

나노입자에 적용된 기능성 고분자 브러시: 사슬 거동 기반 센서 응용

Functional Polymer Brush Applied to Nanoparticles: Applications Using Conformational Behavior of Functional Polymer Chains

표민경 · 장윤아 · 박찬호 | Min Kyeong Pyo · Yoon-A Jang · Chan Ho Park

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

1. 서론

현재 ‘플라스틱 시대(Plastics Age)’에 돌입한 인류에게 고분자 사슬 거동은 나노 시스템부터 거시적 소재 특성을 관통하는 요소이며, 딥 테크놀로지(deep technology: 파괴적인 신제품을 위한 첨단 과학 및 엔지니어링 혁신을 기반으로 하는 최첨단 기술)의 핵심이 될 수 있다.¹ 일상생활 플라스틱 제품을 만들고 사용할 때, 우리는 직접적으로 고분자 사슬 거동을 관찰할 수 없다. 이에 기술의 중요성이 희석되곤 한다. 하지만 패러다임을 전환시킨 신기술에는 미시적 관점의 고분자 사슬 거동 제어로부터 파생된 경우가 많다. 예를 들어, 코로나19 백신(화이자 BNT162b2, 모더나 mRNA-1273)이 단기간 내 보급될 수 있었던 것은 기존 메신저 RNA (mRNA) 기술에 폴리에틸렌 글라이콜(polyethylene glycol) 사슬이 도입된 나노 지질 입자 제조 기술을 결합한 결과다.^{2,3} 첨단 바이오, 나노센서, 반도체, 배터리 등 미래 산업에 대한 초격차 기술 경쟁력이 주목받게 될수록 우리는 이러한 나노 수준의 고분자 사슬 거동 제어와 관련된 근본적인 연구에 노력과 투자가 보다 필요하다고 본다.

본 특집에서는 최근 이종 나노입자에 결합된 기능성 고분자 사슬을 활용한 센서 연구를 중심 주제로 다루고자 한다. 통상적인 고분자 사슬의 거동은 고분자 물리, 유연학 및 복합체(bulk composite) 수준에서 다뤄진다. 하지만, 특정 조건이나 표적물질 존재에 따라 구조 변화를 일으키는 감응성 고분자(responsive polymer)의 경우, 고분자 사슬의 거동이 실시간 변화를 일으켜 기존 사슬 거동과는 상이한 부분이 있다. 이러한 구조변화가 일반적인 분산 상태가 아닌 이종 표면에 부착된 상태(고분자 브러시, brush)이거나, 제한된 공간 하에서는 추가적으로 고려할 부분들이 발생한다. 이러한 감응성 고분자 사슬의 거동을 보다 폭넓게 이해한다면, 나노 바이오센서, 방오(antifouling) 코팅을 포함한 다양한 분야에서 기술발전과 응용이 가능하다.⁴ 따라서, 이번 특집에는 자극 감응성 고분자, DNA/RNA 압타머(aptamer) 등의 감응성 사슬 거동을 보이는 기능성 고분자에 대해서 도입 방법, 거동 특성 및 응용에 대한 최신 연구 동향을 소개하고자 한다.

Author



표민경

2021-현재

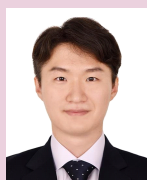
가천대학교 화공생명공학과
(학사과정)



장윤아

2021-현재

가천대학교 화공생명공학과
(학사과정)



박찬호

2013
2015
2019
2019-2022
2022-현재

한국과학기술원 생명화학공학과 (학사)
한국과학기술원 생명화학공학과 (석사)
한국과학기술원 생명화학공학과 (박사)
Stanford University (Post-Doc.)
가천대학교 화공생명배터리공학부 조교수

2. 본론

2.1 결합 메커니즘

감응성 고분자는 주로 용액 상에서 화학적, 생물학적 인자에 대해 구조적 변화를 유발할 수 있는 고분자를 말한다. 나노 입자 및 나노구조에서는 이러한 구조 변화 거동이 공간적인 제약 조건을 가지게 된다. 즉, 고분자 사슬이 어떤 형태로 이중 나노구조체와 결합하는지에 따라 고분자 필름, 브러시 등의 구조 차이를 가지게 되고, 이는 고분자 사슬의 거동에 큰 영향을 주게 된다.

