

REVIEW

페로브스카이트 태양전지 기반의 광전 변환 및 에너지 저장 융합 소자

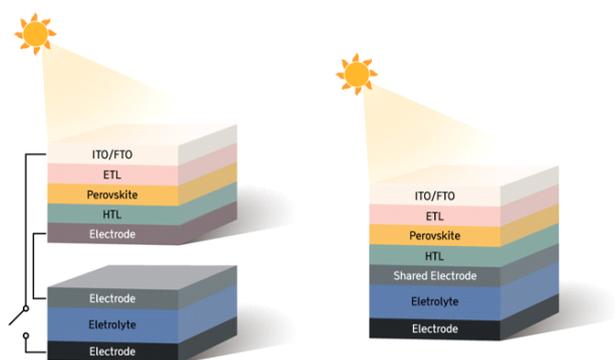
손태웅, 석승재, 김범진 서장원*

한국과학기술원 생명화학공학과

Integrated Devices Combining Perovskite Solar Cells and Energy Storage Devices

Taewoong Son, Seungjae Suk, Beomjin Kim, Jangwon Seo*

Department of Chemical & Biological Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, Korea



ABSTRACT

Perovskite solar cell research has emerged as a focal point of the future energy industry as a result of expanding environmental concerns and significant advancements in solar technology. Perovskite materials offer a variety of advantages as photo-absorbers, including tunable bandgaps, high charge mobility, and process advantages via low-temperature solution processes. Thus, perovskite solar cells have presently attained a power conversion efficiency of 26.1%. However, due to their reliance on light energy, their power output can be inconsistent, making commercialization difficult. To address this issue, integrated devices combining perovskite solar cells with energy storage devices have been devised to provide uninterrupted energy supply and storage without external interference. This review paper provides an overview of the latest trends in the integrated devices and explores their potential application areas. These integrated devices have employed supercapacitors and lithium-ion batteries, with different designs using 4 electrodes and 3 electrodes. Furthermore, integrated devices have been designed using flexible substrates instead of glass substrates, making them applicable to various industries. These integrated devices can be utilized as various energy conversion-storage components, such as electric vehicle batteries and wearable devices.

Key Words: Perovskite solar cells, Supercapacitors, Lithium ion batteries, Integrated devices

*Correspondence: jwseo@kaist.ac.kr



1. 서론

석탄, 석유 및 천연 가스 등의 화석 연료의 지속된 사용으로 인해 인류사회는 이산화탄소 배출량 증가, 지구온난화 등의 문제를 겪고 있다. 또한 화석 연료는 비재생 자원이기 때문에 사용할 수 있는 양이 제한되어 있다는 문제가 있다[1]. 이에 따라 신재생에너지에 대한 관심과 수요가 커졌으며, 이 중 태양에너지는 무한한 양을 바탕으로 가장 유망하고 실현가능한 신재생 에너지원으로 주목받고 있다. 태양에너지를 활용하는 태양전지는 빛에너지를 전기에너지로 전환하는 원리로 작동하며, 그 종류로는 실리콘(Si) 태양전지[2], CIGS(구리 인듐 갈륨 셀레나이드 박막 태양전지, Copper indium gallium selenide thin-film solar cells) 태양전지[3], 유기 태양전지[4], 그리고 페로브스카이트 태양전지[5] 등이 있다.

그 중 페로브스카이트 태양전지는 높은 전하 이동도, 긴 전하 수명시간, 긴 전하 캐리어의 확산길이, 조절 가능한 밴드갭, 큰 흡광계수 등의 광흡수체에 요구되는 우수한 물리적 특성과 값싼 소재 및 저온 용액 공정을 통해 가볍고 유연한 태양전지를 비교적 쉽게 제작할 수 있는 장점을 지닌다[6]. 이러한 페로브스카이트 태양전지는 2009년 3.8%의 소자 효율(power conversion efficiency, PCE)을 발표한 이후, 급격하게 발전해 2023년 현재 26.1%의 높은 효율에 도달했다[7].

일반적으로 태양전지는 기후 및 날씨 등 외부적 요인에 따라 에너지 공급이 일정하지 못해 전력 출력이 불연속적이라는 변동성이 존재한다. 이를 해결하기 위한 방법으로, 태양전지와 에너지 저장 소자의 결합을 통해 한 개의 융합된 소자에서 에너지 생산과 에너지 저장을 동시에 할 수 있는 시스템의 개발이 제안되고 있다. 융합 소자 제작에 주로 활용되는 에너지 저장 소자로는 슈퍼커패시터(supercapacitor), 리튬 이온 배터리(lithium ion battery) 등이 있다. 슈퍼커패시터는 기존 커패시터의 축전용량을 개선시킨 것으로, 양쪽으로

마주한 전극 사이에 절연체가 위치한 구조를 가지며, 이온의 물리적 이동에 의해 충전되는 원리로 작동한다. 슈퍼커패시터는 출력밀도가 높아서 고속으로 충·방전이 가능하다는 장점이 있지만 배터리에 비해서는 축전용량이 작다[8]. 한편 리튬 이온 배터리는 양극재와 음극재 사이에 전해질과 분리막이 있는 구조로, 충·방전 시에 양극과 음극에 있던 리튬 이온이 반대 전극으로 이동하면서 산화/환원 반응이 일어나 전기에너지를 생산하는 원리로 작동한다. 리튬 이온 배터리는 슈퍼커패시터에 비해 축전용량이 크다는 장점이 있지만, 충·방전이 오래 걸린다는 단점이 있다[9].

슈퍼커패시터, 리튬 이온 배터리 등의 에너지 저장 소자와 결합한 형태의 융합 소자를 만들 때, 페로브스카이트 태양전지를 유연 소자의 형태로 제작할 수 있다는 점은 다른 에너지 변환소자들과 차별성을 가진다. 유연 페로브스카이트 태양전지는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 메탈 호일 등의 초경량, 유연 기판을 사용하는데(Fig. 1(a))[10], 이전에는 기존 유리 기판 기반의 태양전지에 비해 소자 효율이 떨어진다는 단점이 있었지만, 현재는 단위 소자에서 23% 이상의 PCE에 도달하여 격차를 줄이고 있다(Fig. 1(b))[11]. 또한, 유연 대면적 서브 모듈 개발을 통한 효율 개선(Fig. 1(c))[12]과 기계적 유연성 평가(Fig. 1(d))[13] 및 롤투롤(roll-to-roll) 기반의 그라비아(gravure)/슬롯다이(slot-die) 코팅 대면적화 기술 개발(Fig. 1(e) 및 Fig. 1(f))[14-15] 등 상용화를 위한 유연 인쇄 태양전지 연구 개발이 진행 중에 있다. 이러한 경량 유연 페로브스카이트 태양전지는 단위 무게당 높은 에너지 생산이 가능하고 곡면에 부착할 수 있기 때문에 개인용 웨어러블 기기, 이동성 전자기기, IoT 센서, 스마트 빌딩, 전기 자동차 등 다양한 분야에 폭넓게 활용할 수 있다[16]. 특히, IoT 센서와 같은 소형 무선 전자 소자 같은 경우, 현재 사용되

