자기조립을 이용한 하이드로겔의 선택적 표면 개질 기술

Preferential Interfacial Engineering of Hydrogel Based on Self-assembly Principles

임혜승 · 고종국 | Hyeseoung Lim · Jongkuk Ko

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

1. 서론

하이드로겔은 3차원의 고체상과 그 주위를 채우고 있는 물로 구성되어 있는 재료로 내부에 물이 50% 이상으로 많은 양을 차지하고 있다. 일반적으로 3차원의 고체상은 네트워크 구조의 가교반응으로 이루어진 친수성 고분자로 구성되어 있으며, 그 주위에 물 또는 수용액을 담지하고 있다. 따라서 액체와 고체의 특성을 동시에 가지며, 사용되는 단량체의 종류, 농도 및 비율, 가교제의 종류 및 농도, 액체상에 존재하는 첨가제 종류 등에 따라서 다양한 조합으로 존재할 수 있다. 이러한 이유로 다른 연성재료가 가질 수 없는 독특한 특성을 보이는데, 대표적으로 생체조직과 유사한 기계적 물성, 생체적합성, 높은 투명도, 신축성, 화학적 다양성, 내부 물질 담지, 자극 감응성 등이다. 반면, 내부의 수분이 쉽게 증발하거나, 외부 자극에 쉽게 변형되어 유용한 성능들을 쉽게 잃을 뿐만 아니라, 전기전도도가 일반적으로 아주 낮다는 한계점을 동시에 가지고 있기도 하다 (그림 1).[1-7]

하이드로겔의 광범위한 활용을 위해서 이러한 한계를 극복하기 위한 방법이 필요하며, 자연에서 발견되는 전략을 통해서 그 해답을 찾을 수 있다. 자연계에서 하이드로겔의 독특한 화학적/구조적 특성은 과일, 동물의 알 및 다양한 생체조직 등에서 발견되며, 하이드로겔과 마찬가지로 외부환경의 영향에 취약한 특성을 가지고 있다. 자연에서는 이를 해결하기 위해 표면에 새로운 구조를 도입하거나 다른 재료와 결합하는 생존 전략을 사용한다. 과일은 내부의 수분과 영양분을 보호하기 위해서 껍질이라는 구조를 도입하고 있으며, 어류의 알은 높은 염도로부터 보호하기 위해 다층의 얇은 막을 활용한다. 뿐만 아니라, 연골 조직의 경우, 홀로 존재하지 않고 뼈 및 근육 조직과 유기적인 결합을 유지하여 서로의 특성을 상호보완하고, 외부로부터의 힘을 적절히 분산시키고 있다. 즉, 공통적으로 내부의 특성을 유지하면서 표면만 선택적으로 개질하는 방법을 통해 문제를 해결하고 있다. 하이드로겔도 마찬가지의 방법을 활용할 수 있을 것이다.

하이드로겔의 한계들을 개선하여 그 활용도를 높이기 위해서는 마찬가지로 하이드로겔의 내부의 성질에 영향을 주지 않으면서 표면의 특성만 선택적으로 조절할 수 있는 방법이 필요하다. 하지만, 그림 1에서 알 수 있듯이 하이드로겔의 내부의 많은 물의 존재와 표면에 항시적으로 존재하는 수화층은 선택적인 표면 개질을 어렵게 하여, 여전히 도전적인 과제로 남아있다. 내부의 많은 물의 존재는 표면에 존재하는 고분자가 안정적으로 다른 분자와 상호작용하기 어려운 환경을 제공하며, 특히나 항시 존재하는 수화층은 소수성 재료의 접근 및

Author

임혜승

2019-현재 가천대학교 화공생명공학부

고종국

2012 서울대학교 화학생물공학부 (학사)
2018 서울대학교 화학생물공학부 (박사)
2018-2021 고려대학교 화공생명공학과 연구교수
2021-2023 막스플랑크 연구소 (Post-Doc.)
2023-현재 가천대학교 화공생명배터리공학부 조교수