고분자-나노복합체 형성에는 1) 고분자를 나노구조체 내에 가두거나(trapping) 캡슐화(encapsulation) 하는 방법과 2) 화학적, 물리적으로 이중간 결합시키는 방법이 대표적이다.⁵⁻⁷ 물론, 여러 부착 방식이 혼합되어 활용되는 경우도 있다. 고분자를 이중 나노물질과 결합하는 방식에는 우선순위가 더 나은 방법론이 있기 보다 입자-고분자간 결합 관능기 및 거동 환경 조건 등을 고려하여 적합한 방법을 선택하는 것이 일반적이다. Van der Waals 힘(정전기적/소수성 상호작용) 또는 이온 결합을 통한 결합은 주로 비공유성 흡착(absorption) 형태로 사슬이 입자 표면에 결합하게 된다. 이를 활용한 센서의 형태도 다수 존재하지만, 특히 고분자 전해질이 나노입자 표면에 부착되는 원리로 에너지 소자 내 전해질, 바인더에서 중요하게 다뤄지고 있다.⁸ 그 외에 고분자 말단 조절을 통해 결합 유도는 선택적 표면 결합이 가능해져 고분자 브러시, 즉 표면의 한쪽 끝이 흡착된 고분자 층을 형성하게 된다. 결합 방식에 따라 크게 ‘Grafting-from(표면으로부터 중합되는 그래프트 고분자 합성)’, ‘Grafting-to(표면에 고분자 사슬을 커플링한 그래프트 방법)’, ‘Grafting-through(중합에 참여

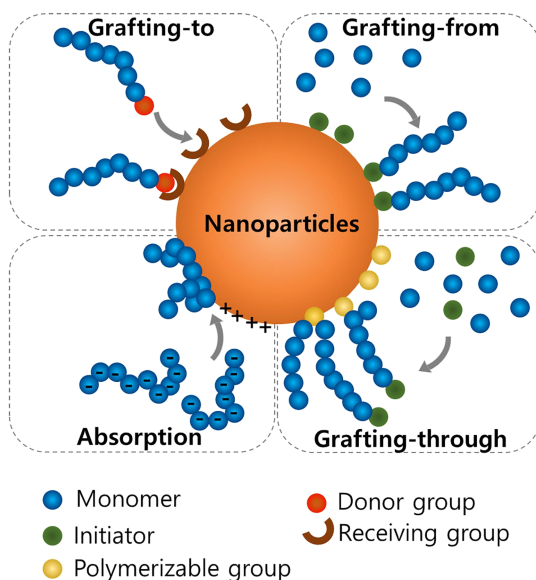


그림 1. 기능성 고분자-나노입자 간 다양한 부착 방법.⁹

가능한 거대단량체와 공중합을 통한 그래프트 고분자 합성’ 등으로 나눌 수 있고, 기능성 고분자 브러시의 외부 자극에 의한 거동 변화는 스마트 인터페이스로의 응용을 가능하게 한다(그림 1).^{9,10} 세 경우 모두 고체 표면에 얇은 고분자 브러시 층이 형성되어 표면적 특성이 결정된다. 이 과정에서 물리적 공유 결합보다 소형 단량체 확산의 입체 장애가 적기 때문에 Grafting-from 방식이 결합 효율이 더 높은 것으로 판단하며, 이에 따라 더 높은 접목 밀도를 갖는다고 알려져 있다.^{11,12}

선택적 화학 결합은 공유 결합과 비공유 결합으로 나눌 수 있는데, 고분자와 나노입자가 이루는 공유 결합에는 ester 결합, phosphodiester 결합, hydrazone 결합, carbamate 결합, boronate 결합, disulfide 결합, peptide 결합, ester 결합, ketal 결합 등이 있다.¹³ 선택적 비공유 결합에는 이온 결합, 금속 결합 등의 강한 결합과 쌍극자 상호작용, π - π 쌓임, Van der Waals 상호작용, 수소 결합 등에서 비롯된 약한 결합이 있다.¹⁴ 주로 graphitic structure 표면에 pyrene 고분자 말단을 활용한 π 결합, 산화철 기반 자성입자와 carboxyl group간 coordination 결합이 대표적으로 활용된다.

2.2 고분자 브러시 물리 거동

고분자 사슬의 거동은 고분자 사슬-용매 간 상호 결합력의 균형의 변화로 인해 야기되는 것이 일반적이다.¹⁴ 묽은 용액의 분산된 고분자 사슬의 경우는 Flory-Huggins 이론 기반으로 쉽게 근사할 수 있다.¹⁵ 하지만 고분자 브러시의 거동 해석은 Alexander-de Gennes의 step-function model에서부터 Milner의 mean field 이론(브러시 내부의 사슬 농도 프로파일이 포물선형(parabolic)이라고 가정)까지 다양한 조건과 형태로 적용될 수 있다.¹⁶⁻¹⁸ 서울대 이원보 교수, University of Tennessee의 Gila E. Stein 교수, 한국과학기술원 김범준 교수 공동 연구팀은 2019년 실제로 시뮬레이션과 실험 결과를 토대로 금 나노입자 상 고분자 브러시의 표면 밀도가 입자 배열에 미치는 영향을 연구하여, strong-stretching theory와 유사하게 고밀도 사슬 영역에서는 마치 브러시 층이 고체입자처럼 입자배열에 관여한다는 사실을 보고하였다.¹⁹

