

전도성 고분자 기반 초고출력 유연 슈퍼커패시터 연구

Development of Conducting Polymer-based Ultrafast Flexible Supercapacitors

박진우 | Jinwoo Park

School of Chemical, Biological and Battery Engineering, Gachon University,
1342 Seongnam-daero, Sujeong-gu, Seongnam-si, Gyeonggi 13120, Korea
E-mail: jinwoopark@gachon.ac.kr

1. 서론

슈퍼커패시터는 에너지 저장 소자 중 하나로, 높은 전력 밀도, 우수한 사이클 안정성, 탁월한 안전성, 비용 효율성으로 인해 큰 주목을 받고 있다.^{1,2} 그러나 슈퍼커패시터의 실제 및 광범위한 응용은 낮은 에너지 밀도로 인해 크게 제한되고 있다.^{3,4} 이러한 문제를 해결하기 위해, 슈퍼커패시터의 정전 용량과 전압 범위를 개선하여 에너지 성능을 향상시키려는 많은 노력이 기울여지고 있다.⁴⁻⁶ 현재까지 계층적 다공성 탄소 기반 전극, 의사 커패시터(pseudocapacitor) 전극, 이온젤 전해질 등을 통해 높은 에너지 밀도와 우수한 기계적 유연성을 갖춘 슈퍼커패시터가 성공적으로 구현되었다.⁷⁻⁹

에너지 밀도와 함께, 원하는 파워 밀도를 충족하기 위해 유연한 슈퍼커패시터의 출력 성능을 개선하려는 다양한 연구들이 진행되었다.¹⁰⁻¹⁵ 특히, 현재 60 Hz 교류라인 필터링 응용에 사용되는 부피가 큰 알루미늄 전해 커패시터(aluminum electrolytic capacitor)를 대체하기 위해 유연한 특성을 갖는 초고출력 슈퍼커패시터가 개발되었다. 이러한 관점에서, 초고출력 슈퍼커패시터의 부피당 성능은 높은 전극 전기 전도도와 젤 전해질 내 용이한 이온 이동과 더불어 중요한 지표로 간주된다.² 이러한 특성을 구현하고자, 탄소나노튜브¹⁰와 구멍이 뚫린 그래핀,¹¹ 전처리 탄소,¹² 전도성 고분자,¹³ 전도성 고분자와의 복합 재료^{14,15} 등과 같은 개방된 다공성 탄소 소재가 초고출력 유연 슈퍼커패시터의 전극 물질로 연구되었다. 또한, 높은 이온 전도도를 위해 poly(vinyl alcohol)¹¹⁻¹⁵와 poly(styrene-block-ethylene oxide-block-styrene) (PS-PEO-PS)¹⁰ 등의 삼중블록 공중합체 기반 젤 전해질이 연구되었다. 그러나 이들의 부피당 정전 용량은 4-24 F cm⁻³에 불과하며, 전극 물질 합성 또는 전극 필름을 집전체에 증착하는 과정에서 여러 단계를 필요로 한다.¹⁰⁻¹⁵ 게다가, 일부 방법은 전극 필름과 집전체간 강한 접착력을 얻기 위해 유연한 금속 또는 고분자 기판에 표면 처리를 추가적으로 진행하였다.^{10,14} 이러한 복잡한 다단계 공정은 상당한 시간을 필요로 하며 제작 과정에서 여러 가지 어려움을 초래할 수 있다. 즉, 초고출력 유연 슈퍼커패시터의 개발은 아직 초기 단계에 있으며, 가공성과 부피당 성능 측면에서 개선의 여지가 많이 존재한다.

본 특집에서는 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate(PEDOT:PSS)를 간편한 전기중합 방법을 통해 추가적인 작업 없이 슈퍼커패시터의 전극 물질로 제조한 연구를 소개하고자 한다.¹⁶ 제조된 PEDOT:PSS 전극을 이용하여 초고출력 유연 슈퍼커패시터를 구현하였으며, 빠른 응답 속도 및 높은 부피당 정전 용량 특성을 토대로 실제 교류라인 필터링 응용 분야로의 적용 가능성까지 확인할 수 있었다.

