

그린수소 생산을 위한 공액 고분자 기반 광촉매 개발

Development of Conjugated Polymer-based Photocatalysts for Green Hydrogen Evolution

김소원 · 함가영 · 차효정 | Sowon Kim · Gayoung Ham · Hyojung Cha

School of Energy Engineering, Kyungpook National University,
80 Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, Korea
E-mail: hcha@knu.ac.kr

1. 서론

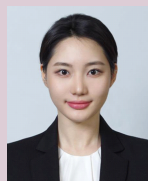
기후 변화에 대한 전 지구적 대응과 탄소 중립 달성을 위한 노력에 따라 신재생에너지를 활용한 전기·화학·열에너지 생산 기술이 최근 들어 각광받고 있다. 이 중에서도 태양광 에너지를 이용한 수소 생산 기술은 청정에너지 전환의 핵심으로 주목 받고 있으며 이를 실험하기 위한 고분자 기반 광촉매(polymer photocatalyst) 개발이 활발히 진행되고 있다.¹⁻³ 광촉매 수소 생산 시스템은 물과 햇빛만으로 작동하는 간단한 구조를 가지며, 외부 전력 없이 태양광만으로 수소를 생산할 수 있다는 점에서 매우 매력적이다(그림 1). 광촉매가 자체 밴드갭(bandgap)보다 큰 에너지를 흡수하면 전자가 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 여기되어 전자-정공 쌍이 형성되며, 이는 쿨롱 인력에 의해 엑시톤(exciton) 상태로 존재하게 된다.⁴ 생성된 엑시톤이 효과적으로 분리되어 자유 전자와 정공으로 분리될 경우, 전자는 광촉매 표면으로 이동해 양성자와 환원 반응을 일으켜 수소를 생산하게 된다. 이 일련의 과정은 수 초 이내에 일어나므로 전하 분리 효율과 표면 반응 속도가 수소 생성 성능의 핵심 결정 요소로 작용한다.⁴ 초기의 광촉매 연구는 TiO_2 ,⁵ WO_3 ,⁶ ZnO ⁷ 등의 무기 반도체 산화물에 집중되었지만, 이들은 주로 자외선 영역에만 반응하고, 에너지 준위 및 구조적 설계에 제약이 있어 효율 향상에 한계를 보인다.^{8,9} 이에 반해 선형 공액 고분자(linear conjugated polymer, LCP)^{10,11} 및 공액 다공성 고분자(conjugated microporous polymer, CMP)^{11,12}는 분자 구조의 조절이 용이하여 에너지 준위와 더불어 친수성, 전하 이동도, 광화학적 안정성 등을 종합적으로 개선할 수 있다.¹³ 또한 이들 고분자 광촉매는 상온·상압에서도 용액 공정을 통해 나노미터 크기의 입자로 제조할 수 있어 저비용 대량 생산이 가능하며,¹³ 이는 상업화 가능성 측면에서도 매우 유리한 조건을 제공한다. 최근에는 단순한 수소 생산을 넘어 이산화탄소 환원,¹⁴ 질소 고정,¹⁵ 유기 오염물 분해¹⁶ 등 다양한 태양광 기반 화학 반응에 응용될 수 있는 잠재력을 갖고 있다. 본

Author



김소원

2023 경북대학교 응용화학공학부 (학사)
2025 경북대학교 수소 및 신재생에너지학과 (석사)
2025-현재 경북대학교 건설환경에너지공학부 (박사과정)



함가영

2023 경북대학교 화학과 (학사)
2025 경북대학교 에너지융합 및 기후변화학과 (석사)
2025-현재 경북대학교 건설환경에너지공학부 (박사과정)



차효정

2009 경북대학교 고분자공학과 (학사)
2014 POSTECH 화학공학과 (박사)
2015-2020 임페리얼컬리지런던 (Post-Doc.)
2020-2025 경북대학교 수소 및 신재생에너지학과 조/부교수
2025-현재 경북대학교 에너지공학부 부교수

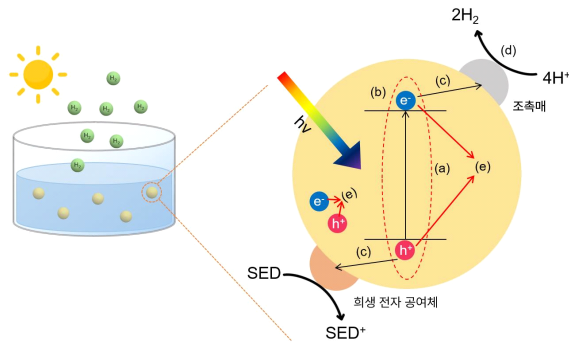


그림 1. 광촉매 수소 생성 반응의 주요 과정 개요도. (a) 엑시톤 생성, (b) 엑시톤 분리 (c) 전하 이동, (d) 수소 생성 반응 (e) 전하 캐리어 재결합.