또한, National University of Mar del Plata의 E. R. Soulé

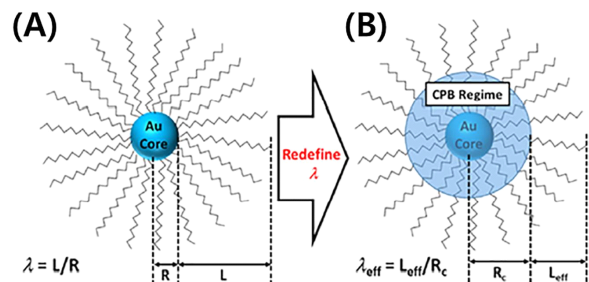


그림 2. (A) 고분자 표면 밀도를 고려하지 않은 기존 이론과 (B) 고밀도 브러시에 의한 유효 입자크기에 대한 개략도.¹⁹

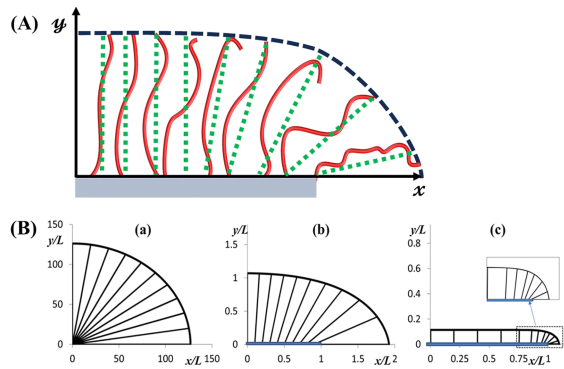


그림 3. (A) 유한 평면 브러시 가장자리의 개략도(고분자 사슬은 빨간색 선으로 표시되고 해당 사슬 경로는 파란색 점선, 검은색 점선은 브러시의 외부 한계를 나타냄). (B) 여러 고분자 브러시 조건(a: cylindrical, b: intermediate, c: semi-infinite brush regime)에서의 사슬 경로 (유한 표면은 파란색으로, 사슬 경로는 검은색 선으로 나타냄).¹⁷

연구팀은 2차원 나노시트에 부착된 브러시와 유사한 조건이라고 볼 수 있는, 유한크기 효과(finite-size effect)를 고려한 평면 브러시 모델을 strong-stretching theory 기반으로 정리하여, 기본적인 Flory-Huggins 이론보다 정확한 예측이 가능하다고 2018년 보고하였다(그림 3).

감응성 고분자 브러시의 경우는 위의 기본적인 브러시 거동과 함께 표적물질 및 환경에 따른 구조변화로 야기되는 실시간 변화를 사슬 구조 예측에 반영해야 한다. 브러시 상태에서의 2차 구조(secondary structure)에 대한 예측과 길이 변화율을 고려하고자 하는 연구들이 지속적으로 수행되고 있고, 이는 후술하는 센서 등의 응용에 있어 중요한 요소로 작용한다.^{20,21}

2.3 고분자 브러시 기반 센서

특정 감응성 고분자, DNA 브러시 기반 초고감도 검출은 질병 진단, 환경 모니터링, 유전자 치료, 생체분자 분석 및 기타 생체의학 응용 분야에서 매우 중요하게 연구되고 있다. 신속하고 선택적이며 민감한 검출에 대한 요구가 높기 때문에, 사슬 거동 기반 광학적 및 전기화학적 검출 방법이 현재 광범위하게 연구되고 있다.^{22,23}

2.3.1 광학센서

나노입자에서의 고분자 사슬 거동 및 물리적 해석은 나노 수준의 공간적 제어가 가능함을 의미한다. 이를 측정 가능한 신호(signal)로 변환할 수 있는 간편한 방법이 에너지/전자 전이 원리를 활용하는 것이다. Fluorescence resonance energy transfer(FRET)로 대표되는 이 원리는 에너지 역이가 가능한 두 분자 사이의 거리에 따른 공명 에너지 전달 메커니즘이다. 통상적으로 에너지 전달 효율(E)은 두 쌍극자 분자간에는 분자간 거리(d)에 6승에 반비례하고, 에너지 전달이 가능한 표면과 쌍극자 분자 간에는 d 의 4승에 반비례한다.²⁴⁻²⁶

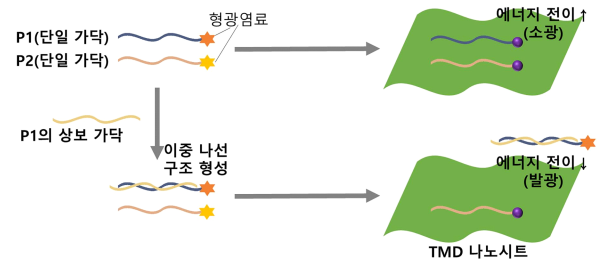


그림 4. 기능성 고분자의 표면 흡/탈착 원리를 이용한 나노 광학센서 개념도(단일 가닥 nucleotide는 2차원 소재 표면에 흡착되어 소광상태가 유지되고, 이중 나선 DNA는 탈착되어 발광함으로써 상보 가닥에 대한 검출이 가능하다).²⁷

소개하는 형광 센서들은 고분자 사슬에 형광물질을 결합한 형태로 나노입자에 부착함으로써, 사슬 거동 변화를 통해 FRET 현상을 조절해 광학적/전기화학적 신호를 얻는 것을 기본 원리로 한다.