Author



박진우

2009-2012 고려대학교 신소재공학부 (학사)
2013-2018 고려대학교 신소재공학과 (박사)
2018-2022 고려대학교 공학연구원 연구교수
2022-2024 난양공과대학교 Research Fellow
2024-현재 가천대학교 화공생명배터리공학부 조교수

2. 본론

2.1 전기중합을 통한 PEDOT:PSS 전도성 고분자 전극 제조

PEDOT:PSS 고분자는 혼합 이온-전자 전도체로 알려져 있으며, 여기서 π -공액된 PEDOT가 높은 전기 전도성을 담당하고, 수용성 PSS에는 수계 전해질이 쉽게 침투하여 효과적인 이온 전도성을 제공한다.¹⁷ PEDOT:PSS 전극은 3 전극 셀 구성에서 전기중합을 통해 합성하였다. 전기중합에는 전구체 용액인 3,4-에틸렌디옥시티오펜(EDOT) 수성 분산액과 poly(sodium 4-styrenesulfonate) 기반 용액을 사용하였다. 또한, 집전체로는 티타늄(Ti, 5 nm)과 금(Au, 35 nm)을 티타늄 호일(99.7%, 두께 32 μm)에 순차적으로 증착시켜 제조하였으며, Au는 집전체와 PEDOT:PSS 사이에 Ohmic contact을 형성하기 위해 선택되었다.^{18,19} 전기 중합된 PEDOT:PSS(EP-PEDOT:PSS) 필름의 두께는 증착 시간을 30초에서 240초까지 조절하여 80 nm에서 450 nm 사이로 다르게 제작할 수 있었다.

제조된 EP-PEDOT:PSS의 구조를 주사 전자현미경(scanning electron microscope, SEM)과 원자력현미경(atomic force microscope, AFM, 태핑 모드)을 이용하여 다양한 크기에서 확인하였다(그림 1). 먼저, SEM 이미지를 통해 EP-PEDOT:PSS의 매끄러운 표면 형태를 확인하였고(그림 1a), 약 120 nm의 필름 두께로 형성되어 있음을 확인하였다(그림 1b). 또한, AFM topography 이미지(면적 = 500 × 500 nm²; 그림 1c)에서 평균 표면 거칠기가 3.3 nm인 이중상(biphasic) 구조를 보였다. AFM phase 이미지를 통해(그림 1d), 단단한 PEDOT이 많은 영역과 부드러운 PSS가

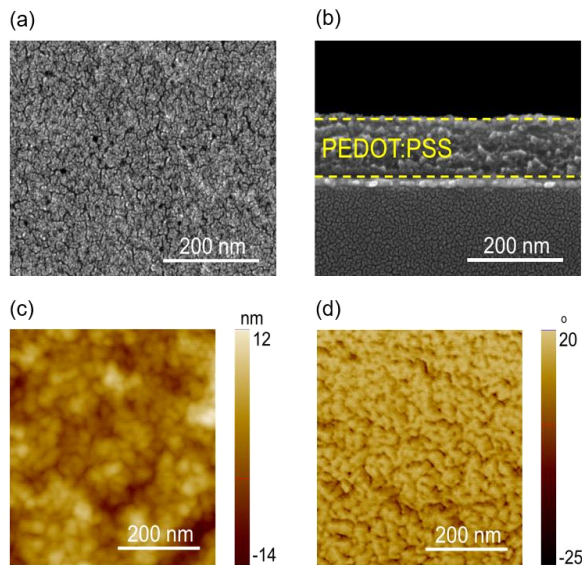


그림 1. 제조된 EP-PEDOT:PSS 필름의 형태: (a,b) 상면에서의 (a), 측면에서의 SEM 이미지 (b); (c,d) 태핑 모드 AFM topography (c), phase 이미지 (d).¹⁶

많은 영역이 서로 얹혀 있어, 밝은 영역과 어두운 영역을 각각 형성하고 있음을 보여준다.^{20,21} PEDOT이 많은 영역은 평균 폭이 약 25 nm인 길고 불규칙한 형태를 보였다.

