탄소 물질 기반의 피부 모사형 다기능 유연 센서의 연구 동향

Recent Advances in Carbon Material-Based Multifunctional Flexible Sensors

배근열 | Geun Yeol Bae

Department of Material Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology (KIT),
61, Daehak-ro, Gumi, Gyeongbuk 39177, Korea
E-mail: gybae@kumoh.ac.kr

1. 서론

피부 모사형 유연 센서는 고분자 및 나노물질 기반의 얇고 유연하며 피부의 기능을 모사하는 센서를 말한다. 이는 전자 피부(electronic skin) 분야나 헬스모니터링 분야, 가상/증강현실 분야에서의 웨어러블 입력 장치로 높은 적용 가능성을 가지고 있어, 지난 10여년 동안 전세계적으로 활발히 연구되어왔다. 피부 모사형 유연 센서에 관한 연구는 유연성과 내구성뿐만 아니라 압력[1], 진동[2], 변형[3], 온도[4], 습도[5], 화학적[6] 및 광학적 자극[7] 등의 다양한 외부 자극에 대한 높은 민감도와 선형성 그리고 넓은 측정범위, 반응속도 등의 센서 성능 향상을 목적으로 진행되어 왔으며,[8] 최근에는 피부처럼 여러 자극을 동시에 감지할 수 있고, 자가치유 능력을 가지며, 생체적합성 및 생분해성 등 다양한 기능(multifunction)을 갖는 피부 모사형 유연 센서가 개발되었다.[9,10]

탄소 물질은 높은 전기 전도도와 열적 안정성, 유연성, 개질 용이성, 공정 편의성 등으로 인해 피부 모사형 유연 센서의 전극 혹은 활성 물질로 널리 사용되어 왔다. 대표적인 탄소 물질인 그래핀(graphene)은 탄소원자로 이루어진 2차원의 나노 소재이다.[11] 그래핀은 고진공/고온 상태에서 금속촉매(구리, 니켈 등) 기판에 메탄 등의 저분자량 탄화수소 기체를 흘려 보내 고품질의 그래핀을 합성하는 방식인 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD) 방식과 그라파이트(graphite)를 강한 산화제에 처리하여 화학적으로 박리시킴으로써 다수의 표면 관능기(-OH, -COOH)를 가져 수분산성이 우수한 산화그래핀(graphene oxide, GO)을 얻는 방식을 통해 제조된다.[12-14] 그래핀의 유연성과 높은 전하이동도(GO의 경우 환원 필요) 그리고 우수한 기계적 강도[15]로 인해 유연 센서뿐만 아니라 고강도, 고유전 및 전도성 복합체 등 다양한 분야에 적용되어 왔다. 그래핀이 튜브 형태로 말린 형태인 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT) 또한 높은 종횡비와 유연성 및 전기 전도도를 갖는다. 금속 촉매(철, 니켈, 코발트 등)를 이용한 아크 방전(arc discharge), 레이저 마모(laser ablation) 및 CVD 방식으로 제조되어 왔으며,[16] 합성된 탄소나노튜브는 산처리를 통해 표면에 수산화기 및 카복실기를 도입하여 수분산성을 향상시킬 수 있고 추가적인 화학 처리를 통해 비극성 용매에도 높은 분산 안정성을 가질 수 있다.[17] 본고에서는 그래핀과 탄소나노튜브와 같은 탄소물질을 이용하여 피부 모사형 유연센서를 개발한 최근 5년간의 여러 연구들을 소개하고자 한다.

Author

배근열

2002-2008 금오공과대학교 나노바이오텍스타일공학 전공 (학사)
2008-2010 금오공과대학교 나노바이오텍스타일공학 전공 (석사)
2010-2014 LG화학 테크센터 폴리올레핀팀
2014-2018 포항공과대학교 화학공학과 (박사)
2018-2019 SK하이닉스 미래기술연구원
2019-2022 한국생산기술연구원 친환경융합소재연구부문
2022-현재 금오공과대학교 화학소재공학부 소재디자인공학전공 조교수

