탈색(bleached) 상태에선 VT가 가장 높다. 일정 파장 가시광에서 탈색과 착색의 투과도 차이가  $\Delta T$ (가시광 투과도 변화)이다.

a. Corresponding author; [sonbi@reseat.re.kr](mailto:sonbi@reseat.re.kr)

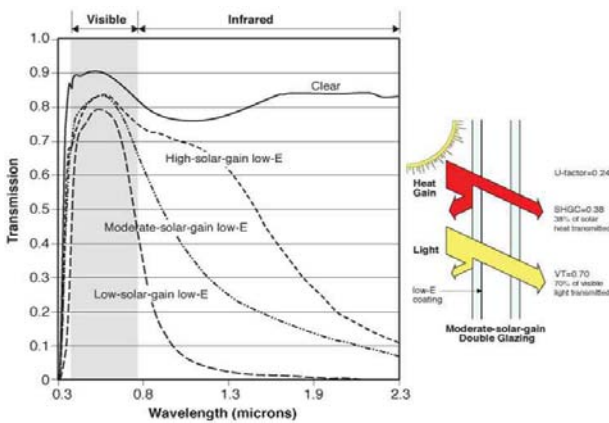


Fig. 1. (Left) spectral transmittance curves for glazings with low-emittance coatings, (right) schematic diagram of moderate-solar-gain low-e double glazing [2].

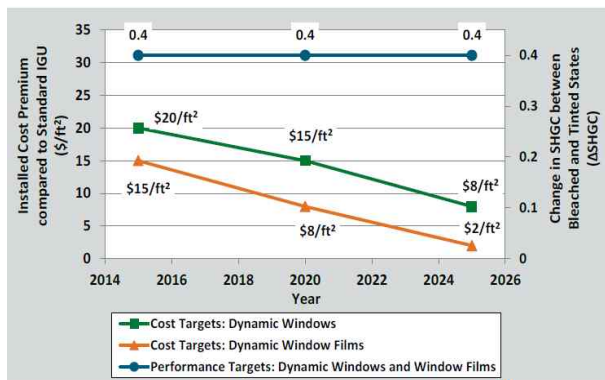


Fig. 2. Dynamic window and window film installed cost and performance targets [4], R&D roadmap for emerging window and building envelope technologies, U.S. DOE.

SHGC의 탈색과 착색 차이  $\Delta$ SHGC는 여름엔 클수록, 겨울엔 SHGC가 클수록 에너지 효율에 유리하다. 창호는 쾌적한 온도와 시야, 그리고 조명으로 거주자의 건강과 삶의 질을 향상시켜 생산성 향상에 기여한다. 저방사 코팅, 로이(low-e)는 NREL(미국국립재생가능에너지연구소)의 성공기술이다. 로이가 코팅된 복층 유리판 사이에 아르곤 가스가 순환되는 시스템은 건물 창호의 표준이 되었다. 로이는 적외선 투과(고온에서 저온으로)를 막고 가시광선을 많이 투과시킨다.

이 밖에 건물의 에너지 효율 향상을 위한 여러 기술이 개발되고 있다. 윈도우를 통한 태양복사의 투과를 광학적으로 조절함으로써 에너지 수요를 줄이는 전기변색(EC)을 비롯한 여러 스마트 윈도우, 진공 윈도우,

에어로졸 윈도우, PCM(상변화재료) 윈도우, 건물 창호를 광기전력에 의한 전기 생산의 장으로 이용하는 건물일체형 태양전지(BIPV) 기술 등이다. 2014년 미국 에너지부(Building Technologies Office, DOE)는 건물외피와 윈도우(막)의 2025년까지의 연구 개발 로드맵을 발표하였다 [3].

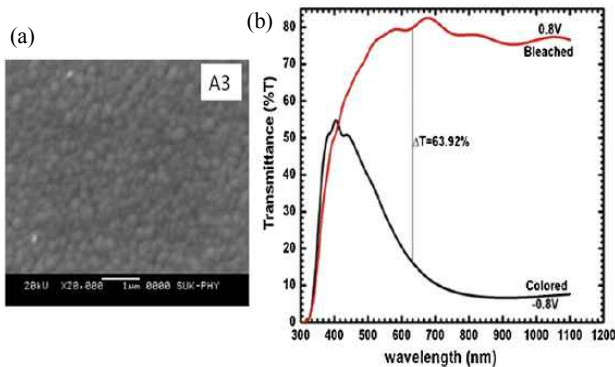
윈도우용 BIPV 기술은 보급이 아직 기대에 못 미치고 있다. 건물 내 조명에 최소의 영향을 주며 태양광을 차단하는 고정된 반투명의 성능을 가져 외부 환경에 능동적으로 대응하는데 불편하고 전기배선이 개보수를 어렵게 한다. 스마트 윈도우와의 경제성 비교도 중요하다. PV를 동력원으로 한 ECW(전기변색 윈도우)의 에너지 절감 능력이 대단하다. NREL 보고에 의하면 1 kW<sub>p</sub> 전력은 건물외피로부터 약 3.0 kW<sub>p</sub> 에너지를 제거할 수 있지만, 스마트 윈도우(PV-ECW)에 사용된 태양광 전력 1 kW<sub>p</sub>는 110 kW<sub>p</sub> 전력 사용을 줄일 수 있다 [5]. 그러나 급성장 태양전지 기술이 BIPV 산업에 큰 변화를 줄 수 있다. 이 글에선 현재까지 발전된 PV를 동력원으로 이용한, 외부 전기가 필요 없는 ECW 기반의 다양한 차세대 스마트 윈도우를 고찰/분류하고 한 표에 요약하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 종래 스마트 윈도우 기술 요약

#### 2.1.1 EC 스마트 윈도우 기술 [6]

스마트 윈도우 기술에는 크게 전기변색(electrochromic, EC), 고분자분산액정(polymer dispersed liquid crystal, PDLC), 분극입자(suspended particle device, SPD), 열변색(thermochromic, TC), 광변색(photochromic, PC), 가스변색(gaschromic, GC) 기술이 있다. 앞의 세 기술, EC, PDLC, SPD는 작동에 전기가 필요하다. EC는 착색/탈색의 상태 변화에만 적은 전력이 필요하지만, PDLC와 SPD는 투명상태 유지에 계속 전기가 필요하다. EC, TC, PC, GC의 네 기술은 색원체 기술 범주에 속한다. EC 재료는 전류나 전압에 반응하여 색이 변하는 안정된 색원체이다. PC는 광 투과도가 자외선 조사 시 급감하고 자외선이 없어지면 원래로 돌아가며 선글라스에 많이 사용된다. GC는 산화성 또는 환원성 가스에 노출되는가 여부에 따라 광 특성이 달라지고 많은 EC 박막은 가스변색 특성을 가진다.



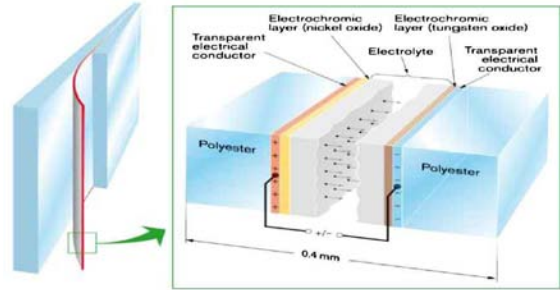
**Fig. 3.** (a) SEM of  $WO_3$  films deposited at best rates with well defined porous structure favorable for coloration/bleaching, (b) transmittance of  $WO_3$  film [7].