2.2 PEDOT:PSS 전극 기반 초고출력 유연 슈퍼커패시터 구현 및 전기화학적 특성 분석

PEDOT:PSS 전극은 H₂SO₄ 기반 수계 전해질에서 산화·환원 반응의 패러데이 반응이 아닌 전기 이중층을 형성하는 비패러데이 반응을 통해 에너지를 저장함이 밝혀졌다.²² 본 연구에서는 H₂SO₄와 poly(vinyl alcohol)(PVA)를 혼합한 젤 전해질을 사용하여 유연 슈퍼커패시터를 제작하였으며, 이는 화학적 반응이 아닌 이온의 물리적인 흡·탈착을 통해 에너지가 저장·방출됨을 의미한다. 실제로, 다양한 전기화학적 특성평가들을 통해 비패러데이 특성을 확인할 수 있다(그림 2, 3).

EP-PEDOT:PSS 기반 슈퍼커패시터의 셀 전압은 0.8 V로 설정하였다. 해당 영역에서 빠른 주사 속도 50-300 V s⁻¹에서도 매끄러운 직사각형의 순환 전압 곡선(cyclic voltammetry, CV) 개형이 관찰 및 잘 유지되며, 50 및 100 V s⁻¹에서 각각 약 1,006 및 940 $\mu\text{F cm}^{-2}$ 의 면적당 정전 용량(C_{areal})이 계산된다(그림 2a). 아울러, 그림 2b의 정전류 충·방전(galvanostatic charge discharge, GCD) 곡선은 직선 형태의 기울기와 아주 작은 수준의 IR drop을 갖는 삼각과 모양을 보인다(그림 2b). 또한, EP-PEDOT:PSS 기반의 유연 슈퍼커패시터는 1에서 10 mA cm⁻²로 전류 밀도가 증가함에 따라 C_{areal} 이 1,100에서 1,000 $\mu\text{F cm}^{-2}$ 로 약간만 감소하여 90% 이상의 높은 면적당 정전 용량 유지율을 보인다(그림 2c). 또한, 50,000회의

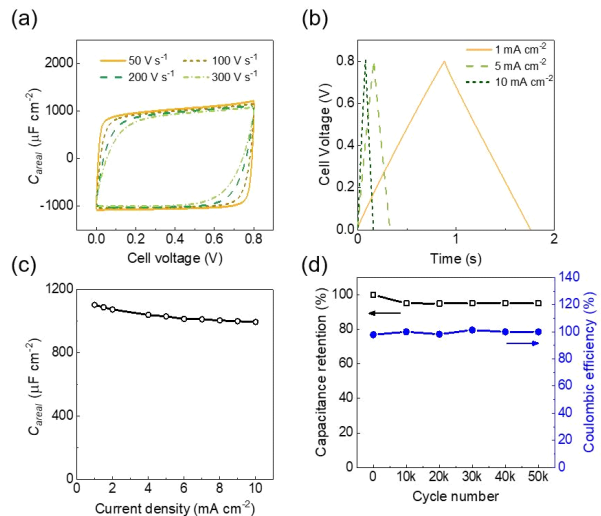


그림 2. EP-PEDOT:PSS 기반 유연 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성평가: (a) CV 곡선(주사속도 = 50-300 V s⁻¹), (b) GCD 곡선(전류 밀도 = 1, 5, 10 mA cm⁻²), (c) 면적당 정전 용량 vs. 전류 밀도, (d) 수명 안정성 평가: 정전 용량 유지율(검은색, 네모)과 쿨롱 효율(파란색, 동그라미) vs. 충·방전 사이클 수(전류 밀도 = 10 mA cm⁻²).¹⁶

