

친환경 웨어러블 열에너지 수확장치용 고분자 소재 기술 동향

Trend in Polymer Materials for Eco-Friendly Wearable Heat-Harvesting Devices

이세영 · 박민지 · 박태현 | Sae Young Lee · Min Ji Park · Tae Hyun Park

Department of Organic Materials Engineering, Chungnam National University,
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea
E-mail: taehyun.park@cnu.ac.kr

1. 서론

인간/사물/데이터 사이의 끊임없는 상호작용을 기반으로 하는 초연결 사회(hyper-connected society)의 급속한 발전에 따라 인간의 생리적 신호, 신체 움직임, 인체 정보, 건강 관리를 실시간으로 모니터링할 수 있는 웨어러블 전자기기에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다.^{1,2} 이러한 웨어러블 전자기기는 낮은 전력 소비를 위해 구성 요소의 소형화를 요구할 뿐만 아니라 친환경적으로 에너지를 공급하기 위해 유연한 웨어러블 자기 전원 시스템(self-powered system)에 대한 필요성을 가속화하고 있다.³⁻⁵ 이로 인해 인체가 일상 생활에서 자연스럽게 생산하는 지속 가능한 에너지에 대한 관심이 증가하고 있다(그림 1). 유망한 전략 중 하나는 손가락 움직임, 팔꿈치 굽힘, 무릎 굽힘, 발자국 충격 등 인체의 다양한 종류의 물리적 움직임을 전기에너지로 전환할 수 있는 마찰전기 나노 발전기(triboelectric nanogenerator)를 사용하는 것이다.⁶

한편, 인간의 피부는 끊임없이 열에너지를 발산하며 이는 열전(thermoelectric) 소재를 활용하여 전기 에너지로 변환하는데 유용하다(그림 2).⁷ 열전 소재를 활용한 전통적인 연구는 차가운 곳(T_c) 보다 뜨거운 곳(T_h)에서 더 큰 엔트로피를 갖는 자유 전하 캐리어(전자 또는 정공)를 활용하여 지속적인 전류를 생성하는 방식을 이용해왔다(그림 2a).⁸ 다시 말해, 자유 전하 캐리어의 열확산이 차가운 쪽으로 발생하여 주어진 온도 구배($\Delta T = T_h - T_c$)에서 지속적인 전류를 생성한다. 주로 열전 소재의 특성을 평가하기 위해서 제벡 계수(Seebeck coefficient, $S = \Delta V_{\text{output}} / \Delta T$, V_{output} 은 출력 전압)를 사용하는데, 이는 열전 소재가 동일한 온도 구배에서 얼마나 많은 출력 전압을 생성하는지를 의미한다. 최근에 전자 또는 정공을 활용하는 열전 소재의 능력은 크게 향상되었지만 여전히 낮은 제벡 계수를 보이며($\sim 100 \mu\text{V K}^{-1}$), 따라서 높은 출력 전압을 달성하기 위해서 다수의 p/n형 열전 소재의 직렬 연결을 요구한다.^{9,10} 이는 공정의 복잡성, 추가 비용을 초래하기 때문에 웨어러블 열에너지 수확장치에 적합하지 않다.

Author



이세영

2021-현재

충남대학교 유기재료공학과
(학사과정)



박민지

2021-현재

충남대학교 유기재료공학과
(학사과정)



박태현

2014
2020
2020-2020
2020-2022
2022-2024
2024-현재

연세대학교 신소재공학과 (학사)
연세대학교 신소재공학과 (박사)
한국과학기술연구원 스펀융합연구단 (Post-Doc.)
연세대학교 키우리 연구단 (Post-Doc.)
Linköping University, Laboratory of Organic Electronics (마리퀴리 펠로우, Post-Doc.)
충남대학교 유기재료공학과 조교수