TC는 온도에 따라 광 투과도가 변해 전기가 필요 없어 EC 다음으로 많이 연구되고 있다. 금속산화물 내 EC 현상은 1953년 황산에 침지된 텅스텐 산화물 박막에서 최초 발견된 후 1969년 Deb이 처음 보고하였다. EC 윈도우는 그림 4와 같은 5층이 표준처럼 되었다. 중심층은  $H^+$ 나  $Li^+$ 처럼 작은 양이온이 통과할 수 있는 이온 전도층(전해질)인데, 양쪽의 EC층(음극 측) 및 이온 저장층(또는 양극 EC 층)에 부착되고, 이들 세 층의 양쪽에 한 층씩 투명전도성 금속 산화물층(TCO)이 있다. 전압이 두 TCO 층 사이에 인가되면 양극의 이온 저장층으로부터 양이온이 전해질을 통해 EC층으로 이동하고 전자도 삽입되어 전하균형이 이루어지며 광 흡수가 일어난다. 이때 EC층에서 광 투과도가 감소하며 청색으로 착색된다.

$WO_3$ 는 신뢰성이 가장 높은 EC 재료이다. 광 흡수는 전압제어로 어느 수준도 택할 수 있고 전압 제거 시 투명한 탈색(담청색)으로 환원된다. 전해질은 초기에 투명액체 전해질과 이온 함유 박막산화물이 사용되다가 성능 좋은 고분자 전해질로 많이 대체되어 박막 배터리처럼 발전되었다. EC 윈도우 작동원리는 삽입이온이  $Li^+$ 일 때 착색반응은 다음과 같고 전압이 역전되면 탈색된다. 식 (1)에서  $x$ 는  $Li^+/W$  비이다.



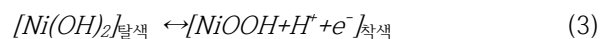
전이금속 산화물에서 발생하는 EC의 광 흡수 메커니즘은  $WO_3$ 의 예에서 원자가 간 전하 이동 전이 모델로 설명된다.



**Fig. 4.** Design of 5 layer electrochromic device with foil substrates for promotion. Arrows are direction of ion movement. Glass panes can be laminated with the device [6].

이온과 함께 삽입된 과잉전자가 금속이온에 편재화 되어 여러 전자 전이가 발생하는데 주반응은  $W^{6+}$  사이트 일부의  $W^{5+}$ 로의 환원이다.

그림 3은 이온 흡수에 유리해진  $WO_3$ 의 다공성 표면을 보이고,  $+0.8 V \sim -0.8 V$ 에서 각각 탈색과 착색 상태를 가지며, 약 630 nm에서 큰  $\Delta T$  63.9%를 가져 충분히 낮은 투과도로 태양광을 차단하는 특성을 보여준다. W, Mo 등의 음극산화물과 양극산화물(Ni, Ir 등)은 착색 파장영역이 달라 병용이 유리하다.  $WO_3$ 와 NiO의 변색반응은 아래와 같고 실용 예가 많다(그림 4 구조).



EC 윈도우는 스마트 윈도우 중 전력 사용면에서 가장 경제적이고, 착색 등의 상태 기억이 12~48 h 유지된다. 완전투명과 착색 사이 모든 상태를 반영하고 대면적 제조가 가능하다.  $WO_3$ 는 안정성이 이상적이다.

그림 4는 기존 건물 윈도우의 개보수에 사용할 수 있는 유연성 기판을 이용한 EC 막인데 상용화 촉진용이다. 40년 넘은  $WO_3$ 의 연구는 고분자 기판에서의 염가 증착법 등 경쟁력 강화에 집중되고 있다.

### 2.1.2 종래의 여러 스마트 윈도우 기술 및 요약

여러 스마트 윈도우 기술의 특성 요약은 표 1과 같다. 문헌도 참고하였으나 시장 상황을 반영했다. 재료와 시스템에 따른 VT, SHGC 등의 성능이 고정된 기존 수동형 스마트 윈도우에 비해 ECW는 전압/전류에 의해 성능 변화가 가능한 능동형(dynamic) 특성을 가진다.

**Table 1.** Conventional smart window technologies [8].

	Dynamic Type			Passive Type	
	EC	PDLC	SPD	TC	PC
Principle	Charge transfer	Polarized particle orientation	Polarized particle orientation	Phase transition	Photo excitation
Main material	WO <sub>3</sub> , organic material	Liquid crystal	Polarized particle	doped VOx	AgCl, organic material
Driving force	DC 1.5 V*	AC 30 ~100V	AC 30 ~100V	Heat 25~45°C	UV light
Response speed**	~1 min	10 ms	100 ms	~3 min	~5 min
AVT (%)	5~80	70~80	5~70	10~30	60~80
Durability	Excellent >10 yr	average	average	average	average

\* Power demand; 0.5 W/m<sup>2</sup>(during coloration) [9], \*\*: 30×30 cm<sup>2</sup>

PDLC나 SPC와 달리 EC는 전압 전류 수준에 따라 착색과 탈색 사이 임의 수준의 광학적 특성을 쉽게 가질 수 있어 특성 차이가 크다. ECW는 작동에 적지만 외부 전기를 필요로 하므로 전기배선 및 부대관리 비용이 발생한다. 또한 눈부심 등 기존 설정치를 벗어난 조건에서 긴급 제어가 불편하다. 따라서 일체화된 자체 PV 소자에 의해 일사량에 따라 생산량이 변하는 전기 생산 이용이 바람직하다. 남은 전기는 건물 내 조명, 가전기기 등에 공급하여 온실가스 발생 전기를 공급받는 것보다 친환경적이다.

## 2.2 PV 일체형 차세대 스마트 윈도우 기술

### 2.2.1 PV 일체형 차세대 스마트 윈도우 기술 조건

① 가시광 투과도 변화( $\Delta T$ , %)가 클 것: 이는 탈색 상태 VT와 착색상태 VT와의 차이이다. 이 둘의 비가 콘트라스트 비(CR)이지만 건물에선  $\Delta T$ 가 더 많이 쓰인다.  $\Delta T$ 가 클수록 인공 그늘 효과가 커져 에너지 절감이 증가한다. 탈색 상태의 VT가 클수록 건물 내 조명은 충분해져 조명비용이 절감된다. ②  $\Delta SHGC$ 는 TC 재료가 아닌 EC 재료 기술에선 적외선 착색과 가시광선 착색의 두 유형 재료 병용에 의한 균형이 필요하지만 복층 창호의 저 방사 코팅이 기본 대책이다. ③ 착색효율(CE): 전하밀도 당 광밀도 변화인데 높으면 적은 전기량으로 높은 투과도 변화를 얻는다 [8,32]. Q/A는 단위 면적당 전하량이다.

$$CE = \Delta OD / (Q/A) \text{ (cm}^2/\text{C)} \quad (4)$$

④ 광밀도 변화( $\Delta OD$ )는 투과도 변화의 다른 표현인

데, 주어진 파장에서 VT 비 또는 광흡수 비 그리고 막 두께(d) 측정에 의해 대수로 표현된다 [8,32].