2. 본론

2.1 여러 자극을 감지하는 유연 센서

피부의 기계적 감각수용체의 자극과 변형에 따른 촉감 감지 기능은 인간이 주위 환경과의 상호작용을 하는 데에 가장 필수적인 기능이다. 인체 피부를 모사하는 여러 유연 센서 중 압력-변형(pressure-strain) 감지 센서는 피부와 같이 기계적 자극에 대해 높은 민감도, 빠른 반응 속도 그리고 우수한 내구성을 가져야 한다. Cui[18] 등은 GO 도핑된 폴리우레탄(PU) 나노파이버 표면에 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT)이 중합된 멤브레인 형태의 압력-변형 감지 유연 센서를 보고하였다. 신축성과 다공성을 갖는 나노파이버 멤브레인 구조와 나노파이버 표면의 전도성 고분자에 의한 높은 전도성으로 인해 높은 민감도(20.6 kPa^{-1})로 넓은 범위의 압력(1 Pa ~ 20 kPa) 및 변형(550%)을 감지할 수 있는 유연 센서를 구현하였다(그림 1a). Sun[19] 등은 동결건조를 통해 환원된 그래핀(rGO) 기반의 에어로겔(aerogel)을 제조하고 이를 이용하여 매우 가볍고 높은 압축률(99%) 및 회복률(100%)을 가질 뿐만 아니라 매우 낮은 검출 한계(압력 0.25 Pa, 변형 0.012%)를 갖는 압축-변형 유연 센서를 개발하였다(그림 1b). 또한 Zhang[20] 등은 NaCl과 GO을 이용하여 다공성의 3D 탄성구조체를 제조하고, 그 위에 높은 전도성을 갖는 CNT를 코팅하여 압력과 전단응력에 의한 변형을 독립적으로 측정할 수 있는 다기능 유연 센서를 구현하였다(그림 1c).

피부 모사형 유연 센서의 온도 감지 기능은 인간이 사물과의 상호 작용 시 열에 의한 신체 손상을 막아 안전성을 확보하는 데에 기여할 뿐만 아니라 건강상태를 모니터링 하는 데에 매우 유용하게 쓰일 수 있다.[21,22] Chang 등은 이온성 액체, CNT 복합체, 그리고 microfluidics 기술을 이용하여 압력과 온도를 감지하는 유연 센서를 보고하였다.[23] 이 연구에서는 이온성 액체와 CNT/PDMS 복합체를 각각 전극과 유전체로 사용하여, 압력이 가해질 때 복합체의 단위 부피 내 CNT 양의 증가 및 이에 따른 유전상수 증가로 인해 정전용량 값이 증가하는 현상을 이용하여 압력을 감지하였으며, 온도 증가에 따라 이온성 액체 내 이온들의 분리 및 운동성이 촉진되어 정전용량 값이 증가하는 현상을 이용하여 온도도 감지할 수 있는 유연 센서를 구현하였다(그림 2a). Bae[9] 등은 CNT와 rGO를 이용하여 압력과 온도를 감지할 수 있을 뿐만 아니라 각 자극에 대해 높은 수준의 선형 민감도 및 자극 구별능력을 갖는 다기능 유연 센서를 보고하였다. 피라미드 마이크로 구조체 표면에 함침된 CNT와 마주보는 전극간의 압력에 따른 유효면적 변화를 유도하여 기존 정전용량 방식의 압력 센서 대비 높은 민감도를 갖는 새로운 정전용량 방식의 압력 감지 메커니즘을 제안하였으며, 압력에 의한 구조체의 변형 시 발생되는 주름 구조에 기인한 계층적 접촉 거동을 유도하여 높고 선형의 민감도를 갖는 압력 감지부를 개발하였다. 또한 rGO의 전자 호핑 이동(electron hopping transport) 특성을 이용하여 온도에 따라 저항이 감소하는 온도 감지부를 개발하고 rGO의 환원 정도에 따른 온도 민감도 및 선형도를 최적화 함으로써, 압력과 온도 자극을 구분할 수 있고 각 자극의 세기를 정확한 감지할 수 있는 다기능 센서 구조를 개발하였다(그림 2b).