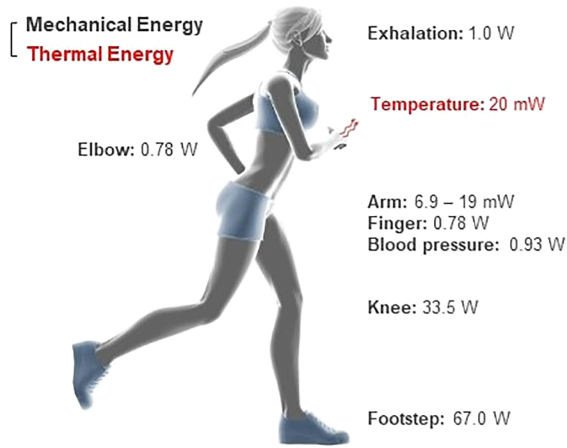


그림 1. 인체가 일상 생활에서 지속적으로 생산하는 물리적/열 에너지의 종류 및 총량.

향상된 제백 계수를 달성하기 위해 종래의 전자 또는 정공의 열확산을 활용하는 열전 소재와 다른 접근 방식을 갖는 이온 열전(ionic thermoelectric) 소재가 보고되었다(그림 2b,c).^{10-13,15-17,19-24} 첫째는 전해질이 주어진 온도 구배 하에서 연속적인 산화환원 반응이 일어나는 thermogalvanic cell이다(수 mV K^{-1}).^{11,12} 차가운 쪽(T_c)과 뜨거운 쪽(T_h)에서 서로 다른 전기화학적 산화/환원 반응이 발생하여 지속적인 전류를 생성하는 방식이다(그림 2b). 다른 이온 열전 메커니즘은 산화환원 반응이 발생하지 않는 전해질(redox-free electrolytes)에서 이온의 열확산, 즉 소렐 효과(Soret effect)를 활용하는 thermodiffusion cell 방식이며 보통 10 mV K^{-1} 이상의 향상된 제백 계수를 보인다(그림 2c).^{10,13-17,19-24} 따라서 이온 열전 소재를 활용하면 원하는 출력 전압을 위해 다수의 p/n형 열전 소재를 연결할 필요가 없으며 웨어러블 장치와의 통합을 단순화할 수 있는 장점을 갖는다.

한편, thermodiffusion cell에 기반한 이온 열전 소재의 작동 원리는 온도 구배가 존재하는 한 외부 회로를 통해 지속적인

전류를 생성하는 구동 방식과 다르다. 열확산에 기반한 열에너지 수확장치는 발전기(generator)가 아니라 축전기(capacitor)이며, 이는 열에너지를 전기에너지로 변환하여 저장한 후에 필요할 때 사용할 수 있다는 장점이 있다.^{10,13} 따라서, 온도 구배가 남아있더라도 전류는 축전기가 충전됨에 따라서 점차 감소하며 열에너지 수확장치의 충전이 완료된 후에는 궁극적으로 소멸한다.

충전 과정에서는 두 전극 사이에 위치한 전해질 내 이온의 열확산을 유도하여 전극/전해질 계면에 축적되지만, 전자 및 정공과 달리 확산된 이온은 외부 회로를 통과할 수 없다.¹³ 하지만 외부 회로를 통해 전자는 전극/전해질 계면에 축적된 이온에 의해 발생한 내부 전위차를 보상하게 되고 최종적으로 전해질/전극 계면에 전기 이중층 커패시터(electric double layer capacitor)가 형성된다.^{10,13} 효과적인 이온의 축적을 위해 넓은 표면적을 가진 전극으로 열에너지 수확장치를 제작하면 이온 열전을 활용하여 축전기를 충전하는 것이 가능하다. 이를 통해 이온 열전 커패시터(ionic thermoelectric capacitors)를 구현할 수 있으며, 해당 이온 열전을 활용한 열에너지 수확장치의 저장 가능한 에너지 총량은 이온 제백 계수(ionic Seebeck coefficient, $S_i = \Delta V_{\text{output}} / \Delta T$)에 아래와 같이 의존한다:

$$E = \frac{1}{2} C V_{\text{output}}^2 = \frac{1}{2} C (S_i \Delta T)^2$$

C 는 열에너지 수확장치의 정전 용량을 나타내고, V_{output} 은 주어진 온도 구배(ΔT)에서 출력 전압이며, S_i 는 이온 제백 계수이다. 여기서 이온 제백 계수(S_i)는 앞서 다룬 제백 계수와 동일하게 주어진 온도 구배에서 해당 열전 소재가 나타내는 출력 전압을 나타내지만, 전자/정공에 의한 효과가 아닌 이온의 열확산에 의존하여 발생하는 출력 전압을 말한다. 이후 외부 회로 연결을 끊어주면 저장된 전자들은 흐를 수