$$\Delta OD = \log \frac{T_b}{T_c} \quad (5)$$

⑤ 광착색효율(PhCE)이 클 것 [10]: 이는 광밀도변화 ( $\Delta OD$ )와 광 전극이 흡수한(WO<sub>3</sub>가 탈색에서 착색으로 변하는데) 태양에너지 밀도 사이의 관계를 보이는 매개 변수이다.  $T_b$ ,  $T_c$ 는 각각 탈색 상태와 착색 상태에서의 가시광 투과도이다.  $G_T$ 는 소자에 직각 입사한 태양광 강도(W/cm<sup>2</sup>)이고 t는 노출 시간(min)이다.

$$PhCE = \frac{\Delta OD}{G_T t} = \frac{\log \left( \frac{T_b}{T_c} \right)}{G_T t} \text{ (cm}^2 \text{ W}^{-1} \text{ min}^{-1}) \quad (6)$$

⑥ 사이클 안정성: 내구성에는 온도 안정성(보통 -40 ~80°C), 자외선 안정성, 산소 그리고 수분 안정성 등이 포함된다. 이 모든 인자는 착색과 탈색 사이의 가역적 사이클 안정성에 귀착되므로 열화되기 전 착색과 탈색 사이클이 많이 반복될 수 있어야 한다. 이상적 EC 재료인 WO<sub>3</sub>의 10만 사이클 이상이 보인다(10년~30년 해당 추정). ASTM의 59,000 사이클의 가속 안정성 대비이다. 최외층 유리판 내면 부착 사용의 개보수용 5년 수명에는 NREL 자료 [9]에 따라 추정하면 -40~80°C에서 5,000회 이상의 (가속 열화)사이클 안정성이 요구될 수 있다. ⑦ PV 소자의 단락전류밀도( $J_{sc}$ )는 변환 속도를 결정하므로 커야한다. 착색과 탈색 사이의 변환 속도는 빨라야 한다(수 min~수 s). 이는 활성층 면적(TCO 면적) 증대에 따라 저항손실 증가로 느려진다. ⑧ PV의 개방회로전압( $V_{oc}$ )이 EC 구동에 충분하게 커야 외부 전력이 필요하지 않게 된다(일례: 1.0~3.0 V).

### 2.2.2 동력원으로 PV 사용의 개념 증명과 PV 일체형 스마트 윈도우의 기술개발 동향 보고 순서

1995년 EC에 필요한 동력원으로 PV 사용의 개념증명이 필요했다. 염료감응태양전지(DSSC)보다 안정성 있는 수소 첨가 비정질 박막 실리콘 태양전지(a-Si:H)를 PV로 택했는데 PV와 EC의 호환성이 입증되었다 [11]. a-Si:H 박막 PV 셀의 출력전압은 1 V 미만인데 EC 소자 변환에 필요한 전압은 1 V가 조금 넘는다. 보통 PV의  $J_{sc}$ 는 EC 소자의 에너지 및 파워밀도의 4

배 정도가 된다. 작은 면적의 PV 셀은 대면적 EC를 건물 창호 응용에 적합하도록 천천히 변환시키는데 충분한 전력을 공급할 수 있다. 이에 PV 구동 차세대 태양전지 설계개념이 증명되었다. 본 저자는 PV 일체형 차세대 스마트 윈도우를 그 동력원 PV에 따라 크게 ① 실리콘 태양전지 ② DSSC 그리고 ③ 3세대 태양전지 이용의 세 범주로 고찰한다.

### 2.3 실리콘 태양전지 구동 차세대 태양전지

#### 2.3.1 실리콘 카바이드 합금 기반 태양전지 구동 차세대 스마트 윈도우

J. N. Bullock 등은 a-Si:H 태양전지의 출력 전압보다 고전압을 얻기 위해 넓은 띠 간격 2.4 eV의 반투명 비정질 실리콘 카바이드 합금(a-SiC:H) 기반 p-i-n 활성층의 PV 셀(하부 서브 셀)과 EC 셀(상부 서브 셀)(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 이온 저장재료와 Li<sup>+</sup> 이온용 MgF<sub>2</sub> 이온 전도체 함유)을 탠덤화 한 수직 일체형 소자를 제조했다 [12]. 투명도가 부족하여 전해질과 소자 두께를 60 nm로 박막화 한 결과 쇼트(short) 문제 발생하여 다음 실험에 보완되었다. ΔT는 60% 이상이었고, 착색은 -0.6~1.3 V 내, 탈색은 0.1~0.6 V 내로 조정되고 반응시간은 약 2 min이었다. 대면적 16 cm<sup>2</sup>를 제조하여 데이터를 수집하고 문제점인 코팅 내 핀 홀과 전력손실에 많은 개선을 했으나 안정성 우려 등으로 상용화 정보는 보기 힘들다.

#### 2.3.2 비정질 실리콘 태양전지 구동 스마트 윈도우

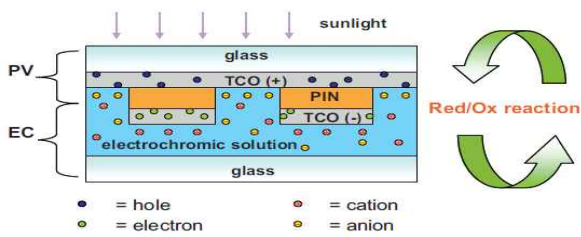


Fig. 5. Working principle of solution type PV-EC device [13].

2012년 Huang 등 [13]은 EC 용액형 반투명 박막 a-Si:H 기반의 PV-EC 소자(그림 5)를 보고했다. 여러 작은 PV 전극이 반투명 박막 태양전지 상판에 평면 분포되어 대면적 모듈(5.5×5 cm<sup>2</sup>)이 되고 PV-EC의 각 층 두께가 낮고 투명용액으로 광 투과도가 높다.

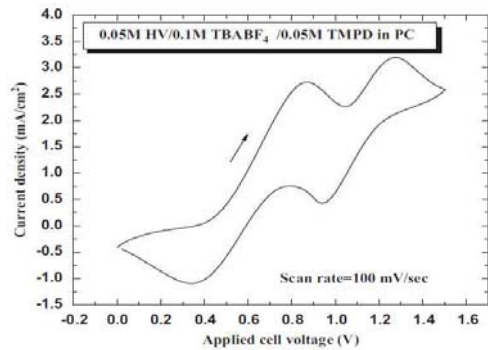


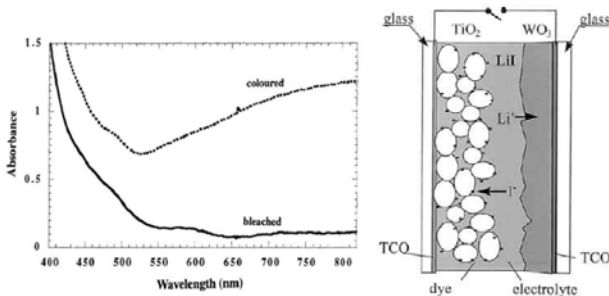
Fig. 6. A cyclic voltammograms graph of an electrochromic solution, wherein an anodic coloring electrochromic material is TMPD and a cathodic coloring EC material is HV [13].