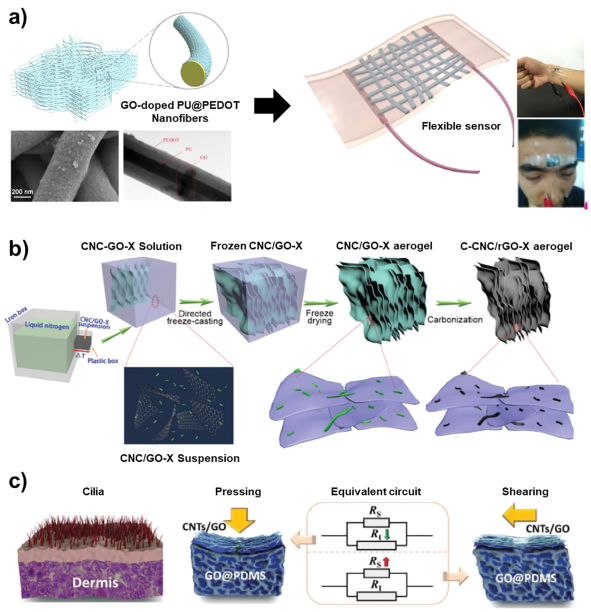

그림 1. (a) GO-doped PU@PEDOT 나노파이버를 이용한 유연 압력-변형 센서.[18] (b) rGO와 나노셀룰로오스(CNC) 기반의 고민감 유연 압력-변형 센서.[19] (c) CNTs/GO@PDMS 기반의 유연 압력-전단변형 센서.[20]

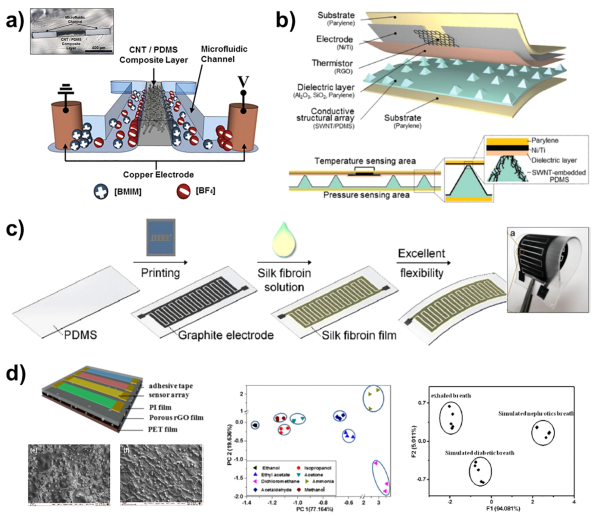

그림 2. (a) CNT/PDMS 복합체와 이온성 액체를 이용한 유연 압력-온도 센서.[23] (b) CNT와 rGO를 이용하여 높고 선형의 민감도 및 자극구별능력을 갖는 유연 압력-온도 센서.[9] (c) 그라파이트와 실크 피브로인을 이용한 유연 습도-변형 센서.[24] (d) rGO를 이용하여 신체의 움직임과 배출되는 다양한 VOC를 측정하는 유연 변형-화학 센서.[25]

Zhang 등은 그라파이트(graphite)와 실크 피브로인(silk fibroin)로 이루어져 습도와 변형을 감지할 수 있는 다기능 유연 센서를 개발하였다.[24] 이 센서에서 습도는 정전용량 값의 변화로 측정되었고, 변형은 피부와 소자와의 마찰에 따라 발생되는 마찰 전압의 크기 변화로 측정되었다. 사용된 그라파이트는 전극 물질로 사용되었고, 실크 피브로인은 습도에 따라 유전상수가 변하는 활성 물질로 사용되었다(그림 2c).

화학 물질에 민감하게 반응할 수 있는 센서는 유해한 화학적 자극으로부터 인간을 보호해 줄 수 있을 뿐만 아니라, 호흡 시 발생되는 휘발성 유기 물질을 감지함으로써 건강상태 모니터링에 기여할 수 있다.[25] Gu 등은 여러 종류의 porphyrin으로 개질된 rGO와 다공성의 rGO 필름을 이용하여 호흡 시 발생되는 휘발성 유기 물질(volatile organic compound, VOC) 바이오 마커를 분석하고 신체 움직임에 의해 발생되는 변형을 감지할 수 있는 다기능 유연 센서를 개발하였다.[26] 특히, 이 연구는 여러 종류의 porphyrin으로 개질된 rGO로 구성된 VOC 감지부를 통해 호흡 시 방출되는 8가지의 VOC 바이오 마커를 검출함으로써, 기존에 물리적 생체신호를 이용한 헬스케어 소자로 제한되어 있던 피부 모사형 유연 센서의 적용 가능성을 더욱 확장시켰다(그림 2d).

