

차세대 태양전지 동향



김병만
울산과학기술원
화학과



임성준
울산과학기술원
화학과



이정경
울산과학기술원
화학과



손중건
울산과학기술원
에너지 및 화학공학부



장형수
울산과학기술원
에너지 및 화학공학부



김기환
경상대학교
나노·신소재공학부



심재원
고려대학교
전기전자공학부



기현철
한국광기술원
광에너지연구센터



우한영
고려대학교 화학과



김진영
울산과학기술원
에너지 및 화학공학부



권태혁
울산과학기술원
화학과

서론

범세계적 산업발전과 함께 화석연료 고갈 및 온실가스 배출의 확산에 따라 환경문제에 대한 인식은 점차 증가하고 있으며 온실가스 감축 정책은 더 이상 선택이 아닌 의무가 되었다.^[1,2] 세계 10위권의 온실가스 배출 국가인 한국은 재생에너지 발전량을 2030년까지 전체의 20%로 상향하고, 48.7GW 규모의 태양광·풍력 설비 확충을 목표로 하는 '재생에너지 3020 이행계획'을 발표한 바 있다. 특히 태양광 발전은 무한한 청정 에너지인 태양빛을 전기 에너지로 직접 변환하는 기술로 지구 어디에서나 적용 가능한 핵심 신재생에너지 기술이다. 현재까지 실용화된 태양광 설비의 상당수는 결정질 실리콘계(1세대)에 기반한다. 모듈 수준에서의 고 에너지변환 효율(~20%), 외부환경에서의 고 내구성, 관련 산업 및 기술의 성숙도, 가치 사슬 구축 등이 그 이유다. 2세대 태양전지로 분류되는 박막 태양전지(CIGS, CdTe) 또한 20% 이상의 고효율 및 내구성이 보장되어 실리콘계를 이어 실용화 단계에 있다. 이렇듯 1, 2세대 태양광 기술들의 보증된 성능에도 불구하고 아래와 같은 한계점들로 인해 실내 저전력 소자, 휴대용 전자기기, 건물 일체형 태양광(building integrated photovoltaics, BIPV), 자동차 일체형 태양광(automotive

integrated photovoltaics, AIPV) 등 4차 산업혁명 관련 분야에 적용하기에 어려움이 있어서 차세대 태양전지에 대한 연구개발이 시급한 실정이다.

- i. 복잡한 제조 과정 및 희귀 원소/초고순도 물질 사용에 따른 고비용
- ii. 빛의 입사각/세기에 따른 효율의 가변성
- iii. 다색 구현성 및 심미성 결여
- iv. 필수 원소의 인체 유해성 및 희귀성(Cd, In, Te)

대안으로 제시된 차세대 태양전지들은 여전히 실리콘계 태양전지에 비해 낮은 효율 및 안정성을 보여주어 연구단계에 머물러있지만 유연 박막 모듈 제작 가능성(휴대용 기기 적합성), 실내 조명에서의 고효율(실내 발전) 등 유망한 특성들을 보여주고 있어 그 연구의 가치가 충분하다.^[3,4] 특히 납 기반 페로브스카이트 태양전지의 경우 10년 남짓 짧은 기간에 결정질 실리콘 태양전지와 맞먹는 효율(25.5%)을 달성했다. 하지만 여전히 실용화를 위해서는 인체 유해한 납의 대체, 내구성 강화 등 해결해야 할 과제들이 많다.

본 글에서는 최근 활발히 연구되고 있는 차세대 태양전지(염료감응 태양전지, 페로브스카이트 태양전지, 유기태양전지, 양자점 태양전지)의 연구동향 및 추후 방향에 대해서 기술하고자 한다.

염료감응 태양전지 (dye-sensitized solar cell)

식물의 광합성 원리에 기반한 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)는 1988년 M. Grätzel 및 B. O'Regan에 의해 공동 발명되었고 1991년 7% 이상의 고효율이 발표되었다.^[5] 타 태양전지에 비해 다소 정체되어 있는 에너지변환 효율에도 불구하고 친환경성, 투명성, 색 구현성, 유연성, 저비용, 간결한 제작공정 등 여러 장점들을 보여주어 꾸준히 연구가 이어지고 있고^[6-8] 그 결과 표준 태양 세기(AM 1.5, 1000W m⁻²) 기준 14% 이상의 에너지변환 효율이 달성되었다.^[9,10] 특히 빛의 입사각/세기에 영향을 크게 받지 않아 총 일일 발전량은 실리콘계 전지를 뛰어넘는 것이 보고되었을 뿐만 아니라 저조도에서 타 태

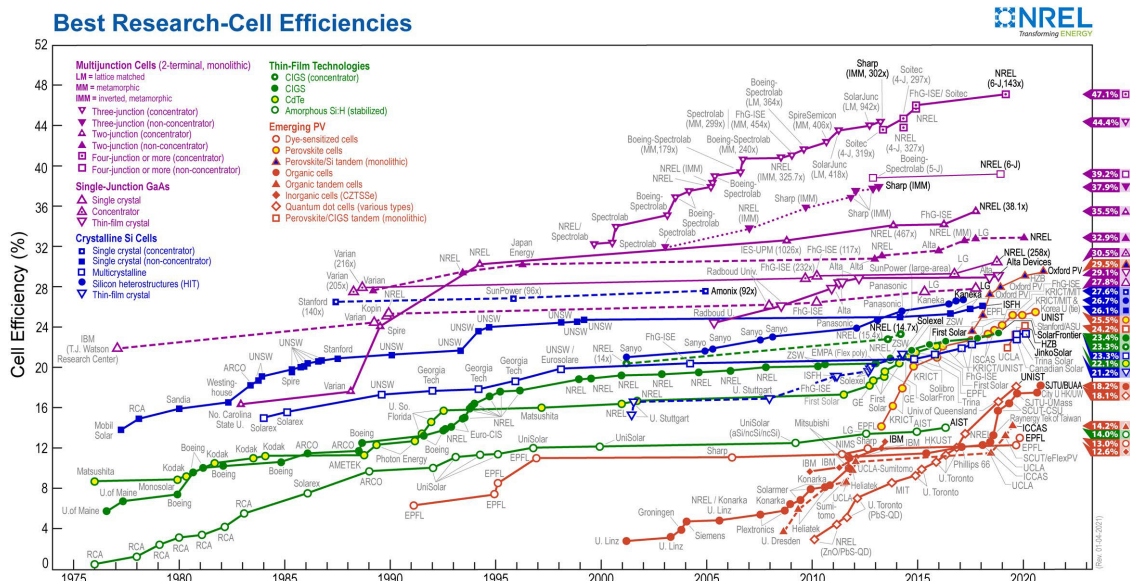


그림 1. 태양전지 분야별 공인 인증 효율

출처: National Renewable Energy Laboratory, NREL

양전지들을 넘어서는 성능을 보여주어 BIPV 및 실내 저전력 기기의 발전소자로서 주목을 받고 있다.^[11]

그림 2는 액체형 DSSC의 구조 및 작동 과정을 보여준다. 전도성 및 투과성 확보를 위해 전도성 투명 산화막, 주로 fluorine doped tin oxide(FTO)가 기판으로 사용되며 그 위에 올려진 다공성 TiO₂ 필름에 염료를 흡착하여 광전극이 제작된다. 상대전극은 FTO 기판위에 촉매층을 형성하여 제작되고 두 전극을 열가소성 플라스틱 필름을 활용하여 샌드위치 구조로 접합한 후 두 전극 사이의 공간을 산화환원 중계물질(M_{red/ox})을 포함한 전해질로 채움으로써 셀이 완성된다. 각 전극 요소가 소자의 성능에 결정적인 영향을 주며 물질별로 폭넓은 연구가 이어져왔다.

염료

빛 에너지를 수집하여 전자를 생산하는 염료는 이름에서도 알 수 있듯이 핵심요소 중 하나다. 초기 단계에는 루테튬계 염료가 주로 사용되었으나^[12-15] 희귀원소를 포함하지 않는 고효율 유기염료를 개발하기 위한 노력이 이어져 오고 있다.^[16-18] 로잔 연방 공대(École polytechnique fédérale de Lausanne, Swiss)의 M. Grätzel 그룹은 Porphyrin기반의 염료에 강한 acceptor인 2,1,3-benzothiazole을 도입하여 흡광 영역을 넓히고 전류를 증가시킴으로써 단일 염료로 13.0%라는 고효율을 달성했다.^[19] 최근 고려대 김환규 교수 연구팀은 Fluorene 기반의 donor의 크기 및 conjugation length를 변화시켜 개방전압(V_{oc}) 및 전류밀도(J_{sc})가 모두 향상된 SGT-149 염료를 개발하였고 더불어 상호 보완적 스펙트럼의 염료 SGT-021와의 동시 흡착을 통하여 전색 영역을 활용함으로써 Co^{2+/3+}(bpy)₃(bpy = tris(2,2'-bipyridine)) 전해질과 14.2%의 고효율을 달성했다.^[10]

DSSC의 강점 중 하나인 심미성 향상을 위한 연구도 꾸준히 진행되었다. 저장 대학(Zhejiang University, China)의 Peng Wang 그룹은 M. Grätzel 그룹과의 공동연구를 통해 고효율 다색 반투명 소자를 다수 보고하였다. 그 중 대칭 anthracene 기반 유닛으로 강한 donor 역할을 도모