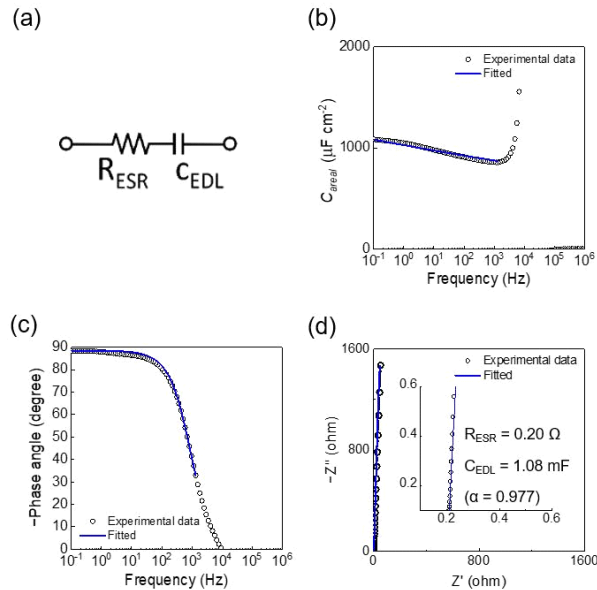


그림 3. EP-PEDOT:PSS 기반 유연 슈퍼커패시터의 전기화학 임피던스 분석 및 등가 회로 모델 피팅: (a) 피팅에 사용된 등가 회로 모델, (b) Bode 정전 용량 plot, (c) Bode phase plot, (d) Nyquist plot.¹⁶

연속적인 충·방전 이후(측정 조건 $I = 10 \text{ mA cm}^{-2}$) 약 95%의 정전 용량 유지와 약 100%의 높은 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)을 보이며 우수한 수명 안정성을 나타낸다(그림 2d).

더 나아가, 그림 3의 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy) 분석 및 등가 회로 모델(equivalent circuit model) 피팅을 통해 유연한 EP-PEDOT:PSS 기반 슈퍼커패시터의 고주파 영역에서의 빠른 응답 특성을 입증하였다. 피팅은 비패러데이 저장 메커니즘을 기반으로 저항과 전기 이중층 커패시터 요소를 고려한 모델을 기반으로 진행하였다(그림 3a). Bode 정전 용량 plot을 보면, 0.1 및 120 Hz에서 각각 1,084 및 904 $\mu\text{F cm}^{-2}$ 의 높은 C_{area} 값을 나타낸다(그림 3b). 한편, Bode phase plot은 120 Hz에서 이상적인 커패시터에 가까운 높은 음의 위상각($-\phi = 80^\circ$; 이상적인 커패시터는 $-\phi = 90^\circ$ 에 가까움)을 보임으로써, 60-Hz 교류라인 필터링 응용에 적용할 만큼 충분히 빠른 응답 속도 특성을 보인다(그림 3c). 마지막으로, 그림 3d의 Nyquist plot은 0.2 Ω 의 낮은 등가 직렬 저항(equivalent series resistance)과 거의 수직에 가까운 선 형태가 나타남(반원 또는 45° 기울기의 선이 나타나지 않음)을 통해 전형적인 전기 이중층 커패시터 거동을 보인다고 할 수 있다.²³