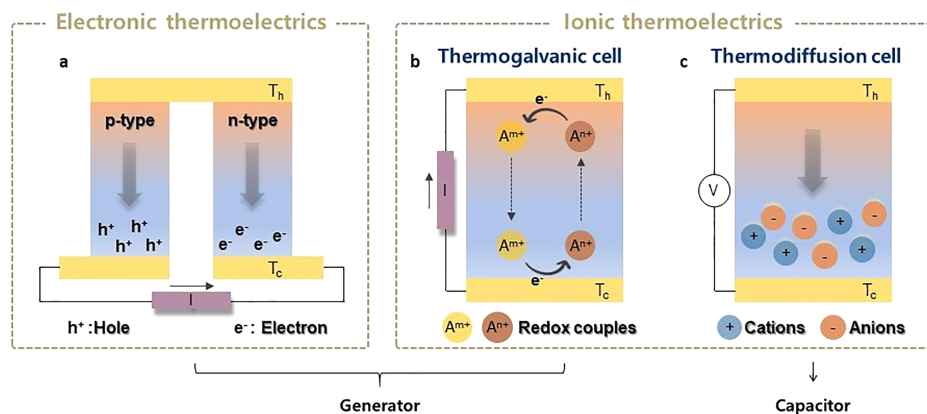


그림 2. (a) 전자/정공을 기반으로 하는 종래의 열전 소재 메커니즘(발전기). 이온을 활용한 열전 소재 메커니즘: (b) 연속적인 산화/환원 반응을 활용하는 thermogalvanic cell(발전기), (c) 열확산을 활용하는 thermodiffusion cell(축전기).

없게 되므로 축전기 형태로 열에너지를 전기에너지로 변환하여 저장할 수 있으며 사용을 원할 때 외부 회로를 다시 연결하여 방전시킬 수 있다. 방전 과정에서는 반대로 온도 구배가 사라지게 되고, 이에 따라 충전 과정에서 전극/전해질 계면에 축적된 이온들이 원래의 상태로 확산되어 돌아가게 된다. 따라서, 이온에 의해 유도된 내부 전위차가 존재하지 않기 때문에 전자가 충전 단계와 반대 방향으로 이동한다.

인간의 피부는 끊임없이 약 20 mW cm^{-2} 열에너지를 생산하기 때문에¹⁴ 체온을 활용한 웨어러블 열수확장치에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다(그림 1). 종래의 전자/정공 기반 열전 소재 메커니즘과 이온을 활용한 thermogalvanic cell는 웨어러블 열수확장치 분야에서 혁신적인 발전을 이루었지만 상대적으로 최근에 보고된 thermodiffusion cell을 활용하는 방식은 여전히 초기 단계에 머물러 있다. 본 특집에서는 thermodiffusion cell을 활용한 웨어러블 열수확장치를 구현하기 위한 신축성 있는 고분자 소재 전해질 기술에 대해 소개하고자 하며 체온을 활용한 열에너지 수확장치 연구 분야를 위해 해결해야 할 당면 과제가 무엇인지에 대한 조명하고자 한다.

2. 본론

본론에서는 웨어러블 열에너지 수확장치용 고분자 전해질 소재를 i) 삼성분계 고분자 복합체,¹⁵⁻¹⁷ ii) 고분자:이온성 액체 혼합물,²¹⁻²³ iii) 하이드로겔로²⁷⁻³¹ 분류하여 소개하고자 한다.