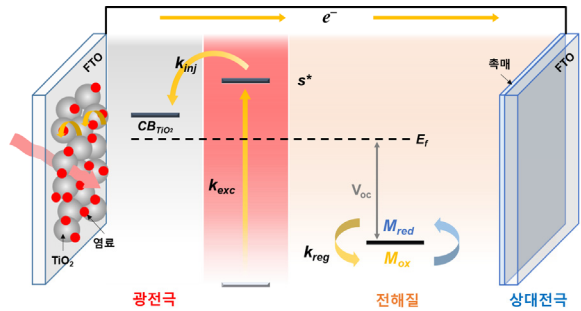


그림 2. DSSC의 구조(광전극 | 전해질 | 상대전극) 및 작동 매커니즘

하여 좁은 에너지 간격을 형성한 결과 개발된 청색 염료는 Co(bpy)₃ 기반 전해질과 함께 12.6%의 고효율 및 1000시간 빛 조사 테스트(1000W m⁻², 60°C) 후 90% 이상의 성능을 유지하는 내구성을 보여주었다.^[20] 후속 연구로서 BT(2,1,3-benzothiazole) 유닛 또는 퓨즈된 형태가 도입된 indenothiophene 기반의 청색 염료는 반투명 소자에서 10% 이상의 고효율을 달성하였다.^[21] 사람의 눈이 가장 편안함을 느끼는 녹색을 구현하기 위해 가장 널리 사용되어 온 전략은 porphyrin 기반 코어 유닛을 도입하는 것이었으나^[22,23] 최근 청색 염료와 노란색 요오드 전해질을 이용하여 녹색을 구현한 결과가 보고되기도 하였다.^[24]

제로 에너지 빌딩의 필수요소인 스마트 윈도우에 적용하기 위한 광변색 소자 관련 연구도 함께 진행이 되었다. 그르노블 대학(University of Grenoble, France)의 R. Demadrille 연구팀은 무색 분자가 빛(UV)을 받아 ring-opening 되면서 색상을 띄게 되는 광변색 염료를 개발함으로써 DSSC의 스마트 윈도우 적용 가능성을 제시했다.^[25]

상용화를 위해 유기염료의 내구성 강화 연구도 활발하다. TiO₂ 표면에서 염료의 흡착 안정성을 높이기 위하여 binding site를 늘릴 수 있는 silyl 및 hydantoin 유닛을 anchor로 사용한 염료가 연구된 바가 있으며, Thiazole-fused 구조를 흡착력이 강한 catechol과 융합하여 향상된 효율과 높은 안정성을 보여주는 anchor가 연구되었다.^[26-28] 교토대학의 Hiroshi Imahori 그룹은 tropolone 구조를 acceptor로 응용하여 효과적인 전자 끌어당김과 티타늄과의 안정한 complex 형성을 통하여 안정성을 향상시켰다.^[29] 최근 울산과학기술원의 권태혁 교수 연구팀은

빛에 안정한 DTT(Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thio -phene)를 도입하고 TPA(triphenylamine)의 알킬 체인을 제어하여 열과 물에 안정한 분자 구조를 디자인함으로써 열·광·수 조건에 안정한 염료를 개발했다.^[30]

나노다공성 반도체 금속 산화물

광전극은 빛 에너지로부터 전자를 생산하는 염료, 전자의 수송을 위한 반도체 금속산화물, 주로 TiO₂층으로 이루어진다. 지금까지 다양한 금속산화물들이 연구되어져 왔지만 충분한 표면적, 화학적/물리적 내구성을 가지는 나노다공성 TiO₂층이 가장 적합한 전극소재로 알려져 왔다. 하지만 높은 표면적은 충분한 염료 흡착량을 제공하는 반면, 활발한 전하 재결합 현상을 야기하기도 한다. 표면적이 넓을수록 전해질과의 계면 및 표면결함이 증가하기 때문이다.^[31] 이러한 한계를 극복하고 전자수집 효율을 향상하기 위해 다양한 TiO₂ 나노 구조물에 대한 연구가 진행되어 왔다.^[32-34]

프리드리히 알렉산더 대학(University of Erlangen-Nuremberg, Germany)의 P. Schmuki 그룹은 TiO₂ 나노 튜브 외벽의 격자구조를 대칭형으로 변환하고 전자수송 효율을 향상함으로써 기존 나노튜브 구조물에 비해 크게 향상된 10.2% 효율을 선보였다.^[35] 이렇듯 TiO₂ 나노튜브 구조물은 전자수송에는 유리하나 제한된 표면적으로 인해 효율 향상의 한계를 보인다. 중산 대학(Sun Yat-sen University, China)의 D.-B. Kuang 그룹은 다양한 TiO₂ 나노와이어 구조물을 DSSC에 적용하여 이러한 한계점을 극복하고자 하였다.^[36,37] 특히 다중적재형 나노구조물(TiO₂ 나노와이어@TiO₂ 중공 구체@TiO₂ 마이크로 구체) 기반 DSSC는 전기적 특성 및 표면적(염료 흡착량)이 동시에 향상되어 11% 이상의 고효율을 달성했다.^[36]

산화환원 중계물질(전해질) 및 상대전극

최근 DSSC의 연구동향에서 가장 두드러지는 것 중 하나로 새로운 타입의 산화환원 중계물질을 들 수 있다. 1991

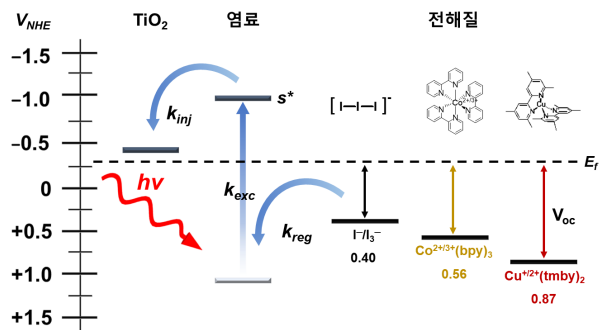


그림 3. 산화환원 중계물질에 따른 에너지 준위 모식도: DSSC의 V_{oc}는 TiO₂ 페르미 준위(E_f)에 대한 산화환원 중계물질의 상대 준위로 정의됨

	강점	한계점
I ⁻ /I ₃ ⁻	우수한 동역학적 특성 장기 내구성 고 용해도	낮은 산화/환원 전위(개방전압↓) 전하 전달에 필요한 과전압(다중반응) 금속 및 밀봉재에 대한 부식성(내구성↓) 가시광선 흡수

년 DSSC가 발표된 이후로 장기간 요오드 기반 전해질(I⁻/I₃⁻)이 폭넓게 수용되어 왔다. 비록 요오드 전해질이 여러 강점들을 보여주는 하나 아래와 같이 그 한계점이 명확하므로 대체 물질에 대한 연구가 활발히 이루어졌다.^[38,39]

다양한 산화환원 중계물질들이 개발되어 왔지만 가장 성공적으로 적용된 것으로 코발트 및 구리 복합물을 들 수 있겠다(그림 3).^[40,41] 이러한 금속 복합물은 리간드에 따라서 산화/환원 준위를 폭넓게 제어할 수 있어 단위 셀 기준 1V 이상의 V_{oc}를 가능케하며 특히 저조도 환경에서 태양전지에 비해 뛰어난 효율을 보여주고 있다. 최근 광전극과 상대전극을 접촉시킨 새로운 형태의 DSSC가 보고되었다.^[42] 상기 셀 구조를 통해 Cu⁺²⁺(tmby)₂ (tmby = 4,40, 6,60-tetramethyl-2,20-bipyridine) 전해질의 확산저항을 최소화한 결과 13.1%(AM 1.5, 100W m⁻²)의 고효율이 달성되었다. 구리 복합물은 정공 수송 기능도 뛰어난이 밝혀졌다. Uppsala 대학(Uppsala University, Sweden)의 M. Freitag 그룹은 구리 복합물 액체 전해질을 선주입한 후 자연기화를 통해 고체형 DSSC(zombie cell로 명명됨)를 제작하였고^[43] 11.7%라는 고효율을 달성했다.^[44] 하지만 이러한 과정은 많은 시간이 소요되기에 상용화에 적합하

지 않아 잉크젯 프린팅을 통한 고체형 전지 제작법이 연구 중에 있다.^[45]

전도성 폴리머 PEDOT, poly(3,4-ethylenedioxythiophene)은 기존 사용되어온 백금에 비해 금속 복합물 전해질과 뛰어난 호환성을 가져 주목받고 있다.^[46-48] 일반적으로 PEDOT 전극은 전기적 산화반응을 통해 FTO 위에 EDOT을 중합 시켜 제작된다. 중합 시간에 따라 PEDOT 층의 두께 조절이 용이하며 얇은 두께(~200nm)에서도 뛰어난 전하 전달 능력을 가져 충분한 투과도를 확보할 수 있다.

탄소 나노 구조물은 뛰어난 전도성, 비표면적, 촉매 활성도를 가져 상대전극 물질로서 폭넓게 적용되어 왔다.^[49,50] 그 중 graphene nanoplatelet 전극은 구리 복합물에 대해 백금은 물론 PEDOT보다도 뛰어난 전하 전달 능력을 보여주었다.^[51-53] 또한 graphene nanoplatelet 가 장자리에 N형 도핑이 되었을 때 더욱 촉매 능력이 향상됨이 보고되었다.^[54,55] 하지만 상기 대체물들을 제품에 적용하기 위한 장기 내구성에 대한 연구가 여전히 미비한 상황이며 더불어 대면적 전극 제조법에 대한 연구가 추가 진행되어야 할 것이다.^[56]

DSSC의 시장 및 주요 업체 동향

Grandview Research에 따르면 전세계 DSSC 시장규모는 2019년에 9,050만달러였으며, 2020년부터 2027년까지 연평균 성장률(CAGR) 12.4%로 성장할 것으로 예측하였다. 또한 재생 불가한 발전소와 이에 관련된 환경파괴에 대한 소비자의 인식이 높아지면 예상 기간동안 시장 성장이 촉진될 것으로 예상하였다. 나아가 관련 소재 및 부품의 기술적 혁신에 따른 제조단가 하락과 함께 DSSC 기술도 미래 에너지에 요구되는 세가지 요인(경제성장, 에너지 보안 및 환경 보호)을 충족할 수 있는 기술중에 하나로 부각될 수 있다. 더불어 DSSC의 장점인 제조비용절감, 태양전지 대비 높은 성능비, 저조도 고효율 등이 부각됨으로써 수요가 더욱 증가될 것으로 판단된다. DSSC의 시장을 주도할 분야로는 휴대용 기기, 빌딩/자동차 일체형 태