먼저, FRET 원리를 가장 쉽게 나노입자에 활용하는 방법은 그림 4와 같이 기능성 고분자의 흡/탈착을 활용하는 것이다. 에너지 전이가 가능한 나노입자(ex. 반도체/금속성 나노입자/시트) 표면에 형광물질이 부착된 기능성 고분자 또는 DNA 등을 결합시켜 에너지 전이를 유발시킨 상태에서 특정 환경조건 및 표적물질에 사슬 구조 및 특성 변환을 통해 표면 결합을 극복하여 표면으로부터 형광분자가 결합된 사슬을 탈락시켜 증폭되는 형광신호를 읽어 표적물질을 검출할 수 있다. 이러한 센서는 에너지전이 관점에서 d 값을 이론상 무한대로 만들어 $E \approx 0$ 으로 변환함으로써 신호 변환의 크기를 극대화한다는 장점이 있다. 반면, 입자 표면으로부터 탈락되는 형태이기 때문에 실시간 변화를 지속적으로 검출할 수 없고, 재사용이 어려운 단점이 있다.

이를 극복하고자 실시간 검출 및 반복적 거동이 가능한 형태가 그림 5와 같이 형광염료가 결합된 사슬을 나노입자에 브러시 형태로 부착하여 반영구적인 센서 복합체로 활용하는 연구가 진행 중이다. 한국과학기술원 김신현, 김범준 교수 연구팀은 기존 고분자 기반 나노입자 표면개질 기술을 바탕으로 2차원 MoS_2 나노시트에 pH 반응성 고분자 브러시를 형성하여 나노 입자상 감응성 고분자 거동을 통해 FRET 형광 반응으로 pH 변화를 검출할 수 있는 기술을 보고하였다.²⁸ 고분자 브러시가 수축된 상태에서는 에너지 전이가 발생하고, 팽창된 상태에서는 에너지 전이가 발생하지 않는(또는 상대적으로 낮은 E 값을 가지는) 원리로 중성 pH를 정밀하게 검출한다. 이러한 감응성 고분자 브러시 기반 센서는 양자점과 같은 1차원 입자,²⁹ 2차원 소재인 산화 그래핀,^{20,21} 전이금속 칼코겐 화합물(transition metal dichalcogenides)²⁸ 등 다양한 반도체 및 금속성 나노입자와의 결합이 가능한 것으로 연구되고 있다. 또한 이용되는 나노입자 소재에 따라 기존 센서의 분산성, 안정성 등의 단점을 보완하거나 신호를 증폭시키는 역할을

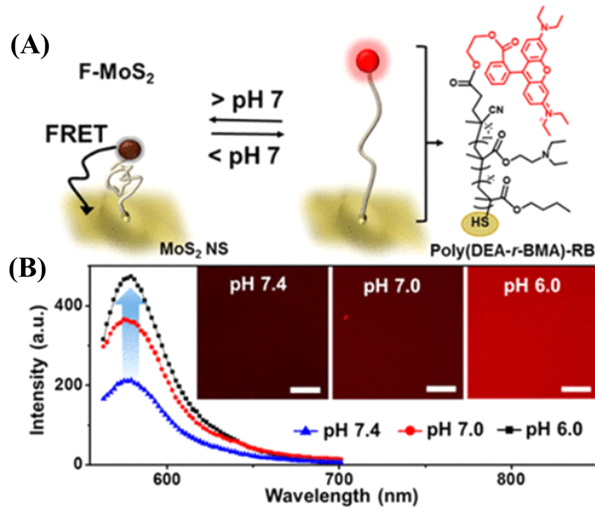


그림 5. (A) 고분자 브러시 형태로 표면 부착된 고분자 사슬 기반 나노센서 (말단에 형광 염료가 결합된 pH 감응성 고분자를 브러시 형태로 MoS₂ 나노시트에 결합시켜 에너지 전이 유도했다). (B) pH 7 이상에서는 고분자 사슬이 수축하면서 에너지 전이가 일어나 염료의 소광이 발생하고, pH 7 이하가 되면 사슬이 펼쳐져 발광하게 되는 결과 예시.²⁸