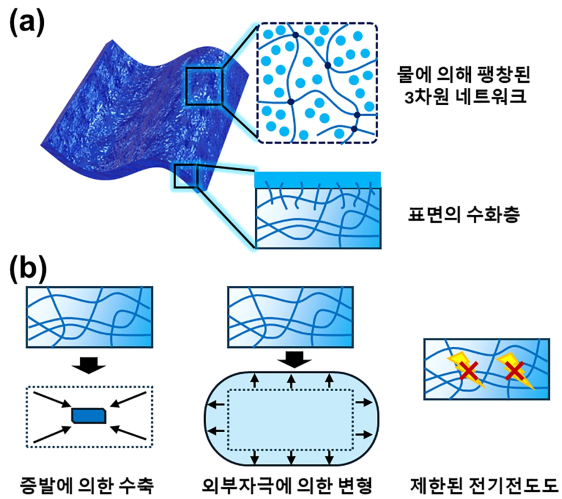

그림 1. (a) 하이드로겔의 대표적인 특성인 내부의 많은 수분과 표면의 수화층을 나타낸 개요도. (b) 하이드로겔의 대표적인 한계들을 나타낸 개요도.

상호작용을 제한하여 안정적인 결합을 어렵게 한다. 이러한 독특한 환경, 주변에 물이 많은 친수성 고분자를 적절히 자기조립하는 것이 중요하며, 해당 측면에서 제시되고 있는 최근 접근법들을 소개하고자 한다.

2. 본론

하이드로겔의 내부 특성에 영향을 끼치지 않으면서 표면을 선택적으로 개질할 수 있는 최근에 보고된 효과적인 방법들을 소개하고자 한다. 물이 많은 환경에서 친수성 고분자 또는 다른 분자들을 적절히 자기조립 시키는 것이 핵심이며, 특히 친수성을 가지는 하이드로겔의 표면에 소수성을 부여할 수 있는 방안들에 대해 좀 더 집중해서 설명하고자 한다. 더 나아가 실제 이것이 적용되어 하이드로겔의 한계점들을 효과적으로 극복한 연구들을 살펴보고자 한다.

2.1 하이드로겔 선택적 표면 개질 방법

최근 보고되고 있는 유망한 4가지 방법을 살펴보고자 한다 (그림 2). 1) 하이드로겔 고분자의 표면 재정렬, 2) 고분자 브러쉬, 3) 고분자 코팅, 4) 나노입자의 자기조립을 활용하는 방법이 효과적인 방법으로 제시되고 있다.

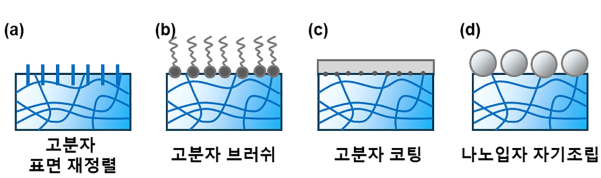

그림 2. 자기조립 기반 하이드로겔의 선택적 표면 개질을 위한 방법 개요도: (a) 고분자 표면 재정렬 이용, (b) 표면에서 고분자 브러쉬의 성장, (c) 고분자 코팅, (d) 표면에서 나노입자의 자기조립.

2.1.1 고분자 표면 재정렬

하이드로겔은 친수성이며 많은 양을 물을 동시에 담지하고 있다. 이로 인해, 내부의 특성을 바꾸지 않으면서 표면의 특성만을 선택적으로 소수성으로 바꾸기는 어려운 일이다. 최근 하이드로겔에 대한 추가적인 물질 도입 없이, 표면의 고분자의 재정렬을 이용한 방법이 제시되고 있다. 구조적으로 동적인 하이드로겔을 외부의 상호작용을 이용하여, 표면만 소수성으로 변경할 수 있게 된다.[8,9]

특히 소수성 특징을 가지는 몰드를 활용하여 하이드로겔의 화학적 조성과 본래의 물성을 변경하지 않고, 하이드로겔 표면의 친수성을 소수성으로 변경하기 위한 방법이 보고되었다 (그림 3).[8] 먼저 소수성의 고분자 브러쉬를 유리 몰드 위에 생성한 후에 해당 몰드에서 하이드로겔 중합 반응을 유도한다. 젤화 과정 중에 몰드의 소수성 고분자가 하이드로겔 표면의 소수성을 가지는 고분자 주사슬과 상호작용하여, 하이드로겔의 구조적인 재정렬을 유도한다(그림 3a). 결과적으로 생성된 몰드와 접촉된 하이드로겔의 표면은 소수성을 가지는 고분자 주사슬의 비율 높일 수 있으며, 표면의 소수성을 크게 증가시킬 수 있게 된다. 실제 물방울의 접촉각을 측정해보면 약 35°에서 약 120°까지 증가하여 높은 소수성을 부여할 수 있음을 확인하였다(그림 3b).