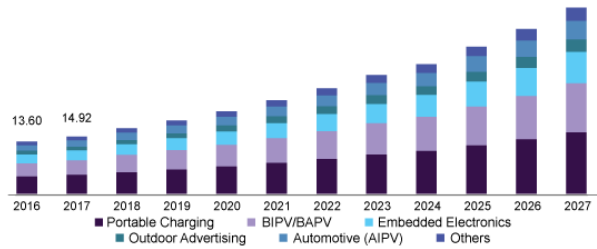


그림 4. 2016-2027년 미국의 DSSC 시장 예측
출처: Grandview research

표 1. DSSC 관련 주요 업체 동향

3G solar (https://www.3gsolar.com/)
초기 옥외발전을 위한 DSSC 모듈 개발을 집중적으로 진행하였으나, 최근에는 다양한 IoT기기의 전력공급용 제품을 출시함.
Fujikura (https://dsc.fujikura.jp/en/)
저조도 발전용 DSSC 모듈 개발 및 내구성 향상 연구를 중점적으로 진행중에 있으며 IoT 센서와 결합될 수 있는 제품을 출시함.
Solarnox AB (https://www.solaronix.com/)
DSSC의 소재부터 모듈까지 자체 개발/생산하는 업체로 실내외 발전용 모듈을 개발하고 있음. 패널의 크기, 색상, 노출 각도를 조절하여 연결할 수 있는 기술을 개발하고 있음.
Dyename (https://www.dyename.se/)
DSSC의 주요 소재부터 제조/분석 장비 등을 자체 제작, 판매하는 업체로서 매년 전 세계 DSSC 및 페로브스카이트 관련 연구자들의 심포지엄을 개최.
Ricoh (https://industry.ricoh.com/en/dye-sensitized-solar-cell/)
저조도에서 전력을 생산할 수 있는 직렬타입 고체형 DSSC 모듈 출시.
SHARP (https://global.sharp/)
초기 고효율 DSSC 모듈 개발을 집중적으로 진행하였으나 최근에는 실내 발전 및 IoT 전력공급용 모듈 제품을 출시.
Greatcell (https://www.greatcellsolarmaterials.com/)
2019년 Dyesol에서 업체명을 변경함. 최근에는 DSSC보다 페로브스카이트 관련 소재를 중점적으로 개발중임.
EXEGER Sweden AB (https://www.exeger.com/)
인쇄가능한 DSSC를 활용한 다양한 제품의 생산 가능성을 인정받아 Softbank로부터 2천만 달러를 투자 받음. 2020년 새로운 디자인의 DSSC를 적용하여 실내외에서 충전이 가능한 헤드셋 제품(powerfoyle)을 출시함.
G24 Power Ltd (https://gcell.com/)
DSSC를 적용한 다양한 전자제품을 생산 및 판매하는 제조업체로 주요 상품은 실내조명으로 충전 가능한 iBeacon, 키보드, 가방 등이 있음. M. Grätzel 그룹과 연계되어 지속적인 연구를 진행중임.

양광, 옥외광고, embedded electronics 등으로 볼 수 있다(그림 4).

페로브스카이트 태양전지 (perovskite solar cell)

ABX₃의 구조를 가지는 페로브스카이트는 타 광활성 물질들과 비교해 10배 이상의 흡광계수를 갖는 등 우수한 광학적 특성을 가지며, 낮은 엑시톤(exciton) 결합 에너지 및 긴 전하 확산 거리를 가져 뛰어난 전기적 성질을 보인다. 또한 X 자리에 들어가는 할로겐 원소의 종류 및 비율을 조정해 손쉽게 밴드갭을 튜닝할 수 있으며, 이를 적용해 탠덤태양전지 및 수소 생산과 같은 다양한 분야에 응용이 가능할 것으로 기대된다. 이러한 페로브스카이트의 장점과 다양한 분야로의 응용을 통해 페로브스카이트 태양전지는 실리콘 태양전지를 뛰어넘는 차세대 태양전지로 발돋움할 것으로 전망된다.

페로브스카이트 태양전지의 기본 구조는 음극 | 광활성층 | 양극으로 구성되어 있다(그림 5). 양 전극으로써 전도성 투명 산화막(ITO, FTO 등) 및 금속(Si, Ag, Au 등)이 주로 사용된다. 페로브스카이트 태양전지는 낮은 엑시톤 결합 에너지를 갖기 때문에 전자주개와 전자받개로 구성된 유기태양전지와 달리 단일 물질로 이루어진 광활성층으로도 전자와 정공을 효과적으로 분리할 수 있다. 효과적인 전자·정공 생성 및 이동을 위해 광활성층의 모폴로지를 제어하고 각각의 전하 수송층의 종류와 두께를 최적화하는 것이 중요하다. 2009년 도쿄 공예 대학(Tokyo Polytechnic University, Japan)의 T. Miyasaka 연구팀이 DSSC 구조에 납 기반 페로브스카이트(CH₃NH₃PbX₃, X=I, Br)를 적용하여 3.8% 효율을 보고한^[57] 이후에 2012년 성균관 대학의 박남규 교수 연구팀이 최초로 현재와 같은 형태의 페로브스카이트 태양전지를 개발하고 9.7% 효율을 보고했다.^[58] 이후 광활성층 구조 최적화, alkylammonium halide 물질 등을 이용하는 후처리를 통한 광활성층 모폴로지 제어, 양 전하 수송층과 광활성층 간의 에너지 준위 매칭을 통한 소자구조 최적화 및 고효율화 관련 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근 단일셀 기준 최대 25.5%의 광전 변환효율(그림 1)이 보고되었으며 페로브스카이트 태양전

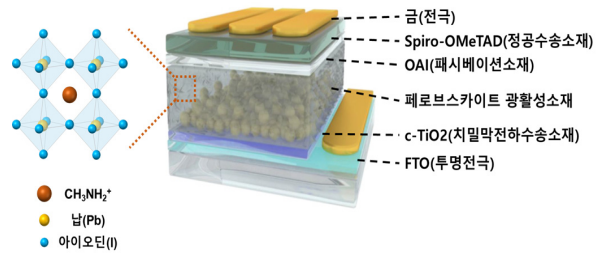


그림 5. 납 기반 페로브스카이트(CH₃NH₃PbI₃)의 결정구조 및 이를 활용한 태양전지의 구조

지의 상용화를 위한 안정성 향상 관련 연구들도 다각도로 진행되고 있다.

페로브스카이트 광활성층 제어

페로브스카이트 태양전지의 효율이 이토록 빠르게 성장할 수 있었던 이유는 최적화를 통해 균일하고 치밀한 박막을 형성할 수 있었기 때문이다. 페로브스카이트는 실리콘 태양전지와 다르게 용액공정을 이용하기 때문에 균일한 박막을 만들어내는 것이 쉽지 않다. 이러한 문제는 페로브스카이트의 빠른 결정화 반응에 기인하는데, 한국화학연구원원에서 Dimethylsulfoxide(DMSO)를 페로브스카이트 중간체인 PbI₂-DMSO-MAI를 형성하는데 사용하여 결정화 속도를 낮추고 치밀한 박막을 제조하는 용매공정법(solvent engineering process)을 제시하였다.^[59] 이때, 페로브스카이트 박막을 형성하기 위해 중간체의 DMSO를 추출해야 하는데, toluene과 같은 반응매(anti-solvent)를 이용하여 당시 16.2%의 높은 효율을 달성하였다.

이후 페로브스카이트의 조성을 변화시킨 연구가 진행되어 왔고, 이때 1가 양이온에 formamidinium(FA⁺)의 조성이 이론적으로 최고의 효율을 구현할 수 있는 1.3~1.4eV의 밴드갭을 가지는걸 확인하였다.^[60] 한국화학연구원, 울산과학기술원, 한국에너지기술연구원 등 국내 연구진들은 FAPbI₃ 조성의 페로브스카이트에 다양한 양이온, 음이온 원자(Cs⁺, Rb⁺, I₃⁻ 등) 및 화합물(methylammonium chloride, methylenediammonium dichloride 등)을 첨가하여 24~25% 이상의 인증효율을 앞다투어 보고하고 있다. 이러한 첨가물들은 페로브스카이트(FAPbI₃)를 구성하

는 이온의 종류와 비율을 바꿔 내부 결함을 줄이고 화학적 안정성과 결정성을 높여 광학적 특성을 크게 향상시켰다.^[61-63] 한국화학연구원의 서장원 책임연구원 이끄는 연구진은 전자 수송층으로써 SnO₂ nanodomains, 광활성층으로써 MAPbBr₃이 혼합된 δ-FAPbI₃를 적용하여 25.2% (AM 1.5, 1000W m⁻²)의 효율을 달성하였다.^[64] 또한 울산과학기술원 김진영 교수 연구팀은 기존에 페로브스카이트 조성에 음이온으로 사용되어온 할로겐 음이온(Cl⁻, Br⁻, I⁻)이 아닌 유사 할로겐 음이온을 이용하여 최고 효율의 페로브스카이트 태양전지를 개발했다.^[65] 페로브스카이트 물질에서 양이온 화합물이나 금속 양이온에 대한 다양한 연구에 비해 할로겐 음이온은 낮은 안정성으로 인해 상대적으로 연구 개발이 부족한 실정이었다. 연구팀은 포메이트(HCOO⁻)라는 유사 할로겐화물(Pseudo-halide) 음이온을 페로브스카이트 결정 주위에 도입하여 광활성층의 결함을 막아주고 결정성을 높이며 전기적, 광학적 성질을 개선시켜 태양전지의 효율을 크게 향상시켰다.^[65]

페로브스카이트/전하수송층 계면 제어

빛을 흡수하여 페로브스카이트 내부에서 생성된 전자-정공은 각각 전자, 정공수송층(electron, hole transport layer)으로 전달되어 양 말단의 전극을 통해 발전을 하게 된다. 이때 페로브스카이트-전하(전자, 정공)수송층 계면에서의 전하 전달 저항과 전하수송층의 전기적 특성이 태양전지 효율에 영향을 끼친다.

