

페로브스카이트 태양전지용 고분자 정공전달층 연구동향

Research Trend of Polymer Hole Transport Layer for Perovskite Solar Cell

김희수 · 임정인 · 송슬기 | Heesu Kim · Lim Jeongin · Seulki Song

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,
Daejeon 34134, Korea
E-mail: sksong@cnu.ac.kr

1. 서론

인류는 산업혁명을 통해 엄청난 산업의 발전을 이루어냈고 인류 생활의 편의성을 향상시켜왔다. 이에 따른 산업의 고도화와 인류 생활의 편의성을 충족하기 위해 인류가 필요로 하는 에너지 수요는 기하급수적으로 증가하였으나 현재 우리는 한정된 에너지 자원으로 더 이상 필요 에너지를 지속적으로 충당할 수 없는 상황에 직면했다. 이와 더불어 석탄, 석유 등의 에너지원은 환경오염이라는 추가적인 문제를 야기하여 인류의 지속가능하고 친환경적인 신재생 에너지의 개발에 대한 관심을 지속적으로 증가시키고 있다. 우리는 현재 어렵지 않게 제로 탄소, RE100 등의 용어를 듣고 있다. 이미 EU, 영국, 미국, 일본 등 세계 134개국에서 탄소 중립을 선언했고, 많은 기업들이 2050년까지 기업이 사용하는 전력의 100%를 태양광, 풍력, 수력 등 재생 에너지로 충당하겠다는 RE100을 선언하고 있다. 그중 태양에너지는 화석 연료 사용을 대체하는 지속 가능하고 환경 친화적인 접근 방식으로 많은 주목을 받고 있다. 실리콘 기반 및 무기 태양 전지 등은 초기에 개발되어 높은 수준의 효율에 도달하였지만, 인류가 필요로 하는 에너지를 감당하기에는 한정된 소재자원과 복잡한 공정의 어려움이 있다. 이에 따라, 염료감응형, 유기형, 양자형 태양전지와 같은 다른 상대적으로 제조 공정이 간단한 용액공정이 가능한 차세대 태양전지가 주목 받고 있다. 특히 유-무기 하이브리드 페로브스카이트는 흡수 계수, 전하 캐리어 이동도, 전하 캐리어 확산 길이, 유전 상수 및 양극성 특성에서 뛰어난 광전기적 특성으로 인해 최고효율 25.7%¹의 실리콘 태양전지에 대응할 정도의 높은 효율을 기록하며 차세대 태양전지중에 가장 유망한 차세대 태양전지로 부상하였다. 페로브스카이트는 ABX_3 의 구조, 여기서 B는 BX_6 팔면체의 중심 이고 A는 8개의 팔면체($A = MA^+(CH_3NH_3^+)$, $FA^+(NH_2CH=NH_2^+)$ 또는 Cs^+ , $B = Pb^{2+}$, $X = I^-, Br^-, Cl^-$ 로 둘러싸여 있는 구조이다. 페로브스카이트 태양전지(PSCs)는 일반적으로 전자, 정공 전달층(electron transport layer, hole transport layer)사이에 페로브스카이트 층이 샌드위치 형태로 위치하고 있다. 전자 및 정공 수송층은

Author



김희수

2017-현재

충남대학교 응용화학공학과
(학사과정)



임정인

2020-현재

충남대학교 응용화학공학과
(학사과정)