특집에서는 고분자 광촉매의 주사슬 구조와 측쇄 및 치환기 도입을 통한 분자 설계 전략과 함께, 나노입자 제조 방법 및 구조 유형에 따른 구조적 특성 변화, 그리고 이러한 특성이 광촉매 수소 생산 효율에 미치는 영향을 종합적으로 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 고분자 기반 광촉매의 분자 설계 전략

고분자 광촉매는 전자 공여체(donor)와 전자 수용체(acceptor)를 자유롭게 조합하여 주사슬 구조를 설계할 수 있으며, 이를 통해 π -공액 구조를 강화하고 광흡수 범위를 확장할 수 있는 장점을 가진다. 특히, 분자 내 전하 밀도 차이에 기반한 효율적인 엑시톤 분리 및 전하 이동을 유도할 수 있으며, 이는 수소 생산 반응의 효율성 향상과 직결된다. 또한 소수성/친수성 측쇄나^{17,18} 치환기의 도입¹⁹을 통해 고분자의 결정성, 응집성, 계면 안정성 등을 정밀하게 조절할 수 있어, 재결합 손실을 최소화하고 반응계면까지 전하를 안정적으로 전달할 수 있게 된다.

(1) π -링커를 활용한 A-D-A 구조 설계 사례

대만 국립 칭화 대학의 Ho-Hsiu Chou 교수 연구팀은 가시광선 및 근적외선 영역에서 수소 생성이 가능한 단일 고분자 광촉매를 개발하고자, ITIC 및 BTIC 기반 공액 고분자에 phenyl, thiophene 및 difluorothiophene(ThF) 등의 π -링커를 도입한 A-D-A 또는 A-DA'D-A 구조의 고분자(PITIC-X, PB TIC-X)를 설계하였다(그림 2a).²⁰ 특히 ThF 링커가 도입된 PITIC-ThF 고분자는 이면각 감소에 따른 향상된 분자 평면성과 전자 이동 특성을 보여주었으며, DFT 계산과 펄스초 시분해 흡수 분광법(femtosecond-transient absorption spectroscopy, fs-TAS) 분석을 통해 전하 재결합 억제와 장수명 전하 생성 특성이 확인되었다. UV-Vis-NIR 스펙트럼 분석에서는 가시광 및 NIR 영역까지 흡광 특성이 확장된 것이 확인되었으며, 결과적으로 각각 $339.7 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $4 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 높은 수소 생산 성능을 기록하였다.

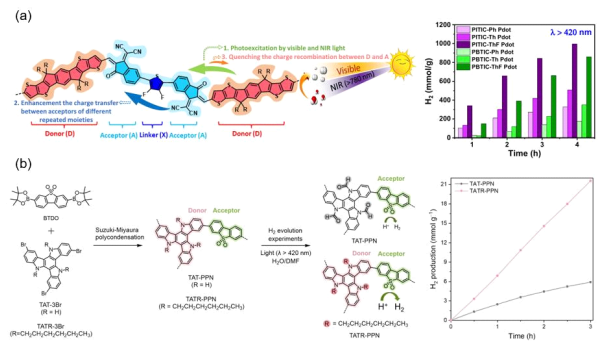


그림 2. (a) π -링커를 도입한 A-D-A 또는 A-DA'D-A형 고분자 PITIC-X, PB TIC-X 구조 및 수소 생산 성능.²⁰ (b) D-A형 공극성 고분자 TAT-PPN, TATR-PPN 구조 및 수소 생산 성능.²¹

(2) 치환기를 통한 공극성 고분자 조절

UNIST 백종범 교수 연구팀은 triazatruxene(TAT) 유도체를 전자 공여체로, dibenzothiophene 유도체를 전자 수용체로 사용한 D-A형 공극성 고분자를 설계하고, TAT 단위에 각각 수소와 헥실기를 도입한 TAT-PPN, TATR-PPN 두 가지 고분자를 합성하였다(그림 2b).²¹ 헥실 작용기의 도입은 TAT의 질소 주위에 입체 장애를 유도하여 분자의 구조적 변형을 억제하고, 광조사 환경에서도 전자 공여 능력을 유지하게 해 전하 분리 효율을 향상시켰다. 광전기화학 분석 결과, TATR-PPN은 더 높은 광전류 밀도와 낮은 전하 전달 저항을 보였으며, 수소 생산량은 TAT-PPN 대비 약 3배 이상 향상되었다.