국내외 연구진들은 이러한 계면을 효과적으로 제어하기 위해 페로브스카이트에 다양한 표면처리(passivation) 방법을 통해 고효율의 태양전지를 개발하였는데, 중국의 Jingbi You 교수 연구진들은 penethylammonium iodide (PEAI)를 페로브스카이트 박막 표면에 도포하여 표면 결함을 줄임과 동시에 정공수송층/페로브스카이트 계면에서 비방사성 재결합(non-radiative recombination)을 억제하였다.^[66] 또한 한국에너지기술연구원의 김동석 박사 연구팀은 mesoscopic 페로브스카이트 구조에서 전자의 추출 효율을 높이기 위해 전자수송층으로 사용되는 meso-

porous titanium oxide(mp-TiO₂)에 리튬(Lithium) 도핑 방법을 제시하고, 다양한 리튬 화합물(Li-TFSi, Li₂CO₃, LiCl, LiF)을 mp-TiO₂에 처리하여 전기적 특성을 향상시켜 태양전지 공인효율 24.68%를 보고하였다.^[67]

무납 페로브스카이트

고효율 페로브스카이트 태양전지에 사용되는 조성 중 가장 핵심이 되고 대체하기 어려운 원소는 납(Pb)으로, 현재 고효율을 보고하는 페로브스카이트 태양전지의 모든 조성에는 납이 필수적으로 포함된다. 하지만 이러한 납은 인체에 유해하여 페로브스카이트 태양전지의 상용화에 걸림돌이 되는 원인 중 하나로 꼽히고 있다. 납을 대체하는 원소로 저마늄(Ge), 주석(Sn), 비스무스(Bi), 안티모니(Sb), 구리(Cu) 등이 있는데^[68], 이 중 주석을 사용한 페로브스카이트가 에너지 갭 및 광학적, 전기적 특성을 고려할 때, 다른 원소에 비해 납을 대체할 잠재력이 큰 것으로 보고되고 있다. 현재 주석 기반 페로브스카이트 태양전지의 가장 높은 효율은 13.24%로 보고되었다.^[69]

안정성 연구

페로브스카이트 태양전지는 실리콘 태양전지에 버금가는 높은 효율을 가짐에도 불구하고 안정성 문제로 어려움을 겪고 있으며, 이를 해결하기 위해 다양한 연구들이 진행 중이다. 울산과학기술원, 한국에너지기술연구원 등 국내 연구진들은 정공 수송층으로써 대표적으로 사용되는 Spiro-OMeTAD의 일부 메틸기를 플루오르기로 치환해 소자의 성능 향상과 더불어 50%의 습도에서 뛰어난 소자 안정성을 보인다는 연구를 보고했다.^[70] 기존에 사용되는 정공 수송층의 전도성을 증가시키기 위해 도펀트로 Li-TFSi 주로 사용하지만, 도펀트의 흡습성으로 인해 페로브스카이트 태양전지의 수분 안정성이 떨어진다. 이를 해결하기 위해 한국화학연구원, 울산과학기술원 등 국내 연구진들은 정공 수송층으로 기존에 사용되는 Spiro-OMeTAD를 대신해 P3HT를 사용하며 P3HT의 전도성 개선 및 모폴

로지 제어를 위해 광활성층과 P3HT 계면 사이에 얇은 큰 밴드갭을 갖는 할라이드 물질을 추가해줌으로써 도펀트 없는 정공 수송층으로 구성된 소자를 제작해 85%의 높은 습도에서 소자의 안정성을 비약적으로 높였다.^[71]

페로브스카이트 기반 하이브리드 시스템

페로브스카이트 구조에서 X 자리에 들어가는 할로겐 원소의 종류 및 비율을 조정해 밴드갭 튜닝이 가능하다는 장점을 이용해 실리콘-, 유기-, 페로브스카이트-페로브스카이트 등의 다양한 탠덤태양전지 개발에 대한 연구와 탠덤태양전지의 높은 전압을 이용한 수소 생산 또는 이산화탄소 환원과 같은 다양한 응용분야로의 적용이 활발히 이루어지고 있다. 카이스트, 서울대, 콜로라도 볼더 대학의 국내외 연구진들은 유사 할라이드 구조인 SCN⁻을 갖는 PEA(I_{0.25}SCN_{0.75})라는 물질을 페로브 전구체 용액에 첨가해 2D 구조의 페로브스카이트를 형성시킨 후 실리콘 태양전지와 터터미널 방식으로 접합시켜 26.7%의 발전변환효율을 갖는 실리콘-페로브스카이트 태양전지를 개발하였다.^[72] 또한, 옥스포드 대학(University of Oxford, UK)의 H. J. Snaith 연구진은 기존의 증착 혹은 스퍼터 방식의 재결합층 제작 방식에서 벗어나 용액 공정을 통한 다양한 밴드갭을 갖는 페로브스카이트로만 이루어진 탠덤 태양전지의 가능성을 보여주었다.^[73] 그리고 홍콩 성시 대학(City University of Hong Kong)의 A. K. Y. Jen 연구진은 PMABr을 페로브스카이트 표면 처리에 사용하여 유기-페로브스카이트 탠덤태양전지의 V_{oc}를 높이고 이를 물 분해를 통한 수소 생산에 접목해 12.3%의 광수소변환효율(solar to hydrogen)을 보여주었다.^[74]

유기 태양전지(organic solar cell)

실리콘 기반 태양전지와 비교하여 1000배 이상 높은 흡광 특성을 보이는 유기 광활성 분자의 경우 수백 nm 두께의 박막 소자에서도 높은 에너지변환 효율을 구현할 수 있

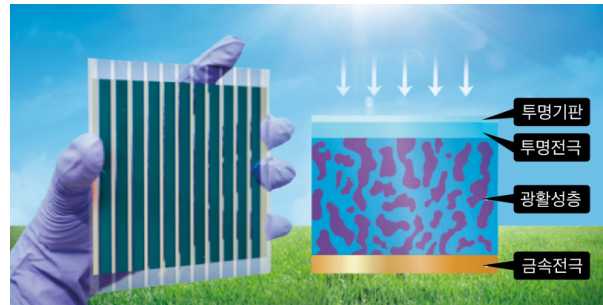


그림 6. 유기 태양전지의 구조(오른쪽) 및 모듈 셀(왼쪽)

출처: 한국화학연구원

음이 보고되었다. 실리콘 태양전지와 달리 유기태양전지는 상온에서 용액 공정을 통해 제작되므로 플라스틱과 같은 유연 기판을 사용할 수 있다. 즉 가볍고 휘어지는 특성을 통해 유연 전자 기기를 위한 휴대용 에너지원으로써 적용을 기대할 수 있다. 나아가 유기 반도체 물질은 분자 공학적 접근을 통한 에너지 준위 및 흡광 영역을 제어를 할 수 있으므로 다양한 용도에 맞게 특성이 제어된 재료 개발이 가능하다. 이러한 유기물 자체의 장점 및 유연 기판 적용을 통한 다양한 응용 가능성을 고려할 때, 유기태양전지는 4차 산업혁명 시대의 차세대 에너지 발전소자로서 높은 잠재력을 지닐 것으로 사료된다. 유기태양전지의 기본 구조는 양극 | 광활성층 | 음극으로 되어있다(그림 6). 양극과 음극에는 각각 일함수가 높은 전도성 투명 전극(ITO 등)과 일함수가 낮은 금속 전극(Al, Ca 등)이 사용된다.

광활성층 제어

유기태양전지의 경우 엑시톤의 확산 거리가 약 10nm로 알려져 있으며 광활성층 내에서 전자와 정공을 효과적으로 분리하기 위해서는 전자주개와 전자받개 사이의 많은 계면이 존재해야 한다 이를 위해 전자주개와 전자받개가 혼합되어 있는 bulk heterojunction(BHJ) 구조를 갖도록 광활성층의 모폴로지를 제어하는 것이 필요하다. 지난 수년간 전자주개/전자받개 구조 최적화, 다양한 후처리를 통한 모폴로지 제어, 계면에서 에너지 준위 매칭 및 탠덤, 터너리 소자 등 소자구조 최적화를 통해 유기태양전지의 효율을 향상시키고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 최

근 단일셀 기준 17~18% 이상의 에너지변환 효율이 보고되었으며 관련 기업들도 상용화를 위한 다각적인 접근을 시도하고 있다.

최근 다양한 N형 공액 유기분자를 전자받개로 도입한 비풀러렌(non-fullerene) 태양전지가 크게 주목을 받고 있다. 분자 디자인에 의한 에너지 준위의 미세제어가 가능하고 합성 및 정제 용이성, 상보적인 흡광 영역을 갖는 전자주개 및 전자받개를 사용하여 넓은 영역의 태양광을 효과적으로 흡수할 수 있기 때문이다. 비풀러렌 기반 유기 태양전지의 경우 중국 Central South University의 Ying-ping Zou 연구팀을 포함하여 중국 연구 그룹들을 중심으로 단일소자, 터너리, 쿼터너리 블랜드 소자 등 다양한 소자 구조에서 17% 이상의 광전변환효율을 보고하고 있다.^[75-81] 전자받개의 밴드갭 제어를 통한 가시광선-근적외선 영역에서의 광흡수율 향상과 광활성층 내 결정성 모폴로지 유도, BHJ 나노구조 제어에 의한 전하이동 특성 향상 등에 의해 단위소자에서 고효율을 구현할 수 있었다.

공정 최적화

하지만 BHJ 구조를 기반으로 하는 유기태양전지의 경우 재현성 있는 모폴로지 제어가 어렵고 소자 구동에 따라 모폴로지가 변하는 모폴로지 안정성 문제 그리고 대면적 소자 제작에 적합하지 않은 등 여러가지 문제점이 있다. 최근 BHJ의 단점을 극복하기 위하여 layer-by-layer(LbL) 방법을 통한 pseudo-bilayer 소자를 제작하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 전자받개와 전자주개 층을 순차적으로 적층하고 각 층의 모폴로지를 개별적으로 최적화함으로써 생성된 전자/정공이 전자주개 또는 전자받개 층을 통해 해당 전극으로 쉽게 이동함으로써 전하 재결합을 줄일 수 있다. 최근 PM6(전자주개)와 Y6(전자받개)를 사용하여 BHJ 소자(15.37%) 대비 LbL 소자에서 16.35%의 고효율이 보고되었다.^[82] 뿐만 아니라 LbL 블레이드 코팅법을 통한 대면적(11.52cm²) 소자에서 11.86%의 PCE를 얻었으며, BHJ 소자(10.15%)보다 우수한 성능을 나타냈다. 이는 향후 제품 생산에서 광활성층 제작을 위한 효과

적인 방식을 제공하며, LbL 방법으로 제작된 소자는 BHJ 소자의 모폴로지 제어 및 안정성 문제를 해결할 실마리를 제공한다.