송슬기

2011
2017
2021-현재

서울시립대학교 화학공학과 (학사)
포항공과대학교 화학공학과 (박사)
충남대학교 응용화학공학과 조교수

전하 이동, 수송 및 수집을 돕기 위해 각 인터페이스에 삽입된다. 높은 효율을 기록하고 있는 페로브스카이트 태양전지는 높은 상용화의 기대를 받고 있으나, 현재 안정성의 문제로 상용화에 어려움을 겪고 있다. 특히 2,2',7,7'-tetrakis (*N,N*-di-*p*-methoxyphenyl-amine)9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) 기반의 정공전달 물질은 높은 페로브스카이트 태양전지 효율을 보여주고 있지만, 첨가제로 함께 사용하는 4-*tert* butylpyridien(tBP)와 bis(trifluoromethane) sulfonimide lithium salt(Li-TFSI)는 열, 수분저항성을 낮추어 소자의 안정성을 떨어뜨리는 근본적 원인이 된다. 이를 해결하기 위해 안정성이 높은 폴리머를 정공전달 물질로 사용하는 것이 하나의 해결법이 될 수 있다. 본 특집에서는 페로브스카이트 태양전지에 대한 간략한 소개와 특히 고분자 정공전달층의 연구동향에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 페로브스카이트 태양전지의 구조 및 작동원리

먼저 간단한 페로브스카이트 태양전지의 구조를 살펴보면, 광흡수체인 페로브스카이트가 전자전달층(ETL)과 정공전달층(HTL) 사이에 존재하여 빛으로부터 에너지를 받아 자유 전자(전자, 정공)를 생성하여 전자전달층과 정공전달층을 통해 전하를 분리시켜 전기를 생산한다(그림 1a, b). 이외에 소자 내부에서는 소자효율을 저하하는 재결합(recombination) 반응이 일어나 전기를 생산하는 반응을 방해한다(그림 1b). 이는 전기를 받아 빛을 내는 LED(light emitting diode, 발광 다이오드)와 정확히 반대의 원리라고 할 수 있다. 특히 정공전달층은 초기에 염료감응 태양전지에 사용하던 Spiro-OMeTAD가 가장 보편적으로 사용된다. 그러나 높은 효율에도 불구하고, 정공전달층의 전기적 특성을 향상시키기 위해 사용되는 도판트(tBP, Li-TFSI) 등의 문제로 인해 상용화에 필수적이라 할 수 있는 열, 광 안정성의 문제를 가지고 있어 이를 해결하기 위한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 본

특집에서는 폴리머 정공전달층과 소자의 안정성에 집중하여 살펴보도록 하겠다.

2.2 Spiro-OMeTAD 기반 정공전달 시스템

페로브스카이트 태양전지 효율의 급격한 성장의 원인중 하나는 고체 정공 수송 재료(HTM)의 도입이다. 초창기의 페로브스카이트 태양전지는 염료감응 태양전지의 형태를 사용하여 액체형태의 전해질로 연구가 시작되었다. 액체 전해질을 사용한 태양전지의 페로브스카이트는 쉽게 분해되어 짧은 시간에 광전지 특성을 잃는다.² 대표적 고체 정공 수송층은 대표적 트리페닐아민(TPA) 기반의 Spiro-OMeTAD를 사용한다.³ Spiro-OMeTAD는 sp³ hybridization에 의해 기인하는 전자적 구조와, 프로펠러와 같은 분자 구조로 분자간 거리가 멀어 도판트가 없는 홀이동도가 매우 낮다.⁴ 낮은 홀 이동을 극복하기 위해서 사용되는 대표적인 도판트는 4-*tert* butylpyridien(tBP)와 bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt(Li-TFSI)이다.^{5,6}

높은 고효율에도 불구하고 현재 페로브스카이트 태양전지는 상용화를 위해 수분, 빛, 열 등의 외부 환경 자극에 대응되는 장기 안정성을 확보해야 하는 과제를 가지고 있다(장기안정성 기준에 관하여는 IEC 61215에서 학인할 수 있다). 장기안정성과 관련하여 정공전달물질은 매우 중요하게 관련되어 있다. Li-TFSI는 Spiro-OMeTAD의 산화를 가속시켜 홀 이동을 급격히 증가시킨다. 하지만, Li-TFSI는 공기 중의 수분을 흡수하는 조해성을 가지며, 이는 페로브스카이트와 Spiro-OMeTAD 둘 다의 붕괴를 일으키며 소자의 성능면에서도 매우 유해하다.⁷ 특히 LiTFSI는 수분을 흡수하며 페로브스카이트 층과 HTL 사이의 계면에서 접착력을 점차 감소시킨다.⁸ 또다른 첨가제인 tBP는 높은 끓는점(196 °C)으로 인해 천천히 점진적으로 증발하고 페로브스카이트 층과 반응하여 PbI₂와 새로운 복합체를 형성하여 태양전지의 성능을 빠르게 저하시키는 주요원인이 된다.⁹