2.1 삼성분계 고분자 복합체

소재 및 소자를 사용하는 동안 국소부위의 파손과 찢어짐은 불가피하게 발생할 수 있다. 충분한 기계적 신축성과 자가 치유 능력을 보유한 이온 열전 소재는 유리한 장점이 될 수 있으며, 웨어러블 열에너지 수확장치의 수명을 향상시킬 수 있는 가능성을 제공한다.¹⁵⁻¹⁷

전주원, 장성연 교수 연구팀은 폴리아닐린(polyaniline, PANI), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산)(poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid), PAAMPSA), 피틴산(phytic acid, PA)으로 구성된 신축성 있고 자가 치유 가능한 삼성분계 고분자 복합체 전해질을 설계했다(그림 3a).¹⁶

PANI/PAAMPSA/PA 전해질은 외부 구동력 없이 세가지 성분 간의 동적 상호작용으로 초기 형태를 자발적으로 복원하는 자가 치유 능력을 보여주었으며, 이는 연속적으로 30회 이상의 절단/치유 사이클을 보였다. 신축성은 상대습도에 따라 달라졌으며, 최대 신축성은 80% 상대습도에서 750%에 달했다(그림 3b-d).

또한, 삼성분계 고분자 전해질은 온도 구배 하에서 다가양성

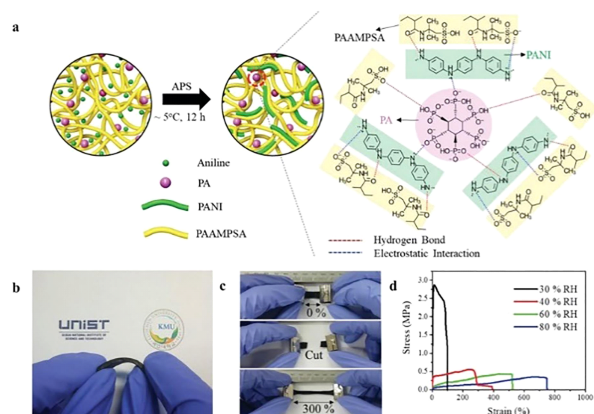


그림 3. PANI:PAAMPSA:PA 고분자 전해질의 (a) 화학 구조, (b) 사진, (c) 자가 치유 및 신축성, (d) 다양한 상대습도에서 PANI:PAAMPSA:PA의 응력-변형 곡선.¹⁶

PA로부터 제공된 양성자의 이동 경로를 제공했다. 온도 구배가 존재하는 환경에 노출되었을 때, 양성자는 PAAMPSA의 양성화된 술포산에 의해 확산될 수 있었다. 결과적으로, 삼성분계 PANI/PAAMPSA/PA 전해질은 50% 상대습도에서 1.3 mV K^{-1} 과 90% 상대습도에서 8.1 mV K^{-1} 의 이온 제벡 계수(ionic Seebeck coefficient, S_i)를 각각 나타냈다. 해당 전해질의 이온 전도도(ionic conductivity, σ_i)와 열 전도도(thermal conductivity, k)는 90% 상대습도에서 각각 237 mS cm^{-1} 및 $0.451 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 을 나타냈다.

50%의 기계적 변형이 일어난 상태에서 고분자 전해질에 4 K의 온도 구배를 가했을 때 출력 전압(output voltage, V_{output})은 우수한 신축성 덕분에 27.9 mV에서 29.2 mV로 거의 변하지 않았다. PANI/PAAMPSA/PA 전해질의 σ_i , k , V_{output} 은 반복적인 물리적 절단 및 치유 사이클 후에도 눈에 띄는 변화 없이 초기 성능을 유지했다.