(3) OEG 측쇄를 통한 물 친화성 및 전하 이동 개선

영국 옥스포드 대학의 Iain McCulloch 교수 연구팀은 기존의 알킬 측쇄를 oligoethylene glycol(OEG)로 치환한 gIDTBT, FgBT, gPTB7-Th 고분자를 개발하고, 기존 알킬 측쇄 기반 고분자와 비교하였다(그림 3).²² OEG 도입은 고분자의 상대

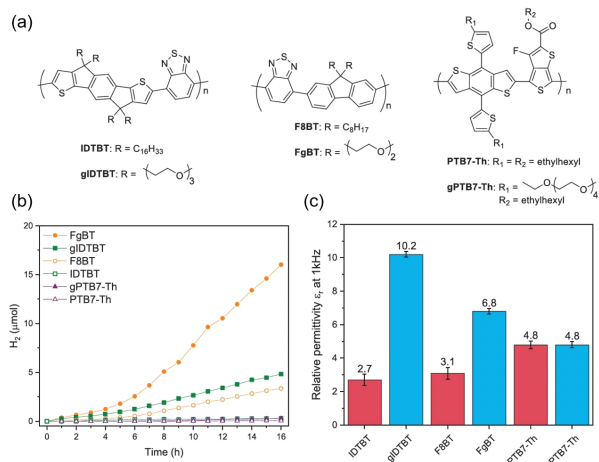


그림 3. (a) Oligoethylene glycol(OEG)를 도입한 유기 반도체 고분자 구조, (b) 알킬 고분자와 OEG 고분자의 수소 생산 성능, (c) 알킬 고분자와 OEG 고분자의 상대 유전율.²²

유전율을 증가시켜 물 흡수 및 전하 분리에 유리한 환경을 조성하며, 이는 광발광(photoluminescence, PL) 강도 감소, 전하 생성 속도 향상, 재결합 억제를 통한 장수명 전하의 증가로 이어졌다. 결과적으로, OEG 고분자는 기존 알킬 기반 고분자 대비 최대 30배 높은 수소 생산 효율을 나타냈다.

이와 같이 전략적이고 정교한 고분자 광촉매 분자 설계를 통해 흡광 범위 확장, 전하 분리 효율 향상, 친수성 증가 등 수소 생산 성능의 결정요인들을 효과적으로 개선할 수 있었으며, 이는 고분자 광촉매의 응용 가능성과 향후 분자 설계 전략의 방향성을 엿볼 수 있게 한다.

2.2 고분자 광촉매의 계면 제어 전략

고분자 기반 광촉매의 계면 특성은 전하의 효과적인 분리와 이동뿐만 아니라, 촉매 표면에서의 반응성을 결정짓는 핵심 요소 중 하나로 간주된다. 특히, 고분자 광촉매는 광여기 후 생성된 엑시톤의 빠른 분리와 표면 반응 부위까지의 전자 전달이 수소 생산 성능에 직접적인 영향을 미치기 때문에, 계면의 물리·화학적 특성을 정밀하게 제어하는 것이 필수적이다.

대표적인 전략으로는 측쇄를 통한 고분자의 친수성 조절이 있다. 그림 3에서와 같이 OEG 기반 측쇄를 도입하면 고분자 계면의 친수성이 증가하여 수계 반응 환경에서 물 분자와의 상호작용이 강화되고, 이는 전하 분리 및 이동의 효율성 향상으로 이어진다.²² 또한 전이금속 기반 조촉매(co-catalyst)를 광촉매 표면에 로딩하는 방법도 널리 활용되고 있으며, 이는 표면 전자 추출 속도를 증가시켜 전자-정공 재결합을 억제하고 광반응의 선택성과 속도를 개선하는 데 효과적이다.²³ 또한, 광촉매 입자의 분산성 및 구조적 안정성 확보 역시 효율적인 광촉매 성능 구현을 위해 매우 중요한 요소이며, 이에 따라 다양한 계면활성제를 활용한 나노입자 계면 제어 기술이 주목받고 있다.²⁴ 계면활성제는 전하 특성에 따라 크게 음이온성, 양이온성, 양쪽성, 비이온성 네 가지로 구분되고, 그중에도 음이온성(SDS), 양이온성(DTAB), 비이온성(Pluronic F127 등) 계면활성제가 고분자 광촉매의 계면 안정화에 주로 사용되고 있다(그림 4a).²⁵ 계면활성제는 고분자 입자의 표면에