알려진바로는 tBP는 시스템 안에서 가소제로도 작용하여

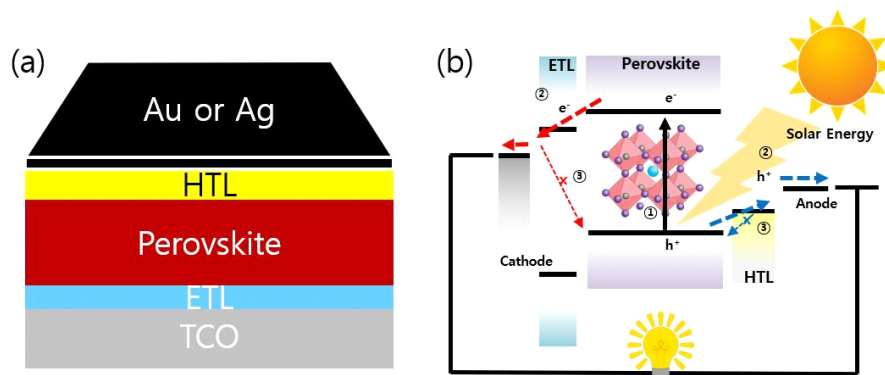


그림 1. (a) 페로브스카이트 태양전지의 구조 및 (b) 간단한 작동원리.

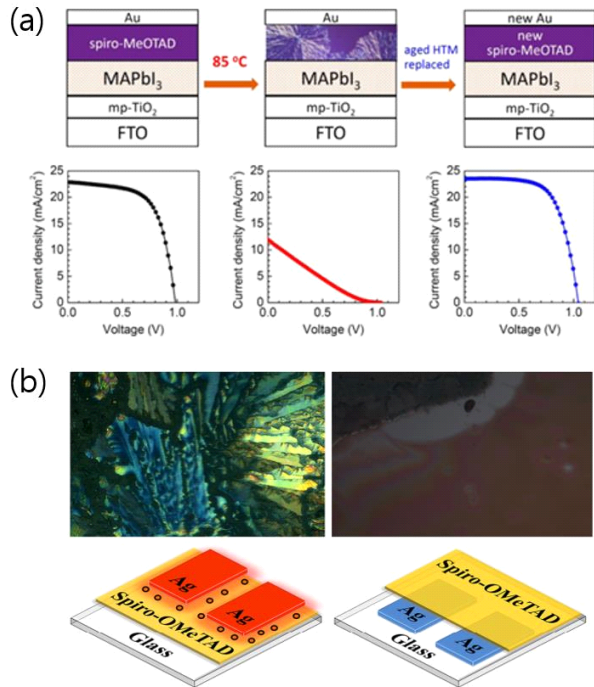


그림 2. (a) Spiro-OMeTAD기반 페로브스카이트 태양전지의 열안정성, (b) 도판트에 의한 Spiro-OMeTAD의 결정화.

Spiro-OMeTAD의 유리전이온도 T_g ($\approx 120\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \approx 50\text{ }^{\circ}\text{C}$)를 크게 정공전달층 자체의 열안정성을 크게 떨어뜨린다(그림 2).^{10,11} 따라서 높은 효율과 우수한 재현성에도 불구하고, Spiro-OMeTAD는 상용화된 태양전지에 사용되기에는 많은 한계가 존재하며 이를 극복하기 위한 많은 노력들이 이루어지고 있다.