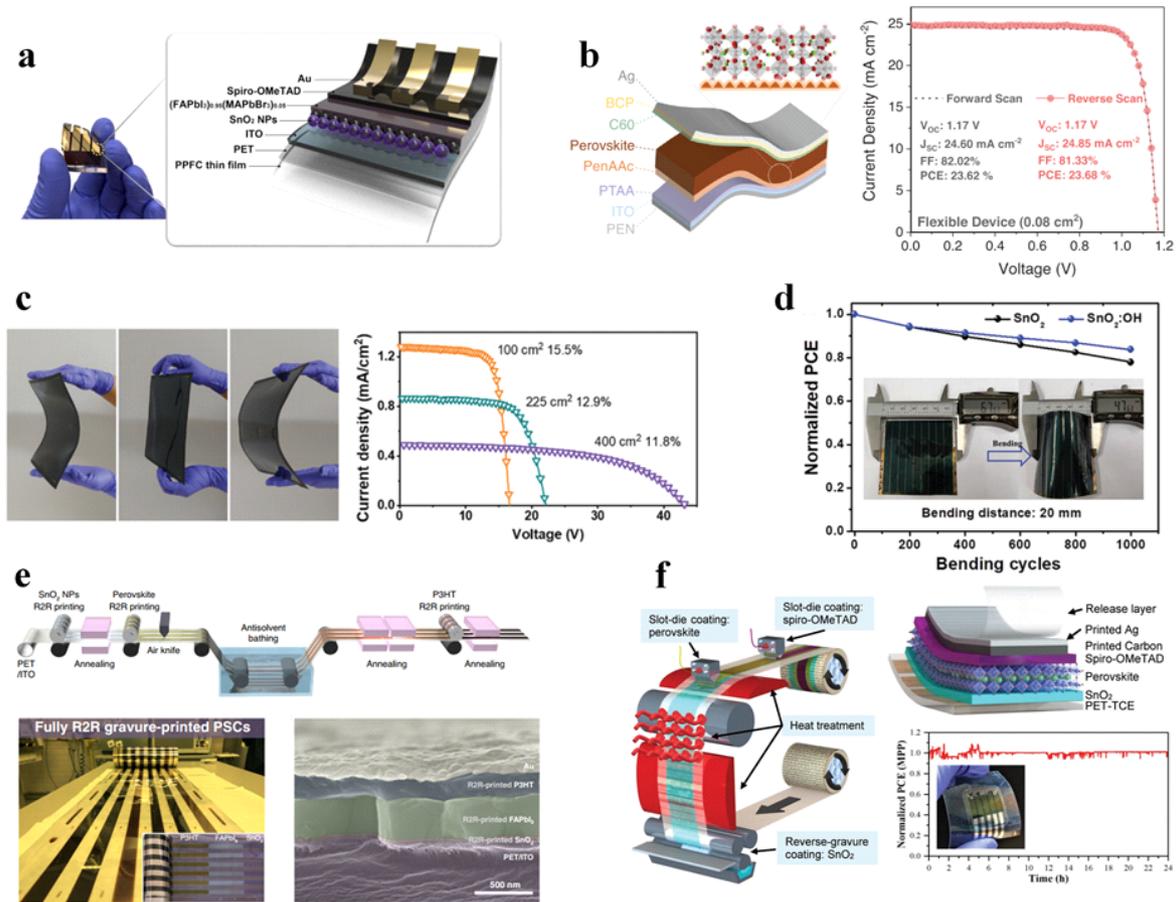


Fig. 1. (a) Schematic diagram of flexible-PSCs on the PET substrates. Adapted with permission from [10]. Copyright 2021, Elsevier Ltd. (b) Schematic diagram of flexible-PSCs on the PEN substrates and J-V curves of the best performing cell. Adapted with permission from [11]. Copyright 2022, Wiley-VCH GmbH. (c) The image of 400 cm² scale flexible module and J-V curves of flexible sub-module with aperture area of 100 cm², 225 cm², and 400 cm². Adapted with permission from [12]. Copyright 2020, The Royal Society of Chemistry. (d) The image of bending test and normalized PCE of flexible modules under 100 cycles of bending test with bending distance of 20nm. Adapted with permission from [13]. Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH. (e) Schematic diagram showing R2R fabrication processing of flexible PSCs, photograph and cross-sectional SEM image of fully R2R gravure-printed PSCs. Adapted with permission from [14]. Copyright 2020, The Authors. (f) Schematic diagram showing gravure/slot-die coating process of flexible PSCs, device architecture, and MPPT of a flexible PSC for 24h. Adapted with permission from [15]. Copyright 2022, The Authors.

는 배터리는 사용 시간에 제한이 있고 재충전을 위한 배터리 교체나 전기적 연결이 필요하다는 문제점이 있다. 유연하고 경량화 된 태양 소자를 개발하고 이를 결합함으로써 빛을 통해 간편하게 충전하여 소형 무선

전자 소자의 사용성을 크게 향상시킬 수 있을 것이라 기대된다.

에너지 변환 소자와 에너지 저장 소자 각각을 와이어로 연결한 4전극 구조의 융합 소자 및 공통전극을



활용하여 수직/수평 구조로 연결한 3전극 구조의 융합 소자에 유연 페로브스카이트 태양전지를 활용하면 앞서 설명한 다양한 응용 분야에 더 효과적으로 활용이 가능하다. 본 논문에서는 페로브스카이트 태양전지와 슈퍼커패시터, 리튬 이온 배터리 등의 에너지 저장 소자를 결합한 융합 소자의 형태 및 조성 등에 대한 전반적인 연구 현황을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1. 융합 소자 개요

융합 소자는 빛에너지를 전기에너지로 변환하는 페로브스카이트 태양전지와 생산해낸 전기에너지를 저장할 수 있는 커패시터나 배터리 등의 에너지 저장 소자가 결합된 형태를 뜻한다. 융합 소자는 두 에너지 변환 및 저장 소자를 연결한 형태에 따라 나눌 수 있는데, 각각의 소자를 와이어를 통해 연결한 4전극 형태, 공통전극을 활용해 수평 또는 수직 구조로 연결한 3전극 형태 그리고 양극이 광전환 및 에너지 저장 두 가지 역할을 동시에 수행하는 2전극 형태가 있다.

융합 소자의 효율을 결정하는 요소는 각 태양전지 소자와 에너지 저장 소자의 성능이 모두 영향을 미친다[17]. 우선 페로브스카이트 태양전지의 에너지 변환 효율은 다음과 같은 식으로 나타내는데,

$$\eta_1 = J_{sc} \times FF \times V_{oc} / P \times 100\% \quad (1)$$

이 때, FF, V_{oc} , J_{sc} , P는 각각 충전율(fill factor), 개방전압(open circuit voltage, V), 단락전류(short circuit current, mA/cm²), 그리고 초기 광출력밀도(incident light power density, mW/cm²)를 뜻한다.

다음으로 융합 소자의 에너지 변환 및 저장 효율은 식 (2)로 나타내는데,

$$\eta_1 = E_d / (P \times S \times t) \times 100\% \quad (2)$$

이때, E_d , P, S, t는 각각 에너지 저장소자의 방전 에

너지(discharge energy, mWh), 광출력밀도(light power density, mW/cm²), 연결된 페로브스카이트 태양전지의 실효면적(effective area, cm²), 그리고 광충전 시간(photocharge time, h)를 뜻한다.

마지막으로 위 두 효율값을 통해 에너지 저장 효율(energy storage efficiency)은

$$\eta_3 = \eta_2 / \eta_1 \times 100\% \quad (3)$$

으로 나타낼 수 있다.

2.2. 태양전지-슈퍼커패시터 융합 소자

슈퍼커패시터는 전극으로 사용되는 활성탄 표면에 전하의 탈부착으로 에너지를 충전 또는 방전한다. 이 속도가 빠르기 때문에 빠른 충전과 방전이 가능하고 높은 출력 전력 밀도를 제공하지만, 상대적으로 낮은 에너지 밀도로 인해 장시간 동안의 에너지 공급에는 제한적이고 단시간 에너지 공급이 필요한 장치에 적합하다[18]. 기본적인 구조는 양극과 음극을 구성하는 다공성 전극, 분리막, 집전체, 그리고 전해질로 이루어져 있다.

슈퍼커패시터는 높은 전력 밀도, 빠른 충전-방전 속도, 긴 사이클 수명과 우수한 안정성 등의 다양한 장점으로 인해 차세대 청정 에너지 저장 장치로 각광을 받고 있다[19]. 현재는 나노 구조의 탄소 소재를 기반으로 하는 고체 슈퍼커패시터를 개발하기 위해 많은 노력이 이루어지고 있으며, 특히 그래핀 소재를 활용한 소자는 높은 전기전도도, 유연성, 큰 표면적 등의 다양한 장점을 지니고 많은 양의 에너지를 순간적으로 공급할 수 있다.