2.2 자가 치유 기능을 갖는 유연 센서

피부 모사형 유연 센서는 얇을 뿐만 아니라 무기물 대비 낮은 탄성률의 고분자로 소자 대부분이 이루어져 있기 때문에 반복적 사용에 의한 긁힘이나 파단이 발생하기 쉬우며 이는 소자의 성능 저하를 유발할 수 있다. 따라서 최근에는 피부의 상처 치유 능력을 모사한 자가 치유(self-healing) 기능을 갖는 하이드로겔(hydrogel) 기반의 유연 센서가 개발되었다. Lee[27] 등은 CNT와 polyvinylalcohol(PVA) 기반의 하이드로겔을 이용하여 자가 치유 기능(회복률 약 98%)을 갖는 변형 센서를 보고하였다. PVA를 CNT가 분산된 수분산액에 녹인 후 가교점(수소결합) 역할을 하는 boric acid를 첨가하여 하이드로겔을 제조하였다. 이를 이용하여 인장이나 굽힘에 대해 높은 저항 변화를 갖는 piezoresistive 방식의 변형센서를 제조하여 이를 피부에 붙여 인체 움직임 감지 분야에 대한 적용 가능성을 제시하였다(그림 3a). Zhang 등은 그래핀과 칼슘이 첨가된 실크 피브리온을 이용하여 변형, 습도 및 온도를 감지할 뿐만 아니라 자가 치유기능을 갖는 전자 타투를 개발하였다(그림 3b). 사용된 그래핀(GO) 변형 감지 및 온도 감지를 위한 활성 물질로 사용되며, 실크 피브리온 내의 칼슘은 주위 수분을 흡수하여 그래핀/실크피브리온 복합체의 팽윤을 유발함으로써 그래핀의 전도도 변화를 유발하는 습도 감지용 활성 물질 역할을 수행한다. 이 전자 타투는 스스로 파단면을 회복시키지는 못하지만 소량의 물방울만 올려놓아도 파단면이 회복되는 자가 치유 특성(회복률 100%)을 보였다.[28]

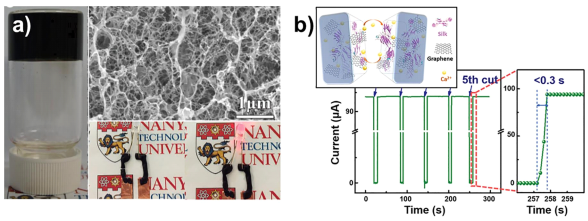

그림 3. (a) 자가치유 가능한 PVA/CNT 복합 하이드로겔 기반의 변형 센서.[27] (b) 그래핀/실크 피브리온 복합체 기반의 자가 치유 가능한 변형-습도-온도 센서.[28]

2.3 생체적합성과 생분해성을 갖는 유연 센서

피부 모사형 유연 센서가 피부에 부착되어 전자 피부 및 헬스모니터링 소자로서의 기능을 수행하기 위해서는 생체적합성 또한 우수해야 한다.[29,30] 실크 섬유는 높은 생체적합성과 기계적 내구성 그리고 절연성을 가지고 있어 여러 연구에 적용되어 왔다. Liu 등은 실크 섬유라 감긴 복합사를 제직(weaving)하여 압력과 온도를 감지할 수 있는 e-텍스타일(e-textile)을 개발하였다(그림 4a). 폴리에스터/실크 복합사(silk-sheathed PET yarn) 표면에 온도에 따라 저항이 변하는 CNT/이온성 액체 복합체와 절연층을 코팅하여 온도 감지부(민감도 1.23 %/℃)를 제조하였고, 표면에 은나노와이어과 고분자 유전층을 차례로 코팅된 PU/실크 복합사(silk-sheathed PU yarn)을 이용하여 정전용량식 압력 감지부(민감도 0.136 kPa^{-1})를 제조하였다. 또한 제직을 통해 1 mm^2의 우수한 공간적 분해능(spatial resolution)을 확보하였다.[31] 나무, 잎 및 종이의 주성분인 셀룰로오스 또한 높은 생체적합성, 우수한 유연성, 기계적 내구성을 가진다. Kharaziha 등은 셀룰로오스 종이와 polycaprolactone(PCL)으로 구성된 마찰전기 발전 소자(triboelectric nanogenerator, TENG)를 개발하였다.[32] PCL 또한 높은 생체적합성과 생분해성을 가진 고분자이다. 이 연구에서는 PCL에 GO 나노시트(nanosheets)를 첨가하고