흡착하여 입자 크기, 계면 전하, 표면 에너지, 용매 친화성 등 구조 및 전자적 특성에 영향을 주기 때문에 소재 특성과 반응 조건에 따라 최적의 계면활성제를 선택하는 것이 고효율 광촉매 개발에 결정적이다.

스웨덴 옘살라 대학의 Haining Tian 연구팀은 비이온성 계면활성제인 PS-PEG-COOH를 사용하여 PFBT 기반의 수용성 고분자 닷(polymer dot, Pdot)을 합성하고, 이를 유기 용매 없이 작동하는 수계 기반 가시광 광촉매로 구현하였다(그림 4b,c).²⁶ 해당 Pdot 시스템은 기존의 고분자 현탁액과 비교하여 약 10⁵배 향상된 수소 생산 성능을 나타냈다. TEM과 DLS 분석 결과 입자 크기는 30~50 nm로 형성되었으며, 광조사 후 입자 크기의 증가 경향은 광활성 하에서의 구조적 재배열 가능성을 시사하였다.

중국과학원 Yuze Lin 연구팀은 일반적으로 사용되던 음이온성 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS) 대신 양이온성 계면활성제인 dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB)를 적용하여 나노입자의 표면 전하를 양전하로 전환하였다(그림 4d).²⁷ 해당 전략은 EH-IDTBR 단일 고분자 광촉매에 도입되었으며, 표면 밴드 밴딩 증가 및 쇼트키 장벽 형성 등 계면 전위 조절 효과를 통해 전하 분리와 이동 특성이 향상됨을 확인하였다. 최종적으로 DTAB 기반 시스템은 SDS 대비 약 1.5배 높은 수소 생산 효율을 보였다.

2.3 광촉매 나노입자 합성법

고분자 기반 광촉매의 나노입자화는 용액 공정성, 박막화 용이성, 계면 안정성 확보 등의 장점으로 인해 고효율 광촉매 시스템 개발에서 핵심적인 역할을 한다. 대표적인 유기 반도체 기반 나노입자 합성법으로는 미니에멀전(miniemulsion) 법과 나노침전(nanoprecipitation) 법이 있으며, 이 두 방법은 유기 공액 고분자를 기반으로 다양한 형태와 크기의 나노입자를 제조하는 데 가장 널리 활용된다.

미네에멀전법은 미국 리하이 대학의 J. W. Vanderhoff 연구팀에 의해 처음 제안되었으며,²⁸⁻³⁰ 주로 서로 혼합되지 않는 두 액체(예: 유기상과 수상)를 고에너지 처리(초음파, 고속 교반 등)를 통해 20~500 nm 크기의 균일한 유화액

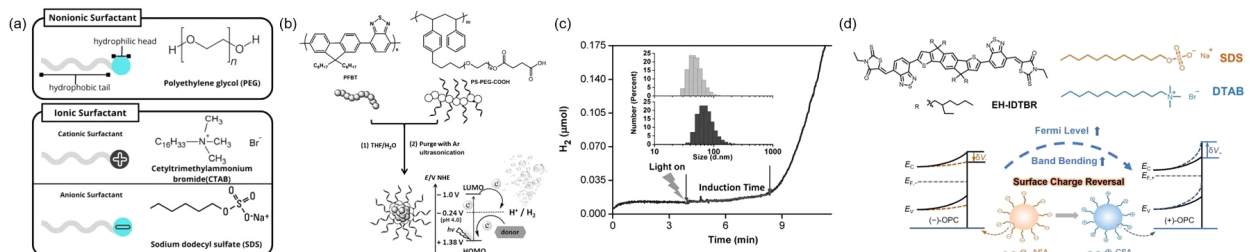


그림 4. (a) 계면활성제의 극성기 전하 특성에 따른 분류,²⁵ (b) PFBT Pdots의 제조 및 광 기반 수소 생성 반응 모식도,²⁶ (c) 실온 조건에서 가시광을 이용한 물로부터의 수소 생성,²⁶ (d) EH-IDTBR 및 SDS, DTAB 계면활성제의 구조와 표면 전하 역전을 통한 고분자 광촉매의 특성 변화 개요도.²⁷