2.1.2 고분자 브러쉬 표면 성장

하이드로겔 표면에 고분자 브러쉬를 형성하는 방법을 통해 표면 특성을 제어할 수 있으며, 주로 원자전이 라디칼 중합법 (ATRP, atom transfer radical polymerization)을 활용하여 진행된다.[10,11] 특히, 순차적인 표면개시 원자전이 라디칼 중합법(sequential SI-ATRP)을 활용할 경우, 그림 4와 같이

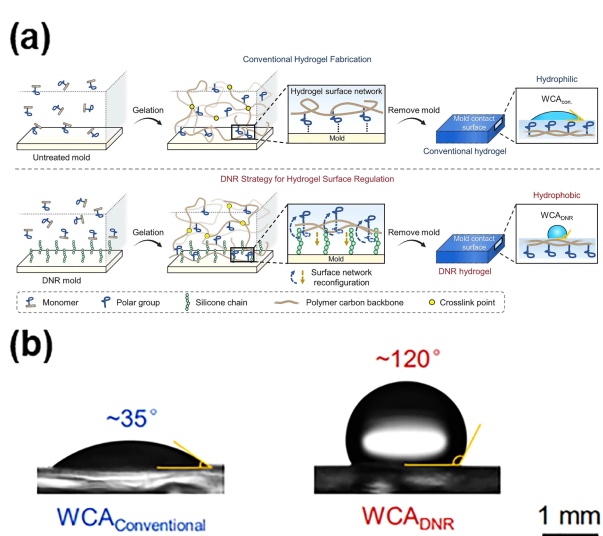

그림 3. (a) 소수성의 몰드를 이용한 하이드로겔의 표면 고분자 재정렬 기반 표면 특성 개질 방법의 개요도. (b) 소수성 처리된 몰드와 그렇지 않은 몰드로 제작된 하이드로겔의 표면 접촉각 특성 결과.[8]

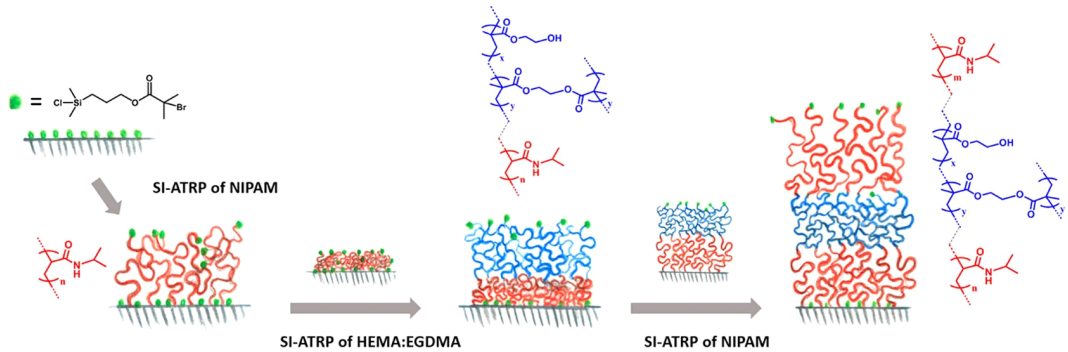

그림 4. 순차적 표면개시 원자전이 라디칼 중합법을 이용하여 하이드로겔 표면에 순차적으로 고분자 브러쉬를 형성시키는 과정의 개요도.[11]

하이드로겔 표면에 다층의 고분자 층을 형성할 수 있게 된다. 기존에 잘 알려진 고분자 화학의 원리를 활용할 수 있다는 장점을 갖지만, 적용 가능한 하이드로겔의 종류가 제한적이며 표면 처리되는 밀도 및 두께를 일정 수준 이상으로 제어하기 어렵다는 한계를 가진다.