2.2 고분자:이온성 액체 혼합물

이온성 액체(ionic liquid, IL)는 낮은 휘발성, 열 안정성, 높은 σ_i 의 장점을 보유하고 있기 때문에 배터리 전해질, 센서, 디스플레이 등 많은 연구가 활발히 활용되고 있다.¹⁸⁻²⁰

이온성 액체 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 트리플루오로 메탄술포산염(1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, EMIM⁺OTf⁻)와 고분자 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF-HFP), 플루오로계 계면활성제로 구성된 신축성 이온 열전 소재가 보고되었다.²¹ PVDF-HFP와 EMIM⁺OTf⁻는 이온 열전 성능을 위한 기계적 안정성과 선택적인 이온의 열확산을 유도하기 위함이며, 계면활성제의 -CH₂ 및 에틸렌 옥사이드 그룹은 EMIM⁺ 양이온과의 선택적인 상호작용에 기여하여 음이온에 비해

향상된 양이온의 열확산을 유도하였다. 따라서 전해질 내의 전위차를 증대시켰으며 결과적으로 S 가 향상되었다. PVDF-HFP: EMIM⁺OTf⁻ 전해질은 90% 상대습도에서 38.3 mV K⁻¹의 S 와 10.7 mS cm⁻¹의 σ 를 각각 나타냈다. 또한, 75%의 기계적 변형에도 S 와 σ 는 거의 변화하지 않았다. 70% 상대습도 조건에서 S 는 외부 자극이 없는 경우 27.3 mV K⁻¹, 75% 변형 시 25.9 mV K⁻¹로 측정되었으며, σ 는 초기 값의 91.1%로 약간 감소했다.

주어진 온도 구배에서 이온 열전 소재의 V_{output} 은 양이온 음이온 간 열확산의 차이에서 발생하며, 이는 각 이온의 열전달 (heat transport, Q^*)에 의해 결정된다. 전해질 내 이온의 Q^* 는 이온과 국소 환경 간의 상호작용, 예를 들어 쌍극자 상호작용, 수소 결합, 루이스 염기 상호작용과 기인한다.^{10,22,23}

Huang 교수 연구팀은 전해질 내부 PVDF-HFP 고분자와 혼합된 IL의 상호작용을 조절하여 p/n형(p형: $S_i > 0$, n형: $S_i < 0$) 이온 열전 소재를 설계하였다.²²

1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)아이드, EMIM⁺TFSI⁻)는 PVDF-HFP 고분자 내에서 EMIM⁺ 양이온과 TFSI⁻ 음이온의 열확산이 동일하여 내부 전위차에 대한 기여가 서로 상쇄되기 때문에 V_{output} 은 0에 가깝다. 그러나, PVDF-HFP/EMIM⁺TFSI⁻ 전해질에 리튬 테트라플루오로보레이트(lithium tetrafluoroborate, Li⁺BF₄⁻)을 첨가하면, Li⁺ 양이온은 TFSI⁻ 음이온과 강한 정전기적 상호작용을 보인다. 따라서 첨가된 BF₄⁻ 음이온의 Q^* 는 상대적으로 증가하여 90% 상대습도에서 -21 mV K⁻¹의 n형 이온 열전 소재의 특성($S_i < 0$)을 보였다. 반면, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드(1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, EMIM⁺Cl⁻)가 첨가된 경우에는 Cl⁻ 음이온이 EMIM⁺ 양이온과 수소 결합을 형성함에 따라 양이온의 Q^* 를 상대적으로 증가시켜 30 mV K⁻¹의 p형 이온 열전 소재 특성($S_i > 0$)을 유도했다. 10쌍의 p/n형 이온 열전 소재를 연결하여 60% 상대습도에서 약 0.25 V K⁻¹의 특성을 보였다.

폴리우레탄(polyurethane, PU)은 소프트 세그먼트로 인한 기계적 우수성과 구조적 다양성 덕분에 고분자 전해질에 신축성을 부여할 수 있다.²³ Ouyang 교수 연구팀은 PU와 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 다이시아나마이드(1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide, EMIM⁺DCA⁻) IL을 혼합하여 신축성 이온 열전 소재를 보고했다.²³ PU의 극성 그룹과 EMIM⁺DCA⁻ 이온 사이의 이온-쌍극자 상호작용은 선택적인 양이온 확산을 촉진했다.

