

# 유기 광열 소재와 이를 이용한 자가치유 코팅 소재 개발

## Organic Photothermal Materials and Application to Self-healing Coating Materials

김진철 · 박영일 · 이상호 · 정효철 · 정지은 |

Jin Chul Kim · Young Il Park · Sang-Ho Lee · Hyocheol Jung · Ji-Eun Jeong

Center for Advanced Specialty Chemicals, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT)  
45, Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44412, Korea  
E-mail: jjeunj@kRICT.re.kr

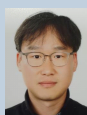
### 1. 서론

광열 효과(photothermal effect)란 특정 물질에 빛에너지를 조사하면 분자의 성질과 특성에 따라 조사된 빛에너지가 흡수된 후 다시 열에너지로 방출되는 물리적 현상이다. 광열 특성은 빛에너지를 이용하여 원하는 부위에 특이적으로 자극을 줄 수 있으므로 바이오메디컬 분야에 응용하고자 하는 연구들이 활발히 이루어지고 있다. 일반적으로 광열 효과는 다른 과장에 비해 깊은 위치까지 침투가 가능하며 세포 손상이 적은 근적외선 (near-infra red, NIR) 영역의 빛을 이용하므로 암세포와 같이 치료가 필요한 조직의 온도만 인위적으로 높이는 광열치료(photothermal therapy, PTT) 등에 활용되고 있다.<sup>1,2</sup> 수술이나 방사선 요법 및 화학 요법과 같은 기존의 암 치료 방식과 비교하여 광열치료는 광열염료가 존재하는 부위에 근적외선 빛을 조사하는 경우에만 가능하므로 특이성이 우수하고, 침습과 같은 부담이 적은 장점이 있다. 이 외에도 광열 효과를 통해 생성된 열을 활용하여 박테리아의 성장을 막아 박테리아 감염을 억제하거나,<sup>3</sup> 해수를 증발시켜 얻은 증기를 응축하여 식수를 생산하는 태양광 해수담수화 기술 등의 연구도 진행되고 있다.<sup>4</sup> 효과적인 광열 특성을 얻기 위해 불활성 금속(Au, Ag, Pd), 전이금속 산화물(WO<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 카본 나노물질(CNT, graphene), 전도성 유기 분자 등 다양한 광열 소재들이 개발되어 왔으며 본 특집에서는 유기 광열 소재의 작동 메커니즘 및 근적외선 영역의 빛에 반응하는 주요 유기 소재들의 구조에 대해 소개하고 이를 폴리아크릴레이트 우레탄 기반의 고분자에 적용한 태양광으로 흡집을 치유할 수 있는 자가치유 코팅 소재에 대해 소개하려 한다.

Author



**김진철**  
2005 경북대학교 고분자공학과 (학사)  
2007 POSTECH 신소재공학과 (석사)  
2012 POSTECH 화학과 (박사)  
2012-2013 University of Minnesota, USA (Post-Doc.)  
2013-현재 한국화학연구원 책임연구원



**박영일**  
2006 가톨릭대학교 화학과 (학사)  
2011 가톨릭대학교 화학과 (석사, 박사)  
2011-2013 Los Alamos National Lab, USA, 방문연구원 (Post-Doc.)  
2013-현재 한국화학연구원 책임연구원



**이상호**  
2008 숭실대학교 섬유공학과 (학사)  
2010 KU-KIST 화학과 (석사)  
2014 Kyoto University 고분자공학과 (박사)  
2014-2017 University of California, Santa Barbara, USA (Post-Doc.)  
2017-현재 한국화학연구원 책임연구원



**정효철**  
2012 가톨릭대학교 화학과 (학사)  
2014 가톨릭대학교 화학과 (석사)  
2018 경희대학교 화학공학과 (박사)  
2018-2021 Oklahoma State University, USA, 방문연구원  
2021-2022 Argonne National Laboratory, USA (Post-Doc.)  
2022-현재 한국화학연구원 선임연구원



**정지은**  
2012 부산대학교 나노소재공학과 (학사)  
2014 부산대학교 인지메카트로닉스공학과 (석사)  
2014-2015 University of California, Santa Barbara, USA, 방문연구원  
2020 고려대학교 화학과 (박사)  
2021-현재 한국화학연구원 선임연구원