초기에는 페로브스카이트 태양전지와 슈퍼커패시터를 4전극의 형태로 연결하고자 하였다. X.Xu 연구팀은 파워팩을 통해 페로브스카이트 태양전지로 얻은 에너지를 폴리피롤(polypyrrole) 기반 슈퍼커패시터에 저장하고자 하였다[20]. (mp)-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/Spiro-OM



eTAD/Au 구조의 페로브스카이트 태양전지와 두 개의 박테리아 셀룰로오스 멤브레인/폴리피롤 나노섬유/MWCNT 필름을 전극으로 사용하고 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate) 막을 분리막으로 사용하고 있는 슈퍼커패시터를 연결하였다. 또한 P.Du 연구팀은 ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃-xCl_x/PC₆₁BM/Al로 구성된 페로브스카이트 태양전지와 동결 건조 과정을 통해 제작된 자체 적층형 용매화 그래핀(self-stacked solvated graphene, SSG) 필름을 기반으로 하는 유연한 고체 슈퍼커패시터와 접목하였다[21].

2017년 Z. Liu 연구팀에서는 탄소 전극(counter electrode) 기반 페로브스카이트 태양전지와 MnO₂ 비대칭 고체 슈퍼커패시터를 조합한 융합 소자를 개발하였다[22]. 탄소 전극을 기반으로 제작한 페로브스카이트 태양전지는 V_{oc}=0.96 V, J_{sc}=15.7 mA/cm², FF=52%로 7.79%의 효율을 달성하였다. 슈퍼커패시터의 경우는 전도성이 높고 유연성이 뛰어난 흑연 시트를 기반으로 스크린 프린팅 된 메조포러스 탄소 필름을 음극으로 사용하였다. 이때 사용하는 전극은 패러데이 슈도커패시터(Faradaic pseudocapacitors)에서 자주 사용하는 MnO₂ 전극으로, 해당 전극은 넓은 표면적으로 인해 비교적 향상된 정전 용량을 갖는다. 해당 연구팀은 페로브스카이트 태양전지와 슈퍼커패시터를 직렬과 병렬 두 가지 방식으로 연결하여 측정하였다(Fig. 2(a)). 활성 영역은 0.071 cm²로 병렬 연결 시, 0.84 V 전압과 76%의 에너지 저장 효율을 가지며 전체 변환 효율은 5.26%를 달성하였다. 직렬 연결 시, 병렬 연결 때와 달리 슈퍼커패시터를 뒤집어 페로브스카이트 태양전지와 접촉해서 제작하였으며 1.0 V로 사전 충전될 때 2.0 V의 출력 전압, 21 mA/cm²의 전류와 0.55의 FF로 22.9%의 전체 출력 효율을 달성하였다.

2018년도 J.Liang 연구팀은 완전 무기 페로브스카이트 태양전지와 완전 무기 슈퍼커패시터를 접목했다[23]. 해당 융합 소자는 CsPbBr₃ 광흡수층과 나노 탄소

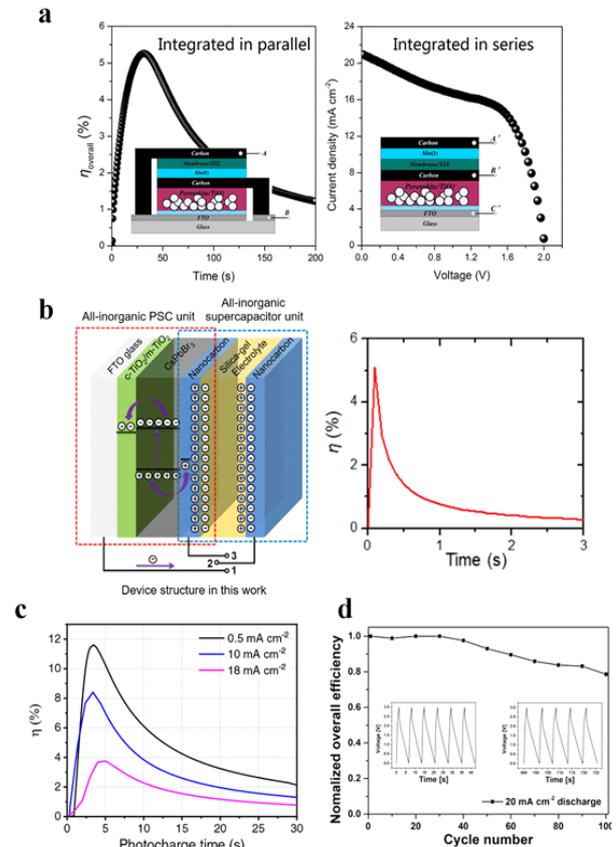


Fig. 2. (a) Structural schematics of four-electrode device connected in parallel and three-electrode device connected in series. Adapted with permission from [22] Copyright 2017, American Chemical Society (b) Schematic of integrated device sharing nanocarbon electrode and a graph of overall energy conversion efficiency as a function of the photo-charging time. Adapted with permission from [23] Copyright 2018, Elsevier Ltd. (c) Overall photoelectrochemical energy conversion efficiency depending on photo-charging time at different discharge currents. Adapted with permission from [24] Copyright 2021, Wiley-VCH GmbH (d) Graph of 100 cycle normalized overall efficiency about four PSC connected in series with supercapacitor. Reprinted with permission from [25] Copyright 2022, Elsevier B.V.



기반 후면 전극을 사용하여 유기물을 사용하지 않았기 때문에 제조 공정이 용이하고 높은 V_{oc} 와 안정성을 보였다. 슈퍼커패시터의 경우에는 산성 실리카겔 전해질 층과 2개의 나노 탄소 기반 전극으로 이루어져 있으며 이 중 하나의 탄소 전극을 페로브스카이트 태양전지와 공유하였다. 페로브스카이트 태양전지는 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CsPbBr₃/Nanocarbon의 구조로 제작되었고, 슈퍼커패시터의 역할을 하는 실리카겔 전해질과 나노 카본 전극을 이어 붙여 나노 카본 층을 공유 전극으로 하는 3전극 형태의 융합 소자를 제작하였다. 광 충전 과정 중, CsPbBr₃ 층에서 생성된 전자는 페로브스카이트 태양전지의 환원 전극에서 슈퍼커패시터의 환원 전극으로 이동하며, 정공은 탄소 전극으로 응집된다. 이 현상은 슈퍼커패시터의 산화 전극과 환원 전극 간의 전압이 페로브스카이트 태양전지의 V_{oc} 와 같아질 때까지 지속되며 이후에는 충전이 완료된다. 이때 1.2 V까지의 높은 전압 수준에 도달하였으며 총 에너지 전환 효율은 5.1%에 도달하였다(Fig. 2(b)). 또한, 전체 소자를 1,000번의 사이클을 진행 후에도 초기 사이클과 비슷한 광충전/정전류 방전 곡선 (photocharging/galvanostatic-discharging curves)을 나타내며, 이는 소자의 안정성이 뛰어나다는 것을 의미한다.

2021년에 T.Berestok 연구팀에서는 p-i-n 할로젠화물 페로브스카이트 태양전지와 메조포러스 n-도핑 탄소 나노구체(mesoporous n-doped carbon nanospheres, MPNC)를 사용하는 겔 형태의 전해질 기반의 슈퍼커패시터와 통합하여 3전극 융합 소자를 개발하였다[24]. MPNC의 넓은 표면적과 균일한 입자 크기 등의 장점을 통해 큰 에너지 및 전력 밀도를 생산해 낼 수 있었다. 해당 융합 소자는 11.5%의 광전기화학 에너지 변환율과 92%의 슈퍼커패시터 저장 효율을 보여주었다(Fig. 2(c)). 페로브스카이트 층에서 발생한 각 전하는 정공 수송층과 전자 수송층으로 이동해 공유 전극에 의해 수집되고, 공유 MPNC 층에서의 분극 현상을

유도하였다. 정공은 장치의 외부 전선을 통해 전달되어 슈퍼커패시터의 반대편 탄소 전극에 의해 수집되며 슈퍼커패시터 전극의 분극 현상을 유도하였다. 이 분극 현상은 전극/전해질 계면에서 전기화학적 이중층 구조(electrochemical double-layer, EDL)의 형성을 유도하여 에너지 저장을 가능하게 하였다.