2.1.3 고분자 코팅

하이드로겔에 소수성 고분자를 효과적으로 코팅할 수 있는 방법도 제시되었다. 특히나, 고분자/오일 이중층을 형성시켜 하이드로겔 내부를 효과적으로 보호하여 높은 안정성을 확보할 수 있음이 최근 보고되었다(그림 5).[12,13] 해당 방법은 개시제를 하이드로겔 표면에 흡착시킨 후 단량체 용액에 담지하여 표면에서 중합반응이 일어나도록 유도하는 방식으로 진행된다. 구체적으로는 벤젠에 녹아있는 개시제(azobisisobutyronitrile) 용액에 하이드로겔을 담지한 후, 벤젠을 증발시켜 개시제가 하이드로겔 표면에 흡착되도록 유도한다.

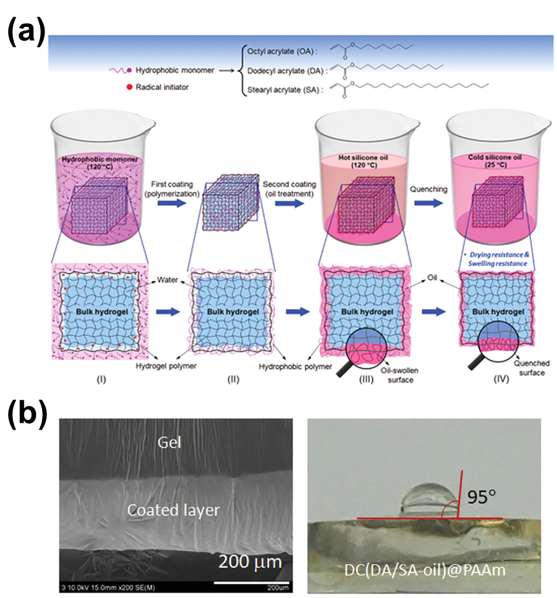

그림 5. (a) 하이드로겔 표면에 대한 소수성 고분자의 코팅 과정 개요도. (b) 코팅된 하이드로겔의 단면 이미지.[12]

이후 소수성 단량체에 개시체 처리된 하이드로겔을 넣어 중합 반응을 유도한다. 이때, 코팅되는 고분자 층의 두께는 중합 시간을 조절하여 제어할 수 있다. 이후 실리콘 오일에 담지할 경우, 코팅된 소수성 고분자층이 오일을 흡수하여 추가적인 오일 코팅층을 형성할 수 있게 된다. 이러한 이중 소수성 코팅막은 하이드로겔의 공기 중에서 나타나는 물 분자의 증발을 방지할 뿐만 아니라, 물 속에서 외부의 수용액으로부터 내부 하이드로겔로의 침투를 차단하여 하이드로겔을 외부환경으로부터 안정적으로 보호하는 역할을 수행하게 된다.

2.1.4 나노입자의 자기조립

계면에서 자기조립된 나노입자를 매개로 하여, 하이드로겔 표면을 처리하여 기능성을 부여하는 연구도 활발히 수행되고 있다.[14-16] 나노입자가 나노가교(nanobridge) 역할을 하는 것으로, 하이드로겔의 표면에서 자기조립시켜 부착한 후 이 표면을 접착하고자 하는 상대 고분자에 접근하여 양쪽 면의 고분자 사슬이 나노입자 표면에 물리적으로 흡착되어 안정적인 결합을 유도할 수 있게 된다(그림 6a). 이러한 자기조립된 나노입자 기반 나노가교 접근법은 실리카 나노입자, 산화철 나노입자, 셀룰로오스 나노결정, 은-실리카 나노입자 및 폴리(L-락타이드) (PLLA) 기반의 나노입자 등 다양한 나노입자를 활용할 수 있는 접근법으로, 합성 하이드로겔 뿐만 아니라 생체 조직에 대해서도 그 표면을 효과적으로 개질할 수 있다. 실제로 나노입자 용액을 하이드로겔 표면 위에 도포한 후, 접착하고자 하는 재료 위에서 누르는 것 만으로도 접착이 가능하며, 다양한 하이드로겔 뿐만 아니라 생체조직에도 손쉽게 하이드로겔의 변형없이 접착시킬 수 있다.

