

압전 에너지 수확기의 성능 향상을 위한 복합재료 기반 소재 및 공정 기술 검토

김건수* · 장지운** · 김성륜*†

Composite-Based Material and Process Technology Review for Improving Performance of Piezoelectric Energy Harvester

Geon Su Kim*, Ji-un Jang**, Seong Yun Kim*†

ABSTRACT: The energy harvesting device is known to be promising as an alternative to solve the resource shortage caused by the depletion of petroleum resources. In order to overcome the limitations (environmental pollution and low mechanical properties) of piezoelectric elements capable of converting mechanical motion into electrical energy, many studies have been conducted on a polymer matrix-based composite piezoelectric energy harvesting device. In this paper, the output performance and related applications of the reported piezoelectric composites are reviewed based on the applied materials and processes. As for the piezoelectric fillers, zinc oxide, which is advantageous in terms of eco-friendliness, biocompatibility, and flexibility, as well as ceramic fillers based on lead zirconate titanate and barium titanate, were reviewed. The polymer matrix was classified into piezoelectric polymers composed of polyvinylidene fluoride and copolymers, and flexible polymers based on epoxy and polydimethylsiloxane, to discuss piezoelectric synergy of composite materials and improvement of piezoelectric output by high external force application, respectively. In addition, the effect of improving the conductivity or the mechanical properties of composite material by the application of a metal or carbon-based secondary filler on the output performance of the piezoelectric harvesting device was explained in terms of the structure of the composite material. Composite material-based piezoelectric harvesting devices, which can be applied to small electronic devices, smart sensors, and medicine with improved performance, can provide potential insights as a power source for wireless electronic devices expected to be encountered in future daily life.

초 록: 에너지 수확장치는 석유자원의 고갈로 인한 자원난을 해결할 수 있는 대안으로 유망하다고 알려져 있다. 기계적 움직임을 전기 에너지로 전환할 수 있는 압전 소재들의 한계(환경오염 및 낮은 기계적 특성)를 극복하기 위하여, 고분자 기지재 기반 복합재료 압전 에너지 수확장치에 대한 많은 연구들이 수행되었다. 본 논문에서는 사용된 재료 및 공정에 기초하여, 보고된 압전 복합재료의 출력 성능 및 관련된 응용 분야를 검토하였다. 압전 필러는 티탄산 지르콘산 연 및 티탄산바륨 기반의 세라믹 필러뿐만 아니라, 친환경, 생체적합성 및 유연성 측면에서 유리한 산화아연을 검토하였다. 기지재는 폴리비닐리덴플루오라이드 및 공중합체로 구성된 압전 고분자 및 에폭시 및 폴리디메틸실록산 기반의 유연한 고분자로 분류하여 복합재료의 압전 시너지 및 높은 외력 적용에 의한 압전 출력 향상을 논의하였다. 또한, 금속 혹은 탄소 소재 기반 2차 필러의 적용에 의한 복합재료의 전도성 혹은 기계적 특성의 향상이 압전 수확장치의 출력 성능에 미치는 영향을 복합재료의 구조 측면에서 검토하였다. 향상된 성능으로 소형 전자기기, 스마트 센서, 의학 분야 등에 응용 가능한 복합재료 기반 압전 수확장치는 미래의 일상에서 접할 수 있는 무선 전자 장치의 전원으로써 잠재적인 통찰을 제공할 수 있다.

Received 1 December 2021, received in revised form 13 December 2021, accepted 17 December 2021

*Department of Organic Materials and Textile Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

*†Department of Organic Materials and Textile Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea,
Corresponding author (E-mail: sykim82@jbnu.ac.kr)

**Department of Organic and Nano Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

Key Words: 압전 수확장치(Piezoelectric harvester), 복합재료(Composite), 압전 필러(Piezoelectric filler), 고분자 기지재(Polymer matrix)