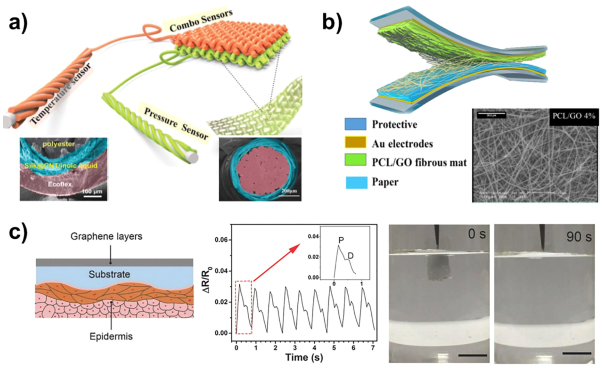

그림 4. (a) 실크 복합사에 CNT/이온성 액체 및 AgNW를 처리한 고생체적합성 유연 압력-온도 센서.[31] (b) 셀룰로오스와 PCL로 구성된 고생체적합성 및 생분해성 TENG.[32] (c) 면섬유-CNT 기반의 고생분해성 압력-변형 센서.[36]

이를 전기방사하여 마찰에 따른 발전량(최대 116 ㎼)을 크게 향상시켰다(그림 4b).

기존의 비생분해성 전자 소자는 환경 오염을 유발할 수 있으며, 특히 사용된 중금속과 여러 화학물질들은 인체 건강을 해칠 위험성을 가지고 있어, 최근 생분해성 전자 소자는 많은 관심을 받고 있다.[33,34] 코뭉은 감자와 게껍질에서 추출한 전분과 키토산을 CNT/그래핀/PEDOT과 혼합하여 유연 센서에 쓰이는 유연한 투명전극을 제조하였으며, 이는 인간과 동물 체내에 다량 함유되어 있는 리소자임(lysozyme) 용액에서 10분만에 분해되었다.[35] Pal 등은 CNT 가 덮힌 면섬유를 이용한 압축-변형 센서를 개발하였다. 면섬유는 식물에서 유래된 천연고분자이며 주로 셀룰로오스로 구성되어 있어 우수한 생분해성과 생체적합성을 갖는다. 면섬유를 NaOH/Urea 수용액에 넣은 후 소량의 계면 활성제와 CNT 를 첨가하고 이를 건조함으로써 손쉽고 빠르게 제조하였으며, 센서는 압축에 따른 변형을 감지(민감도 -0.0197 kPa^{-1})하고 빠른 속도로 회복되는 특징을 보였다.[36] Sun 등은 PVA 기반의 상용화된 점착제와 그래핀 전극으로 구성된 변형 센서를 개발하였다(그림 4c). 이는 변형에 대해 높은 민감도(최대 502)와 내구성을 보였으며, 얇은 두께와 우수한 피부 점착력(29.4 Nm^{-1})으로 인해 추가적인 접착 테이프 혹은 건식 점착 구조 필요 없이 피부에 잘 고정되었다. 특히 120 mm^2 크기의 센서는 20 ℃의 물에서 90초 만에 용해되는 높은 생분해성을 보였다.[37]

3. 결론 및 전망

본고에서는 피부의 기능을 모사하여 두 가지 이상의 자극(다중 자극)을 감지할 수 있고, 스스로 치유가 가능하며 높은 생체적합성 및 생분해성을 갖는 다기능 유연 센서에 대해 소개하였다. 특히 높은 전도도 및 우수한 기계적 물성, 화학적 안정성 및 공정 용이성을 갖는 탄소물질을 활용한 최근 5년간의 연구들에 대해 정리하였다.