2.3 고분자 정공전달 물질

앞서 논의한 바와 같이 Spiro-OMeTAD와 같은 단분자 기반 HTM의 도핑은 미래의 상용화된 PSC에서 채택하기에 여러 문제가 있다는 것이 분명하다.

이러한 문제를 해결하기 위해 화학자와 재료 과학자들은 도핑 단계(도펀트가 없는 HTM) 없이 효율적으로 정공을 추출하고 수송할 수 있는 다른 HTM을 개발해왔다.¹²⁻¹⁴

전도성 고분자는 OPV¹⁵, OFET¹⁶, OLED^{17,18} 등과 같은 유기 전자공학에서 크게 활용되어 온 물질이다. 페로브스카이트 태양전지의 등장 이후, 전도성 고분자는 빠르게 공전달물질로 적용되었으며,¹⁹ 호모폴리머, 코폴리머, D-A(donor-acceptor) 등으로 분류하여 사용되었다.

대표적 호모 폴리머 HTM은 P3HT와 PTAA이다. 두 물질은 간단한 구조에 비교적 준수한 효율 및 안정성을 보여준다.

2021년 한국화학연구원에서는 3D 페로브스카이트를 표면 처리한 2D 페로브스카이트 위에 대표적 전도성 호모폴리머인 P3HT를 도입하여 22.7%의 고효율을 달성한 바 있다.²⁰

한국화학연구원은 기존 페로브스카이트 박막 표면에 긴 알킬체인을 갖는 n-hexyl trimethyl ammonium bromide(HTAB)를 도입하여 박막 표면에 얇은 와이드 밴드갭 페로브스카이트 층을 형성하여 double-layer halide perovskite architecture (DHA)를 제안하였고 이를 통해 페로브스카이트 박막 표면 결함을 줄이고 HTAB 물질의 소수성 알킬 체인과 상호 작용을 할 수 있는 상용 전도성 고분자인 P3HT를 정공수송소재로 도입하여 높은 정공 이동도가 가능한 섬유(fibril) 형태의 자기조립체를 유도하여 고효율과 안정성을 동시에 확보 하였다. 그러나 아쉽게도 이 연구 이외에 P3HT는 이렇다할 고효율을 보여주고 있지는 않은 상태이다.

또다른 호모 폴리머인 PTAA는 트리페닐의 구조를 유지 하면서 첨가제를 사용하여도 폴리머의 열적 안정성을 유지 하여 성능 및 비용을 고려할 때 가장 유망한 전도성 HTM 중 하나이다.

특히 최근에는 몇몇 그룹은 작용기를 제어하거나 이를 다른 링커와 연결하여 PTAA 유도체를 개발하여 향상된 효율과 안정성을 보고하고 있다.²¹⁻²³ 대표적으로 변형된 PTAA 폴리머, CH₃O-PTAA를 이용하여 메톡시 기가 도핑된 폴리머 라디칼을 안정시키도록 유도하여, 20.5%의 높은 효율과 85 °C, 85% RH의 극한 환경에서 소자가 1,000시간이상 초기효율의 3%밖에 감소하지 않는 높은 효율과 안정성을 보고하였다.²⁴ 또한 본 연구그룹에서도 페로브스카이트와 HTM의 상호작용을 이용하여 PTAA 소자의 효율 및 안정성을 극대화 시킨바 있다(이는 다음 파트에서 다루고자 한다).²⁵

호모 폴리머 외에도 분자 공학은 도너-억셉터(D-A)의 교대구조 또는 확장된 π -접합과 같은 정공 이동성을 개선 하기 위해 다양한 전략을 활용하는 새로운 구조의 고분자 형태를 보고했다.

전도성 폴리머의 전하수송은 다른 단분자와 달리, 두 가지 경로를 통해 수행된다. 분자내의 공역 형성 및 분자간 전하 수송으로 인해 도핑이 없이도 빠른 전하수송을 보장한다. 따라서 도펀트가 없는 D-A 타입의 정공전달물질이 고효율 도판트-자유 정공전달 물질의 주류를 이루고 있다.