40 wt% EMIM⁺DCA⁻를 포함한 고분자 전해질은 90% 상대습도에서 S 가 34.5 mV K⁻¹, σ 가 8.4 mS cm⁻¹, k 가 0.23 W m⁻¹ K⁻¹를 나타냈다. 고분자 전해질에 100%의 기계적 변형이 발생할 때, S 는 23.1에서 18.7 mV K⁻¹로 약간 감소했다

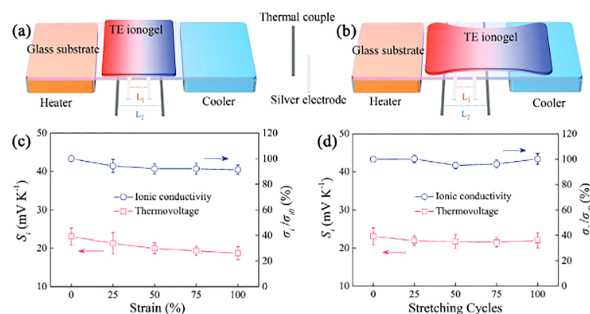


그림 4. (a) 늘어나지 않은 고분자 전해질과 (b) 늘어난 상태에서 V_{output} 측정 개략도. (c) PU/EMIM:DCA-40 고분자 전해질의 S 와 σ 의 인장 변형률에 대한 의존성. (d) PU/EMIM:DCA-40 고분자 전해질의 반복적인 기계적 변형 주기에 대한 의존성.²³

(그림 4). 또한, PU 고분자와 40% EMIM⁺DCA⁻가 포함된 이온 열전 소재는 50%의 기계적 변형에서도 열적으로 충전될 수 있었다.

2.3 하이드로젤

하이드로젤은 많은 수분 함량, 생체 적합성, 신축성, 점착성으로 인해 웨어러블 및 의료 분야의 유망한 물질이다.²⁴⁻²⁶ Li와 Hou 연구팀은 폴리아크릴아미드(polyacrylamide, PAAm) 고분자 네트워크를 기반으로 하며 염화나트륨(sodium chloride, NaCl)과 혼합된 신축성 이온 전도성 하이드로젤 소재를 보고했다.²⁷

해당 하이드로젤 이온 열전 소재는 음전하를 띤 고분자 네트워크를 형성하여 Na⁺ 양이온의 선택적인 열확산을 촉진하고 Cl⁻의 이동을 제한했다. 결과적으로, 3M NaCl 농도의 하이드로젤 전해질의 S 는 17.1 mV K⁻¹을 나타냈다. 하이드로젤은 변형이 0에서 150%로 증가할 때 σ 가 26.1에서 22.6 mS cm⁻¹로 조금 감소하였으며, 마찬가지로 S 는 16.8에서 10.4 mV K⁻¹로 약간 감소했지만, 150% 변형까지 약 14 mV K⁻¹를 안정적으로 유지했다.

이중 네트워크(double network, DN) 하이드로젤은 깨지기 쉬운 첫 번째 네트워크와 부드럽고 연성이 있는 두 번째 네트워크가 독립적으로 상호 침투하여 기계적 에너지를 효과적으로 소산하고 기계적 변형 하에서도 하이드로젤의 안정성을 유지할 수 있다.²⁸ Zhang 교수 연구팀은 물리적으로 결합된 젤라틴이 첫 번째 네트워크를 형성하고 화학적으로 가교된 PAAm이 두 번째 네트워크를 형성하여 가역적인 온도 의존성 점착 특성을 갖는 DN 하이드로젤을 설계했다.²⁸

하이드로젤이 인체 피부에 부착되면 체온이 피부로부터 하이드로젤로 전달되며, 이후 해당 온도가 젤라틴 사슬의 변화를 유도하여 인간 피부에 강한 접착력을 발생시킨다. 염화리튬(lithium chloride, LiCl)과 황산리튬(lithium sulfate, Li₂SO₄)이 포함된 하이드로젤의 S 는 10.4 mV K⁻¹이고, σ 는 약 30 mS cm⁻¹를 나타냈다.