현재 소자 공정에는 유기물질의 용해성을 확보하기 위해 chlorobenzene, dichlorobenzene과 같은 할로겐 방향족 용매가 사용되고 있으나, 이는 인체 유해할뿐만 아니라 환경오염과도 직결되어 산업화 및 대량생산 공정에는 적용이 어렵다. 따라서 유기태양전지 연구분야의 산업화 적용가능성을 증대하고자 할로겐 방향족 용매를 배제하고 anisole, tetrahydrofuran 등 보다 인체 및 환경 친화적인 용매 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 중국 화학연구소의 Jianhui Hou 연구팀을 포함한 많은 연구 그룹에서의 친환경 용매 하의 광활성 물질의 충분한 용해성 확보 및 적절한 박막 모폴로지 형성을 위한 다각적 노력의 결과로, 최근 14~16% 이상의 고효율을 보고하였다.^[83,84] 특히, 중국 Fei Huang 교수 연구팀은 블레이드 코팅 기술을 이용한 18cm² 대면적 소자에서 친환경 용매 적용을 통해 14.4%의 광전변환효율을 측정함으로써 해당 기술의 대면적 공정 적용 가능성을 보고하였다.^[85]

심미성 확보 및 유연 소자 개발

건물 외벽, 창가 및 발코니 등에 설치하여 전기를 생성해내는 BIPV 시스템은 roll-to-roll 공정 및 여러가지 코팅 기술을 적용하여 대면적 소자 제작이 용이한 유기태양전지의 장점을 부각시킬 수 있는 적용 분야 중 하나이다. 유기태양전지는 자유로운 흡광 영역의 조절로 R/G/B 등 색상의 조절이 가능하며, 유기 반도체 박막의 투과도를 조절한 반투명 유기태양전지는 BIPV에 적용 되었을 시 수려한 외관을 창출하는 심미적 효과까지 얻을 수 있다. 최근 비풀러렌 태양전지의 재료 개발에 의한 효율 향상과 더불어 반투명 유기태양전지의 경우도 극적인 효율 향상을 이뤘는데, 특히 중국의 Hongzheng Chen, Jian-Xin Tang 연구팀은 PM6:Y6 기반의 블랜드 소자를 기반으로 반투명 전극 구조를 변형하여 R/G/B 투과영역을 조절함과 동시에, 20% 이상의 투과도에서 14~15% 이상의 고효율을 보고하며, 유

기태양전지의 BIPV 적용 가능성을 재조명하고 있다.^[86,87]

유연 유기태양전지를 개발하기 위한 가장 핵심 기술은 기존 ITO 전극의 유연 전극으로의 대체이다. 많은 연구그룹에서 graphene, carbon nanotube, metal nanowire 등을 이용하여 ITO 대체 전극을 개발하고 유연 유기태양전지에 적용하는 노력을 기울이고 있다.^[88-90] 이러한 핵심 기술 개발 및 유기태양전지 효율 향상에 기반하여, 최근 울산과학기술원의 박혜성 교수 연구팀은 폴리이미드 및 그래핀 통합 전극을 적용한 유연 유기태양전지에서 15% 이상의 높은 광전변환효율을 보고하였다.^[91] 가볍고 휘어지는 특성을 지니는 유기 광활성 소재는 유연 기판에 도입되어 휴대용 기기, 의료 부착형 및 생활밀착형 제품에 적용할 수 있으므로 폭넓은 응용 가능성을 가지고 있다.

양자점 태양전지 (quantum dot solar cell)

고효율 태양전지 개발을 위해서는 높은 광전 특성과 함께 밴드갭 조절, 다중 엑시톤 생성(MEG) 및 높은 흡광 계수 등 좋은 특성의 광활성층이 요구된다. 이러한 관점에서 양자점 반도체는 광학적, 전기적 특성에서 좋은 특성을 가지고 있어서 차세대 태양전지로서 큰 주목을 받고 있다.^[92] 현재 양자점 태양 전지는 이론적으로 66%의 꿈과 같은 효율이 가능할 것으로 보이지만^[93,94], 현재까지 최고 18.2%에 머물러 있다(그림 7). 따라서 고효율, 고 안정성의 태양전지 개발을 위해서 양자점 물질과 소자의 관계를 더 구체

적으로 이해하는 것이 중요하다. 양자점 반도체의 속성 및 합성법뿐만 아니라 소자의 구조 및 특성을 비교 분석하며, 이론 값과 실제값의 격차를 줄이기 위한 전략이 필요 하다.

무기 반도체 기반의 나노 결정, 양자점(quantum dot, QD)은 다양한 특성들로 인하여 차세대 태양 전지로 적합하며 특히 장파장 활용에서 가장 주목받는 태양전지 재료이다. 기존 벌크 반도체로는 달성할 수 없었던 에너지변환 효율과 흡광 영역을 QD 개발을 통해 확보 가능하고, 나아가 효율적인 광전변환 소자를 설계하는 데 중요한 물질 간의 에너지 준위 매칭이 용이한 장점을 가지고 있다. 또한, QD는 용액 처리가 가능하여 박막 제조에 적합한 형태의 제조가 가능 하다. 지난 10년 동안 콜로이드 형태의 QD는 shottky, depleted heterojunction, quantum junction 등 다양한 유형의 태양 전지에 적용되었다. 더욱이 고분자@양자점, 양자점 감응형 태양전지 형태 등으로도 개발이 되었다.^[94-98]

광활성층 제어

QD는 일반적으로 습식 화학 방법을 사용하여 합성되었으며 oleic acid 또는 oleylamin과 같은 유기 리간드를 사용하여 양자점 표면을 둘러싸고 콜로이드 용액 내 균일하게 분산되도록 한다.^[99] 그러나 긴 유기 리간드는 QD 고체 필름 내에서 입자 간 결합 및 전하 수송에 악영향을 미치므로, mercaptopropionic acid(MPA), 1,2-ethanedithiol (EDT), tetra-n-butylammonium iodide(TBAI) 등과 같이 리간드 길이가 짧고, 입체 장애가 낮은 분자를 리간드 치환 공정에 적용하여, 전하 수송의 에너지 장벽을 낮추고

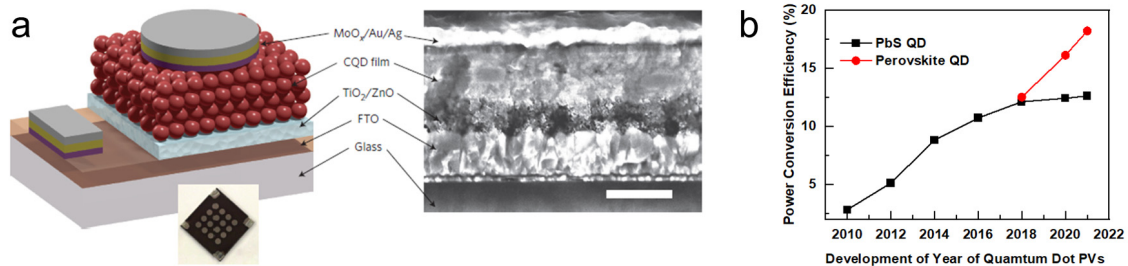


그림 7. (a) 양자점 태양전지의 구조(Nat. Nanotechnol. 2012, 7, 577), (b) NREL 인증 효율 변천사

고체 필름에서 전도도를 향상시킨다.^[100-103] 게다가, 양자 점은 항상 다수의 표면 결함을 가지며, 이는 광전하에 대한 양자함정으로 작용하여 태양전지의 전하 추출에 악영향을 미칠 수 있다.^[104-106] 좀 더 자세히 말해서, QD의 정제 및 리간드 교환 공정에서 다양한 용매를 사용하게 되는데, 그 과정에서 QD 표면에 다수의 결함이 발생하며 그 결과 양자점 태양전지의 효율 손실을 야기한다. 이를 극복하기 위해서, QD의 표면 패시베이션(surface passivation) 과정을 통하여 표면 결함을 감소시키고, 광활성층 내 전하 손실을 낮출 수 있다.

또한 양자점 태양전지는 전하 수송층 및 다중 광활성층과 같은 서로 다른 기능층을 적층하여 구성되므로 계면 특성을 제어하는 것이 태양전지 성능을 향상시키는 데 중요하다.^[107-109] 현재 다양한 전략을 통해 양자점 태양전지의 효율 향상과 안정성 증대에 관한 연구들이 이루어지고 있지만, 상용화를 위해서 여전히 해결해야 할 부분들이 많다.

페로브스카이트 양자점 태양전지

최근에는 페로브스카이트 입자 크기를 10nm 이하로 제어하여 양자화 효과를 활용하고자 하는 노력이 이어지고 있다.^[110-113] 양자점 페로브스카이트 역시 양자화 효과가 확인되고 있지만 할라이드 음이온 조절을 통하여 밴드를 제어하는 것이 일반적이다. 페로브스카이트 양자점 역시 용액 공정을 이용하여 합성되고, 분산을 높이기 위해서 oleic acid 또는 oleylamin과 같은 유기 리간드를 이용한다. 기존 양자점 소자 제작방식과 동일하게 리간드 치환 방식을 통하여 에너지변환 효율을 증가시키고 최근 양자점 페로브스카이트를 통하여 최고 18% 이상의 고효율이 보고되었다. 하지만 양자점 페로브스카이트는 유기리간드와 낮은 결합 에너지로 인하여 합성, 정제 및 분산 과정에서 리간드 분리 현상이 쉽게 일어난다. 이는 곧 표면 결함으로 이어져 소자의 효율 및 안정성을 급격하게 낮추는 결과를 초래한다. 이를 방지하기 위해서, 전구체 물질 조절, 상온 합성, 극성이 낮은 리간드 사용 등 다양한 전략을 통하여 양자점 페로브스카이트의 안정성을 확보하기 위한

연구가 진행중이다.^[114] 나아가 표면 패시베이션 기술, 도핑 기술 등을 통하여 소재의 성능과 안정성을 모두 확보하기 위한 노력이 요구된다.