PSCs에서 사용하기 위한 D-A형 전도성 고분자에 대한 첫 번째 보고서는 DPP와 카바졸 부분을 포함하는 PCBDPP를 통해서 이루어 졌다.¹⁹ 2013년에 PCBDPP 소자는 도펀트 없이 5.55%의 효율을 보였고 명백한 효율 손실 없이 1,000시간 이상 초기 효율을 유지했다. 2014년에는 PDPPDBTE라고 하는 유사한 DPP 기반 폴리머가 9.2%의 신뢰할 수 있는 성능을 제공하는 또 다른 D-A형 전도성 폴리머로 보고되었다.²⁶

PDPPDBTE는 고효율을 위해 LiTFSI와 tBP가 필요했지만, 폴리머 자체가 갖는 소수성으로 인해 높은 안정성(캡슐화 없이 20% RH에서 1,000시간 이상 안정)을 제공했다. 그 이후로 많은 사람들이 D-A형 전도성 고분자의 장점을 활용

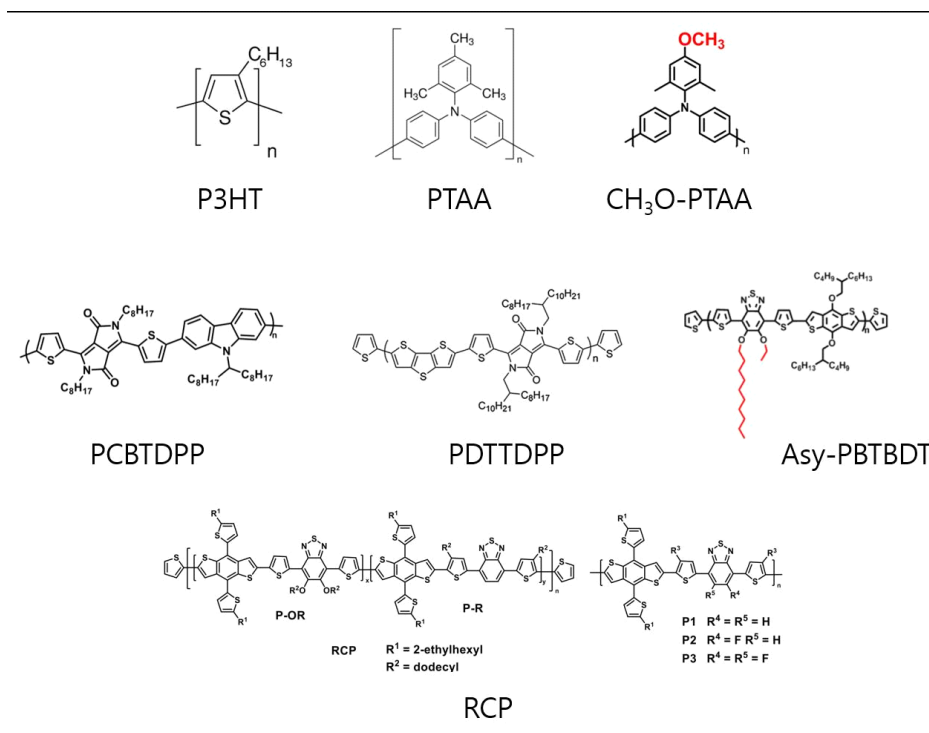


그림 3. 고분자 정공전달 물질의 예.

하기 위해 D-A형 고분자 HTM에 대해 보고했다.

D-A 타입 고분자를 이용하여 고효율, 고안정성 페로브스카이트 태양전지를 적용하기 위해서는 폴리머의 소수성을 유지하고, 전자전달층-페로브스카이트위에 정공전달층이 위치하는 n-i-p구조의 페로브스카이트의 경우 특히 적절한 에너지레벨, 용해도, 정공이동도를 갖도록 디자인하는 것이 매우 중요하다.