최근 10여년 간의 전 세계적인 활발한 연구를 통해, 유연 센서의 다양한 작동 메커니즘과 소재 및 소자 구조가 개발되어 왔으며, 이를 바탕으로 센서 성능이 크게 향상되어 현재에는 인체 피부보다 우수한 감지 성능을 가진 여러 유연 센서들이 보고되고 있다. 또한 연구자들은 전자 피부, 헬스모니터링 분야, 휴먼-머신 인터페이스, 증강현실 기술 등 새로운 분야에 대한 피부 모사형 유연 센서의 작용 가능성을 적극적으로 제시하고 있다. 하지만 그동안의 많은 발전에도 불구하고 피부 모사형 유연 센서의 실제 적용을 위해서는 추가적인 노력이 필요할 것으로 사료된다. 첫 번째로 여러 종류의 지속 가능한 소재의 개발이 필요하다. 앞서 언급한 바와 같이 우수한 전기적, 기계적 특성 및 공정 용이성으로 인해 유연 센서 분야에서 탄소 물질은 매우 널리 사용되어 왔다. 하지만 CNT와 그래핀과 같은 탄소 나노 소재들은 상대적으로 고가이며, 합성 시 낮은 생산성과 환경 오염 문제, 그리고 흑연의 경우 채굴 과정에서의 환경 파괴를 유발하기도 한다. 또한 탄소 물질은 높은 화학적 안정성으로 인해 체내 분해가 어렵고, 나노 크기로 인해 배출 또한 어려워 체내 이식 및 식용 소자 등 인체에 직접적인 적용이 제한적이다. 따라서 친환경적이고 지속 가능한 방식의 탄소 물질 소재 기술을 포함한 다양한 소재 개발에 대한 노력이 필요하다. 두 번째로는 여러 자극을 감지하는 다중 자극 감지 센서의 기술 개발이 필요하다. 특히 다양한 자극을 완벽하게 구별하고 각 자극의 세기를 정확히 감지할 수 있는 자극 구별 기술이 필요하다. 본고에서 언급한 여러 다중 자극 감지 센서의 경우에서도 대부분이 각 자극의 세기 및 종류를 완벽하게 구분하지 못하며, 심지어 다른 자극에 의해 전기적인 신호가 간섭을 받기도 한다. 이를 위해 소수의 연구가 보고되어왔으나, 대부분의 연구가 2개의 자극을 구별하고 그 세기를 측정하는 수준이다. 피부 모사형 유연 센서가 전자 피부, 헬스 모니터링, 로보틱스 등의 미래 신성장 산업에 적용되기 위해서는 다수의 자극에 대한 높은 민감도 뿐만 아니라 완벽한 자극 구별 능력 또한 필수적일 것으로 사료된다.

참고문헌

1. G. Y. Bae, S. W. Pak, D. Kim, G. Lee, D. H. Kim, Y. Chung, and K. Cho, *Adv. Mater.*, **28**, 5300 (2016).
2. S. Lee, J. Kim, I. Yun, G. Y. Bae, D. Kim, S. Park, I.-M. Yi, W. Moon, Y. Chung, and K. Cho, *Nat. Commun.*, **10**, 2468 (2019).
3. G. Lee, G. Y. Bae, J. H. Son, S. Lee, S. W. Kim, D. Kim, S. G. Lee, and K. Cho, *Adv. Sci*, **7**, 2001184 (2020).
4. J. Bang, W. S. Lee, B. Park, H. Joh, H. K. Woo, S. Jeon, J. Ahn, C. Jeong, T.-I. Kim, and S. J. Oh, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1903047 (2019).
5. H. Guo, C. Lan, Z. Zhou, P. Sun, D. Wei, and C. Li, *Nanoscale*, **9**, 6246 (2017).
6. A. J. Bandodkar, P. Gutruf, J. Choi, K. Lee, Y. Sekine, J. T. Reeder, W. J. Jeang, A. J. Aranyosi, S. P. Lee, J. B. Model, R. Ghaffari, C.-J. Su, J. P. Leshock, T. Ray, A. Verrillo, K. Thomas, V. Krishnamurthi, S. Han, J. Kim, S. Krishnan, T. Hang, and J. A. Rogers, *Sci. Adv.*, **5**, eaav3294 (2019).
7. H. Araki, J. Kim, S. Zhang, A. Banks, K. E. Crawford, X. Sheng, P. Gutruf, Y. Shi, R. M. Pielak, and J. A. Rogers, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1604465 (2017).
8. J. C. Yang, J. Mun, S. Y. Kwon, S. Park, Z. Bao, and S. Park, *Adv. Mater.*, **31**, 1904765 (2019).
9. G. Y. Bae, J. T. Han, G. Lee, S. Lee, S. W. Kim, S. Park, J. Kwon, S. Jung, and K. Cho, *Adv. Mater.*, **30**, 1803388 (2018).
10. I. You, D. G. Mackanic, N. Matsuhisa, J. Kang, J. Kwon, L. Beker, J. Mun, W. Suh, T. Y. Kim, J. B. H. Tok, Z. Bao, and U. Jeong, *Science*, **370**, 961 (2020).