## 2. 본론

### 2.1 광-열 전환 메커니즘

유기 광열 소재는 플라즈몬 효과 등을 통해 광열 특성을 보이는 금속 기반 광열 소재들과 달리 전자(electron)-정공(hole) 쌍의 형성 및 이완(relaxation)을 통해 빛에너지를 열에너지로 전환한다(그림 1).<sup>2</sup> 밴드갭 이상의 에너지를 갖는 입사광을 조사했을 때 유기 광열 소재는 광자(photon)를 흡수하여 전자가 기저상태(ground state,  $S_0$ )에서 여기상태(excited state,  $S_1$ )로 들뜨게 되며 전자-정공쌍을 형성한다. 이후 여기상태의 들뜬 전자는 낮은 에너지 상태로 이완하여 안정화되며, 흡수한 에너지의 일부를 형광(fluorescence)과 같은 광자 형태로 방출하거나 열, 진동과 같은 포논(phonon) 형태로 방출하는지에 따라 방사 이완(radiative relaxation) 또는 비방사 이완(non-radiative relaxation)으로 나뉜다. 광열효과는 비방사 이완에 속하며, 들뜬 전자가 밴드갭 내 형성된 미드갭(트랩)으로 이완되거나 격자 내에서 이완되며 격자의 열/진동 에너지가 상승하게 되고 이로 인해 열이 발생하게 된다. 일반적으로 방사 이완과 비방사 이완은 서로 대립되는 이완 경로이므로 방사 이완 경로를 차단함으로써 광-열 전환 효율을 높일 수 있다.

### 2.2 유기 광열 소재의 주요 구조

유기 광열 소재는 높은 광 흡수율을 보이며 구조 제어를 통한 최대 흡수 파장 제어가 가능하므로 다양한 분야에 응용되기 용이하다. 현재까지 시아닌(cyanine), 포피린(porphyrin), 스쿠아린(squaraine), 크로코나인(croconaine), 디임모늄(diimmonium) 등을 기반으로 한 근적외선 파장에 반응하는 다양한 유기 광열 소재가 보고되었다.

시아닌 구조는 두 개의 질소 원자 사이에 단일 결합과 이중 결합이 교대로 반복되는 폴리메틴(polymethine) 구조를 포함하는 공액 시스템이며, 하나의 질소 원자가 산화되어 이미늄(iminium) 형태를 가진다(그림 2a).<sup>5</sup> 구조에 따라

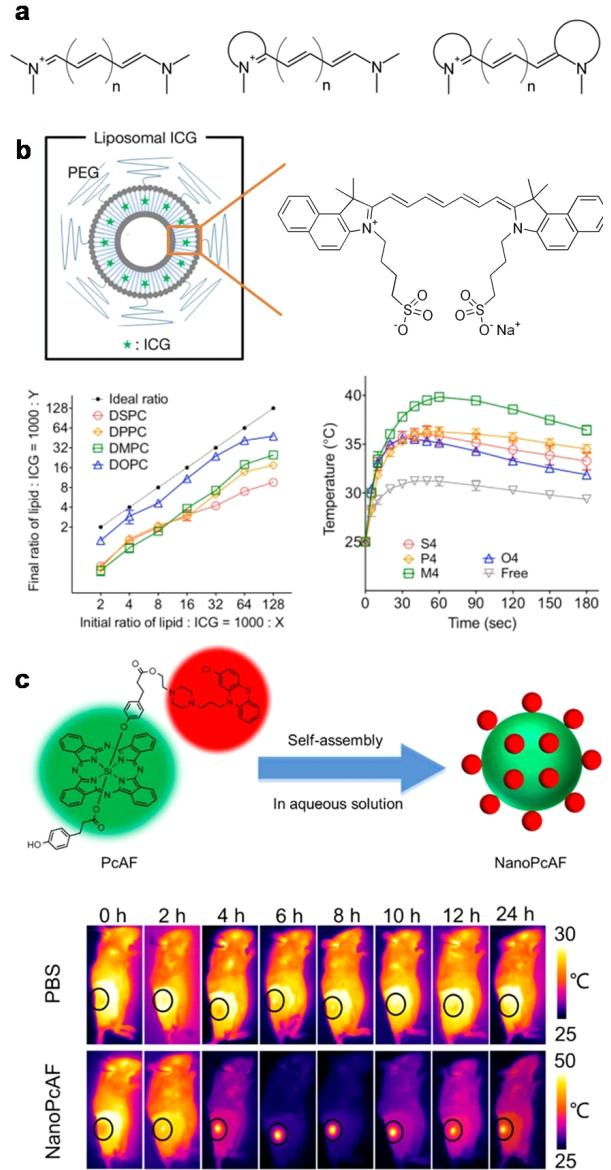


그림 2. (a) 시아닌 구조의 예, (b) 인도시아닌 그린의 화학구조와 광-열 전환 효율 향상을 위한 인도시아닌 그린-리포좀 최적화,<sup>6</sup> (c) 프탈로시아닌 나노입자의 광열 특성.<sup>8</sup>