(에멀전)을 제조하는 방식이다. 이 과정에서 계면활성제는 유상과 수상 간 계면 장력을 감소시키고, 형성된 나노입자의 구조적 안정성을 제공한다. 미니에멀전법에서 계면활성제는 소수성 꼬리와 친수성 머리를 가진 양친매성 분자로서, 수용액 내에서 마이셀(micelle)을 형성하며 유기물질의 분산을 가능하게 한다.

유기 용액을 마이셀 분산액에 첨가 후 초음파 처리를 통해 미세한 나노에멀전이 형성되고, 이후 유기용매를 제거하여 독성이 낮은 나노현탁액(nanosuspension)을 얻는다. 이 방법은 입자 크기 제어가 용이하고, core-shell 구조 형성이 가능하며, 고분자 농도, 용매 조성, 계면활성제 종류, 초음파 조건 등 다양한 합성 매개변수 조절을 통해 입자 특성을 정밀하게 제어할 수 있다(표 1).

나노침전법은 Hatem Fessi 연구팀에 의해 제안되었으며,³⁶ 용매 치환(solvent displacement) 혹은 계면 증착(interfacial deposition) 방식으로 불린다. 이 방법은 유기 용매에 녹인 고분자 용액을 수용성 비용매(예: 물, 알코올 등)에 급속하게 주입하여, 용해도 차이에 의한 과포화 현상을 유도함으로써 고분자 입자가 침전되는 원리를 이용한다. 이때 형성된 핵(nuclei)을 중심으로 고분자 분자가 응집되며 나노입자가 생성된다.

나노침전법은 계면활성제 없이도 진행 가능하지만, 일반적으로 입자 안정성을 확보하기 위해 계면활성제를 함께 사용하는 경우가 많다. 계면활성제를 사용할 경우, 입자 표면의 전하와 소수성/친수성 균형을 조절하여 장기 안정성을 향상시킬 수 있다. 형성된 입자는 유기 용매의 증발 혹은 제거를 통해 정제되며, 최종적으로 안정화된 고분자 나노입자를 얻을 수 있다.

나노침전법으로 제조된 나노입자는 중합체의 분자량 및

표 1. 나노 입자 분산액 제조를 위한 미니에멀전법 실험 조건 및 입자 크기

유기 재료	용매	항용매	계면활성제	입자 크기 (nm)	참고문헌
P3HT	CF	Water	SDS	60	31
P3HT:PCBM	CF	Water	SDS	38	32
PBTBT	CF	Water	SDS	83	33
PM6:Y6 PM6:PCBM	CF	Water	TEBS	83.03-101.6 83.09-91.64	34
PTQ10:PCBM PTQ10:Y6	CF	Water	SDS/ SDBS/ F127	78	35
IDTBT:öIDTBR gIDTBT:öIDTBR gPTB7-Th:öIDTBR PRB7-Th:öIDTBR FgBT:PC70BM F8BT:PC70BM	CF	Water	SDS	70.43 68.96 55.81 56.32 53.84 61.99	22

농도, 유기 용매와 혼합 가능한 비용매의 비율, 교반 속도 등의 영향을 받으며, 중합체 사슬이 길거나 농도가 높을수록 나노 입자의 직경이 커지고,^{37,38} 유기 용매와 물의 비율 중 물의 양이 많을수록 과포화 수준이 높아져 나노입자 크기는 작아진다.³⁹ 빠른 교반은 핵 생성 속도를 증가시켜 작고 균일한 입자 형성을 유도한다.⁴⁰ 이와 같이, 두 합성법은 고분자 광촉매의 입자 크기, 형태, 표면 특성에 직결되는 다양한 공정 인자를 섬세하게 제어할 수 있어, 응용 목적에 따른 맞춤형 입자 설계가 가능하다는 장점을 갖는다.