해당 방법은 다양한 나노입자를 손쉽게 활용할 수 있지만, 나노입자의 제한된 밀집도에서만 효과적인 방법이다. 최근 들어, 나노입자의 층상자기조립(layer-by-layer assembly)을 활용할 경우 더욱 안정적이면서 높은 밀집도의 나노입자층을 하이드로겔 표면에 도입할 수 있음이 보고되었다(그림 6b).[17,18] 나노입자의 계면에서 리간드 치환 과정 중 발생하는 자기

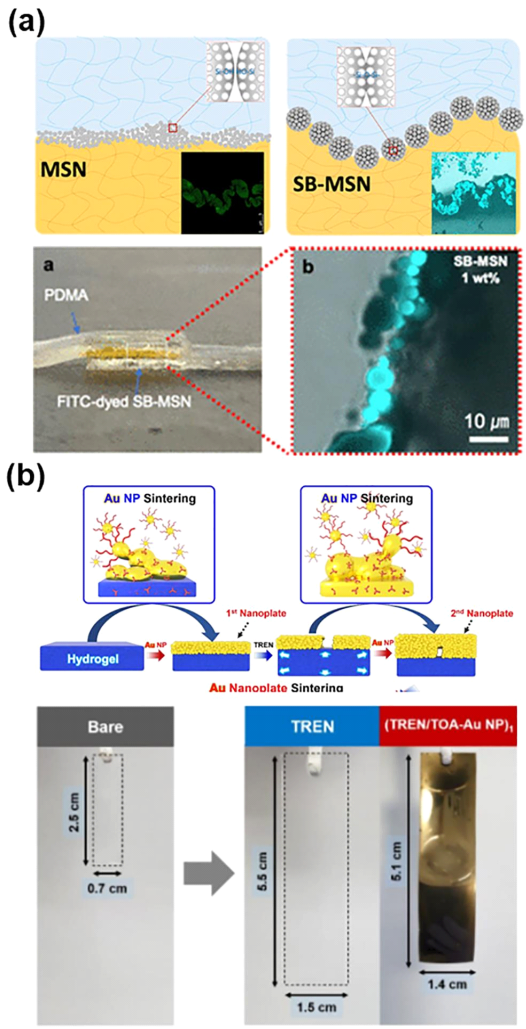

그림 6. (a) 나노입자의 물리적 흡착 기반 자기조립을 이용한 표면 개질법의 개요도 및 코팅 후 결과 이미지.[16] (b) 층상자기조립 기반 나노입자의 자기조립을 이용한 표면개질법과 코팅 후 결과 이미지.[17]

조립과 용융 현상을 이용하는 것으로 다양한 형태 및 종류의 하이드로겔에 적용 가능한 방법으로 주목받고 있다. 먼저, 아민기를 가지는 고분자(polyethylenimine) 수용액에 코팅하고자 하는 하이드로겔을 담지하여 내부로 침투시킨다. 이후 톨루엔 상에 분산된 테트라옥틸암모늄으로 안정화된 금 나노입자 용액에 담지할 경우, 계면에서 선택적인 리간드 치환 반응이 일어나면서 하이드로겔 표면에서 자기조립이 일어나고, 이를 통해 안정적인 나노입자 자기조립 층을 유도할 수 있다. 특히, 기존의 방법에서는 불가능했던 높은 밀집도를 유도할 수 있는 방법이어서 높은 전기전도도를 가지는 전극층까지 형성시킬 수 있는 장점을 가진다.

2.2 하이드로겔의 한계 극복

하이드로겔의 한계점들을 극복하는데 앞서 소개된 하이드로겔의 선택적 표면 개질 방법이 중요한 역할을 하게 된다. 이와 관련된 연구들을 소개하고자 한다.

2.2.1 향상된 접착력

일반적인 하이드로겔은 표면의 높은 수화층으로 다른 재료에 붙이기 어려울 뿐만 아니라 쉽게 탈착된다. 하이드로겔 표면만을 선택적으로 처리할 경우, 하이드로겔 자체의 성질에 대한 영향을 최소화하면서 높은 생체조직에 대한 접착력을 확보할 수 있으며, 이를 이용한 바이오메디컬 패치로 활용되는 연구들이 보고되고 있다. 고분자 표면 재정렬(2.1.1 단락)을 이용하여 소수성을 가지도록 유도할 경우, 하이드로겔에 비해 2-3배 이상의 높은 접착력(adhesion strength, ~30 kPa)과 계면 인성(interfacial toughness, ~500 J m^{-2})을 보이는 것이 보고되었다.[8] 계면에 존재하는 수화층을 제거하여 고분자끼리의 상호작용 및 자기조립 강화하는 것 만으로도 접착력을 향상시킬 수 있음을 보여준 결과로, 추가적인 하이드로겔 내부에 약물 담지를 통해 약물 전달이 가능한 바이오메디컬 패치로의 응용성도 함께 보고되었다.