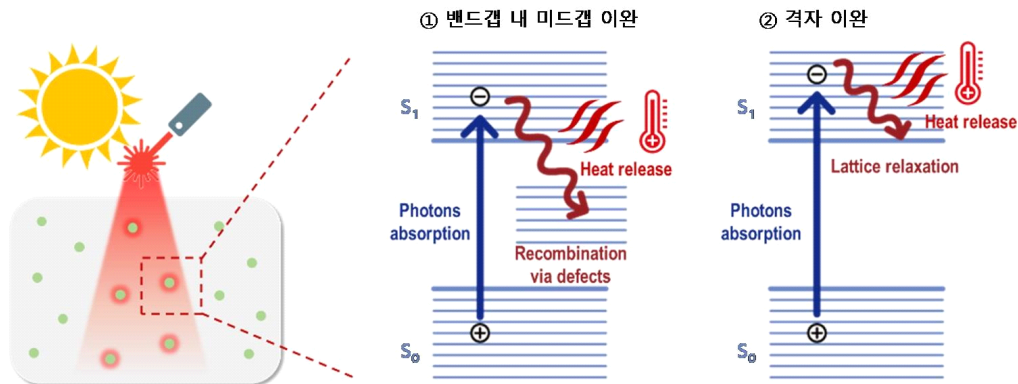


그림 1. 유기 광열 소재의 대표적인 광-열 전환 메커니즘의 종류.

다양한 유도체를 가지며 특히 대표적인 시아닌 기반 유도체인 인도시아닌 그린(indocyanine green, ICG)은 미국 식품의약국 (Food and Drug Administration, FDA)의 승인을 받아 광학 이미징용 염료로 활용되고 있다. 2017년 KAIST의 박지호 교수팀은 인도시아닌 그린의 낮은 광안정성 및 광-열 전환 효율을 개선하기 위해 해당 염료를 리포솜(liposome) 내에 도입하는 방법을 제안하였다(그림 2b).<sup>6</sup> 지질(lipid)의 조성 및 지질과 인도시아닌 그린의 비율을 달리하며 근적외선 조사 조건에서의 광열 특성을 평가하였으며 리포솜 막 내 인도시아닌 그린의 분산성과 인지질과의 물리적 상호 작용이 광-열 전환 효율을 결정하는 주요 요인임을 확인하였다. 최적화된 인도시아닌 그린-리포솜(전체 지질 대비 약 0.4 mol%의 인도시아닌 그린을 포함)은 기존의 염료 대비 2배 이상 광-열 전환 효율이 향상되었으며, 808 nm 레이저를 1분 동안 조사할 경우 약 40 °C까지 온도가 상승하였다.

또다른 시아닌 기반 유도체인 프탈로시아닌(phthalocyanine)은 거대고리형 구조를 가지고 있으며 구조 가운데 다양한 금속 이온이 킬레이트되어 안정한 착화합물을 형성할 수 있다.<sup>7</sup> 푸저우 대학교의 Jian-Dong Huang 교수팀은 큰 페페나진(perphenazine) 그룹을 도입한 구조 기반 프탈로시아닌 유도체를 합성하였다(그림 2c).<sup>8</sup> 합성된 프탈로시아닌은 수용액 내에서 자가조립되어 직경 약 150 nm의 균일한 나노입자를 형성하였으며 종양을 발현시킨 쥐에 주입 시 약 10시간 이후 종양 부위 온도가 약 28 °C 증가하는 것을 확인

하였다.

프탈로시아닌과 유사하게 거대고리 형태를 가지는 포피린 구조는 일반적으로 700 nm 이하의 최대 흡수 파장을 가지며 근적외선 파장에 취약한 광안정성을 보이지만 공액 길이 (conjugation length) 연장, 포피린 코어 내 금속 양이온 도입 및 나노 물체 내 응집시키는 방법 등을 통해 Q 밴드 흡수를 장파장으로 이동시킴으로써 이를 해결할 수 있다(그림 3a). 중국 화남 사범대학의 Tao Zhang 그룹은 아연을 중심 금속으로 포함하는 포피린 구조에 전자 결핍(electron-deficient) 구조인 디케토피롤로피롤(diketopyrrolopyrrole)을 도입하여 도너-억셉터 구조를 형성함으로써 근적외선 영역 흡수를 높인 Por-DPP 구조를 합성하였다(그림 3b).<sup>9</sup> 자가조립을 통해 형성된 Por-DPP 나노 입자 80 µg/mL을 물에 분산시킨 후 808 nm 레이저(1 W/cm<sup>2</sup>)를 조사한 경우 600 초 내에 약 50 °C까지 온도가 상승하였다. 제한한 Por-DPP 나노 입자는 도너-억셉터 구조를 통해 방사 이완인 형광을 억제하고 비방사 이완인 광열 효과를 촉진함으로써 기보고된 광열 나노입자보다 우수한 광-열 전환 효율을 보였다.