11. P. Miao, J. Wang, C. Zhang, M. Sun, S. Cheng, and H. Liu, *Nano-Micro Lett.,* **11**, 71 (2019).
12. H. Yang, T. Xue, F. Li, W. Liu, and Y. Song, *Adv. Mater. Technol.*, **4**, 1800574 (2019).
13. G. Li, P. Xiao, S. Hou, and Y. Huang, *Carbon*, **146**, 371 (2019).
14. J. Xie, Q. Chen, H. Shen, and G. Li, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 037541 (2020).
15. H. Huang, H. Shi, P. Das, J. Qin, Y. Li, X. Wang, F. Su, P. Wen, S. Li, P. Lu, F. Liu, Y. Li, Y. Zhang, Y. Wang, Z. S. Wu, and H. M. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 190905 (2020).
16. L. Bolobza, *Polymer*, **48**, 4907 (2007).
17. N. Karousis, N. Tagmatarchis, and D. Tasis, *Chem. Rev.*, **110**, 9, 5366 (2010).
18. K. Qi, J. He, H. Wang, Y. Zhou, X. You, N. Nan, W. Shao, L. Wang, B. Ding, and S. Cui, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 42951 (2017).
19. H. Zhuo, Y. Hu, X. Tong, Z. Chen, L. Zhong, H. Lai, L. Liu, S. Jing, Q. Liu, C. Liu, X. Peng, and R. Sun, *Adv. Mater.*, **30**, 1706705 (2018).
20. C. Mu, Y. Song, W. Huang, A. Ran, R. Sun, W. Xie, and H. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1707503 (2018).
21. S. Harada, W. Honda, T. Arie, S. Akita, and K. Takei, *ACS Nano*, **8**, 3921 (2014).
22. S. Feng, Q. Li, S. Wang, B. Wang, Y. Hou, and T. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 21049 (2019).
23. S. G. Yoon and S. T. Chang, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 1910 (2017).
24. G. Y. Bae, J. T. Han, G. Lee, S. Lee, S. W. Kim, S. Park, J. Kwon, S. Jung, and K. Cho, *Adv. Mater.*, **30**, 1803388 (2018).
24. D. L. Wen, X. Liu, H. T. Deng, D. H. Sun, H. Y. Qian, J. Brugger, and X. S. Zhang, *Nano Energy*, **66**, 104123 (2019).
25. W. Yuan, K. Yang, H. Peng, F. Li, and F. Yin, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 18116 (2018).
26. H. Xu, J. X. Xiang, Y. F. Lu, M. K. Zhang, J. J. Li, B. B. Gao, Y. J. Zhao, and Z. Z. Gu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 11785 (2018).
27. G. Cai, J. Wang, K. Qian, J. Chen, S. Li, and P. S. Lee, *Adv. Sci.*, **4**, 1600190 (2017).
28. Q. Wang, S. Ling, X. Liang, H. Wang, H. Lu, and Y. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1808695 (2019).
29. M. Song, H. Yu, J. Zhu, Z. Ouyang, S. Y. H. Abdalkarim, K. C. Tam, and Y. Li, *Chem. Eng. J.*, **398**, 125547 (2020).
30. D. Wang, L. Wang, Z. Lou, Y. Zheng, K. Wang, L. Zhao, W. Han, K. Jiang, and G. Shen, *Nano Energy*, **78**, 105252 (2020).
31. R. Wu, L. Ma, C. Hou, Z. Meng, W. Guo, W. Yu, R. Yu, F. Hu, and X. Y. Liu, *Small*, **15**, 1901558 (2019).
32. S. Parandeh, M. Kharaziha, and F. Karimzadeh, *Nano Energy*, **59**, 412 (2019).
33. S. K. Ghosh, J. Park, S. Na, M. P. Kim, and H. Ko, *Adv. Sci.*, 2005010 (2021).
34. C. M. Boutry, A. Nguyen, Q. O. Lawal, A. Chortos, S. Rondeau-Gagne, and Z. Bao, *Adv. Mater.*, **27**, 6954 (2015).
35. J. Miao, H. Liu, Y. Li, and X. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 23037 (2018).
36. H. Zhang, X. Sun, M. Hubbe, and L. Pal, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **1**, 1179 (2019).
37. S. Wan, Z. Zhu, K. Yin, S. Su, H. Bi, T. Xu, H. Zhang, Z. Shi, L. He, and L. Sun, *Small Methods*, **2**, 1700374 (2018).