더 나아가, 나노입자 조립법을(2.1.4 단락)을 통해 더 강한 결합과 함께 추가적인 기능성을 확보될 수 있음이 발표되었다 (그림 7). 나노입자가 부착하고자 하는 재료와 하이드로겔 사이에서 나노가교 역할을 하기 때문에 가능한 것으로, 어떠한 나노입자를 사용하고, 표면에 어떠한 처리를 하였는지에 따라 염증반응 조절, 향균, 이미징 등 다양한 특성을 추가적으로 가질 수 있다. 특히, 카복실기와 같이 높은 접착력을 가지는 기능성기를 나노입자 표면에 도입할 경우, 금속, 플라스틱과 같은 합성재료 뿐만 아니라 다양한 신체조직들에 1,000 J m^{-2} 이상의 높은 결합 에너지를 확보할 수 있게 된다. 이를 기반으로 스트레인 센서를 혈관에 안정적으로 부착하여, 작은 혈류 변화도 모니터링 할 수 있는 디바이스를 구현하였다.[19]

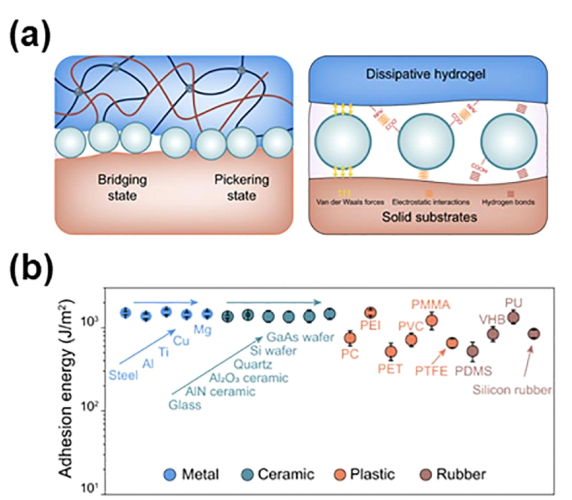

그림 7. (a) 계면에서 자기조립된 나노입자의 나노가교 역할을 나타낸 모사도. (b) 자기조립된 나노입자가 처리된 하이드로겔의 부착하고자 하는 재료에 따라 얻을 수 있는 결합 에너지 결과.[19]

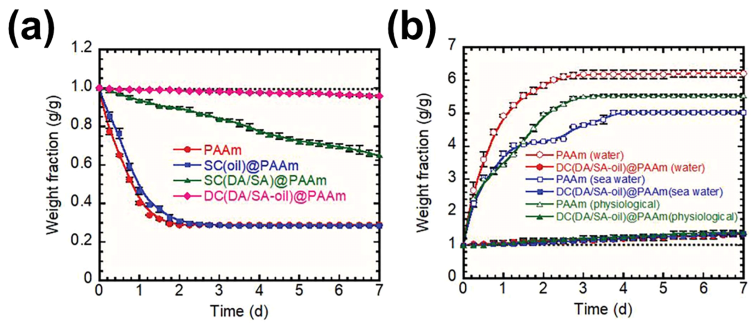

그림 8. (a) 공기 중에서 코팅 유무에 따른 하이드로겔 건조에 따른 질량 변화를 측정한 결과. (b) 다양한 수용액에 담지 하였을 때 코팅 유무에 따라 하이드로겔 질량 변화를 측정한 결과.[12]