양쪽이온성(zwitterionic) 염료의 일종인 스쿠아린 화합물은 일반적으로 전자 수용성(electron-accepting) 스쿠아릭 산(squaric acid)과 두 개의 전자 공여체를 포함하는 도너-억셉터-도너 구조를 가진다. 상하이 제 2 의과대학교의 Dengbin Wang 그룹은 스쿠아린 화합물의 도너-억셉터-도너 엔지니어링을 통해 광열 치료를 위한 나노 입자를 합성하였다.<sup>10</sup> 그림 4b는 PBS(phosphate buffered saline) 용액과 스쿠아린 화합물을 포함하는 나노입자를 분산시킨 용액을 915 nm의 근적외선 레이저(0.5 W/cm<sup>2</sup>)를 5분 동안 조사하며 온도

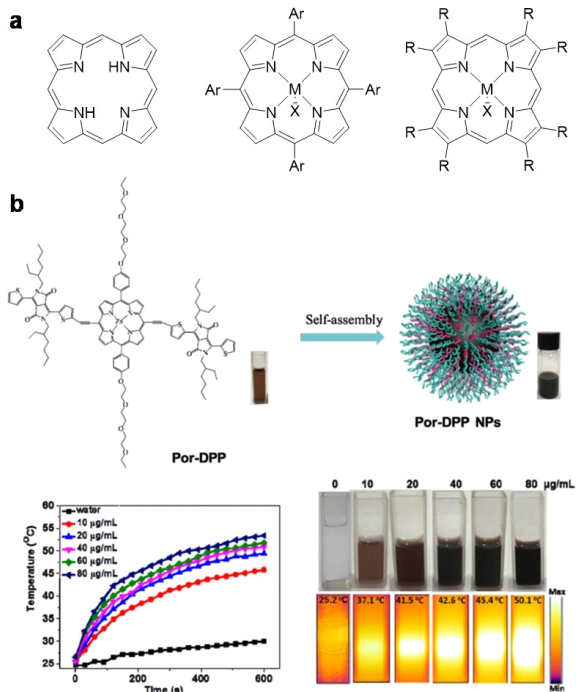


그림 3. (a) 포피린 및 포피린 유도체의 구조, (b) 포피린 유도체 기반 나노 입자의 광열 특성.<sup>9</sup>

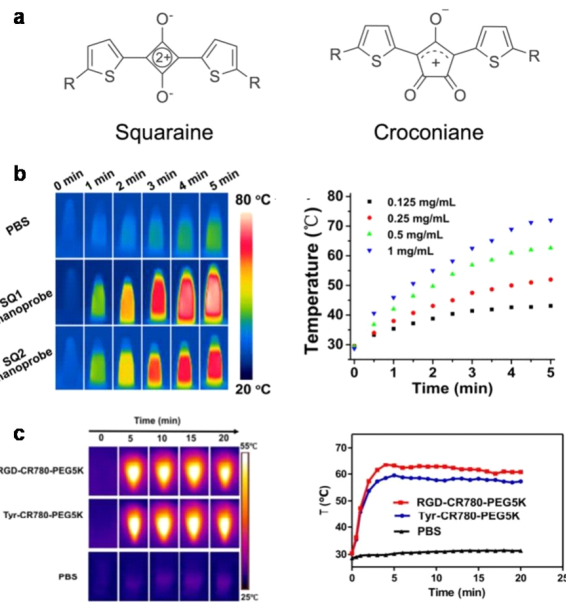


그림 4. (a) 스쿠아린 및 크로코나인 구조, (b) 스쿠아린 유도체 및 (c) 크로코나인 기반 나노 입자의 광열 특성.<sup>10,11</sup>



변화를 모니터링한 이미지이다. PBS 용액은 온도 변화가 거의 없었으나 스쿠아린 화합물의 경우 ~29 °C에서 ~70 °C까지 증가하는 것을 확인하였다.

크로코나인 화합물은 크로코닉 산(croconic acid)과 2 당량의 전자 공여(electron-donating) 방향족 또는 헤테로고리 구조를 반응하여 얻을 수 있으며 우수한 광흡수 특성과 광안정성을 보인다. 미국 국립 생의학 영상 및 생명 공학 연구소의 Xiaoyuan Chen 그룹 또한 크로코나인 화합물을 포함하는 광열 치료용 나노 입자를 합성하였으며, PBS 용액에 30 μM의 크로코나인 나노 입자를 분산시킨 후 808 nm의 레이저(0.5 W/cm<sup>2</sup>)를 20분 가량 조사하면 시료의 온도가 약 65 °C까지 상승하는 것을 확인하였다(그림 4c).<sup>11</sup>

디임모늄 구조를 포함하는 화합물은 일반적으로 근적외선 흡수제로 알려져 있으며, 근적외선 흡수 필터, 단열 필름 등에 활용되고 있다. 중국과학원의 Lei Jiang 그룹은 이소부틸(isobutyl)기가 치환된 디임모늄 보레이트 구조(IDI)를