마지막으로 2022년에 J.Yoo 연구팀에서는 더 효율적인 광충전을 위해 네 개의 페로브스카이트 태양전지를 직렬 연결하여 3 V에서 작동하는 융합 소자를 제작하였다[25]. 융합 소자는 FTO/m-TiO₂/MAPbI₃/spiro-OMeTAD/Ag 구조의 페로브스카이트 태양전지와 활성탄, 카본블랙, 폴리불화비닐리덴(polyvinylidene fluoride)이 7:2:1의 질량비로 구성된 전극 및 이오노겔(ionogel) 전해질을 사용한 전고체 슈퍼커패시터를 활성탄 공유 전극으로 연결해 만들었다. 해당 융합 소자는 AM 1.5G 조명 하에서 3초 미만의 짧은 충전시간과 1 mA/cm²에서 13.17%, 20 mA/cm²에서 9.87%의 효율을 보였다. 페로브스카이트 태양전지의 안정성을 보존하고자 캡슐화 된 소자는 8주 후에도 3 V로 충전이 가능하였다. 단일 페로브스카이트 태양전지는 약 0.9 V의 전압을 나타냈고, 네 개의 전지를 직렬 연결함으로써 AM 1.5G뿐 아니라 저조도 광-충전 테스트에서도 3 V 이상의 전압을 낼 수 있었다. 해당 소자의 사이클 안정성은 20 mA/cm²에서 100 사이클동안 진행되었으며, 초기에 비해 78.6%의 효율을 유지하였다(Fig. 2(d)).

2.3. 태양전지-리튬 이온 배터리 융합 소자

리튬 이온 배터리(lithium ion battery, LIB)의 출력 및 에너지 밀도가 높아짐에 따라 이를 융합 소자로 활용하고자 하는 노력이 진전되고 있다. 특히 태양광 기술이 발전하면서 태양 전지와 리튬 이온 배터리를 결합한 에너지 변환-저장 융합 소자가 경쟁력 있는 장치로 떠올랐다. 이는 태양에너지를 활용하여 전기를 생



산하기 때문에 친환경적이라는 점과 태양 전지를 활용하여 리튬 이온 배터리를 자체 충전(self-charging) 할 수 있다는 큰 장점을 갖는다. 활용되는 태양전지는 페로브스카이트 태양전지로 출력 전압이 1.0 V 이상이기 때문에 DSSC(dye-sensitized solar cell, <math><0.8\text{ V}</math>), 실리콘 기반 태양전지(<math><0.7\text{ V}</math>)에 비해 유리함을 지닌다. 일반적으로 태양전지-리튬 이온 배터리는 와이어를 통해 두 개의 장치를 연결하는 방식인 4전극 방식과 세 개의 전극을 통합하는 3전극 방식이 주로 사용된다. 4전극은 3전극에 비해 유연성과 소형화 측면 등에서 불리함이 있고 와이어를 통해 전류가 흐르기 때문에 전류 손실이 발생할 수 있다. 그러나 3전극에서는 액체 전해질이 누출될 염려가 있으며, 리튬 이온 배터리의 작동 전압이 ~4 V이기 때문에 4전극 형태의 융합 소자 제작이 더 유리하다[26-29].

2.3.1. 4전극 구조

리튬 이온 배터리의 효율적인 광충전을 위해서는 낮은 J_{sc} 와 PCE를 향상시켜야 한다. J.Xu 연구팀은 LiFePO_4 (LFO) 환원전극(cathode)과 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 산화전극(anode)으로 조합된 배터리와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 단일 페로브스카이트 태양전지 4개를 직렬연결시킨 PSC 팩을 처음으로 사용하였다[17]. 제작된 PSC-LIB 장치는 7.80%의 광전 변환저장 효율을 가진다. 해당 시스템의 작동 메커니즘과 모식도(Fig. 3(a))를 보면, 페로브스카이트 태양전지 내부에서 광생성된 정공과 자유 전자가 각각 리튬 이온 배터리의 환원전극과 산화전극으로 흘러 들어간다. 페로브스카이트 태양전지에서 리튬 이온 배터리로의 전류 흐름은 환원전극(olive structure, LiFePO_4)으로부터 리튬 이온의 산화 추출을 통해 리튬 이온 배터리의 충전을 이끌고, 산화전극(spinel structure, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)으로의 환원 삽입을 통해 이루어진다. 충전을 통해 저장된 에너지는 S1을 끄고 S2를 켜면 외부로 방출되며 이는 환원전극에서 산화

전극으로의 리튬 이온의 역류와 함께 이루어진다. 해당 페로브스카이트 태양전지는 ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (375 nm)/PC₆₁BM(100 nm)/Ca(20 nm)/Al(100 nm) 구조를 사용하였다. 해당 융합 소자는 4개의 단일 cell을 직렬로 연결했으며, 3.84 V의 높은 V_{oc} 값을 나타냈다. 또한, Ar 조건에서 장기간 운영 안정성 테스트를 실행한 결과 720시간까지도 우수한 안정성을 나타냈다.

Y.Kim 연구팀은 FTO/NiO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -(MAPbI₃)/PC₆₁BM/Ag 구조의 페로브스카이트 태양전지와 LiFePO_4 - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 배터리를 사용하여 9.25%의 에너지 변환 및 저장 효율을 달성하였다[26]. LiFePO_4 - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 배터리는 100 사이클 후에도 99.3%의 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)을 나타냈다. 단일 페로브스카이트 태양전지는 12.95%의 효율을 나타냈으며 LFP-LTO 배터리를 위해 사용되는 4개의 직렬 연결된 페로브스카이트 태양전지는 12.44%의 효율을 나타냈다. 태양 광을 조사하면 태양전지에서 광생성되는 정공과 자유 전자가 각각 LFP 환원전극과 LTO 산화전극으로 흘러 들어가며 회로가 닫혀 있을 때 태양전지에서 리튬 이온 배터리로의 광전류 흐름이 리튬 이온 배터리를 충전시킨다(Fig. 3(b)). 해당 장치는 사이클이 10번 진행된 후에도 초기 효율의 96.46%를 유지하였다.

이 외에도 Tian.Li 연구팀은 무기 CsPbI_2Br 페로브스카이트 태양전지를 실내 에너지의 수집 및 저장 장치로 활용한 모듈과 리튬-황 배터리를 결합한 장치를 제안하였다[27]. 해당 시스템의 구조는 spiro-OMeTAD가 갖는 불안정성을 없애기 위해 정공전달층이 없는 구조이며, 리튬-황 배터리의 리튬 덴드라이트 형성과 유기 전해질에 대한 높은 반응성을 억제하기 위해 고체 전해질을 사용하였다. 이를 통해 기존 IPVs(Indoor photovoltaics)의 불규칙한 전원 공급을 개선하고 조명 강도를 강화하였으며 발화, 전해질 유출 방지 등 안정성 측면이 향상되었다.