1. 서 론

석탄, 석유와 같은 화석에너지의 유한성을 극복하기 위하여, 풍력, 지력, 수력 및 태양열과 같은 대체 에너지를 활용한 연구들이 보고되고 있다[1]. 대체에너지는 환경 친화적이며, 무한한 에너지를 공급할 수 있어야 한다. 그러나, 장소와 날씨 등의 영향으로 인해 적재적소에 원하는 에너지 변환 장비를 설치하기 어렵다는 문제점이 있다[2]. 이러한 단점은 어디서나 쉽게 에너지를 얻을 수 있는 방법에 대한 도전으로 이어졌으며, 최근 압전, 마찰전기 및 열전과 같은 다양한 메커니즘으로 전기에너지를 생산하는 에너지 수확장치가 해결책으로 주목받고 있다[3].

이 중 압전 에너지 수확장치는 일상생활에서 가장 쉽게 얻을 수 있는 기계적 힘을 전기에너지로 전환하는 장치를 일컫는다[4]. 1800년도 중반 금속 결정구조의 기계적 스트레스에 의한 변화에 따라 전기에너지가 방출되는 압전 현상이 보고된 이후로, 1차 및 2차 세계대전을 거쳐 다양한 압전 소재들이 연구되었다[5]. 압전 효과가 발현되는 재료는 고분자계, 금속계, 세라믹계로 분류되는데, 기존의 압전 에너지 수확장치는 뛰어난 압전 효과를 나타내는 티탄산 지르콘산 염(lead zirconate titanate, PZT)으로 대표되는 세라믹계가 주로 사용되었다[6]. 그러나, 남은 환경문제를 야기할 수 있기 때문에 고분자나 금속계 압전 에너지 수확장치에 대한 관심이 증가되고 있다. 대표적인 압전 고분자로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 및 개질된 PDVF이며, β 및 γ 결정 상을 유도함으로써 압전 포텐셜을 극대화하는 연구들이 보고되었다[7]. 또한, 2006년 산화아연(ZnO)의 압전 효과를 보고한 Wang 등[8]을 필두로 다양한 금속 기반의 압전 재료들도 활발히 연구되었으며, 현재까지 200개가 넘는 압전 재료들이 발견되었다.

압전 수확의 메커니즘은 소재의 결정 구조가 기계적 힘에 의해 붕괴 후, 다시 복구되면서 압전 포텐셜이 전기에너지로 변화되는 현상에 기초한다[9]. 따라서, 압전 수확을 극대화하기 위해서는 소재의 뛰어난 기계적 특성이 전제되어야 하며, 이러한 관점에서 수확 효율을 증대시키기 위한 다양한 연구들이 수행되었다[10-12]. 압전 수확장치의 기계적 특성을 향상시키기 위해 복합재료를 적용하는 방법이 선택될 수 있다. 복합재료 기반의 압전 수확장치는 주로 고분자 기반의 기지재에 압전 필러를 혼입함으로써 제조되는데, 필러의 혼입에 의하여 기계적 특성이 향상된 압전 수확장치는 더 큰 외력을 견딜 수 있어 출력이 극대화될 수

있다[13]. 복합재료 기반의 압전 수확장치에 사용되는 보강 필러는 구리, 은, 금과 같은 금속 혹은 그래핀, 탄소 나노 튜브와 같은 탄소 재료 기반으로, 뛰어난 기계적 특성을 나타낸다고 알려진 재료가 선택된다[14].

기계적 특성 향상을 위한 필러의 도입 외에도, 전하 전달 효과로 인한 전도 특성 향상에 의한 압전 수확장치의 효율 향상 방법이 주목받고 있다[15]. 압전 수확장치의 관점에서 전기적 포텐셜을 축적하는 유전특성과 전하를 운반하는 전도특성이 동시에 발생하며, Kim 등[16] 및 Pusty 등[17]은 복합재료 내에서 전도성 물질의 역할로 유전특성의 변화를 촉발시키는 것과 재료 전체의 전도성을 향상시켜 에너지 수확의 효율성을 향상시키는 것으로 각각 보고하였다. 또한, 다양한 고분자 기지재와 전도성 필러를 적용함으로써 높은 효율을 유도한 연구들이 검토되어 왔지만, 복합재료의 공정 및 구조 측면에서 정리된 검토가 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 Fig. 1과 같이 수확 메커니즘에 따라 복합재료의 공정 및 구조 측면에서 복합재료 기반 압전 수확기를 이용한 성능 향상을 검토하며, 실제 적용 측면에서 향후 개선을 위한 일부 관점과 전망도 논의된다. Fig. 1에는 압전 필러, 기지재, 관련 응용으로 구성된 복합재료 기반 나노 발전기 관련 검토 범위를 나타내었다.