2.4 광촉매 나노 입자 구조

유기 나노 입자 구조는 그 형태에 따라 단일 접합(single component) 나노입자, 혼합 블렌드(mix-blend) 나노입자, 그리고 중공(hollow) 나노입자로 구분된다(그림 5). 특히, 도너-억셉터 이중접합 구조를 기반으로 한 두 가지 이상의 성분을 포함한 나노입자는 미니에멀전법 및 나노침전법을 통해 합성할 수 있으며, 이러한 입자 구조는 광물리적 특성 및 광촉매 활성화에 직접적인 영향을 미친다.

나노침전법은 단순 혼합 블렌드 형태뿐 아니라 코어-셸(core-shell)구조 및 야누스(Janus) 구조를 형성할 수 있다. 나노입자의 형태에 따라 광 흡수 범위, 전하 분리 효율, 표면 반응성 등이 크게 달라지므로, 나노입자 설계에서 구조 제어는 매우 중요한 요소이다.

예를 들어, 사우디아라비아 KAUST의 Jan Kosco 박사는 계면활성제로 일반적으로 사용되는 SDS 대신, TEBS를 도입한 변형된 미니에멀전법을 활용하여 혼합 블렌드 구조의 D:A 나노입자를 성공적으로 구현하였다.⁴¹ TEBS는 고분자의 방향족 단위와 강한 상호작용을 하며, 유기용매와 물 사이에 균일한 계면 장벽을 형성하여 SDS로 인해 일반적으로 유도되는 코어-셸 구조 형성을 방지하고 균일한 혼합 블렌드 구조 형성을 유도한다. 또한 프랑스 UPPA의 A. Holmes 그룹은 Cryo-TEM 분석을 통해 P3HT:PC₆₁BM 혼합 나노 입자가 물에 침전되는 과정 중 야누스 구조를 형성함을 밝혔으며, 이는 입자의 비대칭성에 기반한 전하 분리 경로 제어 가능성을 시사한다.⁴²

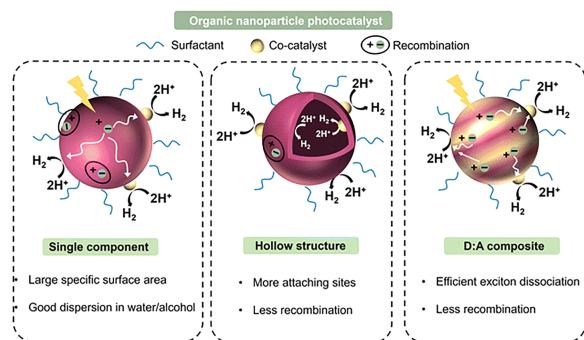


그림 5. 다양한 유기 나노 입자 형태 개략도.³⁹

나노입자 크기 또한 수소 발생 효율에 중대한 영향을 미친다. 예를 들어, 읍살라 대학의 Haining Tian 그룹은 유기 고분자의 짧은 엑시톤 확산 거리를 보완하고자 30–50 nm 크기의 나노입자를 설계하여, 표면 계면에서의 전하 분리 효율을 극대화하였다.²⁶ 한편, 단일 성분 나노입자는 일반적으로 비효율적인 전하 생성 및 재결합의 한계로 인해 낮은 광촉매 활성을 보인다. KAUST의 Jan Kosco 박사는 단일 성분 기반 나노입자에서 생성된 전하가 나노초(ns) 이내의 매우 짧은 수명을 가지며 대부분 재결합되어, 수소 생성에 효과적으로 기여하지 못함을 규명하였다. 반면, 도너-억셉터 혼합(D:A blend) 구조의 나노입자는 엑시톤이 계면에서 효율적으로 분리되어 장수명의 전하를 생성할 수 있어, 광촉매 성능이 현저히 향상됨을 입증하였다.²²

3. 결론

본 특집에서는 효율적인 수소 생산을 위한 고분자 기반 광촉매 연구의 최신 동향과 핵심 전략을 소개하였다. 광촉매 분자의 설계 측면에서는 전자 이동 특성과 광흡수 범위를 정밀하게 조절할 수 있는 공액 고분자의 분자 구조 설계가 결정적인 역할을 한다는 점이 강조되었다. 또한, 계면 제어 전략은 광여기 상태에서의 전하 분리 효율과 이동도를 개선함으로써, 태양광 기반 물 분해 반응의 반응성을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 보여주었다. 최근 유기 반도체의 광흡수 능력 및 광전하 수명의 지속적인 향상은 고효율 수소 생산 촉매로서의 가능성을 한층 높이고 있다. 아울러, 나노입자의 구조 제어를 통해 광활성 표면적을 극대화하고, 전하의 확산 및 반응성을 향상시켜 수소 생산 효율을 더욱 개선할 수 있다. 이와 같은 분자 설계-계면 제어-구조 최적화의 다각적 접근은 고효율-친환경 수소 생산 기술의 실현을 위한 유효한 전략을 제시하며, 향후 지속가능한 에너지 시스템으로의 전환에 기여할 수 있는 과학적 기반을 마련한다.