2.3 PEDOT:PSS 기반 초고출력 슈퍼커패시터의 우수한 유연 특성

초고출력 EP-PEDOT:PSS 슈퍼커패시터의 우수한 유연성과 기계적 내구성은 다양한 변형 및 반복 굽힘 조건 하에서

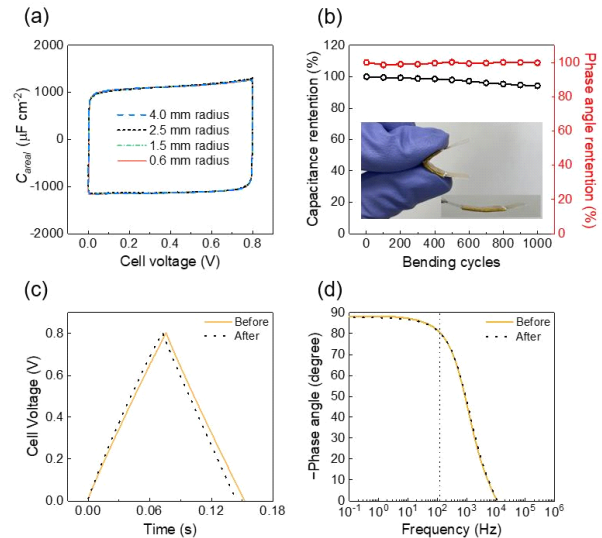


그림 4. EP-PEDOT:PSS 기반 슈퍼커패시터의 유연성 및 기계적 내구성 특성 평가: (a) 다양한 굽힘 반경에서의 CV 곡선(주사 속도 = 50 V s^{-1}), (b) 반복 굽힘에 따른 면적당 정전 용량 및 위상각 유지율 변화(굽힘 반경 = 2.5 mm, 1,000회), (c,d) 굽힘 안정성 평가 이후 GCD 곡선 (c) 및 Bode phase plot 변화 비교 (d).¹⁶

입증되었다(그림 4). 다양한 굽힘 조건(굽힘 반경 = 4.0, 2.5, 1.5, 0.6 mm)에서 측정된 CV 곡선을 보면 눈에 띄는 변화가 나타나지 않는데, 이를 통해 제조된 슈퍼커패시터의 높은 유연성을 확인할 수 있다(그림 4a). 또한, 2.5 mm의 굴곡 반경에서 1,000회의 반복 굽힘 주기 동안 전기화학적 성능은 약 94%의 정전 용량 유지율과 약 100%의 위상각 유지율로 특성이 잘 유지됨을 알 수 있다(그림 4b). 또한, 1,000회의 굽힘 후에 얻어진 GCD 곡선과 Bode phase plot 형태에서 거의 변화가 나타나지 않음을 통해 탁월한 기계적 내구성을 확인할 수 있다(그림 4c,d).

2.4 PEDOT:PSS 기반 초고출력 슈퍼커패시터의 교류라인 필터링 응용 가능성

본 연구에서 개발된 초고출력 유연 EP-PEDOT:PSS 기반 슈퍼커패시터가 60-Hz 교류라인 필터링에 사용되는 커패시터를 대체할 수 있음을 그림 5에서 보여준다. 교류 라인 필터링 회로는 full-wave bridge rectifier, EP-PEDOT:PSS 유연 슈퍼커패시터, 그리고 부하 저항으로 구성된다(그림 5a). 먼저, 함수 발생기에서 출력된 교류 전압($V_{\text{peak}} = \pm 0.95 \text{ V}$, 60 Hz)이 회로의 입력 신호로 인가되었다(그림 5b). 이후 네 개의 다이오드로 구성된 full bridge rectifier를 사용하여 교류 신호($V_{\text{peak}} = \pm 0.95 \text{ V}$, 60 Hz)를 직류 신호($V_{\text{peak}} = \pm 0.81 \text{ V}$, 60 Hz; 그림 5c)로 정류하였다. 마지막으로, 정류된 펄스 형태의 직류 신호는 저항과 병렬로 연결된 EP-PEDOT:PSS 슈퍼커패시터에 의해 평평하게 되어 일정한 직류 전압(0.74 V)으로 변환된 것을 확인할 수 있다(그림 5d). 변환된 매끄러운

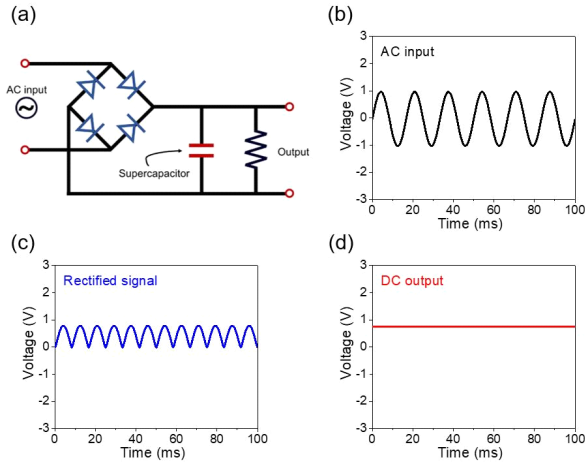


그림 5. EP-PEDOT:PSS 기반 슈퍼커패시터의 교류라인 필터링 성능 시연: (a) 교류라인 필터링 전기 회로도 모식도, (b) 교류 입력 신호 ($V_{\text{peak}} = \pm 0.95$ V, 60 Hz), (c) 정류된 펄스 형태의 직류 신호 ($V = 0-0.81$ V, 120 Hz), (d) 슈퍼커패시터에 의해 변환된 직류 출력 신호 (~ 0.74 V, 10 k Ω).^{6,16}

직류 출력 신호를 통해 EP-PEDOT:PSS 기반 슈퍼커패시터의 우수한 교류 라인 필터링 성능을 확인할 수 있다.