두 전극 간 거리가 확보되어 박막에도 쇼트가 없다. 개별 PV 면적 5×0.5 cm<sup>2</sup>, V<sub>oc</sub> 0.93 V, J<sub>sc</sub> 12.3 mA/cm<sup>2</sup>, P<sub>max</sub> 20.94 mW, 총괄 PCE 3.0~5.5%였다. EC 용액은 용매 내 heptylviologen, HV(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, N,N',N,N'-tetramethyl-p-phenylenediamine(TMPD) 등을 함유한다. 광 조사는 EC용액을 산화 환원시켜 TMPD 주도로 200s에 착색(청색)하고 ΔT는 약 70%(590 nm)였다. 일광이 줄면 EC 용액의 자체 탈색이 투명상태를 늦게 회복하여 조처 중이다. 그림 6의 순환전압전류 그림에서 착색 전압은 약 0.4~0.8 V가 좋다. 안정성 관계는 안 보인다.

### 2.4 DSSC를 사용한 차세대 스마트 윈도우

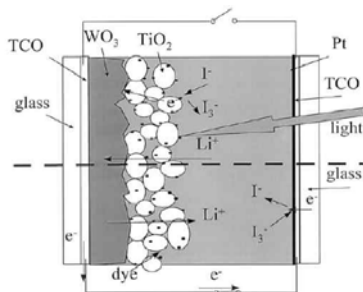
#### 2.4.1 PECC-1 [14]

1996년 C. Bechinger 등 [14]은 최초의 광전기변색 셀(소자)(PECC, PECD)(활성면적 25 cm<sup>2</sup>)을 보고했다. DSSC 음극에서 Pt 대신 EC 음극(WO<sub>3</sub>)을 사용한 간단한 구조의 스마트 윈도우인데, PECC-1으로 명명한다. DSSC와 EC 소자는 전해질이 공통이고, 작동전압이 비슷하여 호환성이 양호하다. a-SiC:H 경우보다 층수가 반 정도로 줄고, 염료나 전해질의 농도 조정에 의해 투명도 조절이 가능하므로 두 전극 사이를 얇게 할 필요가 없어 쇼트 위험이 없다. 개방회로(그림 7의 우측)에서 광 조사 시 V<sub>oc</sub> 0.6~0.9 V가 발생하고 단락회로를 통해 전자와 양이온이 WO<sub>3</sub>로 들어가면 담황색(염료 영향)에서 청색으로 변한다. 빛이 제거되면 탈색된다. 착색에 약 100s, 탈색에 약 200s 걸리며 최대 ΔT는 약 18%로 낮은 편이다. 안정성 등은 안 보인다.



**Fig. 7.** (Left) absorbance spectra of a PECC-1 before (bleached) and after (coloured) illumination at an intensity of  $\sim 75 \text{ mWcm}^{-2}$  for 1 min. (right) PECC-1  $\text{WO}_3$  on the cathode [14].

#### 2.4.2 PECC-2



**Fig. 8.** Coloration in open circuit (upper part) and bleaching in short circuit (lower part) of the new device (PECC-2) [15].

2001년 A. Hauch 등 [15]은 EC 층( $\text{WO}_3$ )과 광 활성 층(염료 흡착  $\text{TiO}_2$ )이 같은 TCO 유리 기판(광 양극)에 위치한 새로운 유형의 PECC-2를 개발하였다(크기  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ). 상대전극은 Pt 피복 TCO 코팅 유리이다. Pt가 착색과 무관하게 탈색을 촉진하여 표준 광 강도에서 탈색 시간이 약 2 min로 개선되고 착색도 외부회로와 상관 없이 약 2 min이며  $\Delta T$ 가 41%(64-23%)로 향상되었다. 전해질은 PC (propylene carbonate) 용매 내  $\text{Li}^+$  이온과 요오드 산화환원 쌍을 함유한다. 광 조사 시 EC층이 착색(깊은 청색)하고, 빛 제거 시 탈색된다. 착색에 TCO가 필요 없어 대면적 착색시간 등에 유리하여 TCO 제거가 기대된다. 사이클 안정성은 안 보인다.

2004년 Krasovec 등 [16]은 PECC-2의 대면적 ( $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ) 시제품에 산화환원 쌍 함유 유기개질 실란 (ormolyte) 기반의 고체  $\text{Li}^+$  이온 전도체를 사용했다. 전해질에 계면활성제 TBP(4-tert-butylpyridine)를 첨

가하여 전해질이  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  층 내로 양호하게 침투하고 수축이 억제되었다.  $\Delta T$  (광 투과도 변화) 약 60%(탈색상태 62-착색상태 1.6)는 실온에서 50일간 안정성이 확인되고, 착색/탈색시간은 모두 15 min이었다. 2005년 PECC-2에서  $\text{WO}_3$ 의 졸-겔법 제조 시 두께 300 nm 초과 시 열 가공 중 균열을 발생시키는데 Krasovec 등이 안정화 방안을 보고하였다 [17]. 나노 구조 광양극 복합체  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  제조에 유기개질 실란(ormosil) 기반의 주형을 사용하여 전도성 유리 기판 상에서 복합체 졸을 침지 코팅하고,  $450^\circ\text{C}$  열처리로 균열 없는 최대 두께 800 nm의 투명성  $\text{WO}_3$  막을 제조하였다. 이 광양극은 다공성이 충분하여 ormosil 기반의 전해질이 잘 침투하고 Pt층 두께와 염료 양이 적어  $\Delta T$ 가 62-1.6%이고, 착색과 탈색은 약 10 min 걸렸다. 이들은 2006년에 PECC-2의 고체 전해질 연구를 계속하였는데 [18], 사이클 안정성 등은 포함되지 않았다. 2010년 상대전극에 촉매 없이 반응시간 단축과 전 고체 소자 PECC-2를 위해 광양극  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 에 단일벽 탄소 나노튜브(SWNT) 사용이 보고되었다 [19]. 염료- $\text{TiO}_2$ 와  $\text{WO}_3$ 층 모두의 전기 전도도 향상을 위해 COOH기로 기능화된 SWNT로 도핑하고 열처리하였다. 광양극 위에 PEDOT/PSS의 수용액을 스펀코팅 증착 후 열처리로 물을 제거하였다. 이 위에 실온 스퍼터링에 의해 상대전극 ITO 층을 증착하였다. 두 전극이 개방회로 시 착색하고 연결 시 신속 탈색한다.  $\Delta T$ 가 54%(84~30%)이고, 착색과 탈색시간은 각각 8, 30s로, 비슷한 소자보다 100배 빠르다. 기능화는  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{WO}_3$  나노입자의 수 현탁액 내 SWNT 분산을 쉽게 한다. PECC-2의 광양극은 복합체 TCO- $\text{WO}_3$  위에 박막  $\text{TiO}_2$ 를 코팅하여 제조한다. 착색과 탈색 100 사이클 후 성능 차이가 없었다.  $\text{WO}_3$  전면적 피복 박막 투명  $\text{TiO}_2$ 막 대신  $\text{WO}_3$  일부 피복의 두께 약  $5 \mu\text{m}$   $\text{TiO}_2$  막을 갖는 PECC-2가 제조되었다 [20]. 이는 최고 VT 51%로 투명하고, 개방회로에서 광 조사 시 빠른 착색(3 min)과, 최고  $\Delta T(10.2:1)$ 를 보였다. 0.23~0.48의  $\text{WO}_3$  대  $\text{TiO}_2$ 의 면적비에서, 이의 감소는 착색 속도를 줄이지만 착색 균일성이나 착색결과에는 영향이 없었다. 장기 안정성은 시험 중인데 2달까지 견뎠다.