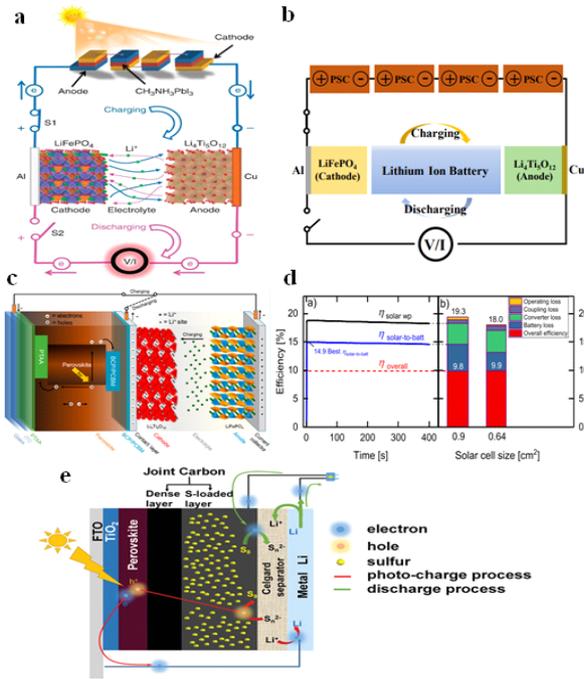


Fig. 3. Four-electrode and three-electrode system's schematic diagram including mechanism (a) Schematic of PSCs-LIB(LiFePO₄-Li₄Ti₅O₁₂) system and photo-charging process. Adapted with permission from [17]. Copyright 2015, The Authors. (b) Schematic of PSCs-LIB. This system has four individual PSCs connected in series. Adapted with permission from [26]. Copyright 2020, The Authors. (c) Schematic of three-electrode PSCs-LIB with DC-DC converter. (d) Comparing the working efficiency, solar charging efficiency and overall efficiency of the large PV-cell (Left). Efficiency and loss analysis based on solar cell size (Right). Adapted with permission from [30]. Copyright 2020, American Chemical Society. (e) Schematic of PSCs- Li-S. Adapted with permission from [31]. Copyright 2019, The Authors.

2.3.2. 3전극 구조

한편, 3전극 구조의 연구도 활발하게 진행되고 있다. L.Kin 연구팀은 납 할로젠 페로브스카이트(lead

halide perovskite) 태양전지와 LFP-LTO를 결합하였다 [30]. 해당 태양전지는 p-i-n 구조이며 CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃)를 사용하였다. 또한, poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (PTAA)을 정공전달층으로, [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester(PCBM)를 전자전달층으로 사용하였다. 해당 장치의 디자인(Fig. 3(c))은 페로브스카이트 층의 밴드갭이 1.6 eV일 때 최고 V_{OC}과 V_{MPP} 값을 가진다. 여기에서는 두 가지 크기의 PV((photovoltaic) cell(0.64 cm²의 4-cell, 0.90cm²의 large cell)을 사용하였다. 4-cell PV는 ITO 층 위에 페로브스카이트 층을 코팅한 후, 0.16 cm²의 cell을 각각 후면 접착시키고, 이를 병렬 연결하여 하나의 cell로 작동시켰다. 4-cell PV는 17.9%의 전력 변환 효율을, large cell은 19.4%의 전력 변환 효율을 나타냈다.

Large-PV cell의 충전 시간 동안 태양 전지, 배터리 및 시스템 효율을 나타낸 그림(Fig. 3(d))의 왼쪽 figure를 보면, large PV-컨버터-배터리 시스템은 최대 태양 충전 효율($\eta_{\text{solar-to-batt}}$)이 14.9%이며 평균 14%이다. 전체 효율은 9.8%를 나타냈다. 오른쪽 figure는 작은 면적의 4-cell PV와의 비교를 나타내며 동일한 컨버터를 사용한 작은 cell의 경우 13.4%의 태양 충전 효율과 9.9%의 전체 효율을 나타낸다. 작은 cell의 경우에 컨버터가 최대 효율을 발휘하기에 충분한 전력을 제공하지 못했지만, 충전 전류 밀도가 낮아 과전압과 배터리를 충전·방전시키는 속도를 나타내는 C-rates를 줄여 더 나은 배터리 라운드트립 효율을 촉진하였다. 이로 인해 $\eta_{\text{solar-to-batt}}$ 값이 낮았음에도 불구하고 더 높은 효율을 나타냈다. 이처럼 단일 태양 전지와 배터리의 면적을 일치시킴으로써 태양 전지와 배터리 간의 결합을 더욱 쉽게 하여 제조 공정을 단순화시킬 수 있으며 높은 안정성을 확보할 수 있다.

P.Chen 연구팀은 공통의 탄소 전극을 사용하여 태양 전지와 리튬-황 배터리를 결합한 시스템을 보고하였다[31]. 해당 시스템은 3개의 페로브스카이트 태양



전지를 직렬 연결하여 리튬-황 배터리를 광충전하는 역할을 수행하며 태양 에너지를 화학에너지로 변환한다. 이후 리튬-황 배터리에 저장된 화학 에너지가 방전 과정에서 전기 에너지로 변환된다. 해당 시스템은 5.14%의 전체 에너지 변환 효율을 가졌다.

해당 연구에서 최초로 높은 에너지의 리튬-황 배터리를 고체 상태의 페로브스카이트 태양전지로 구동하는 합동 전극 모드(joint electrode mode, JEM)를 제안하였다. 이는 기존 갈바노스태틱(galvanostatic)이나 일정 전압 충전 모드와는 달리 광충전 중 전압이 증가함에 따라 광전류가 조절되기 때문에 산화환원 반응이 충분히 일어날 수 있다. 따라서 2C의 초고속 광충전 속도에서 5.14%의 효율과 762.4 mAhg^{-1} 의 높은 충전 용량을 달성할 수 있다.

해당 PSC-Li-S 배터리의 모식도(Fig. 3(e))를 보면, TiO_2 전도대로 이동한 광생성된 전자가 외부 회로를 통해 리튬 금속 전극으로 전달되어 리튬 이온을 환원시킨다. 정공은 다공성 탄소 층으로 이동된 후 다황화 음이온들을 황 원소로 산화시킨다. 이 과정에서 태양 에너지가 화학에너지로 변환되어 배터리에 저장된다. 이후 리튬 금속의 산화, 황 원소의 환원을 통해 화학에너지가 전기에너지로 변환된다.

2.4. 유연기판 기반 융합 소자

융합 소자는 실생활 속에서 웨어러블 기기, 건물 벽면, 스마트의류 및 자동차 등 다양한 분야에 응용될 수 있다. 하지만 일반적으로 융합 소자 기판에 사용되는 유리 기판의 경우 유연성이 없어서 위와 같은 분야에서의 사용이 제한된다. 유연 페로브스카이트 태양전지의 경우 PET 기판 혹은 PEN 기판 위에 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO)이 코팅된 유연기판을 활용한 연구가 진행된 바 있다[32-33]. 마찬가지로 에너지 저장 소자 또한 나노 물질, 탄소섬유, 전도성 고분자 등의 유연물질을 활용하여 유연 에너지 저장 소자

를 만든 연구가 진행된 바 있다[34-35].

C.Li 연구팀은 ITO/PET 유연기판을 사용하여 페로브스카이트 태양전지를 만들고, 구리 전극을 공유 전극으로 사용해 슈퍼커패시터와 수직 구조로 연결한 3 전극 기반 융합 소자를 제작하였다[36]. 이때, 구리 전극은 전자 전달 역할뿐만 아니라 슈퍼커패시터에 사용될 수산화구리 나노튜브(copper hydroxide nanotube, CuOHNT)를 만들어내는 기판의 역할도 수행한다. 해당 소자는 높은 유연성을 나타내며, 20, 50, 100번의 90° 벤딩 테스트 후에도 discharging과 photocharging을 반복할 때의 소자 성능과 테스트를 진행하지 않은 소자의 성능이 차이가 거의 없었다(Fig. 4(a)).