부여할 수 있다는 점이 FRET 기반의 광학 센서 연구들을 통해 보고되었다.^{20,24,30}

또한, Stanford 대학의 H. Tom Soh 연구팀은 DNA 기반 합성 항체인 압타머에 형광-소광 분자를 부착하여 초고도 민감성 생체 도파민 검출 센서를 제작하였다.³¹ 이 센서에 브러시 형태로 부착된 압타머는 도파민 분자의 존재 유무에 따라 실시간 구조변화를 일으킨다. 이러한 구조 변화는 압타머 DNA 말단에 부착된 형광염료의 *I*의 변화를 야기한다. 이를 통해 24시간 이상의 장시간 연속적인 센서 거동이 가능하였고, 최소 검출 농도는 200 nM 수준을 보였다. 이 외에도 동일한 FRET 기반 플랫폼을 활용한 digoxigenin 분자 검출 압타머 센서(3시간 이상 연속 검출 및 최소 검출 농도 68 nM)를 2023년 동일 그룹에서 보고하였다.³² 즉, 감응성 브러시는 일반적인 기능성 고분자 외에도 DNA/RNA 등의 바이오 사슬도 반응구적 브러시 타입의 센서로 활용 가능하다는 것을 알 수 있다.

2.3.2 다기능 멀티센서

상기 기술된 브러시 센서들은 FRET 형광 신호의 관점에서 충분히 흥미롭게 사슬 거동을 활용하고 있다. 하지만, 실제 생체센서는 다양한 자극에 동시에 반응하는 다기능성, 특정 환경조건 등에 광범위하게 동작하는 확장된 검출범위 등의 실용성이 추가적으로 필요한 경우가 많다. 일반적인 유기분자, 무기입자 센서의 경우는 단일 플랫폼에 단일 검출 기능 및 형광색상 등이 고정되어 있어서 위와 같은 다기능성 및 검출 범위 확장에 제한이 크다. 반면, 사슬 브러시 센서의 경우는 나노입자 표면에 감응성 사슬이 단독으로 존재하지 않고,

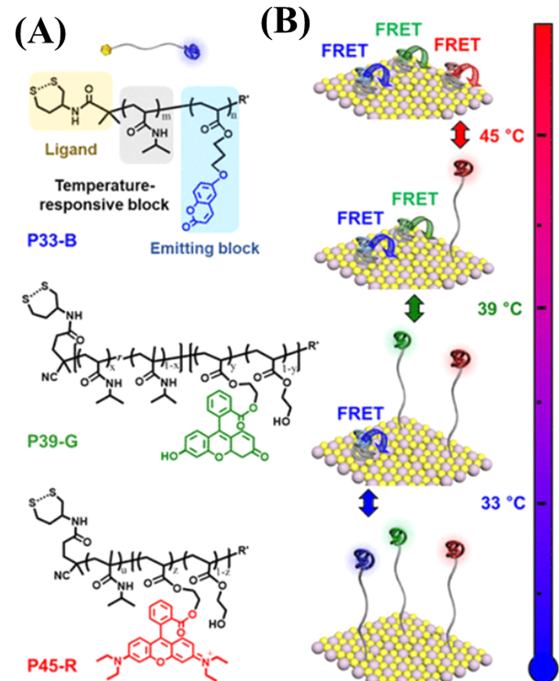


그림 6. (A) 파랑, 초록, 빨강 형광 블록을 포함하고, 섭씨 33 °C, 39 °C, 45 °C에서 반응하는 온도 감응성 고분자(P33-B, P39-G, P45-R). (B) 다중 기능성 고분자가 하나의 나노입자에 결합된 복합 나노센서 예시.³³

수많은 사슬이 부착되어 있는 브러시 형태이다. 따라서, 여러 종류의 사슬을 하나의 플랫폼(입자표면)에 부착하여 손쉽게 다기능성, 검출 범위조절, 다색상 센싱 기능을 적용할 수 있다.

그림 6의 연구에서는 하나의 MoS₂ 나노시트 상에 각각 파랑, 초록, 빨강 형광 블록을 포함하고, 섭씨 33 °C, 39 °C, 45 °C에서 반응하는 온도 감응성 고분자인 P33-B, P39-G, P45-R을 첨가한 후 Grafting-to 결합을 유도했다. 이는 기존 단일 고분자 브러시보다 넓은 온도 구간(25–50 °C)에서 나노시트와 형광 블록 간 FRET에 의해 색변화를 발생시켜 광범위한 체내 온도 범위를 다색상 검출이 가능함을 보고하였다.³³ 이 외에도 비슷한 방식으로 서로 다른 pH 반응 범주를 보이는 감응성 고분자를 혼합하여 하나의 산화그래핀에 부착하여 pH 1–pH 7까지 넓은 범위의 pH를 다색상 스크리닝할 수 있는 고분자 브러시 센서가 연구된 바 있다.³⁰