#### 2.4.3 PVCC

2009년 Wu 등은 최초의 신속변환 광 투과도 광기 전력변색 셀(PVCC)을 보고했다 [21]. EC 음극에서  $\text{WO}_3$ 와 Pt가 패턴화로 분리되어 PV 성능이 높아졌다.

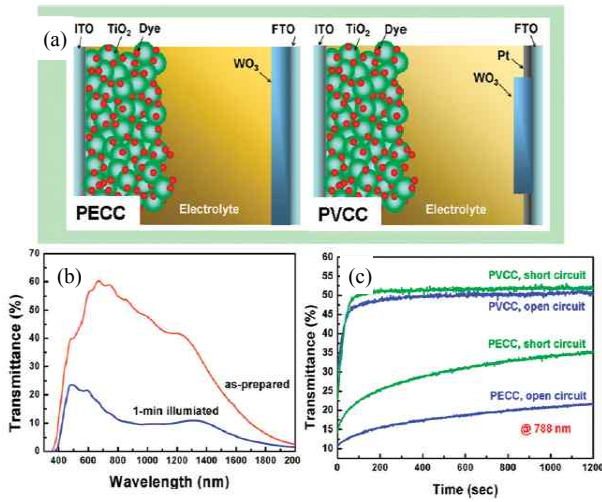


Fig. 9. [21] (a) schematics of PECC and PVCC, (b) transmittance spectra of PECC in the as-prepared and colored states measured at open circuit, and (c) evolutions of cell bleaching at 788 nm for open/short-circuited PECC and PVCC in the dark.

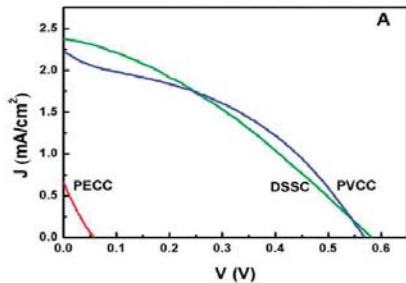


Fig. 10. J-V curves of DSSC, PECC and PVCC under AM1.5 illumination at 100 mW/cm<sup>2</sup> [21].

종래 PECC는 Pt가 없거나, 있어도 WO<sub>3</sub>에 막혀 전해질과 접촉할 수 없어 PV 출력이 낮았다. 패턴 덕에 WO<sub>3</sub> 없는 빈틈에서 Pt와 전해질이 접촉된다. 패턴형 PVCC의 단락회로에서 탈색시간은 빛 차단 시 60s이지만 광 조사 시 개방회로에 의해 4s로 매우 짧아졌다. 그림 9(c)에서 PVCC의 착색 및 탈색시간이 개방 및 단락회로에서 모두 우수하고 200 사이클 뒤에도 안정성이 양호했다.

그림 10은 PVCC의 PV 성능이 독립된 DSSC와 같고 PECC보다 매우 우수함을 보인다. Cannavale 등은 2011년 [22]과 2014년 성능 향상을 위해 패턴형 PVCC를 제조하였다 [23]. 2011년 상대전극의 Pt 촉매가 광을 투과시키지 못함 등이 발견되었다.

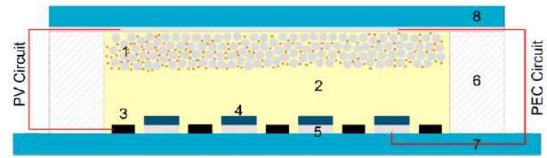


Fig. 11. Cross-section of the device: 1. dye sensitized transparent TiO<sub>2</sub> photoelectrode; 2. electrolyte; 3. Pt stripes; 4/5. ITO/WO<sub>3</sub> patterns; 6. sealant; 7. glass substrate; 8. conductive glass substrate [23].

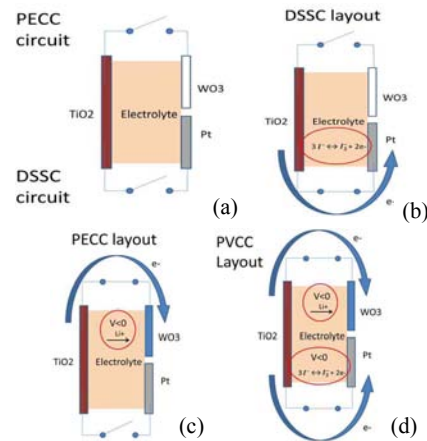
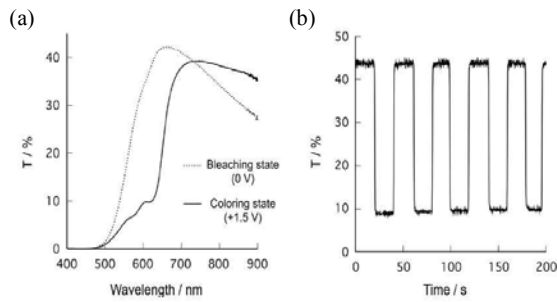


Fig. 12. [24] Schematic configuration of PVCC. (a) Basic configuration: DSSC and PECC open-circuit, (b) DSSC, (c) PECC, and (d) PVCC.

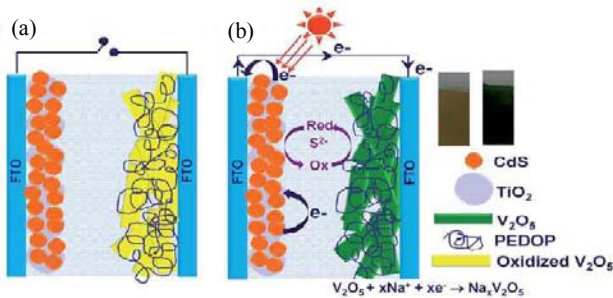
이에 상대전극의 전체 면적 활용으로 균일한 광학적 특성을 위해 리소그래피로 상호 분리된 빛 모양 미세 줄무늬 Pt 부분과 WO<sub>3</sub> 부분의 상호 교차 어레이를 제조했다(그림 11). PV부 및 PEC부가 각각 상하의 자기 회로를 통해 전기 생산 및 착색을 한다. PCE는 패턴 없을 때(약 2%)보다 약간 낮았으나 착색시간 2s 미만, 탈색시간 5s 미만, 1 sun, 650 nm에서 PhCE 17 cm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>W<sup>-1</sup>를 보였다. 안정성 관계는 안 보인다.

DSSC가 PVCC로 작업모드가 바뀔 때 Li 이온의 이동이 광기전력에 미치는 영향이 연구되었다 [24]. 문제가 없다고 보고되었다. WO<sub>3</sub>가 축전지로 작동하여 최대 파워포인트 점(MPP)에서 소자는 PV 셀로서 착색 과정에 큰 영향을 주지 않고 작동할 수 있음이 증명되었다. 계산상 착색에 포함된 Li<sup>+</sup> 이온 양은 약 10%에 불과한 것이다. PVCC는 효과적으로 모든 가능한 구조에서 작동할 수 있고, 그림 12는 PVCC의 4 작업모드의 특징을 보여준다. 사이클 안정성 비교는 안 보인다.