대표적으로 포항공대 박태호 교수 그룹은 우수한 전기적, 에너지적 특성을 갖는 폴리머를 이용하고, 여기에 공정상의 이점을 가져갈 수 있는 용해도를 조절하기 위해 랜덤 공중합체 구조를 채택함으로써, n-i-p용 페로브스카이트에 적용하기 위하여 클로로벤젠에 대한 높은 용해도가 이상적인 HTL를 디자인하였다.²⁷ 랜덤 코폴리머의 높은 정공 이동도 ($3.09 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)는 수직 전하 수송에 유리한 정면 배향을 유도하여 도펀트 없이 17.3%의 효율을 보고하였다. 또한 고분자 구조가 갖는 소수성으로 인해 캡슐화되지 않은 75% RH에서 도펀트를 포함하지 않은 소자는 1,400시간 동안 초기 효율의 90% 이상을 유지했다. 이와 추가적으로 전도성 고분자의 부분적 혹은 전체적 구조제어를 통하여 BDT-BT,¹⁴ asy-PBTBDT,²⁸ PTEG,^{29,30} 기반의 많은 HTM이 보고되었다.

2.4 기능성 고분자 정공전달 물질

최근에는 단순히 고분자층의 물리적, 전기적 특성을 향상시키는 것 뿐 아니라 소자의 특성 향상을 위하여 고분자 정공

전달층과 페로브스카이트의 계면, 페로브스카이트와의 상호 작용을 고려한 기능성 고분자 정공전달층 시스템에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

다결정의 페로브스카이트는 결정경계면에 결합하지 않은 완벽하지 않은 결정부분들이 존재하고, 이부분은 소자의 불안정성을 야기한다.³¹ 보다 안정하고 고효율의 소자성능을 얻기 위해서는 다결정 페로브스카이트 계면과 정공전달층과의 관계를 고려하여 정공전달 시스템을 설계하여야 한다. 다결정 페로브스카이트의 결함을 보완하기 위하여 정공전달 층의 특정한 기능기 혹은 lone pair electron을 이용하여 정공 전달 능력 뿐 아니라 페로브스카이트 및 그 계면 특성을 향상시켜 페로브스카이트 소자의 효율과 안정성을 동시에 향상시키려는 연구들이 진행되고 있다.³²⁻³⁵

Liu 그룹은 2D 폴리머(2DP-TDB)를 이용하여, 정공전달과 페로브스카이트 패시베이션의 두 가지 목적을 달성하였다(그림 4a).³⁶

이와 더불어 본 연구팀에서는 4-(dimethylamino)pyridine 물질을 통해 페로브스카이트의 결함을 선택적으로 패시베이션하고 패시베이션에 참여한 결정들과 PTAA 정공전달 물질간의 계면 접착력을 향상시켜 PTAA 고분자층의 정공 전달효율을 유지하면서 페로브스카이트-PTAA의 강력한 접착력을 통해 소자의 열 및 광안정성을 증가시키는 연구 결과를 보고하였다(그림 4b).²⁵ 패시베이션에 이용된 DMAP 결정으로 인해 페로브스카이트-정공전달층 사이의 mechanical