2.5 타연구 대비 PEDOT:PSS 기반 초고출력 슈퍼커패시터의 우수성

연구 결과를 종합해보면, 개발된 유연한 EP-PEDOT:PSS 슈퍼커패시터는 고주파 영역(예: 120 Hz)에서 높은 정전 용량을 제공하는 동시에 빠른 응답 속도(즉, $-\phi \sim 80^\circ$)를

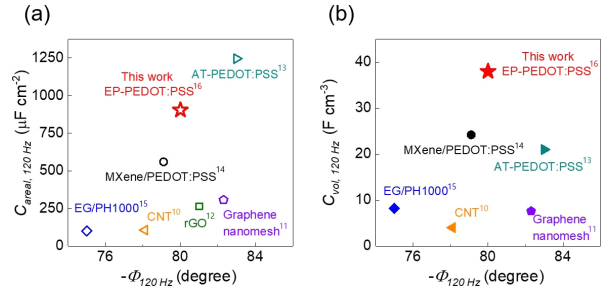


그림 6. (a,b) EP-PEDOT:PSS 기반 슈퍼커패시터의 120 Hz에서의 면적당 정전 용량(a)과 부피당 정전 용량(b) 특성을 교류라인 필터링이 가능한 기존 고체 기반 초고출력 유연 슈퍼커패시터들과의 비교(EP-PEDOT:PSS = 전기중합된 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate); AT-PEDOT:PSS = 산 처리된 PEDOT:PSS; EG = 박리된 그래핀; PH1000 = 상업용 PEDOT:PSS; rGO = 환원된 산화 그래핀; CNT = 탄소나노튜브).¹⁰⁻¹⁶

나타낸다. EP-PEDOT:PSS와 기존에 보고된 모든 고체 유연 60-Hz 교류라인 필터링 슈퍼커패시터의 면적당 정전 용량 ($C_{\text{areal}, 120 \text{ Hz}}$)과 부피당 정전 용량($C_{\text{vol}, 120 \text{ Hz}}$)을 각각 120 Hz에서의 음의 위상각에 대해 그림 6a와 b에 나타내었고, 표 1에 주요 정보를 요약하였다.

여기서 유연한 EP-PEDOT:PSS 슈퍼커패시터의 C_{areal} 과 C_{vol} 값은 각각의 그래프 내 상단에 위치하며, 특히, 본 연구의 38 F cm⁻³의 C_{vol} 값은 보고된 고체 기반 초고출력 슈퍼커패시터의 결과들보다 우수하다(그림 6b, 표 1). 특히, PEDOT:PSS 기반 유연 슈퍼커패시터는 일반적으로 탄소 기반 유연 슈퍼커패시터보다 $C_{\text{areal}, 120 \text{ Hz}}$ 와 $C_{\text{vol}, 120 \text{ Hz}}$ 측면에서 우수한 성능을 보였다.