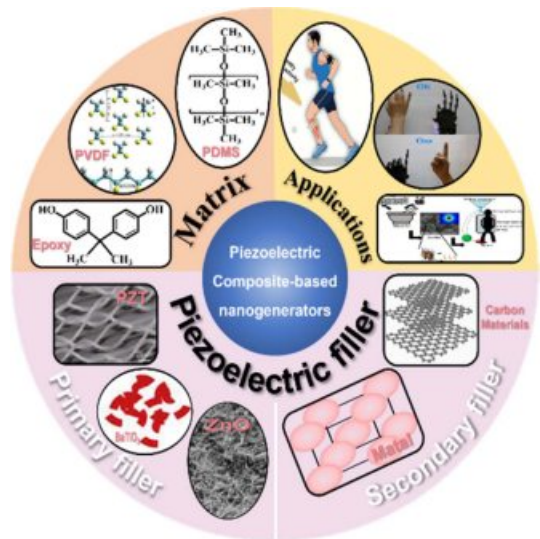


Fig. 1. Summary of composite-based nanogenerators composed of piezoelectric filler, matrix and related applications. Reproduced with permission [6,7,37,89,92,95] Copyright 2008-2020, MDPI, Elsevier, American Chemical Society Ltd.

2. 복합재료 기반 압전 에너지 수확 장치

2.1 압전 변환 메커니즘

압전 효과는 Fig. 2와 같이 기계적 변형에 의해 압전 재료의 유전 분극을 일으키는 직접적인 효과로 압전 재료의 전하 또는 이온 비대칭 이동으로 설명된다. 또한, 압전 재료에 전기 에너지를 인가하여 기계적 변형을 가하면 역 압전 효과를 얻을 수 있다. 직접 효과는 센서 및 에너지 변환기로 사용되는 반면 역 효과는 액추에이터로 이용되고 있다[15,18]. 직접 및 역 압전 효과의 구성 방정식은 아래와 같다[19].

$$D = dT + \epsilon E \text{ (Direct effect)} \quad (1)$$

$$X = sT + dE \text{ (Converse effect)} \quad (2)$$

여기서 D 는 전기 변위, d 는 압전 상수, T 는 응력, ϵ 는 재료의 유전율, E 는 전기장, X 는 변형률 및 s 는 비례계수이다.

2.2 재료

18세기 중반, Carl Linnaeus 및 Franz Aepinus에 의하여 압전 효과가 처음 발견된 후, Haüy은 재료의 기계적 응력과 전기 전하의 관계를 규명하였다[21]. 1910년 Woldemar Voight[22]에 의해 텐서를 활용한 압전 상수가 정의되었으며, Paul Langevin[23]은 1차 세계대전에서 처음으로 잠수함 음파 탐지기에 압전 소재를 적용하였다. 본격적인 압전 소재의 발전은 2차 세계 대전에서 이루어졌는데, 미국, 러시아 및 일본 등에서 PZT, 티탄산바륨(BaTiO_3)과 같은 높은 압전 상수를 가진 재료들이 연구됨으로써 현재의 압전 재료들에 대한 기반이 제공되었다. 2006년 Wang 등[8]에 의하여 성장된 ZnO의 압전 성능이 보고된 것과 더불어, 현재까지 압전 재료에 대한 수많은 연구들이 수행되고 있다.