PAAm/알긴산, PAAm/칼슘 알긴산 및 폴리(아크릴레이트-아크릴아미드)/나트륨 알긴산과 같은 DN 하이드로겔 기반 이온 열전 소재 개발을 위해 다양한 연구가 진행되고 있다.²⁹⁻³¹ 해당 연구들은 모두 높은 $S(> 10 \text{ mV K}^{-1})$ 를 보였지만 다양한 변형에 따른 이온 열전 성능의 정량적 변화는 보고되지 않았다. 그럼에도 불구하고, 기계적 변형이 수반되는 환경에서 안정적인 V_{output} 을 보여주었으며, 웨어러블 자가 전원 시스템의 가능성을 열어주었다.

3. 결론

본 특집에서는 친환경 웨어러블 열에너지 수확장치용 고분자 소재 기술 동향에 대해 3가지로 분류하여 소개하였다. 구체적으로 삼성분계 고분자 복합체, 고분자:IL 혼합물, 하이드로겔 기반의 이온 열전 소재를 간략히 살펴보았다. 공통적으로 뛰어난 신축성 보유하고 있으며 기계적 변형에서도 안정적인 출력 전압을 얻을 수 있다는 점에서 차세대 웨어러블 열에너지 수확장치에 적용하기에 적합한 대안 중 하나임은 명확하다.

그러나, 체온을 전기에너지로 변환하기 위해서 반드시 수직 구조를 갖는 소재를 구현해야 하는데 현재까지는 수평 구조를 갖는 상황에서 이온 열전 소재의 특성을 주로 분석해 왔다. 저자의 개인적인 견해로는 1) 인체가 지속적으로 발산하는 열에너지를 사용하기 위해서 수직 구조를 갖는 열에너지 수확장치의 특성 평가, 2) 외부환경에 대한 이온 열전 소재의 안정성, 3) 기계적 변형이 가능한 전극과의 소재 통합, 4) 전극과 전해질 소재의 계면 안정성 등이 수반되어야 실용화된 열에너지 수확장치를 미래에 구현할 수 있을 것이라 판단한다. 앞으로 이온 열전 소재가 전자 및 정공을 기반으로한 종래의 열전 소재의 뒤를 잇기를 기대하며 글을 마치고자 한다.