표 1. EP-PEDOT:PSS 슈퍼커패시터와 교류라인 필터링에 사용된 초고출력 유연 슈퍼커패시터들과의 성능 비교

전극*	집전체	Electrolyte	$-\phi_{120 \text{ Hz}}^a$ (degree)	C_{vol}^b at 120 Hz (F cm ⁻³)	C_{areal}^c at 120 Hz ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	유연 성능	참고 문헌
EP-PEDOT:PSS	Au/Ti/Ti foil	1 M H ₂ SO ₄ / PVA gel	80	38	904	굽힘 가능 및 높은 내구도 ($C_{\text{retention}} = 94\%$, $P_{\text{retention}} = 100\%$, 1,000 회)	16
AT-PEDOT:PSS	Graphite foil	1 M H ₂ SO ₄ / PVA gel	83	21	1246	굽힘 가능	13
Mxene (Ti ₃ C ₂)/ PEDOT:PSS	Au-coated PET	3 M H ₂ SO ₄ / PHEMA/PVA gel	79.1	24.2	560	굽힘 가능	14
EG/PH1000	Au-coated PET	1 M H ₂ SO ₄ / PVA gel	74	8.2	127	굽힘 가능	15
Graphene nanomesh film	Au-coated PET	PVA/KOH gel	82.3	7.6	306	굽힘 가능 및 높은 내구도 ($C_{\text{retention}} \sim 100\%$, 500 회)	11
rGO fibers	-	H ₂ SO ₄ /PVA gel	81.1	N/A	264	굽힘 가능 및 높은 내구도 ($C_{\text{retention}} = 97.2\%$, 4,000 회)	12
CNT	Al foil	EMImNTf ₂ / PS-PEO-PS gel	78.1	4.1	106	굽힘 가능 및 높은 내구도 ($C_{\text{retention}} \sim 100\%$, 1,200 회)	10

*EP-PEDOT:PSS = 전기중합된 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate); AT-PEDOT:PSS = 산처리된 PEDOT:PSS; EG = 박리된 그래핀; PH1000 = 상업용 PEDOT:PSS; rGO = 환원된 산화 그래핀; CNT = 탄소나노튜브; PET = 폴리에틸렌 테레프탈레이트; PVA = poly(vinyl alcohol); PHEMA = poly(2-hydroxyethyl methacrylate), EMImNTf₂ = 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; PS-PEO-PS = poly(styrene-block-ethylene oxide-block styrene).

^a120 Hz에서의 음의 위상각; ^b부피당 정전 용량; ^c면적당 정전 용량.

이는 홀을 전도시키는 PEDOT과 이온을 전도시키는 PSS 영역으로 구성된 연속적인 이중상 PEDOT:PSS 구조에 기인하며, 강인한 기계적 유연성과 내구성을 갖추면서 고주파에서도 높은 면적 및 부피당 정전 용량을 제공할 수 있음을 보여준다.² 결론적으로, PEDOT:PSS 기반 슈퍼커패시터의 높은 부피 효율성과 우수한 유연성은 교류라인 필터링 응용 분야에서 사용되는 기존의 부피가 크고 딱딱한 알루미늄 전해 커패시터와 비교했을 때 상당한 이점을 보인다고 할 수 있다.

3. 결론

본 연구에서는 고주파 응용을 위한 전기중합 방식으로 제작된 PEDOT:PSS 필름과 H_2SO_4 -PVA 젤 전해질을 기반으로 한 초고출력 유연 슈퍼커패시터를 개발하였다. 이중상 구조를 가진 EP-PEDOT:PSS 전극은 전기중합을 통해 금속 기관 위에 직접 제작되었다. EP-PEDOT:PSS 기반의 유연 슈퍼커패시터는 300 V s^{-1} 까지 직사각형의 CV 곡선 유지 및 삼각형 형태의 GCD 곡선을 포함하여 고성능 전기 이중층 커패시터의 특성을 나타내었으며, 1에서 10 mA cm^{-2} 사이에서 90% 이상의 정전 용량 유지율과 50,000 사이클 동안 약 95%의 정전 용량이 유지됨을 통해 우수한 수명 안정성을 알 수 있었다. 또한, 전기화학 임피던스 분석 결과를 통해 유연 슈퍼커패시터의 고주파 응답 속도를 확인할 수 있었고, 120 Hz에서 -80° 의 위상각, 면적당 정전 용량(C_{areal} , $904 \mu\text{F cm}^{-2}$) 및 부피당 정전 용량(C_{vol} , 38 F cm^{-3})을 각각 나타내었다. 특히, 초고출력 EP-PEDOT:PSS 유연 슈퍼커패시터는 기존에 보고된 고성능 고체 초고출력 유연 슈퍼커패시터들 중에서 120 Hz에서 가장 높은 부피당 정전 용량인 38 F cm^{-3} 를 나타내었다. 또한, 유연 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성이 다양한 굽힘 조건에서도 우수하게 유지되는 것을 통해, 소자의 뛰어난 유연성과 높은 기계적 내구도를 보여주었다.