미래 연구 방향

4차 산업혁명에서 가장 중요한 것은 첨단 기술들의 융합 및 정보공유이다. 사물인터넷(internet of thing, IoT)은 각 분야 간 정보공유를 위해 필수적인 기술이지만 기하급수적으로 증가하는 IoT 기기에 대한 전력공급은 산업화의 가장 큰 걸림돌 중 하나다. 이에 따라 자체 전력공급을 위한 실내 에너지 수집 시스템의 중요성이 대두되고 있으며 특히 접근성이 좋은 실내광을 활용한 발전방식이 주목받고 있다.^[115] 저조도 태양전지는 실외 태양전지와 비교했을 때 광도, 스펙트럼, 열화 스트레스 등 작동환경이 편이하므로, 다양한 환경 요인에 대한 이해와 최적화가 필요하다. 또한 실외에서의 구동 상황과 반대로 저조도 태양전지 성능은 series resistance에 의한 영향이 무시될 정도로 작다. 반대로 낮은 광도는 광전류를 상당히 감소시키기 때문에 shunt resistance에 대한 최적화가 요구된다.^[116,117]

앞서 언급했듯이, DSSC는 타 태양전지에 비해 저조도 환경에서 뛰어난 성능을 보여주고 있다. 2017년 읍살라 대학의 A. Hagfeldt 그룹이 저조도 고효율(28.9%, fluorescent tube 1000lux)을 발표하면서 본격적으로 저조도 DSSC의 연구가 주목받기 시작했다.^[118] 이 후 지속적인 연구가 진행되어 실내 조명 환경(Warm White 930 fluorescent tube, OSRAM, 1000lux)에서 34.0%라는 기록적인 효율이 달성되었다. 또한 대면적(8cm²)에서도 30.6%(1000 lux)의 효율이 유지됨과 더불어 직렬 모듈(64cm²)을 통한 IoT 소자 구동으로 실용 가능성이 입증됐다.^[44]

더불어 다양한 태양전지에 기반한 저조도 광전 소자가 보고되었다. 성균관대 차승남 교수 연구팀은 황화납(Lead sulfide) 양자점 태양전지로 다중 광자 흡수현상(Multi-photon absorption)을 이용하여 발광 다이오드(Light

Emitting Diode, LED) 2000lux 기준 19.5%의 효율을 달성했다.^[119] 더 나아가 적외선 영역에서도 작동하는 것을 보이며 추후 발전 가능성을 제시했다.

고려대학교 심재원 교수 연구팀은 저조도용 유기태양 전지 및 페로브스카이트 태양전지를 발표했다. 고분자 전자주개 PDTBTBz-2Fanti와 전자받개 PC₇₁BM을 유기태양 전지에 이중 접합 구조로 적용, 실내 조명 스펙트럼에 대한 흡광 매칭 최적화를 이끌어내 LED 1000lux 기준 에너지변환 효율 23.1%를 달성했다.^[120] 또한 MAPbI_{3-x}Br_x의 bromine 도핑을 제어하여 광활성층 내 결정을 키우고 격자 결함을 감소시킴으로써 LED 1000lux 기준 34.5%를 달성했다.^[121] 홍공과학기술대학교 He Yan 교수 연구팀은 고분자 전자주개 PM6와 비폴러렌 전자받개 Y6-O의 이중 접합 광활성층을 사용한 유기태양전지에 정공 수송층으로써 PDI-NO를 적용해 LED 1650lux 기준 에너지변환 효율 31%를 달성했다.^[122]

광전기화학 반응에 기반한 DSSC는 타 에너지 소자와의 융합이 용이하며 다양한 하이브리드 시스템에 적용되어져 왔다.^[123-133] 가장 활발히 연구되어온 융합 시스템은 광충전 에너지 소자일 것이다. 최근 울산과학기술원의 송현근 교수 및 권태혁 교수 그룹은 공동연구를 통해 실내 저조도 환경에 적합한 염료감응 광충전 이차전지(dye-sensitized photo-rechargeable battery, DSPB)를 개발하고 저조도 (Warm LED, Philips, 500lux)에서 최고 에너지변환/저장 효율(13.2%)을 달성하였다(그림 8).^[134,135] 또한 상기 시스템을 활용하여 실내 조명 충전 후 IoT 소자 구동을 선보여 추후 상용화 가능성을 알렸다.

지금까지 태양전지 연구는 상당 부분이 실외발전에 초점을 두고 표준 태양 세기 기준으로 진행되어 왔다. 하지만 전력소비가 가장 큰 도심 내부는 장소에 따라 일조량이 천차만별이므로 폭넓은 광도 범위에서 발전이 용이한 태양전지의 개발이 시급하다. 또한 4차 산업혁명 시대를 맞이한 지금, 저전력 소자 및 휴대용 전자기기의 역할이 점점 두드러짐에 따라 실내 저조도 발전에 대한 연구의 중요성도 점차 대두되고 있다. 따라서 각 적용분야 및 환경특

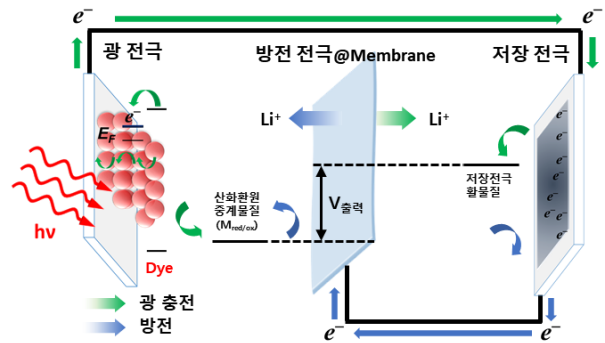


그림 8. DSPB의 구조(광전극 | 전해질(M_{red/ox}) | 방전전극@membrane | 전해질(Li⁺) | 저장전극) 및 작동 매커니즘: DSPB의 출력전압은 저장전극 활물질에 대한 산화환원 중계물질의 상대 준위로 정의됨

성을 고려한 맞춤형 연구가 필요한 시점이다. 더불어 간헐적 전력생산과 같은 광전 소자의 한계점을 극복하기 위해 타 에너지 소자와의 융합을 통한 하이브리드 시스템의 개발도 병행되어야 할 것이다.

참고문헌

- [1] OECD-OCDE, *Medium-Term Gas Market Report 2015*, OECD Publishing; International Energy Agency, Paris, France, 2015.
- [2] J. Goldemberg, *World Energy Assessment: Energy and the challenge of sustainability*, United Nations Pubns, New York, USA, 2000.
- [3] H. Tian, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Molecular devices for solar energy conversion and storage*, Springer, 2018.
- [4] J. Jean, P. R. Brown, *Emerging Photovoltaic Technologies*, 1st ed., IOP Publishing, Bristol, England, 2020.
- [5] B. Oregan, M. Gratzel, *Nature* 1991, 353, 737-740.
- [6] L. M. Goncalves, V. D. Bermudez, H. A. Ribeiro, A. M. Mendes, *Energy Environ. Sci.* 2008, 1, 655-667.
- [7] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. C. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* 2010, 110, 6595-6663.
- [8] B. E. Hardin, H. J. Snaith, M. D. McGehee, *Nat.*

- Photonics* 2012, *6*, 162–169.
- [9] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.-i. Fujisawa, M. Hanaya, *Chem. Commun.* 2015, *51*, 15894–15897.
- [10] J. M. Ji, H. R. Zhou, Y. K. Eom, C. H. Kim, H. K. Kim, *Adv. Energy Mater.* 2020, *10*, 2000124.
- [11] A. Fakharuddin, R. Jose, T. M. Brown, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, *Energy Environ. Sci.* 2014, *7*, 3952–3981.
- [12] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, *115*, 6382–6390.
- [13] M. K. Nazeeruddin, S. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 1999, *38*, 6298–6305.
- [14] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 1613–1624.
- [15] P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J.-E. Moser, J. Teuscher, W. Kantlehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 6850–6856.
- [16] A. Mishra, M. K. Fischer, P. Bäuerle, *Angewandte Chemie International Edition* 2009, *48*, 2474–2499.
- [17] P. Brogdon, H. Cheema, J. H. Delcamp, *ChemSusChem* 2018, *11*, 86–103.
- [18] J.-M. Ji, H. Zhou, H. K. Kim, *J. Mater. Chem. A* 2018, *6*, 14518–14545.
- [19] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* 2014, *6*, 242–247.
- [20] Y. Ren, D. Sun, Y. Cao, H. N. Tsao, Y. Yuan, S. M. Zakeeruddin, P. Wang, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, *140*, 2405–2408.
- [21] H. Wu, J. Zhang, Y. Ren, Y. Zhang, Y. Yuan, Z. Shen, S. Li, P. Wang, *ACS Applied Energy Materials* 2020, *3*, 4549–4558.
- [22] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* 2011, *334*, 629–634.
- [23] K. Zeng, Z. Tong, L. Ma, W.-H. Zhu, W. Wu, Y. Xie, *Energy Environ. Sci.* 2020, *13*, 1617–1657.
- [24] Y. Ren, Y. Cao, D. Zhang, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, P. Wang, M. Grätzel, *Adv. Mater.* 2020, *32*, 2000193.
- [25] Q. Huailmé, V. M. Mwalukuku, D. Joly, J. Liotier, Y. Kervella, P. Maldivi, S. Narbey, F. Oswald, A. J. Riquelme, J. A. Anta, *Nature Energy* 2020, *5*, 468–477.
- [26] F. L. Guo, Z. Q. Li, X. P. Liu, L. Zhou, F. T. Kong, W. C. Chen, S. Y. Dai, *Adv. Funct. Mater.* 2016, *26*, 5733–5740.
- [27] T. Higashino, S. Nimura, K. Sugiura, Y. Kurumisawa, Y. Tsuji, H. Imahori, *ACS omega* 2017, *2*, 6958–6967.
- [28] T. Higashino, H. Iiyama, Y. Kurumisawa, H. Imahori, *Chemphyschem* 2019, *20*, 2689–2695.
- [29] T. Higashino, Y. Fujimori, K. Sugiura, Y. Tsuji, S. Ito, H. Imahori, *Angewandte Chemie* 2015, *127*, 9180–9184.
- [30] J.-H. Park, U.-Y. Kim, B.-M. Kim, W.-H. Kim, D.-H. Roh, J. S. Kim, T.-H. Kwon, *ACS Applied Energy Materials* 2019, *2*, 4674–4682.
- [31] X. Wang, Z. Li, J. Shi, Y. Yu, *Chem. Rev.* 2014, *114*, 9346–9384.
- [32] K. Zhu, N. R. Neale, A. Miedaner, A. J. Frank, *Nano Lett.* 2007, *7*, 69–74.
- [33] J. R. Jennings, A. Ghicov, L. M. Peter, P. Schmuki, A. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 13364–13372.
- [34] X. Sheng, T. Xu, X. Feng, *Adv. Mater.* 2019, *31*, 1805132.
- [35] S. So, I. Hwang, J. Yoo, S. Mohajernia, M. Mačković, E. Spiecker, G. Cha, A. Mazare, P. Schmuki, *Adv. Energy Mater.* 2018, *8*, 1800981.
- [36] W.-Q. Wu, Y.-F. Xu, H.-S. Rao, C.-Y. Su, D.-B. Kuang, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, *136*, 6437–6445.
- [37] W.-Q. Wu, Y.-F. Xu, C.-Y. Su, D.-B. Kuang, *Energy Environ. Sci.* 2014, *7*, 644–649.
- [38] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* 2009, *42*, 1819–1826.