참고문헌

1. H.-R. Lim, H. S. Kim, R. Qazi, Y.-T. Kwon, J.-W. Jeong, and W.-H. Yeo, *Adv. Mater.*, **32**, 1901924 (2020).
2. S. Yu, T. H. Park, W. Jiang, S. W. Lee, E. H. Kim, S. Lee, J.-E. Park, and C. Park, *Adv. Mater.*, **35**, 2204964 (2023).
3. J. Wang, S. Li, F. Yi, Y. Zi, J. Lin, X. Wang, Y. Xu, and Z. L. Wang, *Nat. Commun.*, **7**, 12744 (2016).
4. F. Wen, C. Wang, and C. Lee, *Nano Res.*, **16**, 11801 (2023).
5. M. Gao, P. Wang, L. Jiang, B. Wang, Y. Yao, S. Liu, D. Chu, W. Cheng, and Y. Lu, *Energy Environ. Sci.*, **14**, 2114 (2021).
6. M. M. Alam and X. Crispin, *Nano Res. Energy*, **2**, 4 (2023).
7. W. Fan, Z. An, F. Liu, Z. Gao, M. Zhang, C. Fu, T. Zhu, Q. Liu, and X. Zhao, *Adv. Sci.*, **10**, 2206397 (2023).
8. O. Bubnovaa and X. Crispina, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9345 (2012).
9. M. Massetti, F. Jiao, A. J. Ferguson, D. Zhao, K. Wijeratne, A. Würger, J. L. Blackburn, X. Crispin, and S. Fabiano *Chem. Rev.*, **121**, 12465 (2021).
10. T. H. Park, B. Kim, S. Yu, Y. Park, J. W. Oh, T. Kim, N. Kim, Y. Kim, D. Zhao, Z. U. Khan, S. Lienemann, X. Crispin, K. Tybrandt, C. Park, and S. C. Jun, *Nano Energy*, **114**, 108643 (2023).
11. C. Xu, Y. Sun, J. Zhang, W. Xu, and H. Tian, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2201542 (2022).
12. P. Peng, J. Zhou, L. Liang, X. Huang, H. Lv, Z. Liu, and G. Chen, *Nano-Micro Lett.*, **14**, 81 (2022).
13. H. Wang, D. Zhao, Z. U. Khan, S. Puzinas, M. P. Jonsson, M. Berggren, and X. Crispin, *Adv. Electron. Mater.*, **3**, 1700013 (2017).
14. T. H. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **123**, 190501 (2023).
15. D.-H. Kim, Z. A. Akbar, Y. T. Malik, J.-W. Jeon, and S.-Y. Jang, *Nat. Commun.*, **14**, 3246 (2023).
16. Z. A. Akbar, J.-W. Jeon, and S.-Y. Jang, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 2915 (2020).
17. Y. T. Malik, Z. A. Akbar, J. Y. Seo, S. Cho, S.-Y. Jang, and J.-W. Jeon, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2103070 (2022).
18. W. Zhou, M. Zhang, X. Kong, W. Huang, and Q. Zhang, *Adv. Sci.*, **8**, 2004490 (2021).
19. T. H. Park, S. Yu, S. H. Cho, H. S. Kang, Y. Kim, M. J. Kim, H. Eoh, C. Park, B. Jeong, S. W. Lee, D. Y. Ryu, J. Huh, and C. Park, *NPG Asia Materials*, **10**, 328 (2018).
20. T. H. Park, H. Eoh, Y. Jung, G.-W. Lee, C. E. Lee, H. S. Kang, J. Lee, K.-B. Kim, D. Y. Ryu, S. Yu, and C. Park, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2008548 (2021).
21. Z. A. Akbar, Y. T. Malik, D.-H. Kim, S. Cho, S.-Y. Jang, and J.-W. Jeon, *small*, **18**, 2106937 (2022).
22. S. Liu, Y. Yang, S. Chen, J. Zheng, D. G. Lee, D. L. J. Yang, and B. Huang, *Nano Energy*, **100**, 107542 (2022).
23. Y. Fang, H. Cheng, H. He, S. Wang, J. Li, S. Yue, L. Zhang, Z. Du, and J. Ouyang, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 2004699 (2020).
24. S. Y. Park, S. Kim, S. Y. Shin, W. K. Cho, and K. M. Huh, *J. Chem. Eng.*, **493**, 152286 (2024).
25. S. Y. Park, T. P. Le, H.-E. Shim, S.-W. Kang, and K. M. Huh, *Polym. Korea*, **47**, 181 (2023).
26. T. H. Park, S. Park, S. Yu, S. Park, J. Lee, S. Kim, Y. Jung, and H. Yi, *Adv. Healthc. Mater.*, **10**, 2100469 (2021).
27. X. Yang, Y. Tian, B. Wu, W. Jia, C. Hou, Q. Zhang, Y. Li, and Hongzhi Wang, *Energy Environ. Mater.*, **5**, 954-961 (2022).
28. Y. Zhang, Y. Dai, F. Xia, and X. Zhang, *Nano Energy*, **104**, 107977 (2022).
29. C. Liu, Q. Li, S. Wang, W. Liu, N. X. Fang, and S.-P. Feng, *Nano Energy*, **92**, 106738 (2022).
30. J. Chen, L. Zhang, Y. Tu, Q. Zhang, F. Peng, W. Zeng, M. Zhang, and X. Tao, *Nano Energy*, **88**, 106272 (2021).
31. J. Zhang, W. Xue, Y. Dai, B. Li, Y. Chen, B. Liao, W. Zeng, X. Tao, and M. Zhang, *Compos. Sci. Technol.*, **230**, 109771 (2022).