압전 소재의 일반적인 성능은 재료의 결정구조, 압전 상수(d_{33}), 기하학 효과 및 배열과 같은 재료 고유의 특성과 폴

링 효과, 압력, 주파수 및 외부 하중과 같은 외적 특성에 영향을 받는다[24-26]. 이러한 요인들을 고려하여, 초기에는 세라믹 기반의 압전 재료가 주목받았다. 특히, PZT는 높은 압전 상수($225\text{--}590 \text{ CN}^{-1}$)를 나타내기 때문에 현재까지 활발히 연구되고 있으며, 현재 초음파 변환기, 주사 터미널 현미경/원자간력 현미경 액추에이터 등의 센서 분야에 다양하게 적용되고 있다[27]. 그러나, 납에 의한 환경오염 및 독성이 우려되기 때문에 납 성분을 포함하지 않는 압전 재료에 대한 요구로 BaTiO_3 가 각광받았으며, 비록 압전 상수(350 CN^{-1})가 PZT보다 낮지만 친환경적이고 생체적합성이 요구되는 인체 내 센서 등에도 적용이 가능하다고 알려져 있다[28]. 또한, BaTiO_3 기반으로 BaTi_2O_5 [29], 바륨-칼슘 티타네이트/바륨 지르코늄 티타네이트(BCT/BZT)[30]와 같은 다양한 물질들이 합성됨으로써 고성능의 친환경 압전 세라믹 소재를 개발하기 위한 노력들이 계속되고 있다. 또한, 세라믹 재료의 낮은 취성을 극복하기 위하여, 나노 로드로 성장된 ZnO가 주목받고 있다[31]. 압전 상수(44.33 CN^{-1})는 세라믹 재료에 비해 낮지만, 합성 및 성장이 쉽고 구조 제어가 용이하며, 결정구조가 유연하기 때문에 불규칙한 기계적 운동, 유연성이 요구되는 장비 진동 및 신체 활동 감지 센서와 같은 응용 연구들이 활발히 진행되고 있다[32].

최근, 압전 소재의 기계적 특성을 향상시키는 방법으로 복합화가 주목받고 있다. 복합재료는 기지재와 보강재의 조합으로 구성되며, 압전 소재들은 복합재료의 충진재로 사용되어 압전 성능을 향상시키는 역할을 수행할 수 있다. 따라서, 압전 효과가 발휘되기 위한 우수한 기계적 특성을 발현하기 위하여 고분자 기반의 기지재가 고려된다[4]. 고분자 기지재 기반의 복합재료는 우수한 경량성 및 가공성으로 압전 소재의 기계적 특성 향상에 유리하다[15]. PVDF는 고분자 내 결정구조에 의해 발현되는 상대적으로 높은 압전 특성($d_{33} \approx 33 \text{ pC/N}$) 외에도 경량성, 우수한 가공성 및 장기 안정성 등으로 복합화하기 유리한 고분자로 알려져 있다[13]. 또한, 폴리디메틸실록산(PDMS)은 분자 구조 내 실록산 그룹에 의하여 높은 유연성 및 투명성을 나타내므로 유연 디스플레이와 같은 기계적 특성이 요구되는 응용 분야에 많이 선택된다[33]. 고분자 기지재의 낮은 압전 상수로 인해 압전 필러와 고분자의 복합화에서 발생하는 압전 성능의 저하를 높은 기계적 응력의 적용으로 극복할 수 있으며, 신체의 무릎 및 팔꿈치와 같은 높은 유연성 및 스트레칭이 요구되는 영역에 부착하여 신체 운동을 전기 에너지로 전환할 수 있는 능력을 제공할 수 있다.