PEN, PET 등의 유연기판은 최대 160°C 정도의 공정만 가능하기 때문에 전자수송층 소재로 활용되는 산화 티타늄(titanium oxide, TiO_2)과 같은 물질의 사용이 제한된다. Y.Yang 연구팀에서는 PEN 유연기판을 기반으로 실온에서 공정 가능한 텅스텐 산화물(tungsten oxide, WO_x) 전자 수송층을 사용하였고 준고체 상태의 슈퍼커패시터와 결합해 융합 소자를 제작하였다[37]. 융합 소자에서 0.65 V까지 충전하는데 25초가 소요되었으며, 총 변환 효율은 1.27%를 나타내었다(Fig. 4(b)).

유연 PET, PEN 기판 등이 기계적 변형에 약하고 공정상 제약이 많은 반면, 금속 호일 기판은 더 우수한 전도성, 열저항성, 기계적 견고성 등을 지닌다는 점을 활용한 연구도 진행되었다[38]. F.Zhang 연구팀에서는 양극성의 산화 티타늄 나노튜브(Bi-polar TiO_2 nanotube array, TNARs) 위에 페로브스카이트 태양전지와 슈퍼커패시터를 결합한 융합 소자를 제작하였다[39]. 해당 융합 소자는 electrostatic spinning 방식을 통해 만들어진 Au nanotrough를 전극으로 사용하고 양극성 TNARs가 사용된 티타늄 기판이 슈퍼커패시터의 음전극 겸 페로브스카이트 태양전지의 전자 수집층으로 사용되었다. 마지막으로 양전극으로는 탄소 섬유 위에

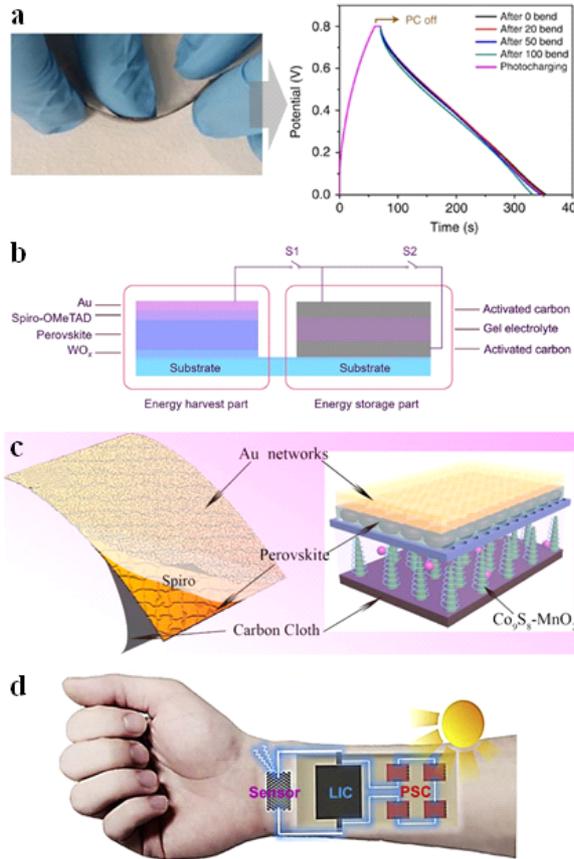


Fig. 4. (a) Charge-discharge graph of the ENHANS device which has been photocharged for 1 min and removed from light 10s before discharge after 20, 50, 100 cycles of the bending test. Adapted with permission from [36]. Copyright © 2016, The Authors. (b) The schematic diagram of a integrated device coupled in parallel structure by using shared substrate. Adapted with permission from [37]. Copyright © 2020, Elsevier B.V. (c) The schematic diagram of the flexible photo-supercapacitor using bi-polar TiO_2 nanotube arrays. Adapted with permission from [39]. Copyright © 2018, Elsevier Ltd. (d) The schematic diagram of a integrated device using Li-ion capacitor and perovskite solar cell connecting with wearable sensor. Adapted with permission from [40]. Copyright © 2019, Elsevier Ltd.

Co9S8 나노튜브를 hydrothermal treatment 방식을 통해 만든 후 MnO_2 를 함께 사용하였다(Fig. 4(c)). 위 소자는 빛을 조사한지 30s 안에 0.63 V까지 전압이 상승하였으며, 총 변환 효율 4.9%, 그리고 빠른 반응속도와 충·방전 사이클링 능력을 보였다.

페로브스카이트 태양전지와 에너지 저장 소자가 결합된 융합 소자는 유연기판을 기반으로 만들면 웨어러블 전자기에 효과적으로 응용해 사용할 수 있다. C.Li 연구팀은 유연 페로브스카이트 태양전지 4개와 리튬 이온 커패시터(lithium ion capacitor, LIC)를 4전극 형태로 결합해 융합 소자를 만들고, 해당 소자를 그라핀 기반 초민감 변형 센서와 추가적으로 연결시켰다 [40]. 별도의 외부 에너지 공급원 없이 융합 소자를 통해 에너지가 생산 및 저장되고, 바로 센서에 에너지를 이용할 수 있는 스마트 시스템이 구축되었으며, 해당 센서는 맥박이나 손가락 움직임 등의 신체 신호를 정확하게 감지해내는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4(d)).

3. 결론

페로브스카이트 태양전지는 고효율-저가-경량-유연 태양전지의 장점으로 인해 상용화를 위한 대면적 인쇄 코팅 기술, 유연 모듈화 기술, 연속 공정화 기술 등 많은 연구 개발이 진행되어 오고 있다. 태양전지는 태양 광에너지를 사용하기 때문에 외부적 기후환경에 따라 소자 출력이 불연속적이라는 근본적인 한계가 존재한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 페로브스카이트 태양전지를 슈퍼커패시터, 리튬 이온 배터리 등의 에너지 저장 소자와 결합하여 에너지 변환과 에너지 저장이 하나의 소자에서 동시에 진행되는 융합 소자 제작에 대한 연구가 진행된 바 있다. 이러한 융합 소자는 와이어를 통해 각각의 페로브스카이트 태양전지 소자와 에너지 저장 소자를 연결한 4전극 형태와 공유 전극을 활용해 수직/수평으로 연결한 3전극 형태로 개발되었으며 Table 1에 소자별 데이터를 정리했다. 또한,



Table. 1. Summary of integrated perovskite-rechargeable system device

Device profile	Number of electrodes	Overall efficiency	Energy density	Power density	Ref
MAPbI ₃ -polypyrrole SC*	4	10%	-	-	[20]
MAPbI ₃ -xClx-SSG SC	4	-	4.25 W/kg	5.87Wh/kg	[21]
MAPbI ₃ -MnO ₂ &Carbon SC	3	5.26%	22.9 mW/cm ²		[22]
CsPbBr ₃ -Nanocarbon SC	3	5.1%	450 μW/cm ²	6.8 μWh/cm ²	[23]
FA _{0.75} Cs _{0.25} Pb(I _{0.8} Br _{0.2}) ₃ -MPNC layer SC	3	12.5%	117.64 W/kg~14,814 w/kg	1.8 Wh/kg~13.8 Wh/kg	[24]
MAPbI ₃ -AC SC	3	13.17%	1,479.47 W/kg	42.74 Wh/kg	[25]
MAPbI ₃ -CuOHNT electrode SC	3	-	243 W/L	1.15 Wh/L	[36]
WO ₂ -Carbon-based quasi-solid-state symmetrical supercapacitors	4	1.27%	-	-	[37]
MAPbI ₃ -Carbon fiber SC	3	4.9%	-	-	[38]

Device profile	Number of electrodes	Overall efficiency	Discharge capacity	Coulombic efficiency	Ref
MAPbI ₃ -LFO-LTO LiB*	4	7.8%	140 mAh/g	~99.5%	[17]
MAPbI ₃ -LFO-LTO LiB	4	9.25%	124.42 mAh/g	>99.3%	[26]
CsPbI ₂ Br-Li-SB	4	11.2% (LED/1,000 Lux)	1585.3 mAh/g	-	[27]
MAPbI ₃ -LFO*-LTO LiB	3	9.9%	0.587 mAh	98.3%	[30]
MAPbI ₃ -Li-SB	3	5.14%	762.4 mAh/g	-	[31]

SC*(Supercapacitor), LiB*(Lithium ion battery), Li-SB*(Lithium ion-sulfer battery).