- [39] J. H. Wu, Z. Lan, J. M. Lin, M. L. Huang, Y. F. Huang, L. Q. Fan, G. G. Luo, *Chem. Rev.* 2015, *115*, 2136–2173.
- [40] Z. Sun, M. Liang, J. Chen, *Acc. Chem. Res.* 2015, *48*, 1541–1550.
- [41] H. Iftikhar, G. G. Sonai, S. G. Hashmi, A. F. Nogueira, P. D. Lund, *Materials* 2019, *12*, 1998.
- [42] Y. Cao, Y. Liu, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Joule* 2018, *2*, 1108–1117.
- [43] M. Freitag, Q. Daniel, M. Pazoki, K. Sveinbjörnsson, J. Zhang, L. Sun, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *Energy Environ. Sci.* 2015, *8*, 2634–2637.
- [44] H. Michaels, M. Rinderle, R. Freitag, I. Benesperi, T. Edvinsson, R. Socher, A. Gagliardi, M. Freitag, *Chem. Sci.* 2020, *11*, 2895–2906.
- [45] M. Kokkonen, P. Talebi, J. Zhou, S. Asgari, S. A. Soomro, F. Elsehrawy, J. Halme, S. Ahmad, A. Hagfeldt, S. G. Hashmi, *J. Mater. Chem. A* 2021, *Advance Article*.
- [46] H. Ellis, N. Vlachopoulos, L. Häggman, C. Perruchot, M. Jouini, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Electrochim. Acta* 2013, *107*, 45–51.
- [47] M. Wu, X. Lin, Y. Wang, T. Ma, *J. Mater. Chem. A* 2015, *3*, 19638–19656.
- [48] G. R. Li, X. P. Gao, *Adv. Mater.* 2020, *32*, 1806478.
- [49] F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A. C. Ferrari, R. S. Ruoff, V. Pellegrini, *Science* 2015, *347*.
- [50] I.-P. Liu, Y.-C. Hou, C.-W. Li, Y.-L. Lee, *J. Mater. Chem. A* 2017, *5*, 240–249.
- [51] L. Kavan, J.-H. Yum, M. Grätzel, *Nano Lett.* 2011, *11*, 5501–5506.
- [52] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* 2014, *6*, 242–247.
- [53] L. Kavan, Y. Saygili, M. Freitag, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Electrochim. Acta* 2017, *227*, 194–202.
- [54] M. J. Ju, I. Y. Jeon, J. C. Kim, K. Lim, H. J. Choi, S. M. Jung, I. T. Choi, Y. K. Eom, Y. J. Kwon, J. Ko, *Adv. Mater.* 2014, *26*, 3055–3062.
- [55] M. J. Ju, I.-Y. Jeon, H. M. Kim, J. I. Choi, S.-M. Jung, J.-M. Seo, I. T. Choi, S. H. Kang, H. S. Kim, M. J. Noh, *Science advances* 2016, *2*, e1501459.
- [56] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, *Nat. Nanotechnol.* 2010, *5*, 574–578.
- [57] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 6050–6051.
- [58] 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, *Sci. Rep.* 2012, *2*, 1–7.
- [59] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, *Nat. Mater.* 2014, *13*, 897–903.
- [60] M. Mozaffari, A. Behjat, B. F. Mirjalili, *Sol. Energy* 2018, *174*, 780–785.
- [61] M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.-Y. Seo, A. Ummadisingu, S. M. Zakeeruddin, J.-P. Correa-Baena, W. R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, *Science* 2016, *354*, 206–209.
- [62] W. S. Yang, B.-W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, *Science* 2017, *356*, 1376–1379.
- [63] M. Kim, G.-H. Kim, T. K. Lee, I. W. Choi, H. W. Choi, Y. Jo, Y. J. Yoon, J. W. Kim, J. Lee, D. Huh, *Joule* 2019, *3*, 2179–2192.
- [64] J. J. Yoo, G. Seo, M. R. Chua, T. G. Park, Y. Lu, F. Rotermund, Y.-K. Kim, C. S. Moon, N. J. Jeon, J.-P. Correa-Baena, V. Bulović, S. S. Shin, M. G. Bawendi, J. Seo, *Nature* 2021, *590*, 587–593.
- [65] J. Jeong, M. Kim, J. Seo, H. Lu, P. Ahlawat, A. Mishra, Y. Yang, M. A. Hope, F. T. Eickemeyer, M. Kim, Y. J. Yoon, I. W. Choi, B. P. Darwich, S. J. Choi, Y. Jo, J. H. Lee, B. Walker, S. M. Zakeeruddin, L. Emsley, U. Rothlisberger, A. Hagfeldt, D. S. Kim, M. Grätzel, J. Y. Kim, *Nature* 2021, *592*, 381–385.
- [66] Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Yang, Y. Chen, Z. Chu, Q. Ye, X. Li, Z. Yin, J. You, *Nat. Photonics* 2019, *13*, 460–466.
- [67] M. Kim, I.-w. Choi, S. J. Choi, J. W. Song, S.-I. Mo, J.-H. An, Y. Jo, S. Ahn, S. K. Ahn, G.-H. Kim,

- Joule* 2021, 5, 659–672.
- [68] R. Kour, S. Arya, S. Verma, J. Gupta, P. Bandhoria, V. Bharti, R. Datt, V. Gupta, *Global Challenges* 2019, 3, 1900050.
- [69] K. Nishimura, M. A. Kamarudin, D. Hirotani, K. Hamada, Q. Shen, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, *Nano Energy* 2020, 74, 104858.
- [70] M. Jeong, I. W. Choi, E. M. Go, Y. Cho, M. Kim, B. Lee, S. Jeong, Y. Jo, H. W. Choi, J. Lee, *Science* 2020, 369, 1615–1620.
- [71] E. H. Jung, N. J. Jeon, E. Y. Park, C. S. Moon, T. J. Shin, T.-Y. Yang, J. H. Noh, J. Seo, *Nature* 2019, 567, 511–515.
- [72] D. Kim, H. J. Jung, I. J. Park, B. W. Larson, S. P. Dunfield, C. Xiao, J. Kim, J. Tong, P. Boonmongkolras, S. G. Ji, *Science* 2020, 368, 155–160.
- [73] D. P. McMeekin, S. Mahesh, N. K. Noel, M. T. Klug, J. Lim, J. H. Warby, J. M. Ball, L. M. Herz, M. B. Johnston, H. J. Snaith, *Joule* 2019, 3, 387–401.
- [74] Z. Li, S. Wu, J. Zhang, K. C. Lee, H. Lei, F. Lin, Z. Wang, Z. Zhu, A. K. Jen, *Adv. Energy Mater.* 2020, 10, 2000361.
- [75] Q. An, J. Wang, X. Ma, J. Gao, Z. Hu, B. Liu, H. Sun, X. Guo, X. Zhang, F. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 2020, 13, 5039–5047.
- [76] C. Zhu, J. Yuan, F. Cai, L. Meng, H. Zhang, H. Chen, J. Li, B. Qiu, H. Peng, S. Chen, *Energy Environ. Sci.* 2020, 13, 2459–2466.
- [77] L. Liu, Y. Kan, K. Gao, J. Wang, M. Zhao, H. Chen, C. Zhao, T. Jiu, A. K. Y. Jen, Y. Li, *Adv. Mater.* 2020, 32, 1907604.
- [78] Z. Luo, R. Ma, T. Liu, J. Yu, Y. Xiao, R. Sun, G. Xie, J. Yuan, Y. Chen, K. Chen, *Joule* 2020, 4, 1236–1247.
- [79] Q. Li, L.-M. Wang, S. Liu, L. Guo, S. Dong, G. Ma, Z. Cao, X. Zhan, X. Gu, T. Zhu, *ACS Energy Letters* 2020, 5, 3637–3646.
- [80] Y. Lin, M. I. Nugraha, Y. Firdaus, A. D. Scaccabarozzi, F. Anié, A.-H. Emwas, E. Yengel, X. Zheng, J. Liu, W. Wahyudi, *ACS Energy Letters* 2020, 5, 3663–3671.
- [81] M. H. Elsayed, B.-H. Jiang, P.-Y. Chang, Y.-P. Wang, Y.-C. Chiu, R.-J. Jeng, H.-H. Chou, C.-P. Chen, *J. Mater. Chem. A* 2021, <https://doi.org/10.1039/D1TA00796C>.
- [82] R. Sun, Q. Wu, J. Guo, T. Wang, Y. Wu, B. Qiu, Z. Luo, W. Yang, Z. Hu, J. Guo, *Joule* 2020, 4, 407–419.
- [83] L. Hong, H. Yao, Z. Wu, Y. Cui, T. Zhang, Y. Xu, R. Yu, Q. Liao, B. Gao, K. Xian, *Adv. Mater.* 2019, 31, 1903441.
- [84] C. Zhu, Z. Li, W. Zhong, F. Peng, Z. Zeng, L. Ying, F. Huang, Y. Cao, *Chem. Commun.* 2021, 57, 935–938.
- [85] S. Dong, T. Jia, K. Zhang, J. Jing, F. Huang, *Joule* 2020, 4, 2004–2016.
- [86] S. Wang, J. Chen, L. Li, L. Zuo, T.-Y. Qu, H. Ren, Y. Li, A. K.-Y. Jen, J.-X. Tang, *ACS Nano* 2020, 14, 5998–6006.
- [87] X. Li, R. Xia, K. Yan, J. Ren, H.-L. Yip, C.-Z. Li, H. Chen, *ACS Energy Letters* 2020, 5, 3115–3123.
- [88] N. Kim, S. Kee, S. H. Lee, B. H. Lee, Y. H. Kahng, Y. R. Jo, B. J. Kim, K. Lee, *Adv. Mater.* 2014, 26, 2268–2272.
- [89] W. Song, X. Fan, B. Xu, F. Yan, H. Cui, Q. Wei, R. Peng, L. Hong, J. Huang, Z. Ge, *Adv. Mater.* 2018, 30, 1800075.
- [90] T. Yan, W. Song, J. Huang, R. Peng, L. Huang, Z. Ge, *Adv. Mater.* 2019, 31, 1902210.
- [91] D. Koo, S. Jung, J. Seo, G. Jeong, Y. Choi, J. Lee, S. M. Lee, Y. Cho, M. Jeong, J. Lee, *Joule* 2020, 4, 1021–1034.
- [92] O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H.-Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, M. C. Beard, *Science* 2011, 334, 1530–1533.
- [93] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 1961, 32, 510–519.
- [94] A. Sahu, A. Garg, A. Dixit, *Sol. Energy* 2020, 203, 210–239.
- [95] E. H. Sargent, *Nat. Photonics* 2012, 6, 133–135.
- [96] G. H. Carey, A. L. Abdelhady, Z. Ning, S. M. Thon, O. M. Bakr, E. H. Sargent, *Chem. Rev.* 2015, 115, 12732–12763.
- [97] Z. Pan, H. Rao, I. Mora-Seró, J. Bisquert, X. Zhong, *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47, 7659–7702.
- [98] K. Ji, J. Yuan, F. Li, Y. Shi, X. Ling, X. Zhang, Y.