2.3 복합재료 기반 압전 수확장치

2.3.1 압전 고분자 기지재 기반 복합재료 수확장치

PVDF는 고분자 중에서 높은 압전 계수로 인해 가장 선호되는 기지재이다. PVDF는 제조 공정에 따라 구조 내 α , β 및 γ 로 대표되는 결정의 상을 조절할 수 있으며, 이 중 Fig. 3

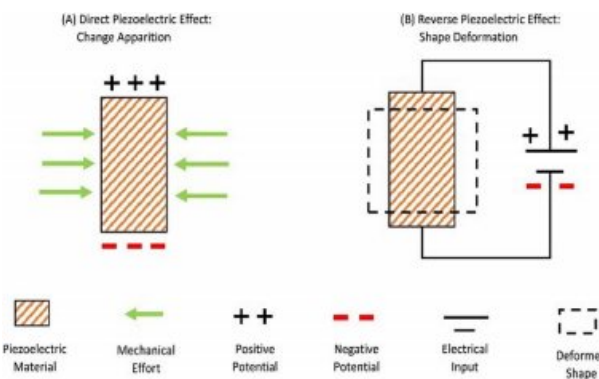


Fig. 2. Electromechanical conversion of piezoelectric phenomena. Reprinted with permission [20] Copyright 2018, John Wiley & Sons Ltd.

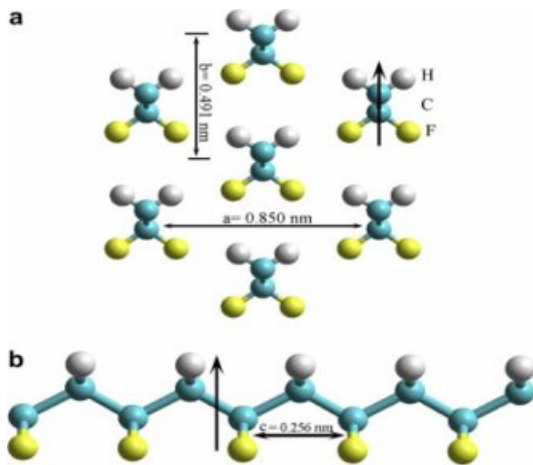


Fig. 3. Structure of β -phase PVDF. Reprinted with permission [7] Copyright 2008, Elsevier Ltd.

에 나타난 β 상의 PVDF는 압전 및 전기화학적 특성이 가장 우수하다고 알려져 있어, 고성능의 압전 필러를 첨가함으로써 에너지 수확 성능 상 시너지 효과가 발현되는 PVDF 혹은 PVDF 공중합체 기반의 복합재료들이 활발하게 연구되고 있다[34,35].

Li 등[36]은 열수법을 이용하여 PVDF 고분자에 20 wt%의 삼산화납(PbO_3)과 티탄산납(PbTiO_3)이 7대 3으로 구성된 나노 로드를 혼입함으로써 기존 고분자 대비 51% 높은 1.7 GPa의 영률과 13배 및 4.5배 높은 10.3 V의 전압 및 0.046 μA 의 출력을 각각 보고하였다. 그러나, 납의 뛰어난 압전 성능에도 불구하고 독성에 의한 문제점이 지적되었다. 이에 대한 대체재로, BaTiO_3 은 납과 유사한 수준의 압전 성능을 나타내면서 친환경적이기 때문에 많이 선택된다[37,38]. Shi 등[39]은 BaTiO_3 나노 와이어를 열수 합성하고 표면 개시 중합을 통해 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 층을 그래프팅 한 후 PVDF-트리플루오르에틸렌(TrFE)와 복합화하여 보강재와 기지재의 계면이 향상된 BaTiO_3 /P(VDF-TrFE) 복합재료를 보고하였다. BaTiO_3 의 균일한 분산을 형태학 분석을 통해 관찰하였으며, 출력 전압 및 전류는 각각 12.6 V 및 1.30 μA 를 나타냈다. 또한, 신체의 관절에 부착되었음에도 불구하고 우수한 유연성 및 안정적인 압전 성능이 보고되었다. Zhao 등[40]은 70 wt%의 BaTiO_3 가 혼입된 PVDF 복합재료를 용매 증발 공정을 이용하여 제조하였으며, 잘 분산된 압전 필러로 인해 1 MPa의 압력 하에서 각각 35 V 및 0.6 μA 의 탁월한 전압 및 전류를 나타냈다. Shin 등[41]은 PVDF-헥사플루오르프로필렌(HFP) 공중합체/ BaTiO_3 복합재료 내에서 용매 증발 공정에서 반구형으로 응집된 필러들의 클러스터가 쌍극자 모멘트를 증가시키고, 외부의 응력을 수확하는데 효율적임을 증명하였다. 이는 압전 필러의 균일한 분산이 아닌, 클러스터가 형성된 BaTiO_3 도 압전 성능을 향상시킬 수 있음을 의미한다. 해당 연구에