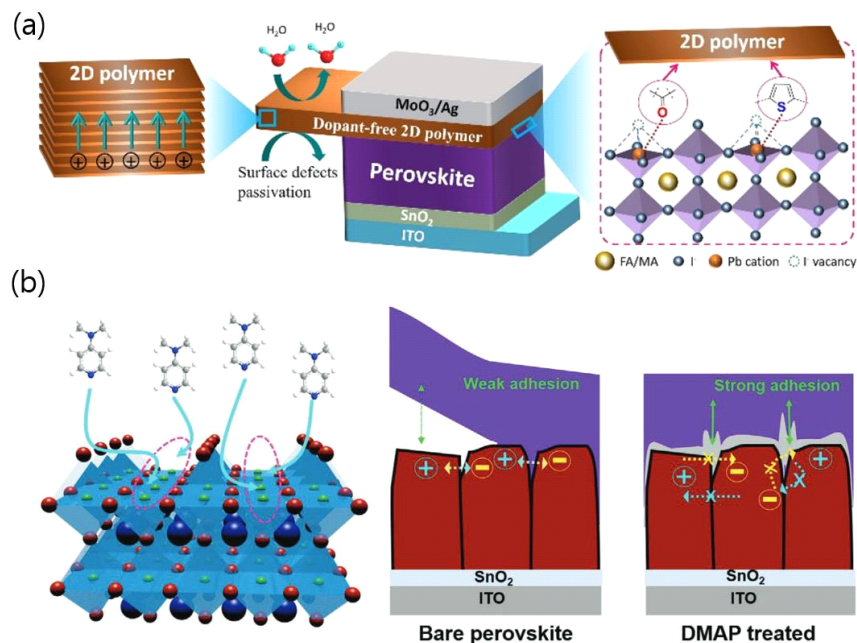


그림 4. (a) 2D 고분자를 이용한 정공전달 시스템, (b) 페로브스카이트-정공전달층 계면의 상호작용을 이용한 예.

interlocking으로 인해 계면 접착력이 3배 이상 증가하였고 광안정성이 1,000시간동안 74% 이상 85 °C, RH 85% 조건에서 500시간 이후에도 초기효율의 90% 이상을 유지하였다.

3. 결론

본 특집에서는 페로브스카이트 태양전지와 이에 이용되는 고분자 정공전달물질 및 시스템에 관하여 알아보았다. 페로브스카이트의 상용화를 위해서는 안정한 소자의 효율과 안정성을 제공할 수 있는 정공전달물질 시스템이 필수적이며 이는 고분자 정공전달 물질을 통해서 실현될 가능성이 매우 크다. 고분자 정공전달물질이 가지고 있는 잠재적 가능성을 극대화 하고, 정공전달의 물질요소, 페로브스카이트 태양전지의 계면, 소자 전체적인 시스템을 고려한 스마트한 고분자 정공전달 물질 및 정공전달 시스템이 개발이 매우 필요하며 이것이 실현된다면, 앞으로 페로브스카이트 태양전지가 실리콘 태양 전지와 함께, 태양광시대를 주도하는 날이 다가올 것이라 기대해 본다.

참고문헌

1. NREL Best Research Cell Efficiencies, <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev220126b.pdf>.
2. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050 (2009).
3. S. Song, G. Kang, L. Pyeon, C. Lim, G.-Y. Lee, T. Park, and

- J. Choi, *ACS Energy Lett.*, **2**, 2667 (2017).
4. T. P. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, and J. Salbeck, *Chem. Rev.*, **107**, 1011 (2007).
5. E. Raza, F. Aziz, and Z. Ahmad, *RSC Adv.*, **8**, 20952 (2018).
6. B. Xu, H. Tian, D. Bi, E. Gabrielsson, E. M. J. Johansson, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and L. Sun, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 14467 (2013).
7. A. K. Jena, M. Ikegami, and T. Miyasaka, *ACS Energy Lett.*, **2**, 1760 (2017).
8. I. Lee, J. H. Yun, H. J. Son, and T.-S. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 7029 (2017).
9. Y. Yue, N. Salim, Y. Wu, X. Yang, A. Islam, W. Chen, J. Liu, E. Bi, F. Xie, M. Cai, and L. Han, *Adv. Mater.*, **28**, 10738 (2016).
10. T. Malinauskas, D. Tomkute-Luksiene, R. Sens, M. Daskeviciene, R. Send, H. Wonneberger, V. Jankauskas, I. Bruder, and V. Getautis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 11107 (2015).
11. X. Zhao, H.-S. Kim, J.-Y. Seo, and N.-G. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 7148 (2017).
12. S. Zhang, C. Zhang, E. Bi, X. Miao, H. Zeng, and L. Han, *J. Power Sources*, **339**, 61 (2017).
13. S. De Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, and C. Ballif, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1035 (2014).
14. J. Lee, M. M. Byrnavand, G. Kang, S. Y. Son, S. Song, G.-W. Kim, and T. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 12175 (2017).
15. W. Hou, Y. Xiao, G. Han, and J.-Y. Lin, *Polymers*, **11**, 143 (2019).
16. J. Kimpel and T. Michinobu, *Polym. Int.*, **70**, 367 (2021).
17. M. S. AlSalhi, J. Alam, L. A. Dass, and M. Raja, *Int J Mol Sci.*