- Zhang, H. Lu, J. Yuan, W. Ma, *J. Mater. Chem. A* 2020, *8*, 8104–8112.
- [99] B. D. Chernomordik, A. R. Marshall, G. F. Pach, J. M. Luther, M. C. Beard, *Chem Mater*, 2017, *29*, 189–198.
- [100] J. Tang, K. W. Kemp, S. Hoogland, K. S. Jeong, H. Liu, L. Levina, M. Furukawa, X. Wang, R. Debnath, D. Cha, K. W. Chou, A. Fischer, A. Amassian, J. B. Asbury, E. H. Sargent, *Nat. Mater.* 2011, *10*, 765–771.
- [101] A. H. Ip, S. M. Thon, S. Hoogland, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, R. Debnath, L. Levina, L. R. Rollny, G. H. Carey, A. Fischer, K. W. Kemp, I. J. Kramer, Z. Ning, A. J. Labelle, K. W. Chou, A. Amassian, E. H. Sargent, *Nat. Nanotechnol.* 2012, *7*, 577–582.
- [102] C.-H. M. Chuang, P. R. Brown, V. Bulović, M. G. Bawendi, *Nat. Mater.* 2014, *13*, 796–801.
- [103] Y. Zhou, L. Wang, S. Chen, S. Qin, X. Liu, J. Chen, D.-J. Xue, M. Luo, Y. Cao, Y. Cheng, E. H. Sargent, J. Tang, *Nat. Photonics* 2015, *9*, 409–415.
- [104] A. L. Weaver, D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134*, 6819–6825.
- [105] H. Zhu, N. Song, T. Lian, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, *135*, 11461–11464.
- [106] A. Puntambekar, Q. Wang, L. Miller, N. Smieszek, V. Chakrapani, *ACS Nano* 2016, *10*, 10988–10999.
- [107] N. Zhao, T. P. Osedach, L.-Y. Chang, S. M. Geyer, D. Wanger, M. T. Binda, A. C. Arango, M. G. Bawendi, V. Bulovic, *ACS Nano* 2010, *4*, 3743–3752.
- [108] M.-J. Choi, J. Oh, J.-K. Yoo, J. Choi, D. M. Sim, Y. S. Jung, *Energy Environ. Sci.* 2014, *7*, 3052–3060.
- [109] X. Lan, S. Masala, E. H. Sargent, *Nat. Mater.* 2014, *13*, 233–240.
- [110] Y. Wang, X. Li, J. Song, L. Xiao, H. Zeng, H. Sun, *Adv. Mater.* 2015, *27*, 7101–7108.
- [111] A. Swarnkar, A. R. Marshall, E. M. Sanehira, B. D. Chernomordik, D. T. Moore, J. A. Christians, T. Chakrabarti, J. M. Luther, *Science* 2016, *354*, 92–95.
- [112] Y. Wang, J. Yuan, X. Zhang, X. Ling, B. W. Larson, Q. Zhao, Y. Yang, Y. Shi, J. M. Luther, W. Ma, *Adv. Mater.* 2020, *32*, 2000449.
- [113] L. Hu, Q. Zhao, S. Huang, J. Zheng, X. Guan, R. Patterson, J. Kim, L. Shi, C.-H. Lin, Q. Lei, D. Chu, W. Tao, S. Cheong, R. D. Tilley, A. W. Y. Ho-Baillie, J. M. Luther, J. Yuan, T. Wu, *Nat. Commun.* 2021, *12*, 466.
- [114] J. Chen, D. Jia, E. M. J. Johansson, A. Hagfeldt, X. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 2021, *14*, 224–261.
- [115] I. Mathews, S. N. Kantareddy, T. Buonassisi, I. M. Peters, *Joule* 2019, *3*, 1415–1426.
- [116] M. Li, F. Igbari, Z.-K. Wang, L.-S. Liao, *Adv. Energy Mater.* 2020, *10*, 2000641.
- [117] M. A. Saeed, S. H. Kim, H. Kim, J. Liang, H. Y. Woo, T. G. Kim, H. Yan, J. W. Shim, *Adv. Energy Mater.* 2021, <https://doi.org/10.1002/aenm.202003103>.
- [118] M. Freitag, J. Teuscher, Y. Saygili, X. Zhang, F. Giordano, P. Liska, J. Hua, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *Nat. Photonics* 2017, *11*, 372–378.
- [119] X. Hou, Y. Wang, H. K. H. Lee, R. Datt, N. Uslar Miano, D. Yan, M. Li, F. Zhu, B. Hou, W. C. Tsoi, Z. Li, *J. Mater. Chem. A* 2020, *8*, 21503–21525.
- [120] Y.-J. You, C. E. Song, Q. V. Hoang, Y. Kang, J. S. Goo, D.-H. Ko, J.-J. Lee, W. S. Shin, J. W. Shim, *Adv. Funct. Mater.* 2019, *29*, 1901171.
- [121] J. W. Lim, H. Kwon, S. H. Kim, Y.-J. You, J. S. Goo, D.-H. Ko, H. J. Lee, D. Kim, I. Chung, T. G. Kim, D. H. Kim, J. W. Shim, *Nano Energy* 2020, *75*, 104984.
- [122] L.-K. Ma, Y. Chen, P. C. Y. Chow, G. Zhang, J. Huang, C. Ma, J. Zhang, H. Yin, A. M. Hong Cheung, K. S. Wong, S. K. So, H. Yan, *Joule* 2020, *4*, 1486–1500.
- [123] A. Hauch, A. Georg, U. O. Krašovec, B. Orel, *J. Electrochem. Soc.* 2002, *149*, A1208.
- [124] H. Nagai, H. Segawa, *Chem Commun.* 2004, 10.1039/B400439F, 974–975.
- [125] W. Guo, X. Xue, S. Wang, C. Lin, Z. L. Wang, *Nano Lett.* 2012, *12*, 2520–2523.
- [126] H. Sun, X. You, J. Deng, X. Chen, Z. Yang, P. Chen, X. Fang, H. Peng, *Angewandte Chemie International Edition* 2014, *53*, 6664–6668.
- [127] M. Yu, W. D. McCulloch, D. R. Beauchamp, Z. Huang, X. Ren, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, *137*, 8332–8335.

- [128] M. A. Mahmoudzadeh, A. R. Usugaocar, J. Giorgio, D. L. Officer, G. G. Wallace, J. D. W. Madden, *J. Mater. Chem. A* 2016, *4*, 3446–3452.
- [129] B. D. Sherman, M. V. Sheridan, K.-R. Wee, S. L. Marquard, D. Wang, L. Alibabaei, D. L. Ashford, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, *138*, 16745–16753.
- [130] M. D. Brady, R. N. Sampaio, D. Wang, T. J. Meyer, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, *139*, 15612–15615.
- [131] B. Lei, G.-R. Li, P. Chen, X.-P. Gao, *Nano Energy* 2017, *38*, 257–262.
- [132] Q. Li, Y. Liu, S. Guo, H. Zhou, *Nano Today* 2017, *16*, 46–60.
- [133] A. Paoletta, A. Vijn, A. Guerfi, K. Zaghrib, C. Faure, *J. Electrochem. Soc.* 2020, *167*, 120545.
- [134] B.-M. Kim, M.-H. Lee, V. S. Dilimon, J. S. Kim, J. S. Nam, Y.-G. Cho, H. K. Noh, D.-H. Roh, T.-H. Kwon, H.-K. Song, *Energy Environ. Sci.* 2020, *13*, 1473–1480.
- [135] M.-H. Lee, B.-M. Kim, Y. Lee, H.-G. Han, M. Cho, T.-H. Kwon, H.-K. Song, *ACS Energy Letters* 2021, *6*, 1198–1204.