고전압을 출력할 수 있는 고밴드갭 탠덤 페로브스카이트 태양전지의 개발이나 3전극 구조의 상호 연결층으로 다기능성 복합 전극 개발과 같은 연구가 진행되고 있다[41-42]. 더 발전된 형태의 융합 소자는 추후 개인용 웨어러블 기기, 전기 자동차, 이동성 전자기기 등에 활용될 수 있다. 이러한 응용성 확장을 위해서는 유연-경량성 소자 개발이 필수적이다. 유연기판을 활용한 페로브스카이트 태양전지는 소자 제작 공정에 관한 많은 연구가 진행되었지만, 유연 융합 소자 제작의 경우 더 많은 연구와 발전이 요구되어진다. 특히, 광전 변환-저장 융합 소자의 소형화, 유연화, 경량화 및 고성능화가 실현되면, 외부 전원 공급이 필요 없이 장시간 독립

전원으로 사용하여 산업 내 활용 범위가 더욱 확대될 것으로 기대된다.

기호설명

ITO: Indium tin oxide

FTO: Fluorine-doped tin oxide

CIGS: Copper indium gallium selenide thin-film solar cells

FF: Fill factor

Voc: Open circuit voltage

Jsc: Short circuit current



PCE: Power conversion efficiency
PSCs: Perovskite solar cells
SSG: Self-stacked solvated graphene
MPNC: Mesoporous N-doped carbon nanospheres
LIB: Lithium ion battery
DSSC: Dye-sensitized solar cell
LFO: LiFePO_4 , Lithium iron phosphate
LTO: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Lithium titanate
IPVs: Indoor photovoltaics
PV: Photovoltaic
JEM: Joint electrode mode
PET: Polyethylene terephthalate
PEN: Polyethylene naphthalate
CuOHNT: Copper hydroxide nanotube
TNARs: Bi-polar TiO_2 nanotube array
LIC: Lithium ion capacitor

ACKNOWLEDGEMENTS

Author Contributions

JWS, TWS, SJS, BJK were involved in analysis and discussion. JWS, TWS, SJS, BJK drafted the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Funding

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF-2022R1A2C3005928, NRF-2022R1A5A1033719)

Declarations of Competing Interests

The authors declare that they have no competing interests.

AUTHORS



손태웅
2016 ~ 2022년: 고려대학교 화공생명공학과 학사
2022년 ~ 현재: 한국과학기술원 생명화학공학과 석사과정
[관심분야] 페로브스카이트 태양전지, 나노소재, 계면공학



석승재
2014 ~ 2022년: 한국과학기술원 생명화학공학과 학사
2023 ~ 현재: 한국과학기술원 생명화학공학과 석사과정
[관심분야] 페로브스카이트 태양전지, 광전자소재, 나노소재



김범진
2017 ~ 2023년: 중앙대학교 화학신소재공학부 학사
2023년 ~ 현재: 한국과학기술원 생명화학공학과 석사과정
[관심분야] 페로브스카이트 태양전지, 광전자소재, 에너지저장소재



서장원
1994 ~ 1998년: 서울대학교 섬유고분자공학과 학사
1998 ~ 2000년: 서울대학교 섬유고분자공학과 석사
2000 ~ 2006년: 서울대학교 재료공학부 박사

2007 ~ 2012년: University at Buffalo, SUNY 박사 후 연구원

2012 ~ 2013년: 서울대학교 재료공학부 연구교수

2013 ~ 2021년: 한국화학연구원 선임/책임연구원

2021년 ~ 현재: 한국과학기술원 생명화학공학과 부교수

[관심분야] 페로브스카이트 태양전지 및 응용 소재, 페로브스카이트 소재, 광기능성 유기고분자 소재



REFERENCES

- [1] Welsby, D.; Price, J.; Pye, S.; Ekins, P. Unextractable Fossil Fuels in a 1.5°C World. *Nature*. 2021, 597 (7875), 230-234.
- [2] Ballif, C.; Haug, F. J.; Boccard, M.; Verlinden, P. J.; Hahn, G. Status and Perspectives of Crystalline Silicon Photovoltaics in Research and Industry. *Nat. Rev. Mater.* 2022, 7 (8), 597-616.
- [3] Singh, Ramanujam J.; U. P. Copper Indium Gallium Selenide Based Solar Cells - A Review. *Energy & Environ. Sci.* 2017, 10 (6), 1306-1319.
- [4] Chen, L. X. Organic Solar Cells: Recent Progress and Challenges. *ACS Energy Lett.* 2019, 4 (10), 2537-2539.
- [5] Kim, J. Y.; Lee, J. W.; Jung, H. S.; Shin, H.; Park, N. G. High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Chem. Rev.* 2020, 120 (15), 7867-7918.
- [6] Ouedraogo, N. A. N.; Chen, Y.; Xiao, Y. Y.; Meng, Q.; Han, C. B.; Yan, H. et al. Stability of All-Inorganic Perovskite Solar Cells. *Nano Energy*. 2020, 67, 104249.
- [7] (NREL) N. R. E. L. "Best Research-Cell Efficiencies." National Renewable Energy Laboratory (NREL). Retrieved Oct. 30th, 2023, from <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [8] Greenhalgh, E. S.; Nguyen, S.; Valkova, M.; Shirshova, N.; Shaffer, M. S. P.; Kucernak, A. R. J. A Critical Review of Structural Supercapacitors and Outlook on Future Research Challenges. *Compos. Sci. Technol.* 2023, 235, 109968.
- [9] Li, Y.; Zhang, J.; Cheng, Y.; Feng, K.; Li, J.; Yang, L. et al. Stable TiVCTx/Poly-o-phenylenediamine Composites with Three-Dimensional Tremella-Like Architecture for Supercapacitor and Li-Ion Battery Applications. *Chem. Eng. J.* 2022, 433, 134578.
- [10] Cho, E.; Kim, Y. Y.; Ham, D. S.; Lee, J. H.; Park, J. S.; Seo, J. et al. Highly Efficient and Stable Flexible Perovskite Solar Cells Enabled by Using Plasma-Polymerized-Fluorocarbon Antireflection Layer. *Nano Energy* 2021, 82, 105737.
- [11] Gao, D.; Li, B.; Li, Z.; Wu, X.; Zhang, S.; Zhao, D. et al. Highly Efficient Flexible Perovskite Solar Cells through Pentylammonium Acetate Modification with Certified Efficiency of 23.35%. *Adv. Mater.* 2023, 35 (3), 2206387.
- [12] Chung, J.; Shin, S. S.; Hwang, K.; Kim, G.; Kim, K. W.; Lee, D. S. et al. Record-Efficiency Flexible Perovskite Solar Cell and Module Enabled by a Porous-Planar Structure as an Electron Transport Layer. *Energy & Environ. Sci.* 2020, 13 (12), 4854-4861.
- [13] Yang, D.; Yang, R.; Zhang, C.; Ye, T.; Wang, K.; Hou, Y. et al. Highest-Efficiency Flexible Perovskite Solar Module by Interface Engineering for Efficient Charge-Transfer. *Adv. Mater.* 2023, 35 (32), 2302484.
- [14] Kim, Y. Y.; Yang, T. Y.; Suhonen, R.; Kemppainen, A.; Hwang, K.; Jeon, N. J. et al. Roll-to-Roll Gravure-Printed Flexible Perovskite Solar Cells Using Eco-Friendly Antisolvent Bathing with Wide Processing Window. *Nat. Commun.* 2020, 11 (1), 5146.
- [15] Sutherland, L. J.; Vak, D.; Gao, M.; Peiris, T. A. N.; Jasieniak, J.; Simon, G. P. et al. Vacuum-Free and Solvent-Free Deposition of Electrodes for Roll-to-Roll Fabricated Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 2022, 12 (40), 2202142.