- 12, 2036 (2011).
18. Shah Nawaz, S. S. Swayamprabha, M. R. Nagar, R. A. K. Yadav, S. Gull, D. K. Dubey, and J.-H. Jou, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 7144 (2019).
19. B. Cai, Y. Xing, Z. Yang, W.-H. Zhang, and J. Qiu, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1480 (2013).
20. E. H. Jung, N. J. Jeon, E. Y. Park, C. S. Moon, T. J. Shin, T.-Y. Yang, J. H. Noh, and J. Seo, *Nature*, **567**, 511 (2019).
21. Z. Zhu, Y. Bai, H. K. H. Lee, C. Mu, T. Zhang, L. Zhang, J. Wang, H. Yan, S. K. So, and S. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 7357 (2014).
22. T. Matsui, I. Petrikyte, T. Malinauskas, K. Domanski, M. Daskeviciene, M. Steponaitis, P. Gratia, W. Tress, J.-P. Correa-Baena, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, V. Getautis, and M. Saliba, *ChemSusChem*, **9**, 2567 (2016).
23. Y. Kim, E. H. Jung, G. Kim, D. Kim, B. J. Kim, and J. Seo, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1801668 (2018).
24. Y. Kim, G. Kim, N. J. Jeon, C. Lim, J. Seo, and B. J. Kim, *ACS Energy Lett.*, **5**, 3304 (2020).
25. S. Song, E. Y. Park, B. S. Ma, D. J. Kim, H. H. Park, Y. Y. Kim, S. S. Shin, N. J. Jeon, T.-S. Kim, and J. Seo, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2003382 (2021).
26. Y. S. Kwon, J. Lim, H.-J. Yun, Y.-H. Kim, and T. Park, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1454 (2014).
27. G.-W. Kim, G. Kang, J. Kim, G.-Y. Lee, H. I. Kim, L. Pyeon, J. Lee, and T. Park, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 2326 (2016).
28. J. Lee, T. H. Lee, M. M. Byranvand, K. Choi, H. I. Kim, S. A. Park, J. Y. Kim, and T. Park, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 5538 (2018).
29. G. W. Kim, J. Lee, G. Kang, T. Kim, and T. Park, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1701935 (2018).
30. F. Cai, J. Cai, L. Yang, W. Li, R. S. Gurney, H. Yi, A. Iraqi, D. Liu, and T. Wang, *Nano Energy*, **45**, 28 (2018).
31. E. Aydin, M. De Bastiani, and S. De Wolf, *Adv. Mater.*, **31**, 1900428 (2019).
32. Z. Yao, F. Zhang, L. He, X. Bi, Y. Guo, Y. Guo, L. Wang, X. Wan, Y. Chen, and L. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202201847 (2022).
33. L. Tao, B. Wang, H. Wang, C. Chen, X. Ding, Y. Tian, H. Lu, X. Yang, and M. Cheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 13470 (2021).
34. X. Sun, Z. Li, X. Yu, X. Wu, C. Zhong, D. Liu, D. Lei, A. K.-Y. Jen, Z. Li, and Z. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 7227 (2021).
35. L. Gu, S. Wang, Y. Chen, Y. Xu, R. Li, D. Liu, X. Fang, X. Jia, N. Yuan, and J. Ding, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 6883 (2021).
36. Q. Fu, Z. Xu, X. Tang, T. Liu, X. Dong, X. Zhang, N. Zheng, Z. Xie, and Y. Liu, *ACS Energy Lett.*, **6**, 1521 (2021).