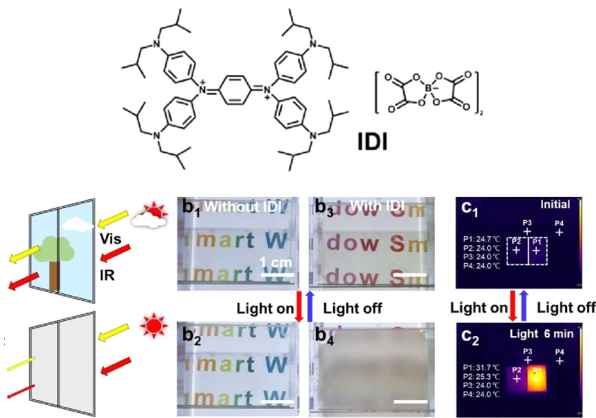


그림 5. 디임모늄 화합물의 구조와 스마트 윈도우 적용 시 광열 특성에 의한 투명도 제어 기능.<sup>12</sup>

스마트 윈도우 내 광열 소재로 도입하였다(그림 5).<sup>12</sup> 디임모늄 기반 광열 소재는 가시광선 영역에서의 투명성, 액정(liquid crystal) 시스템과 우수한 호환성 및 우수한 광-열 전환 효율을 가지며, 카이랄 액정 혼합물에 도입되어 빛의 세기나 온도에 따라 투명도가 제어될 수 있는 시스템을 개발하였다. 연세대학교의 김은경 교수팀 역시 동일한 구조를 기반으로 한 히터(heater) 필름을 제작하였다.<sup>13</sup> 0.4 μm 두께를 가지는 디임모늄 기반 히터 필름은 기존의 근적외선 흡수 재료보다 우수한 광-열 전환 효율(75%)을 보였으며, PET 필름에 코팅하여 표면의 물을 증발시키거나 PDMS를 소프트 레이어로 활용하여 원격으로 미세조정이 가능한 무선 광-액츄에이터(actuator)로 활용할 수 있었다.

### 2.3 유기 광열 소재를 활용한 태양광으로 흡집을 치유하는 자가치유 코팅 소재

앞서 소개한 대부분의 유기 광열 소재들은 근적외선 영역의 빛을 흡수하여 광열 특성을 보인다. 태양광은 근적외선을 포함한 넓은 영역의 광스펙트럼을 보이므로 유기 광열 소재를 활용하여 태양광 에너지를 열 에너지로 변환하여 활용할 수 있다. 본 연구팀은 유기 광열 소재를 포함하는 폴리아크릴레이트 우레탄 기반 고분자 시스템을 설계하여 태양광 내 근적외선 빛으로 표면 손상을 치유할 수 있는 자동차용 자가치유 코팅 소재를 개발하였다(그림 6).<sup>14</sup> 최근 자가치유 코팅 소재는 자동차, 전자제품 등 고가 제품의 수명을 연장할 수 있는 유력한 기술로 학계와 산업계의 주목을 받고 있다.<sup>15,16</sup> 일반적으로 자동차 클리어코트 층에 흡집이 나면 코팅층 자체를 갈아내는 폴리싱 방법이 사용되었지만 자기 치유 코팅 소재의 경우 코팅 물질의 손실 없이 긁힌 표면을 반복적으로 치유할 수 있으므로 보다 경제적, 친환경적인 대안이 될 수 있다. 하지만 자동차용 자가치유 코팅 소재의 경우 기존의

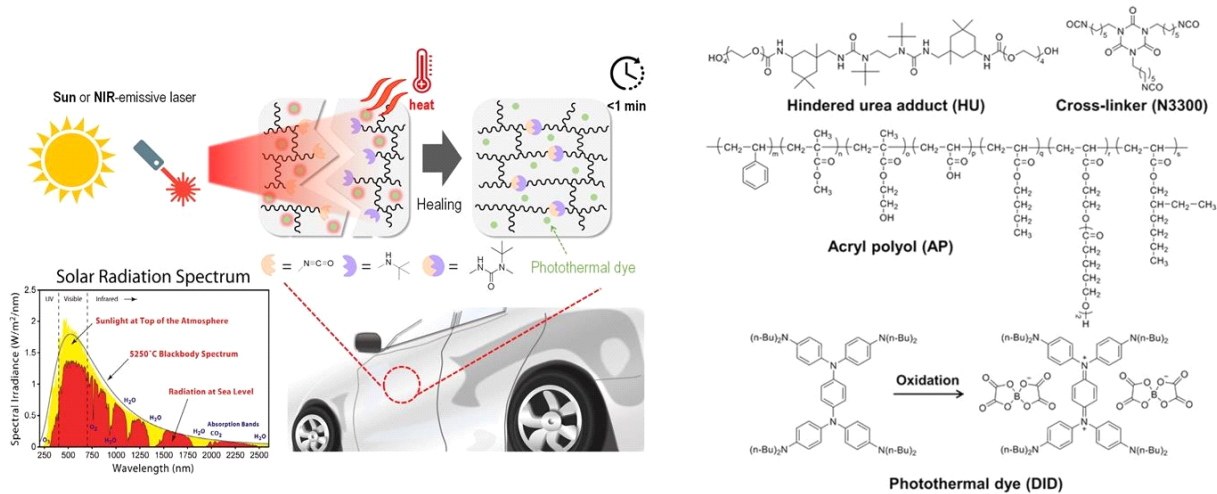


그림 6. 유기 광열 소재를 포함하는 자가치유 코팅의 자가치유 메커니즘 및 구성요소.