- [16] Kaltenbrunner, M.; Adam, G.; Glowacki, E. D.; Drack, M.; Schwödiauer, R.; Leonat, L. et al. Flexible High Power-per-Weight Perovskite Solar Cells with Chromium Oxide-Metal Contacts for Improved Stability in Air. *Nature Mater.* 2015, 14 (10), 1032-1039.
- [17] Xu, J.; Chen, Y. Dai, L. Efficiently Photo-Charging Lithium-Ion Battery by Perovskite Solar Cell. *Nat. Commun.* 2015, 6 (1), 8103.
- [18] Poonam; Sharma, K.; Arora, A. Tripathi, S. K. Review of Supercapacitors: Materials and Devices. *J. Energy Storage.* 2019, 21, 801-825.
- [19] Bhat, M. Y.; Hashmi, S. A.; Khan, M.; Choi, D. Qurashi, A. Frontiers and Recent Developments on Supercapacitor's Materials, Design, and Applications: Transport and Power System Applications. *J. Energy Storage.* 2023, 58, 106104.
- [20] Xu, X.; Li, S.; Zhang, H.; Shen, Y.; Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M. et al. A Power Pack Based on Organometallic Perovskite Solar Cell and Supercapacitor. *ACS Nano.* 2015, 9 (2), 1782-1787.
- [21] Du, P.; Hu, X.; Yi, C.; Liu, H. C.; Liu, P.; Zhang, H. L. et al. Self-Powered Electronics by Integration of Flexible Solid-State Graphene-Based Supercapacitors with High Performance Perovskite Hybrid Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 2015, 25 (16), 2420-2427.
- [22] Liu, Z.; Zhong, Y.; Sun, B.; Liu, X.; Han, J.; Shi, T. et al. Novel Integration of Perovskite Solar Cell and Supercapacitor Based on Carbon Electrode for Hybridizing Energy Conversion and Storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9 (27), 22361-22368.
- [23] Liang, J.; Zhu, G.; Wang, C.; Zhao, P.; Wang, Y.; Hu, Y. et al. An All-Inorganic Perovskite Solar Capacitor for Efficient and Stable Spontaneous Photocharging. *Nano Energy.* 2018, 52, 239-245.
- [24] Berestok, T.; Diestel, C.; Ortlieb, N.; Buettner, J.; Matthews, J.; Schulze, P. S. C. et al. High-Efficiency Monolithic Photosupercapacitors: Smart Integration of a Perovskite Solar Cell with a Mesoporous Carbon Double-Layer Capacitor. *Solar RRL.* 2021, 5 (11), 2100662.
- [25] Han, J.; Lee, J.; Jang, E.; Kim, M.; Cha, H.; Jo, S. et al. Portable Integrated Photo-Charging Storage Device Operating at 3 V. *Chem. Eng. J.* 2022, 450, 138463.
- [26] Kim, Y.; Seo, H.; Kim, E.; Kim, J.; Seo, I. Development of a Self-Charging Lithium-Ion Battery Using Perovskite Solar Cells. *Nanotechnol.* 2020, 10 (9).
- [27] Li, T. T.; Yang, Y. B.; Zhao, B. S.; Wu, Y.; Wu, X. W.; Chen, P. et al. Photo-Rechargeable All-Solid-State Lithium-Sulfur Batteries Based on Perovskite Indoor Photovoltaic Modules. *Chem. Eng. J.* 2023, 455, 140684.
- [28] Tran, M. K.; Mevawalla, A.; Aziz, A.; Panchal, S.; Xie, Y. Fowler, M. A Review of Lithium-Ion Battery Thermal Runaway Modeling and Diagnosis Approaches. *Processes.* 2022, 10 (6), 1192.
- [29] Manthiram, A. An Outlook on Lithium-Ion Battery Technology. *ACS Central Sci.* 2017, 3 (10), 1063-1069.
- [30] Kin, L. c.; Liu, Z.; Astakhov, O.; Agbo, S. N.; Tempel, H.; Yu, S. et al. Efficient Area Matched Converter Aided Solar Charging of Lithium-Ion Batteries Using High Voltage Perovskite Solar



- Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3 (1), 431-439.
- [31] Chen, P.; Li, G. R.; Li, T. T. Gao, X. P. Solar-Driven Rechargeable Lithium-Sulfur Battery. *Adv. Sci.* 2019, 6 (15), 1900620.
- [32] Meng, Y.; Liu, C.; Cao, R.; Zhang, J.; Xie, L.; Yang, M. et al. Pre-Buried ETL with Bottom-Up Strategy Toward Flexible Perovskite Solar Cells with Efficiency Over 23%. *Adv. Funct. Mater.* 2023, 33 (28), 2214788.
- [33] Zhang, L.; Fu, C.; Wang, S.; Wang, M.; Wang, R.; Xiang, S. et al. Amorphous F-doped TiO_x Caulked SnO₂ Electron Transport Layer for Flexible Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 22.5%. *Adv. Funct. Mater.* 2023, 33 (11), 2213961.
- [34] Okhay, O.; Tkach, A.; Gallo, M. J. H.; Otero-Irurueta, G.; Mikhalev, S.; Staiti, P. et al. Energy Storage of Supercapacitor Electrodes on Carbon Cloth Enhanced by Graphene Oxide Aerogel Reducing Conditions. *J. Energy Storage.* 2020, 32, 101839.
- [35] Wang, N.; Wei, Y.; Yu, S.; Zhang, W.; Huang, X.; Fan, B. et al. A Flexible PEO-Based Polymer Electrolyte with Cross-Linked Network for High-Voltage All Solid-State Lithium-Ion Battery. *J. Mater. Sci. Technol.* 2023.
- [36] Li, C.; Islam, M. M.; Moore, J.; Sleppy, J.; Morrison, C.; Konstantinov, K. et al. Wearable Energy-Smart Ribbons for Synchronous Energy Harvest and Storage. *Nat. Commun.* 2016, 7 (1), 13319.
- [37] Yang, Y.; Fan, L.; Pham, N. D.; Yao, D.; Wang, T.; Wang, Z. et al. Self-Charging Flexible Solar Capacitors Based on Integrated Perovskite Solar Cells and Quasi-Solid-State Supercapacitors Fabricated at Low Temperature. *J. Power Sources.* 2020, 479, 229046.
- [38] Troughton, J.; Bryant, D.; Wojciechowski, K.; Carnie, M. J.; Snaith, H.; Worsley, D. A. et al. Highly Efficient, Flexible, Indium-Free Perovskite Solar Cells Employing Metallic Substrates. *J. Mater. Chem. A.* 2015, 3 (17), 9141-9145.
- [39] Zhang, F.; Li, W.; Xu, Z.; Ye, M.; Xu, H.; Guo, W. et al. Highly Flexible and Scalable Photo-Rechargeable Power Unit Based on Symmetrical Nanotube Arrays. *Nano Energy.* 2018, 46, 168-175.
- [40] Li, C.; Cong, S.; Tian, Z.; Song, Y.; Yu, L.; Lu, C. et al. Flexible Perovskite Solar Cell-Driven Photo-Rechargeable Lithium-Ion Capacitor for Self-Powered Wearable Strain Sensors. *Nano Energy.* 2019, 60, 247-256.
- [41] Zhu, T.; Yang, Y.; Liu, Y.; Lopez-Hallman, R.; Ma, Z.; Liu, L. et al. Wireless Portable Light-Weight Self-Charging Power Packs by Perovskite-Organic Tandem Solar Cells Integrated with Solid-State Asymmetric Supercapacitors. *Nano Energy.* 2020, 78.
- [42] Rahman, M. M. A Comprehensive Review on Perovskite Solar Cells Integrated Photo-Supercapacitors and Perovskites-Based Electrochemical Supercapacitors. *Chem Rec.* 2023, e202300183.