**Fig. 14.** (a) The transmittance spectrum between 400 nm and 900 nm and (b) time-course measurement of the transmittance at 620 nm for the SA13(self-developed) EH-ECW device [30].



**Fig. 15.** PECC configurations with PEDOP/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hybrid as coloring electrodes. (a) EC in bleached (yellow, oxidized) states in dark or in light under open circuit, (b) ECD in colored (reduced, green) states under illumination with closed circuit [31].

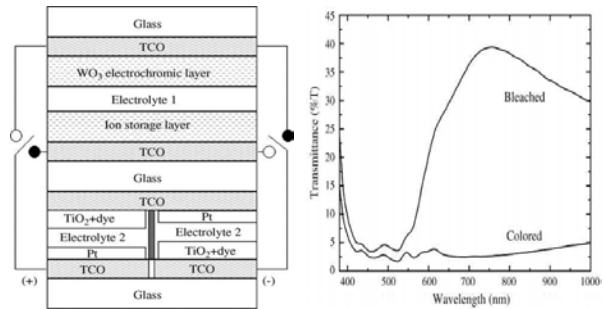
위에 poly(3,4-ethylene dioxypyrrole)(PEDOP) 층을 전기중합하여 제조한 PEDOP/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노벨트 하이브리드 막을 착색용 상대전극으로 갖는 PECC가 연구되었다 [31].

CdS/ TiO<sub>2</sub> 광양극을 갖는 이 PECC는 표준광 조명 시 하이브리드 막이 황색에서 녹색으로 변하고 475 nm에서 최대 ΔT가 65%였다. 비정전용량 224 Fg<sup>-1</sup>, 최대 에너지 밀도 223 Whkg<sup>-1</sup>는 유사 슈퍼커패시터로 적합하다. 산화 환원 5000 사이클 뒤 정전용량의 90% 유지로 이 하이브리드 막은 차세대 자체 동력 EC 스마트 윈도우와 슈퍼커패시터에 응용 가능하다.

저비용의 약 20×6 cm<sup>2</sup> 크기 유연성 PET 기판 위에 전도성 고분자(PEDOT)를 증착하여 시트저항 및 전도도 600 Ω/sq, 0.1 Scm<sup>-1</sup>의 EC 플라스틱 음극이 제조되었다 [32]. PB-PEDOT-PET 양극, 그리고 투명액체 전해질이 EC PEDOT-PB 소자 조립에 이용되었다. 담청색으로부터 짙은 보라색-청색의 가역 변화를 ±1.5

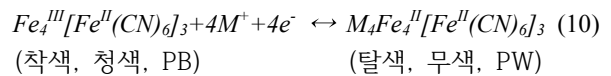
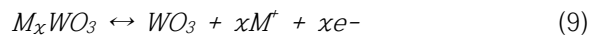
V 사이에서 1,000회 이상 보였다. CE는 가시광 및 NIR 영역에서 각각 92, 750 cm<sup>2</sup>C<sup>-1</sup>이고, 변환시간은 5s였다. PEDOT-PET의 EC막은 양자점 태양전지(QDSC)와 함께 저비용 유연성 광전소자에 사용될 수 있다.

**2.4.5 탠덤 DSSC 이용 셀**

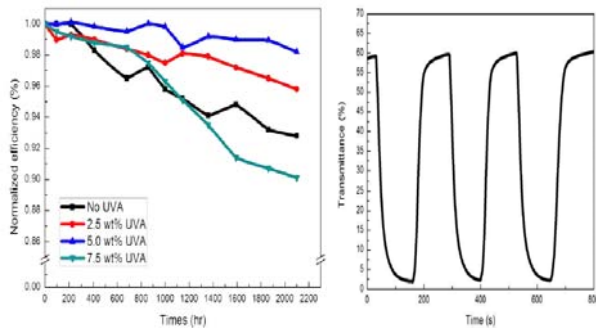


**Fig. 16.** [33] (Left) schematic diagram of tandem DSSC-EC device, (right) transmission spectra of the device after the coloring and bleaching processes under 1 sun illumination.

2007년 안광순 등 [33]은 ECD에 충분한 전력공급을 위해 반투명 탠덤 DSSC(극박막의 TiO<sub>2</sub> 및 Pt, 활성면적 24 cm<sup>2</sup>)를 제조하여, V<sub>oc</sub> 1.35 V를 얻었다. 투명 염료를 사용하고, 이온 저장층에 PB, EC층에 WO<sub>3</sub>를 사용하여 두 극에 동일한 청색의 착색을 보강하고, 변색 반응은 다음과 같다. PW는 프러시안 화이트이다.



실험 결과 두 직렬연결 DSSC의 PCE 2.9%는 반투명에 연유한다. J<sub>sc</sub> 3.96 mA cm<sup>-2</sup>는 합리적 속도의 EC 셀을 작동케 했다. 650 nm 미만 영역 투과도는 탈색 시 40%, 착색 시 약 5%였다. 염료를 줄이는 등으로 ΔT가 36.7%로 되었다. 이 셀은 PCE와 J<sub>sc</sub>가 낮지만 반응속도 60s(착색)와 45s(탈색)가 적절하여 탠덤 PV 구동 ECD에 사용가능하다. 안정성 언급은 없다. 2014년 스마트 윈도우에 전력을 공급할 DSSC의 내구성 향상이 보고되었다 [34]. 유사 고체 고분자 전해질의 제자리 겔화 제법에 의해서였다. DSSC는 EC 소자와 호



**Fig. 17.** (Left) long-term stability of 10 wt% ISG(in situ gelation=no UVA) and the ones with different amounts of UVA. (right) in situ transmittance(700 nm) curve of a tandem DSSC-EC device during coloring and bleaching processes under 1 sun illumination. The DSSC-EC device exhibits reasonable response times of 27 s and 38 s during coloring and bleaching processes, respectively [34].

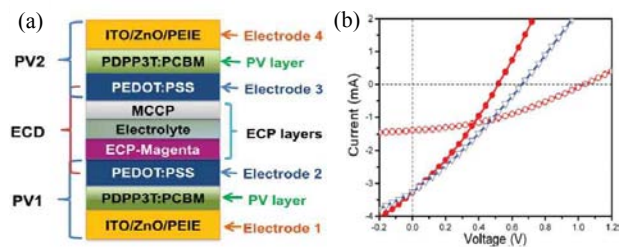
환성이 우수하고 저비용이지만 액체 전해질은 누액, 부식, 자외선 열화 등 내구성이 약했다.

내구성 고분자 PVB (polyvinyl butyral) 함유 유사 고상 전해질로 액체 전해질 대체는 점도가 높아 다공성  $\text{TiO}_2$ 로 침투가 어려웠다. 이 유사 고상 전해질은 저점도로 쉽게 침투 후 제자리 겔화로 안정성과 이온 전도도를 크게 높여 액체 전해질 PCE를 거의 유지했다 (4.86%). UV 열화는 UV 흡수제(UVA)의 최적화(5%)로 UV 노출 2,100 h 후 초기 PCE의 98%를 유지했다. 계산 상 수명은 액체 전해질(1,000 h)의 2배로 전기 생산량이 이의 2배 이상이다. 탠덤 DSSC는 크기  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 EC 소자 구동이 가능하여 스마트 윈도우에 적합하다.  $\text{WO}_3$  층과 이온저장 PB층을 갖는 DSSC-EC 소자의 착색, 탈색시간, 그리고  $\Delta T$ 는 각각 27, 38 s, 58%였다.