또한 나노입자 자체의 감응성을 추가적으로 센서에 활용할 수도 있다. 그림 7과 같이, Grafting-from 방식으로 제작된 블록 공중합체 브러시가 부착된 그래핀 양자점을 사용한 고효율 다기능 센서는 온도와 pH에 대한 센싱과 더불어 다양한 유형의 금속 이온에 대한 형광 반응을 보였다.³⁴ 부착된 온도 감응성 고분자의 거동은 온도 검출에만 관여되지만, 추가적인 pH와 금속이온 변화는 선택적으로 그래핀 양자점 자체가 형광신호에 변화를 일으켜 전체적인 형광 색상 변화를 야기하는 방식이다. 따라서 1) 다중 고분자 브러시 부착과 2) 적합한 기능성 나노입자의 선택을 통해 다양한 바이오 센서 및 바이오 이미징

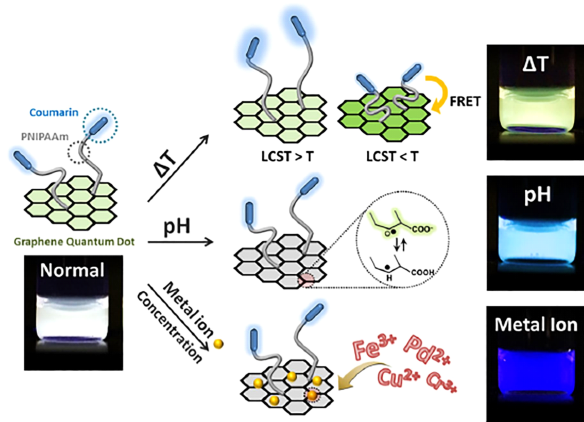


그림 7. 나노입자의 특성을 활용한 기능성 고분자 브러시 기반 다중 센서.³⁴

시스템 구축이 가능함을 알 수 있다.

2.3.3 센서 거동 보호(Passivation)

바이오 환경 및 가혹환경 조건에서 감응성 고분자 사슬은 구조 변환에 문제를 가지곤 한다. 예를 들어 체액이나 혈액에는 다양한 미지의 지질과 단백질들이 부유하고, 이러한 분자들은 브러시와 무작위적 결합을 통해 브러시 거동에 불확실성을 야기한다. 이 문제는 실제 고분자 브러시 센서를 현장에 적용함에 있어서 큰 걸림돌이다.

이를 극복하기 위해, 최근 연구에서는 보호층(passivation layer)을 도입하여 감응성 고분자 및 DNA 브러시를 외부 환경으로부터 보호하면서 동시에 선택적으로 표적분자 또는 환경변화에 반응할 수 있도록 한다. 캡슐화된 pH 감응성 고분자 브러시 나노시스템의 경우, 세포 지질층과의 흡착 및 브러시 탈락 없이 안정적으로 세포 배양액 내에서 3일 이상 거동이 가능하였다. 이는 체내에 중성 pH의 미세한 변화를 감지할 수 있게 하여 암세포 진단 및 치료 가능성을 확인하였다.²⁸ 또한, Stanford 대학의 H. Tom Soh 연구팀은 세 가지 서로 다른 검출 농도 범위를 가지는 생체분자(adenosine derivatives) 반응성 압타머를 단일 하이드로젤에 결합하여 기존 측정 범주 (100 μ M–10 mM 수준)에서 확장된 10 μ M–10 mM 수준의 1,000배의 농도 범위를 한번에 검출할 수 있는 시스템을 구축하였다. 동시에 적용된 반투과성 하이드로젤은 선택적으로 생체분자만 센서로 투과시키고, nucleases를 비롯한 다른 이물질은 차단함으로써 8시간 이상 안정적으로 세포 배양 상태에서 센서가 구동하였다. 이를 통해 세포에서 분출되는 생체신호 분포를 안정적으로 이미징하였다.³¹ 비슷한 방식으로 하이드로젤 보호층을 도입한 일부 압타머 기반 전기화학 센서의 경우도 센서의 장기 안정성이 공통적으로 확보되었고,³⁵ 살아 있는 쥐에서 7일까지도 안정적으로 생체신호 감지가 가능하다는 연구가 보고된 바 있다.³⁶