보고된 탄성체, 젤과 같은 연성의 고분자와 달리 우수한 기계적 및 화학적 내구성을 유지하면서 자가 치유 성능을 동시에 만족해야 하는 어려움이 있다. 이를 만족하기 위해 분자 수준에서의 화학적 결합에 기인한 동적 고분자 네트워크(dynamic polymer network, DPN)를 도입하였다. 동적 고분자 네트워크는 열, 빛, 힘 등과 같은 다양한 자극에 반응하여 네트워크 구조가 반복적으로 해리되었다가 재결합하는 현상을 이용한 자가 치유 소재이다.<sup>17,18</sup> 네트워크 구조가 해리되면 고분자 사슬의 이동성이 향상되어 높은 자가 치유 성능을 나타내며, 적용된 자극이 제거되면 고분자 네트워크 구조가 재구성되면서 우수한 기계적 및 화학적 내구성을 회복하게 된다. 일 예로 본 연구팀은 상업용 아크릴 폴리아올(AP) 기반의 투명 코팅 소재에 힌더드 유레아(hindered urea, HU) 구조를 포함하는 동적 고분자 결합을 도입하여 특정 온도 이상에서 흡집이 치유되는 시스템에 대한 선행 연구를 보고하였다.<sup>19</sup> 하지만 해당 시스템은 표면 흡집을 치유하기 위해 손상된 표면을 70 °C 이상의 온도에 24 시간 이상 노출시켜야 한다는 한계가 있었으며, 이를 해결하기 위해 자가 치유 코팅 소재에 유기 광열 소재를 도입하여 가시광선 영역에서의 투명도와 우수한 기계적 특성을 유지하면서도 태양광만으로 빠르게 자가 치유가 가능한 시스템을 구상하였다. 유기 광열 소재로는 근적외선 영역 중에서도 전체 태양 복사 스펙트럼의 약 10%에 해당하는 1,000~1,500 nm 영역의 빛을 흡수하는 디임모늄계 염료(diimmonium dye, DID)를 사용하여 야외 자동차 운행 시 자동차의 표면 온도가 과도하게 상승하는 것을 방지하고자 하였다. 그림 6에서 볼 수 있듯이 개발한 자가치유 코팅 필름에 표면 흡집이 났을 경우 근적외선

광원이나 태양광을 조사하면 코팅 소재 내 광열 소재가 빛을 흡수한 후 열에너지로 전환하여 표면 온도가 올라가게 된다. 온도 상승에 따라 고분자의 유동성이 증가하고 동적 고분자 네트워크 내 교환반응이 유도되며 흡집이 자가치유되는 원리이다.

개발한 자가치유 코팅 소재(AP/HU-DID)는 상용 자동차 코팅 소재(아크릴 폴리아올과 N3300 가교제)의 변형 소재로 기존의 코팅 소재와 유사한 높은 내구성을 확보할 수 있었으며 ~120 MPa의 압입 강도와 ~5 GPa의 압입 모듈러스를 가진다. 추가적으로 자가치유 코팅 소재의 광학 및 광열 특성을 제어하기 위해 광열 소재의 농도를 조절하는 실험을 진행하였으며, 광열 소재의 농도가 증가함에 따라 표면 온도 또한 점차 상승하는 것을 확인하였다. 합성된 자가치유 코팅 소재의 유리 전이 온도(glass temperature,  $T_g$ ), 동적 고분자 네트워크 교환반응 온도와 가시광선 투과율을 고려하여 코팅 소재 대비 0.1 wt%의 광열 소재를 포함하는 조건으로 최적화하였으며, 가시광선 영역에서 95% 이상의 투과율을 확보함으로써 향후 제품의 색에 영향을 주지 않도록 하였다.