참고문헌

1. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat. Mater.*, **19**, 1151 (2020).
2. J. Park and W. Kim, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2003306 (2021).
3. A. González, E. Goikolea, J. A. Barrera, and R. Mysyk, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **58**, 1189 (2016).
4. N. Choudhary, C. Li, J. Moore, N. Nagaiah, L. Zhai, Y. Jung, and J. Thomas, *Adv. Mater.*, **29**, 1605336 (2017).
5. C. Choi, D. S. Ashby, D. M. Butts, R. H. DeBlock, Q. Wei, J. Lau, and B. Dunn, *Nat. Rev. Mater.*, **5**, 5 (2020).
6. N. Ji, J. Park, and W. Kim, *ACS Omega*, **4**, 18900 (2019).
7. L. Han, J. Luo, R. Zhang, W. Gong, L. Chen, F. Liu, Y. Ling, Y. Dong, Z. Yong, Y. Zhang, L. Wei, X. Zhang, Q. Zhang, and Q. Li, *ACS Nano*, **16**, 14951 (2022).
8. H. Cheng, J. Meng, G. Wu, and S. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **58**, 17465 (2019).
9. F. Niu, X. Han, H. Sun, Q. Li, X. He, Z. Liu, J. Sun, and Z. Lei, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **9**, 4146 (2021).
10. Y. J. Kang, Y. Yoo, and W. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 13909 (2016).
11. Z. Zhang, M. Liu, X. Tian, P. Xu, C. Fu, S. Wang, and Y. Liu, *Nano Energy*, **50**, 182 (2018).
12. J. Zhao, Y. Zhang, J. Yan, X. Zhao, J. Xie, X. Luo, J. Peng, J. Wang, L. Meng, and Z. Zeng, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 993 (2019).
13. M. Zhang, Q. Zhou, J. Chen, X. Yu, L. Huang, Y. Li, C. Li, and G. Shi, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 2005 (2016).
14. G. S. Gund, J. H. Park, R. Harpalsinh, M. Kota, J. H. Shin, T.-i. Kim, Y. Gogotsi, and H. S. Park, *Joule*, **3**, 164 (2019).
15. Z. S. Wu, Z. Liu, K. Parvez, X. Feng, and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **27**, 3669 (2015).
16. S. Suh, K. Kim, J. Park, and W. Kim, *Chem. Eng. J.*, **463**, 142377 (2023).
17. B. D. Paulsen, K. Tybrandt, E. Stavrinidou, and J. Rivnay, *Nat. Mater.*, **19**, 13 (2020).
18. S.-M. Jeong, T. Lim, J. Park, C.-Y. Han, H. Yang, and S. Ju, *Nat. Commun.*, **10**, 4334 (2019).
19. M. Grzeszczyk, M. Molas, K. Nogajewski, M. Bartoš, A. Bogucki, C. Faugeras, P. Kossacki, and A. Babinski, *Sci. Rep.*, **10**, 4981 (2020).
20. J. H. Lee, Y. R. Jeong, G. Lee, S. W. Jin, Y. H. Lee, S. Y. Hong, H. Park, J. W. Kim, S.-S. Lee, and J. S. Ha, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 28027 (2018).
21. A. V. Volkov, K. Wijeratne, E. Mitraka, U. Ail, D. Zhao, K. Tybrandt, J. W. Andreasen, M. Berggren, X. Crispin, and I. V. Zozoulenko, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1700329 (2017).
22. K. Kim, J. Park, J. Lee, S. Suh, and W. Kim, *ChemSusChem*, **16**, e202202057 (2023).
23. J. R. Miller, R. Outlaw, and B. Holloway, *Science*, **329**, 1637 (2010).