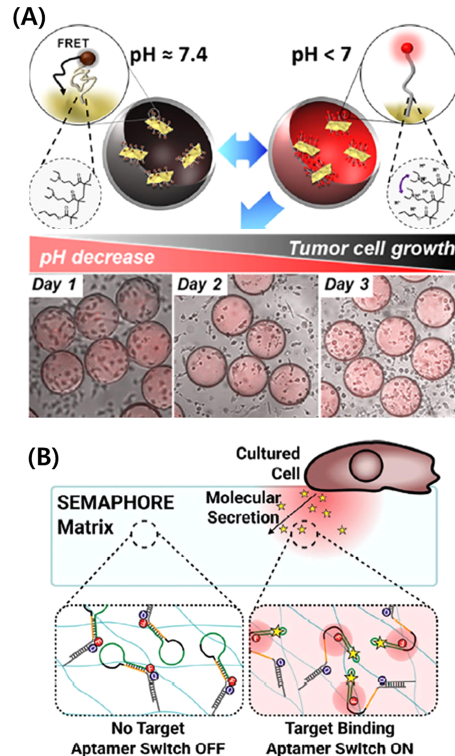


그림 8. (A) 캡슐 및 (B) 하이드로젤을 보호층으로 하는 생체내 구동 안정성을 가지는 사슬 거동 기반 센서.^{28,37}

3. 결론

본 특집에서는 나노입자에 적용된 기능성 고분자 브러시의 결합, 거동, 센서로의 응용에 대해서 살펴보았다. 고분자 브러시는 일반적인 필름이나 하이드로젤에 비해서 빠른 물질전달 능력 및 구조 변환 속도로 인해 차세대 실시간 초고속, 고민감도 바이오 센서를 위한 기술로 기대된다. 이에 대한 중요성을 Stanford 대학의 S. S. Gambhir 교수의 말을 빌리자면, 우리는 최신 자동차의 여러 기능과 부품들을 정상적으로 유지하고 오랫동안 사용하기 위해 압력 센서, 온도센서, 습도센서, 유량 센서 등 수많은 센서들을 기반으로 데이터를 실시간 모니터링한다. 사람은 그보다 소중하고, 더 복잡한 기작을 가지고 있다. 그렇다면 분명, 우리 몸에는 자동차보다 더 고도화된 실시간 바이오 센서들을 토대로 항상 건강을 모니터링하고 질병을 예방하는 미래를 그려야겠다.

나아가 나노입자 상 고분자 브러시에 대한 기초연구는, 최근 각광받는 나노입자가 포함된 에너지 소재 및 기능성 복합체에도 적용될 수 있다. 예를 들어 리튬이온 배터리 전극 내 고분자 바인더의 경우, 활물질/도전재-고분자 간의 결합에 의해 분산성 및 소재 특성이 결정된다.^{38,39} 또한 고내구성, 방열, 차폐 등을 위한 다양한 나노입자-고분자 기능성 복합체의 연구에서도 입자 표면의 브러시 구조는 분산성 및 거시적 특성에 지대한 영향을 끼친다.^{40–42} 이러한 기술들을 보다

발전시키기 위해서는 고분자 브러시 구조와 거동에 대한 이해를 기반으로 하는 폭넓은 응용 연구가 지속적으로 필요하다.

감사의 글

이 특집은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국 연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(RS-2023-00251670).