유기 광열 소재 유무에 따른 자가치유 성능을 확인하기 위해 유리 기판에 광열 소재를 포함하거나 포함하지 않는 자가치유 코팅 소재를 바코팅(bar coating)한 후 Rockwell C 인덴터(5  $\mu\text{m}$  팁 반경)가 장착된 마이크로 스크래치 테스터(micro-scratch tester)를 이용하여 20~50 mN의 힘으로 균일한 흡집을 만들었다(그림 7a). 1,064 nm의 근적외선 레이저(0.95 W)를 표면 흡집에 조사하여 표면 온도와 자가치유 성능을 모니터링하였으며, 광열 소재를 포함하지 않는 필름의 경우 표면 온도가 코팅 소재의 유리 전이 온도 이상까지

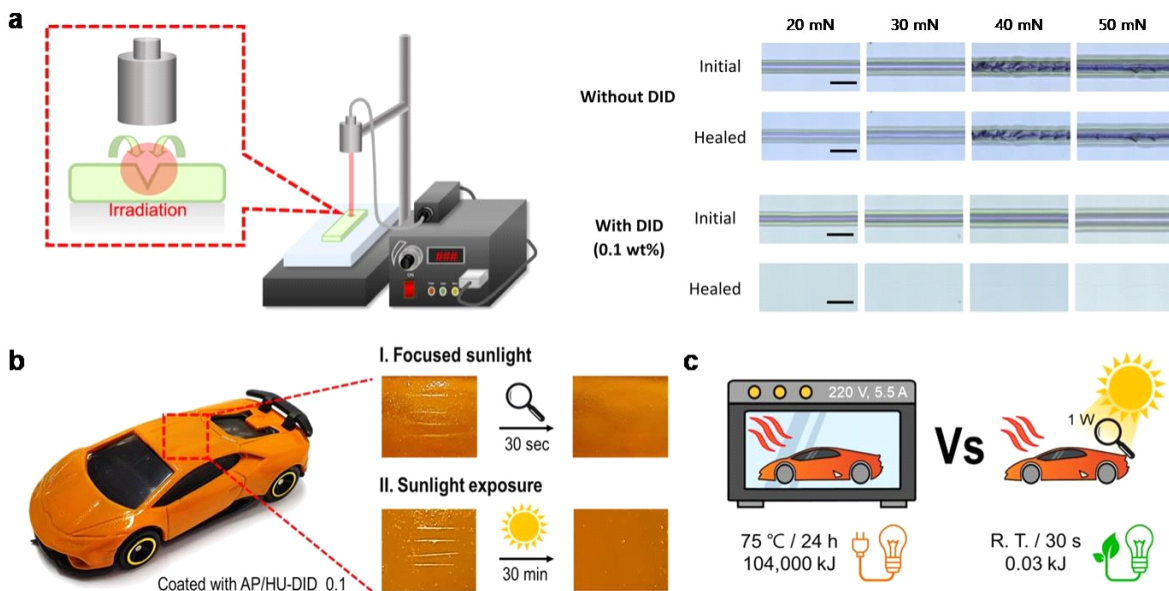


그림 7. (a) 근적외선 레이저 조사 후 유기 광열 소재 유무에 따른 표면 흡집 자가치유 성능 차이 비교(scale bar = 50  $\mu\text{m}$ ). (b) 개발한 자가치유 코팅 소재로 코팅한 자동차 모형의 자가치유 시연 및 (c) 에너지 저감 효과 비교.

도달하지 못하므로 매우 낮은 자가치유 효율을 보였다. 하지만 광열 소재를 포함하는 필름의 경우 근적외선 레이저 조사 시 표면 온도가 60 °C 이상 증가하며 스크래치 하중에 상관없이 1분 내로 표면 흠집이 완벽하게 치유되는 것을 확인하였다.

실제 태양광을 이용한 자가치유 성능을 확인하기 위해 개발한 자가치유 코팅 소재를 자동차 모형에 스프레이 코팅한 후 칼 등을 이용하여 흠집을 내고 기온 ~29 °C의 야외에서 태양광에 노출시켰다(그림 7b). 태양광 내 근적외선 영역의 강도를 높이기 위해 돋보기를 사용할 경우 0.95 W 세기의 1,064 nm 근적외선 레이저와 유사한 강도를 보였으며, 집광된 태양빛이 조사된 표면 온도는 ~74 °C에 도달하여 태양광 모사 환경(근적외선 레이저)에서 수행한 실험보다 빠른 30 초 내에 표면 흠집이 완전히 복원되었다. 이는 근적외선 레이저와 달리 태양광 내에는 넓은 범위의 근적외선 영역의 빛을 포함하므로 광열 소재의 광열 특성이 향상되었기 때문이다. 또한, 자동차 모형의 표면 흠집은 돋보기를 사용하지 않고 태양광 아래 노출 시간(약 30분 이상)을 늘리는 방법으로도 회복이 가능함을 확인하였다.