2.2.2 외부환경으로부터 보호

하이드로겔은 다공성 구조에 물을 많은 담지하고 있는 특성으로 공기 중에 노출하였을 때, 쉽게 내부의 물이 증발로 사라지고, 이에 따라 구조가 변형/파괴되어 고유의 독특한 특성을 잃게 되는 한계를 가진다. 뿐만 아니라, 외부에 존재하는 수용액의 농도에 따라서 손쉽게 수축/팽창이 발생하여 변형이 일어나게 된다. 즉, 하이드로겔의 응용을 확장하기 위해서는 외부 환경으로부터 내부의 구조를 안정적으로 보호하는 것이 중요하다. 고분자 코팅(2.1.3 단락)을 통해 이러한 한계를 극복하기 위한 연구가 수행되고 있다.[12] 소수성 고분자층 뿐만 아니라 오일층이 추가된 이중층 구조는 오랜 기간 공기 중 건조 실험에서 안정적으로 내부의 수분을 유지하는 것을 확인하였다(7일 동안 질량변화 8% 이내). 또한, 고농도의 이온성 수용액에 담지된 상태에서도 코팅되지 않은 하이드로겔은 큰 부피 변화를 보였지만, 코팅이 존재할 경우 효과적으로 일정하게 그 부피를 유지할 수 있었다(그림 8).

2.2.3 높은 전기전도도 확보

하이드로겔의 높은 생체친화적인 특성을 활용하여 생체 전극으로 활용하거나, 내부에 존재하는 높은 이온 농도 및 자극감응성을 전자/로봇 소자로 활용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만, 기존의 방법으로는 하이드로겔의 전기전도도가 낮아(< 1,000 S cm^{-1})[20] 그 응용이 제한적일 수 밖에 없다. 높은 전기전도도를 확보하기 위해서는 하이드로겔 자체의 특성에 대한 영향을 최소화하면서 높은 전도도의 전극을 안정적으로 하이드로겔 표면에 형성시키는 것이 필수적임을 알 수 있다. 하지만, 기존의 사용된 방법인 전극 내부삽입, 열압착, 화학적 환원법 등은 모두 하이드로겔의 특성에 큰 영향을 주어서 효과적이지 않았다.[21-26] 또한, 기계적 변형 시 쉽게 전극이 탈착되는 한계를 보였다. 층상 자기조립법 기반 나노입자의 자기조립(2.1.4 단락)을 활용할 경우 이러한 문제를 해결할 수 있는 대안으로 제시되었다.[17,18] 나노입자의 자기조립을 이용하기에 나노 수준에서 얇은 전극(~ 100 nm)을 높은 안정성을 가지고 형성시킬 수 있을 뿐만 아니라, 형성된 나노입자 전극층은 상호 용융 현상에 의해 금속 결합이 형성되어 높은 전기전도도를 확보할 수 있었다. 실제로, ~ 4.1 × 10^4 S cm^{-1}의 높은 전기전도도를 가질 뿐만 아니라 주름진 다공성 구조를 가지는 하이드로겔 전극을 구현할 수 있다. 이렇게 형성된 전극은 전기삼투라는 독특한 현상을 낮은 전압(< 3 V)에서도 유도할 수 있어, 이를 기반으로 한 고성능의 액추에이터가 개발되었다.

3. 결론

하이드로겔은 액체와 고체의 특성을 동시에 가진 재료로 그 독특한 특성을 여러 분야에서 활용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 동시에 몇 가지 중요한 한계점들이 존재하며, 자기조립을 기반으로 한 선택적 개질법을 그 해결책으로 소개하였다. 즉, 하이드로겔 내부의 특성에 영향을 주지 않으면서 표면의 특성만 선택적으로 제어할 수 있는 기술과 관련하여, 현재 개발된 기술과 실제 적용된 사례를 통해 해당 기술의 어려움과 중요함을 살펴볼 수 있었다. 향후 더 많은 연구를 통해 생명체에서와 같이 더 다양한 종류/형태/크기의 하이드로겔에 일반적으로 적용될 수 있는 방법의 개발이 필요할 것이며, 이 과정에는 고분자 자기조립의 원리에 대한 기본적인 이해와 적용이 필수적일 것이다.