## 2.5 삼세대 태양전지 사용 차세대 스마트 윈도우

### 2.5.1 유기 고분자 태양전지 동력원

2011년 가시광은 투과시켜 투명도를 높이고 NIR을 흡수하여 전기를 생산하는 OPV를 제조하여 스마트 윈도우의 동력원으로 사용한 보고가 있다 [35]. 주개 ClAlPc (chloroaluminum phthalocyanine)과 받개  $\text{C}_{60}$ 의 이중접합 OPV가 분산형 Bragg 반사기(DBR) 거울을 사용하여 선택적으로 NIR을 흡수하여 전기를 생산했다. 55% 초과  $\Delta T$ 와 PCE  $1.7 \pm 0.1\%$ 를 달성하여 이들 어레이가 실내조



**Fig. 18.** [36] (a) schematic cross section structure of an EC/PV laminated vertical stack in a PV-powered ECD. The device consists of two inverted PV cells (PV1 and PV2) and an EC cell including 4 electrodes, (b) current-voltage curves for a single PV cell after coating with ECP-Magenta(triangles) and current-voltage curves for PV cells in complete EC/PV stack when connected in parallel(solid circles) and in series (open circles).

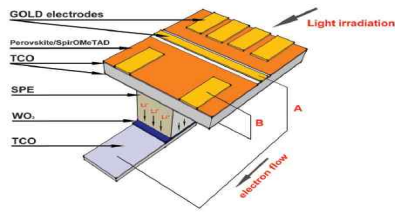
명 하의 전자소자에 전력을 공급할 수 있음을 보였다. 내구성 확인은 안 보인다. 2014년 전부 용액 가공된 EC 고분자 및 두 도치형 투명 이중접합 OPV가 수직으로 일체화된 PV 구동 스마트 윈도우 소자가 제조되었다 [36].

극지방까지 고려한 0.25 sun의 낮은 광 조사 강도에서도 EC/PV가 변환시간 3~6s로 작동하고 두 탠덤 태양전지 연결로 EC 외에 전기도 정미 생산한다. 유기 용액에서 분무 주조나 롤투롤 양산 가공이 가능하다.

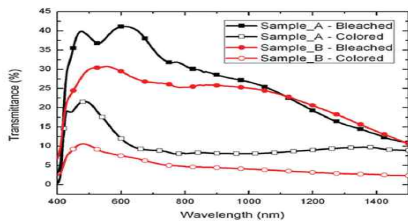
ECP-Magenta는 PProDOT( $\text{CH}_2\text{OEtHx}$ )<sub>2</sub>, 즉 poly((2,2-bis(2-ethylhexyloxymethyl)-propylene-1,3-dioxy)-3,4-thio phene-2,5-diyl)의 EC 고분자이며, 환원(중간상태) 시 적색, 산화 시 무색 탈색을 보인다. Poly(N-octadecyl-(propylene-1,3-dioxy)-3,4-pyrrole-2,5-diyl)은 전하균형재료(MCCP)이다. PDPP3T는 poly(diketopyrrolopyrroleterthiophene), PEIE는 poly(ethylenimine ethoxylate)이다. 파장 550 nm에서 광 투과도는 단일 셀 76%, 탠덤 셀 58%이다. 낮은 PV 성능은 투명도에 연유한다. PV 셀 성능은 박막(40 nm) 광활성층 덕에  $V_{oc}$  0.70 V,  $I_{sc}$  3 mA와, 최대 출력점(MPP)에서 출력은 0.8 mW가 되고, EC층 도입 후 저하된 PV 성능도 ECD 구동에는 충분하다. 그러나  $45^\circ\text{C} \times 100 \text{ hr}$  연속 광 조사 후 흡광도 손실이 20%였다.

### 2.5.2 페로브스카이트 태양전지 동력원

2015년 최초로 고효율 저비용 페로브스카이트 태양전지가 고체 PVCC에 전력을 공급하여 셀을 중간상태 반투명에서 짙은 청색으로 착색시켰다 [37].



**Fig. 19.** Axonometric view of the photovoltachromic device. Two external circuits connect the photoanode to the electrochromic electrode (A) and the gold cathode to the secondary electrode of the electrochromic device (B) [37].



**Fig. 20.** Transmittance of complete PVCCs (sample A and sample B) under bleached and colored conditions in the range of wavelengths between 400 nm and 1,500 nm [37].

ECD의 리튬염과 폴리에틸렌옥사이드 복합체 기반 고체 고분자 전해질은 이온전도도와 접착성이 양호하다. 투명과 완전 흡광 사이의 두 시제품 A(고 투명도), B(고 광기전력)에서 각각 평균 가시광투과도(AVT)는 26 및 16%인데 태양광 조사 시는 8.4 및 5.5%로 각각 저하하며 최고 PCE 3.7 및 5.5%로 에너지 절감을 위한 건물외피 상용화에 응용 가능하다. 페로브스카이트 PV 소자는 활성층이 육안에는 안 보이나 섬처럼 독립된 미세구조로 중간색의 반투명이지만 섬 두께는 충분하여 전기를 생산한다 [38]. 두 시제품 A, B의 CE는 각각 289, 114  $\text{cm}^2\text{C}^{-1}$ 이었다. 금 후 Au 전극을 반투명재로 대체하여 고효율이 가능하다.

### 3. 결과 및 고찰

이 제품은 아직 실험실 연구 단계에 있으며 각 유형별로 장단점이 있다. 결과 요약은 표 2와 같다. PECC-2의 실용적 연구가 많은데 변한 속도가 만족은 안되나 건물 대면적 윈도우용으로 현실성은 있다.  $\text{WO}_3$ 의 고내구성과 고분자 변색의 경제성/고속 변환 비교는 어렵지만 모두 유연성 기판에서 많이 연구되고 있다.

**Table 2.** Classification and summary of self-powered next generation smart windows.

PV category	Type	Configuration	Strength	Weakness
Si	a-SiC:H	Vertical tandem of PV-EC.	Normal operation.	Pin holes worried.
	a-Si:H	Solution type PV-EC device.	Ultrathin but no short fault.	High cost module.
	PECC-1	$\text{WO}_3$ is the counter electrode of DSSC.	Simple structure.	Catalyst needed.
DSSC	PECC-2	The photo anode: TCO/ $\text{WO}_3$ / $\text{TiO}_2$ . Cathode has Pt.	Switching: independent of TCO size.	The photo anode is costly.
	PVCC	Pt and $\text{WO}_3$ in the cathode; separated by micro pattern.	Switching: fast. Normal PV output.	Micro pattern: high cost.
	Polymer PECC	EC polymer replaced $\text{WO}_3$ .	Switching speed fast. Low cost (no Pt).	Stability concerned.
	Tandem DSSC	Tandem DSSC and EC; vertically integrated.	Performance normal.	Too many layers; impractical.
OPV	Polymer PV	Tandem OPVs and EC polymers; Vertical integration.	Fast solution processing and switching.	Stability concerned.
	Perovskite PVCC	PV and EC; Vertical integration.	PV performance adjustable.	PV stability in scrutiny.