개발한 자가치유 코팅 소재는 기존의 자가치유 코팅 소재 대비 치유 속도가 매우 빠르고, 돋보기 등을 사용할 경우 국소 범위에도 적용할 수 있어 작은 스크래치를 치유하기 위해 전제 도장을 할 필요가 없다. 특히, 자동차 등의 제품을 수용할 수 있는 거대한 오븐 대신 태양광 내 근적외선과 같은 자연 요소를 사용하므로 별도의 에너지 사용이 불필요하다. 선행연구를 통해 개발된 외부 온도 상승을 통한 자가치유 코팅 소재의 경우 75 °C에서 ~24시간 동안 가열하여 ~104,000 kJ의 에너지를 소비하지만 태양광 기반의 자가치유 코팅 시스템은 집광된 태양광(~0.95 W)을 이용하여 30초만에 자가치유가 가능하므로 ~0.03 kJ의 매우 적은 에너지를 필요로 한다.

### 3. 결론

지금까지 유기 광열 소재의 작동 메커니즘 및 근적외선 영역의 빛에 반응하는 주요 유기 소재들의 구조에 대해 소개하고 이를 폴리아크릴레이트 우레탄 기반의 자동차용 코팅 소재에 적용한 예에 대해 소개하였다. 유기 광열 소재를 다양한 고분자 시스템에 적용함으로써, 친환경 태양에너지(태양광)를 이용한 광열 특성을 기술적, 산업적 열원으로 활용 가능할 것으로 기대된다. 나아가 유기 광열 소재를 포함하는 고분자 시스템의 실용화를 위해 유리 광열 소재의 장기 내후성 및 분산성을 향상시킬 수 있는 연구가 지속적으로 필요하며 가격경쟁력을 향상시킬 수 있는 합성 전략이 필요할 것이다.

### 감사의 글

본 특집은 한국화학연구원 기본사업(KS2241-20)과 과학기술정보통신부 신진연구자 사업(2020R1C1C1005569), 산업통상자원부 소재부품 기술개발 사업(20022423)의 지원을 받아 작성되었다.

### 참고문헌

- H. S. Jung, P. Verwilt, A. Sharma, J. Shin, J. L. Sessler, and J. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 2280 (2018).
- S. Y. Tee, K. Y. Win, S. S. Goh, C. P. Teng, K. Y. Tang, M. D. Regulacio, Z. Li, and E. Ye, in *Photothermal Nanomaterials*, RSC Publishing, London, Chap. 1 (2022).
- Y. Zou, Y. Zhang, Q. Yu, and H. Chen, *Biomater. Sci.*, **9**, 10 (2021).
- Y. Fan, Z. Tian, F. Wang, J. He, X. Ye, Z. Zhu, H. Sun, W. Liang, and A. Li, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 2932 (2021).
- M. V. Kvach, A. V. Ustinov, I. A. Stepanova, A. D. Malakhov, M. V. Skorobogatyi, V. V. Shmanai, and V. A. Korshun, *Eur. J. Org. Chem.*, **12**, 2107 (2008).
- H.-J. Yoon, H.-S. Lee, J.-Y. Lim, and J.-H. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 5683 (2017).
- X. Li, E.-Y. Park, Y. Kang, N. Kwon, M. Yang, S. Lee, W. J. Kim, C. Kim, and J. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **132**, 8708 (2020).
- Y.-Y. Zhao, L. Zhang, Z. Chen, B.-Y. Zheng, M. Ke, X. Li, and J.-D. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 13980 (2021).
- F. Wu, L. Chen, L. Yue, K. Wang, K. Cheng, J. Chen, X. Luo, and T. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 21408 (2019).
- D. Yao, Y. Wang, R. Zou, K. Bian, P. Liu, S. Shen, W. Yang, B. Zhang, and D. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 4276 (2020).
- L. Tang, X. Sun, N. Liu, Z. Zhou, F. Yu, X. Zhang, X. Sun, and X. Chen, *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 1741 (2018).
- W. Meng, Y. Gao, X. Hu, L. Tan, L. Li, G. Zhou, H. Yang, J. Wang, and L. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 28301 (2022).
- M. Han, B. Kim, H. Lim, H. Jang, and E. Kim, *Adv. Mater.*, **32**, 1905096 (2019).
- D. H. Son, H. E. Bae, M. J. Bae, S.-H. Lee, I. W. Cheong, Y. I. Park, J.-E. Jeong, and J. C. Kim, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **4**, 3802 (2022).
- S. H. Cho, S. R. White, and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, **21**, 645 (2009).
- Y. Lai, X. Kuang, P. Zhu, M. Huang, X. Dong, and D. Wang, *Adv. Mater.*, **30**, 1802556 (2018).
- H. Ying, Y. Zhang, and J. Cheng, *Nat. Commun.*, **5**, 3218 (2014).
- R. J. Wojtecki, M. A. Meador, and S. J. Rowan, *Nat. Mater.*, **10**, 14 (2011).
- G. Y. Kim, S. Sung, M. P. Kim, S. C. Kim, S.-H. Lee, Y. I. Park, S. M. Noh, I. W. Cheong, and J. C. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **505**, 144546 (2020).