참고문헌

1. C. Yang and Z. Suo, *Nat. Rev. Mater.*, **3**, 125 (2018).
2. H. Yuk, B. Lu, and X. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 1642 (2019).
3. L. Hu, P.L. Chee, S. Sugiarto, Y. Yu, C. Shi, R. Yan, Z. Yao, X. Shi, J. Zhi, and D. Kai, *Adv. Mater.*, **35**, 2205326 (2023).
4. Y. Zhang, Y. Tan, J. Lao, H. Gao, and J. Yu, *ACS Nano*, **17**, 9681 (2023).
5. T. Zhu, Y. Ni, G.M. Biesold, Y. Cheng, M. Ge, H. Li, J. Huang, Z. Lin, and Y. Lai, *Chem. Soc. Rev.*, **52**, 473 (2023).
6. Y.S. Zhang, and A. Khademhosseini, *Science*, **356**, eaaf3627 (2017).
7. Y. Lee, W.J. Song, and J.-Y. Sun, *Mater. Today Phys.*, **15**,

100258 (2020).
8. B. Yi, T. Li, B. Yang, S. Chen, J. Zhao, P. Zhao, K. Zhang, Y. Wang, Z. Wang, and L. Bian, *Nat. Commun.*, **15**, 239 (2024).
9. L. Han, M. Wang, L. O. P.-López, X. Deng, and J. Cui, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1907064 (2019).
10. J. Collett, A. Crawford, P. V Hatton, M. Geoghegan and S. Rimmer, *J. Royal Soc. Interface*, **4**, 117 (2007).
11. S. N. Ramakrishna, M. Cirelli, E. S. Kooij, M. K. Gunnewiek, and E. M. Benetti, *Macromolecules*, **48**, 7106 (2015).
12. Md. T. I. Mredha, H. H. Le, J. Cui, and I. Jeon, *Adv. Sci.*, **7**, 1903145 (2020).
13. T. Zhu, C. Jiang, M. Wang, C. Zhu, N. Zhao, and J. Xu, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2102433 (2021).
14. S. Rose, A. Prevoteau, P. Elzière, D. Hourdet, A. Marcellan, and L. Leibler, *Nature*, **505**, 382 (2014).
15. K. Shin, J. W. Choi, G. Ko, S. Baik, D. Kim, O. K. Park, K. Lee, H. R. Cho, S. I. Han, S. H. Lee, D. J. Lee, N. Lee, H.-C. Kim, and T. Hyeon, *Nat. Commun.*, **8**, 15807 (2017).
16. J. S. Baik, S. A Kim, D.-W. Jung, W.-S. Chae, C. Pang, S. H. Bhang, L. Corté, and G.-R. Yi, *Chem. Mater.*, **34**, 584 (2022).
17. J. Ko, D. Kim, Y. Song, S. Lee, M. Kwon, S. Han, D. Kang, Y. Kim, J. Huh, J.-S. Koh, and J. Cho, *ACS Nano*, **14**, 11906 (2020).
18. J. Ko, C. Kim, D. Kim, Y. Song, S. Lee, B. Yeom, J. Huh, S. Han, D. Kang, J.-S. Koh, and J. Cho, *Sci. Robot.*, **7**, eabo6463 (2022).
19. Z. Pan, Q.-Q. Fu, M.-H. Wang, H.-L. Gao, L. Dong, P. Zhou, D.-D. Cheng, Y. Chen, D.-H. Zou, J.-C. He, X. Feng, and S.-H. Yu, *Nat. Commun.*, **14**, 5378 (2023).
20. Y. Zhao, Y. Ohm, J. Liao, Y. Luo, H.-Y. Cheng, P. Won, P. Roberts, M. R. Carneiro, M. F. Islam, J. H. Ahn, L. M. Walker, and C. Majidi, *Nat. Electron.*, **6**, 206 (2023).
21. M. Kotal, J. Kim, R. Tabassian, S. Roy, V.H. Nguyen, N. Koratkar, and I.K. Oh, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1802464 (2018).
22. X. P. Hao, C. Y. Li, C. W. Zhang, M. Du, Z. Ying, Q. Zheng, and Z. L. Wu, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2105481 (2021).
23. H. S. Wang, J. Cho, D. S. Song, J. H. Jang, J. Y. Jho, and J. H. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 21998 (2017).
24. I.-W. P. Chen, M.-C. Yang, C.-H. Yang, D.-X. Zhong, M.-C. Hsu, and Y. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 5550 (2017).
25. S. Ma, Y. Zhang, Y. Liang, L. Ren, W. Tian, L. Ren, *Adv. Funct. Mater.,* **30**, 1908508 (2020).
26. H. Zhang, Z. Lin, Y. Hu, S. Ma, Y. Liang, L. Ren, and L. Ren, *Adv. Sci.*, **10**, 2206135 (2023).