PV에선 페로브스카이트의 폭넓은 가능성 및 저비용이 유리해 보인다. 전기생산이 독립형 DSSC 정도인 PVCC는 미세 패턴의 고비용이 해결되면 유망하다.

### 4. 결론

대면적 상용화에는 내구성과 가격이 중요하다. 우선 거대한 기존 건물 창호 개보수 시장을 목표로 교체가 용이하고 내구성이 5~10년인 유연성 기판의 박막 상용화를 공액 고분자계가 주도할 것 같다. 후자는 Pt, TCO 등의 염기화에도 유망하다. 외부 전기가 확실히 필요 없는 에너지 수확형 PVCC 나 슈퍼커패시터 상용화에 학제 간 창의적 연구를 기대한다.

### 감사의 글

이 논문은 미래창조과학부의 과학기술진흥기금과 복권기금 출연사업으로 한국과학기술정보연구원이 수행하는 ReSEAT프로그램의 지원으로 수행되었습니다.

### REFERENCES

[1] E. Cuce and S. B. Riffat, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **41**, 695 (2015).  
 [2] Efficient Windows Collaborative, Low-E Coatings, <http://www.commercialwindows.org/lowe.php>. (2015).

- [3] K. Sawyer, Building Technologies Office, U. S. Department of Energy, *Windows and Building Envelope Research and Development: Roadmap for Emerging Technologies*, 30/74 (2014).
- [4] K. Sawyer, Building Technologies Office, U. S. Department of Energy, *R&D Roadmap for Emerging Window and Building Envelope Technologies*, 30 (2014).
- [5] S. K. Deb, S. H. Lee, C. E. Tracy, J. R. Pitts, B. A. Gregg, and H. M. Branz, *Electrochimica Acta*, **46**, 2125 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00390-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00390-5)]
- [6] C. G. Granqvist, *Thin Solid Films*, **564**, 1 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.002>]
- [7] S. S. Kalagi, S. S. Malib, D. S. Dalavib, A. I. Inamdarc, H. S. Im, and P. S. Patil, *Synthetic Met.*, **161**, 1105 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.03.028>]
- [8] S. J. You and Y. E. Sung, *NICE*, **26**, 519 (2008).
- [9] *Smart Windows: Energy Efficiency with a View*, [http://www.nrel.gov/news/features/feature\\_detail.cfm?feature\\_id=1555](http://www.nrel.gov/news/features/feature_detail.cfm?feature_id=1555) (2010).
- [10] A. Cannavale, M. Manca, L. D. Marco, R. Grisorio, S. Carallo, G. P. Suranna, and G. Gigli, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 2415 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/am404800m>]
- [11] D. K. Benson and H. M. Branz, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **39**, 203 (1995). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00041-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-0248(95)00041-0)]
- [12] J. N. Bullock, C. Bechinger, D. K. Benson, and H. M. Branz, *J. Non-Cryst. Solids*, **198**, 1163 (1996). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(96\)00105-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(96)00105-6)]
- [13] L. M. Huang, C. W. Hu, H. C. Liu, C. Y. Hsu, C. H. Chen, and K. C. Ho, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **99**, 154 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.03.036>]
- [14] C. Bechinger, S. Ferrere, A. Zaban, J. Sprague, and B. A. Gregg, *Nature*, **383**, 608 (1996). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/383608a0>]
- [15] A. Hauch, A. Georg, S. Baumgärtner, U. O. Krašovec, and B. Orel, *Electrochim. Acta*, **46**, 2131 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00391-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00391-7)]
- [16] U. O. Krašovec, A. Georg, A. Georg, Volker Wittwer, J. Luther, M. Topič, *Sol Energ Mat Sol C*, **84**, 369 (2004). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.043>]
- [17] U. O. Krašovec, Andre. Georg, Anne. Georg, M. Topic, and G. Drazic, *JSST*, **36**, 45 (2005).
- [18] A. Georg and U. O. Krašovec, *Thin Solid Films*, **502**, 246 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.291>]
- [19] G. D. Filpo, S. Mormile, F. P. Nicoletta, and G. Chidichimo, *J. Power Sources*, **195**, 4365 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.037>]
- [20] G. Leftheriotis, G. Syrokostas, and P. Yianoulis, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **96**, 86 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.09.014>]
- [21] J. J. Wu, M. D. Hsieh, W. P. Liao, W. T. Wu, and J. S. Chen, *ACS Nano*, **3**, 2297 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn900428s>]
- [22] A. Cannavale, M. Manca, F. Malara, L. D. Marco, R. Cingolani, and G. Gigli, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2567 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c1ee01231b>]
- [23] A. Cannavale, M. Manca, L. D. Marco, R. Grisorio, S. Carallo, G. P. Suranna, and G. Gigli, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 2415 (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/am404800m>
- [24] F. Malara, A. Cannavale, and G. Gigli, *Proc. of Photovoltaics: Res. Appl.*, **23**, 290 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2422>]
- [25] Y. Li, J. Hagen, and D. Haarer, *Synthetic Met.*, **94**, 273 (1998). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00013-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00013-7)]
- [26] C. Y. Hsu, K. M. Lee, J. H. Huang, K.R.J. Thomas, J. T. Lin, K. C. Ho, *J. Power Sources*, **185**, 1505 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.031>]
- [27] S. Yang, J. Zheng, M. Li, and C. Xu, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **97**, 186 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.09.038>]
- [28] K. Wang, H. Wu, Y. Meng, Y. Zhang, and Z. Wei, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8384 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c2ee21643d>]
- [29] C. H. Wu, C. Y. Hsu, K. C. Huang, P. C. Nien, J. T. Lin, and K. C. Ho, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **99**, 148 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.03.033>]
- [30] E. Amasawa, N. Sasagawa, M. Kimura, and M. Taya, *Adv. Energy. Mater.*, **4**, 1400379 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201400379>]
- [31] B. N. Reddy, R. Mukkabla, M. Deepa, and P. Ghosal, *RSC Adv.*, **5**, 31422 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA05015D>]
- [32] R. Sydam, R. K. Kokal, and M. Deepa, *ChemPhysChem*, **16**, 1042 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201402862>]
- [33] K. S. Ahn, S. J. Yoo, M. S. Kang, J. W. Lee, and Y. E. Sung, *J. Power Sources*, **168**, 533 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.114>]
- [34] K. F. Chen, C. H. Liu, C. K. Hsieh, C. L. Lin, H. K. Huang, C. H. Tsai, and F. R. Chen, *J. Power Sources*, **247**, 939 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.103>]
- [35] R. R. Lunt and V. Bulovic, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 113305-1 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3567516>]
- [36] A. L. Dyer, R. H. Bulloch, Y. Zhou, B. Kippelen, J. R. Reynolds, and F. Zhang, *Adv. Mater.*, **26**, 4895 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201401400>]
- [37] A. Cannavale, G. E. Eperon, P. Cossari, A. Abate, H. J. Snaith, and G. Gigli, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 1578 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C5EE00896D>]
- [38] G. E. Eperon, V. M. Burlakov, A. Goriely, and H. J. Snaith, *ACS Nano*, **8**, 591 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn4052309>]