참고문헌

1. R. Porta, *FEBS Open Bio*, **11**, 948 (2021).
2. P. Bigini, M. Gobbi, M. Bonati, A. Clavenna, M. Zucchetti, S. Garattini, and G. Pasut, *Nat. Nanotechnol.*, **16**, 1169 (2021).
3. D. Bitounis, E. Jacquinet, M. A. Rogers, and M. M. Amiji, *Nat. Rev. Drug Discov.*, **23**, 281 (2024).
4. M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, and S. Minko, *Nat. Mater.*, **9**, 101 (2010).
5. S. Ma, X. Zhang, B. Yu, and F. Zhou, *NPG Asia Mater.*, **11**, 24 (2019).
6. C. Hawker, D. Mecerreyes, E. Elce, J. Dao, J. Hedrick, I. Barakat, P. Dubois, R. Jerome, and W. Volksen, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 155 (1997).
7. X. Chen and A. R. McDonald, *Adv. Mater.*, **28**, 5738 (2016).
8. J. Lopez, D. G. Mackanic, Y. Cui, and Z. Bao, *Nat. Rev. Mater.*, **4**, 312 (2019).
9. P. Biehl, M. V. d. Lülhe, S. Dutz, and F. H. Schacher, *Polymers*, **10**, 91 (2018).
10. M. A. Macchione, C. Biglione, and M. Strumia, *Polymers*, **10**, 527 (2018).
11. M. Barsbay, O. Gliven, T. P. Davis, C. B-Kowollik, and L. Barner, *Polymer*, **50**, 973 (2009).
12. D. Roy, M. Semsarilar, J. T. Guthrie, and S. Perrier, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2046 (2009).
13. K. Ulbrich, K. Holá, V. Šubr, A. Bakandritsos, J. Tuček, and R. Zbořil, *Chem. Rev.*, **116**, 5338 (2016).
14. V. Georgakilas, J. N. Tiwari, K. C. Kemp, J. A. Perman, A. B. Bourlino, K. S. Kim, and R. Zboril, *Chem. Rev.*, **116**, 5464 (2016).
15. C. Wu and X. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4092 (1988).
16. D. Dukes, Y. Li, S. Lewis, B. Benicewicz, L. Schadler, and S. K. Kumar, *Macromolecules*, **43**, 1564 (2010).
17. A. S. A. Artola and E. R. Soulé, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **56**, 663 (2018).
18. E. B. Zhulina, O. V. Borisov, V. A. Pryamitsyn, and T. M. Birshtein, *Macromolecules*, **24**, 140 (1991).
19. H. Yun, J. W. Yu, Y. J. Lee, J.-S. Kim, C. H. Park, C. Nam, J. Han, T.-Y. Heo, S.-H. Choi, D. C. Lee, W. B. Lee, G. E. Stein, and B. J. Kim, *Chem. Mater.*, **31**, 5264 (2019).
20. H. S. Yang, K. Y. Paek, and B. J. Kim, *Nanoscale*, **5**, 5720 (2013).
21. J. H. Lee, H. S. Yang, C. H. Park, H.-H. Cho, H. Yun, and B. J. Kim, *Chem. Mater.*, **28**, 3446 (2016).
22. Z. Yang, J. Cao, Y. He, J. H. Yang, T. Kim, X. Peng, and J. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 4563 (2014).
23. A. E. Rangel, A. A. Hariri, M. Eisenstein, and H. T. Soh, *Adv. Mater.*, **32**, 2003704 (2020).
24. C. H. Park, H. S. Yun, H. S. Yang, J. H. Lee, and B. J. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1604403 (2017).
25. P.-J. J. Huang and J. Liu, *Small*, **8**, 977 (2012).
26. C. S. Yun, A. Javier, T. Jennings, M. Fisher, S. Hira, S. Peterson, B. Hopkins, N. O. Reich, and G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3115 (2005).
27. Y. Zhang, B. Zheng, C. Zhu, X. Zhang, C. Tan, H. Li, B. Chen, J. Yang, J. Chen, Y. Huang, L. Wang, and H. Zhang, *Adv. Mater.*, **27**, 935 (2015).
28. C. H. Park, S. Lee, G. Pornnoppadol, Y. S. Nam, S.-H. Kim, and B. J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 9023 (2018).
29. K. Paek, S. Chung, C.-H. Cho, and B. J. Kim, *Chem. Commun.*, **47**, 10272 (2011).
30. K. Paek, H. Yang, J. Lee, J. Park, and B. J. Kim, *ACS Nano*, **8**, 2848 (2014).
31. A. A. Hariri, A. P. Cartwright, C. Dory, Y. Gidi, S. Yee, I. A. P. Thompson, K. X. Fu, K. Yang, D. Wu, N. Maganzini, T. Feagin, B. E. Young, B. H. Afshar, M. Eisenstein, M. J. F. Diggonnet, J. Vuckovic, and H. T. Soh, *Adv. Mater.*, **36**, 2304410 (2024).
32. I. A. P. Thompson, J. Saunders, L. Zheng, A. A. Hariri, N. Maganzini, A. P. Cartwright, J. Pan, S. Yee, C. Dory, M. Eisenstein, J. Vuckovic, and H. T. Soh, *Sci. Adv.*, **9**, eadh4978 (2023).
33. C. H. Park, T. Kim, G. H. Lee, K. H. Ku, S.-H. Kim, and B. J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 35415 (2020).
34. C. H. Park, H. Yang, J. Lee, H.-H. Cho, D. Kim, D. C. Lee, and B. J. Kim, *Chem. Mater.*, **27**, 5288 (2015).
35. D. Chan, J.-C. Chien, E. Axpe, L. Blankemeier, S. W. Baker, S. Swaminathan, V. A. Piunova, D. Y. Zubarev, C. L. Maikawa, A. K. Grosskopf, J. L. Mann, H. T. Soh, and E. A. Appel, *Adv. Mater.*, **34**, 2109764 (2022).
36. S. Li, J. Dai, M. Zhu, N. A-Currás, H. Li, Y. Wang, Q. Wang, X. Lou, T. E. Kippin, S. Wang, K. W. P. H. Li, and F. Xia, *ACS Nano*, **17**, 18525 (2023).
37. C. H. Park, I. A. P. Thompson, S. S. Newman, L. A. Hein, X. Lian, K. X. Fu, J. Pan, M. Eisenstein, and H. T. Soh, *Adv. Mater.*, **36**, 2306704 (2024).
38. V. A. Nguyen, J. Wang, and C. Kuss, *J. Power Sources Adv.*, **6**, 100033 (2020).
39. B. Song, F. Wu, Y. Zhu, Z. Hou, K.-S. Moon, and C.-P. Wong, *Electrochim. Acta*, **267**, 213 (2018).
40. B. T. Seymour, R. A. E. Wright, A. C. Parrott, H. Gao, A. Martini, J. Qu, S. Dai, and B. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 25038 (2017).
41. D. Li, J. R. Dunlap, and B. Zhao, *Langmuir*, **24**, 5911 (2008).
42. V. Ladmiral, T. Morinaga, K. Ohno, T. Fukuda, and Y. Tsujii, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2788 (2009).