참고문헌

1. M. V. Pavliuk, S. Wrede, A. Liu, A. Brnovic, S. Wang, M. Axelsson, and H. Tian, *Chem. Soc. Rev.*, **51**, 6909 (2022).
2. Y. Guo, J. Sun, T. Guo, Y. Liu, and Z. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **63**, e202319664 (2024).
3. M. Barawi, L. Collado, M. Gomez-Mendoza, F. E. Oropeza, M. Liras, and V. A. de la Peña O' Shea, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2101530 (2021).
4. C. Dai and B. Liu, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 24 (2020).
5. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
6. M. A. Butler, R. D. Nasby, and R. K. Quinn, *Solid State Commun.*, **19**, 1011 (1976).
7. Y. Wang, H. Ping, T. Tan, W. Wang, P. Ma, and H. Xie, *RSC Adv.*, **9**, 28165 (2019).
8. H. Kumari, Sonia, Suman, R. Ranga, S. Chahal, S. Devi, S. Sharma, S. Kumar, P. Kumar, S. Kumar, A. Kumar, and R. Parmar, *Water Air Soil Pollut.*, **234**, 349 (2023).
9. N. Alahmadi, *Separations*, **9**, 264 (2022).
10. S. Yanagida, A. Kabumoto, K. Mizumoto, C. Pac, and K. Yoshino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 474 (1985).
11. J. Jayakumar and H.-H. Chou, *ChemCatChem*, **12**, 689 (2020).
12. S. Luo, Z. Zeng, G. Zeng, Z. Liu, R. Xiao, P. Xu, H. Wang, D. Huang, Y. Liu, B. Shao, Q. Liang, D. Wang, Q. He, L. Qin, and Y. Fu, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 6434 (2020).
13. S. Kang, T. W. Yoon, G.-Y. Kim, and B. Kang, *ACS Appl. Nano Mater.*, **5**, 17436 (2022).
14. C. Zhu, J. Cheng, H. Lin, Z. Yang, Y. Huang, F. Lv, H. Bai, and S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 24832 (2024).
15. Y. Xiong, B. Li, Y. Gu, T. Yan, Z. Ni, S. Li, J.-L. Zuo, J. Ma, and Z. Jin, *Nat. Chem.*, **15**, 286 (2023).
16. T. Yang, E. Zhu, H. Guo, J. Du, Y. Wu, C. Liu, and G. Che, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 51447 (2021).
17. C. Yang, B. Cheng, J. Xu, J. Yu, and S. Cao, *EnergyChem*, **6**, 100116 (2024).
18. R. J. Lyons, Y. Yang, E. McQueen, L. Luo, A. I. Cooper, M. A. Zwiijnenburg, and R. S. Sprick, *Adv. Energy Mater.*, **14**, 2303680 (2024).
19. Y. Xiang, X. Wang, L. Rao, P. Wang, D. Huang, X. Ding, X. Zhang, S. Wang, H. Chen, and Y. Zhu, *ACS Energy Lett.*, **3**, 2544 (2018).
20. M. H. Elsayed, M. Abdellah, A. Z. Alhakemy, I. M. A. Mekhemer, A. E. A. Aboubakr, B.-H. Chen, A. Sabbah, K.-H. Lin, W.-S. Chiu, S.-J. Lin, C.-Y. Chu, C.-H. Lu, S.-D. Yang, M. G. Mohamed, S.-W. Kuo, C.-H. Hung, L.-C. Chen, K.-H. Chen, and H.-H. Chou, *Nat. Commun.*, **15**, 707 (2024).
21. J. Kim, J.-P. Jeon, Y. H. Kim, N. T. Di. Anh, K. Chung, J.-M. Seo and J.-B. Baek, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **63**, e202319395 (2024).
22. J. Kosco, S. G.-Carrero, C. T. Howells, W. Zhang, M. Moser, R. Sheelamanthula, L. Zhao, B. Willner, T. C. Hidalgo, H. Faber, B. Purushothaman, M. Sachs, H. Cha, R. Sougrat, T. D. Anthopoulos, S. Inal, J. R. Durrant and I. McCulloch, *Adv. Mater.*, **34**, 2105007 (2022).
23. T. Banerjee, F. Podjaski, J. Kröger, B. P. Biswal, and B. V. Lotsch, *Nat. Rev. Mater.*, **6**, 168 (2021).
24. R. J. Lyons and R. S. Sprick, *Mater. Horiz.*, **11**, 3764 (2024).
25. S. Rachmaniar, D. A. Nugraha, D. J. D. H. Santjojo, R. T. Tjahjanto, N. Mufti, and Masuroh, *J. Nanopart. Res.*, **26**, 45 (2024).
26. L. Wang, R. Fernández-Terán, L. Zhang, D. L. A. Fernandes, L. Tian, H. Chen, and H. Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 12306 (2016).
27. S. Wu, Z. Zhang, Y. Lee, Y. Li, X. Tai, W. Si, S. Bai, and Y.

- Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **64**, e202422779 (2025).
28. J. Ugelstad, M.S. El-Aasser, and J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett. Ed.*, **11**, 503 (1973).
29. M. C. Venier-Julienne and J. P. Benoît, *Pharm. Acta Helv.*, **71**, 121 (1996).
30. J. Vandorpe, E. Schacht, S. Stolnik, M. C. Garnett, M. C. Davies, L. Illum, and S. S. Davis, *Biotechnol. Bioeng.*, **52**, 89 (1996).
31. D. Darwis, D. Elkington, S. Ulum, A. Stapleton, G. Bryant, X. J. Zhou, W. Belcher, and P. Dastoor, *AIP Conf. Proc.*, **1415**, 124 (2011).
32. S. Ulum, N. Holmes, D. Darwis, K. Burke, A. L. D. Kilcoyne, X. J. Zhou, W. Belcher, and P. Dastoor, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **110**, 43 (2013).
33. J. Cho, K. H. Cheon, J. Ha, and D. S. Chung, *Chem. Eng. J.*, **286**, 122 (2016).
34. J. Kosco, S. Gonzalez-Carrero, C. T. Howells, T. Fei, Y. F. Dong, R. Sougrat, G. T. Harrison, Y. Firdaus, R. Sheelamanthula, B. Purushothaman, F. Moruzzi, W. D. Xu, L. Y. Zhao, A. Basu, S. De Wolf, T. D. Anthopoulos, J. R. Durrant, and I. McCulloch, *Nat. Energy*, **7**, 340 (2022).
35. H. Laval, A. Holmes, M. A. Marcus, B. Watts, G. Bonfante, M. Schmutz, E. Deniau, R. Szymanski, C. Lartigau-Dagron, X. X. Xu, J. M. Cairney, K. Hirakawa, F. Awai, T. Kubo, G. Wantz, A. Bousquet, N. P. Holmes, and S. Chambon, *Adv. Energy Mater.*, **13**, 2300249 (2023).
36. H. Fessi, F. Puisieux, J.Ph. Devissaguet, N. Ammoury, S. Benita, *Int. J. Pharm.*, **55**, 1 (1989).
37. G. Prunet, L. Parrenin, E. Pavlopoulou, G. Pecastaings, C. Brochon, G. Hadzioannou, and E. Cloutet, *Macromol. Rapid Commun.*, **39**, 1700504 (2018).
38. H. Shimizu, M. Yamada, and R. Wada, *Polym. J.*, **40**, 33 (2008).
39. J. Prasad Rao and Kurt E. Geckeler, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 887 (2011).
40. Robert Botet and Kevin Roger, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **22**, 108 (2016).
41. J. Kosco, M. Bidwell, and H. Cha, *Nat. Mater.*, **19**, 559 (2020).
42. A. Holmes, H. Laval, M. Schmutz, S. Blanc, J. Allouche, B. Watts, G. Wantz, N. P. Holmes, K. Hirakawa, E. Deniau, S. Chambon, C. Lartigau-Dagron, and A. Bousquet, *Mater. Today Chem.*, **26**, 101229 (2022).