서, 30 wt%의 BaTiO_3 가 혼입되었을 때 0.23 MPa의 압력에서 최대 75 V 및 15 μA 의 출력이 보고되었다. 또한, Chen 등[42]은 스핀 코팅법을 이용하여 BaTiO_3 의 나노 로드 어레이를 제조함으로써 P(VDF-TrFE) 복합재료 내에서 각각 13.2 V, 0.33 μA 및 12.7 $\mu\text{W cm}^{-2}$ 의 전압, 전류 및 출력을 각각 획득하였다. 이는 순수한 P(VDF-TrFE) 나노 로드의 전압(4.8 V)보다 높은 값이었으며, 인간의 호흡활동을 감지할 수 있는 수준까지 활용이 검증되었다.

BaTiO_3 외에도 바륨 기반의 압전 필러를 혼입한 연구들이 보고되었으며, 특히 BaTi_2O_5 는 낮은 유전 상수와 높은 압전 상수를 나타내지만 합성이 어려워 많이 사용되지 않는다[43]. Fu 등[44]은 용융염 합성법에 의해 성공적으로 합성된 BaTi_2O_5 나노 로드를 사용하여 PVDF 기반의 복합재료를 보고하였으며, 수확기는 5 vol%의 필러 함량에서 53.2 V의 출력 전압으로 높은 압전 특성을 나타내었다. 제조된 복합재료는 자전기에 장착됨으로써 주변 온도 및 습도를 감지할 수 있는 전원을 공급할 수 있었다. 또한, 자전기 뒷바퀴에 장착되어 바퀴 회전에서 에너지를 수확했을 때 평균 속도 13 km/h에서 33 μF 커패시터를 9분만에 3.7 V까지 충전할 수 있었다. BCT-BZT는 $x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3-(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ 의 구조를 나타내는 압전 필러로써, 620 pC N⁻¹의 높은 압전 상수를 나타낸다. Patra 등[45]은 테이프 캐스팅 방법을 이용하여 PVDF/BCT-BZT 복합재료를 제조하였고, 60 wt%의 필러 함량에서 23 V의 최대 전압을 나타내었다. 이는 55개

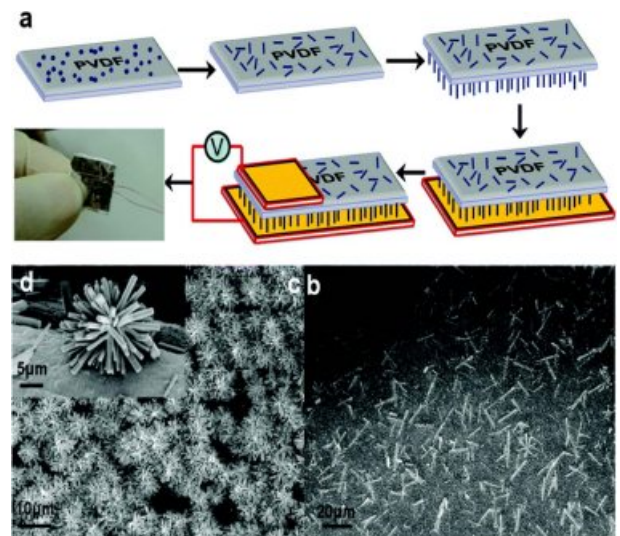


Fig. 4. (a) Structure and fabrication process of the PVDF-ZnO hybrid nanogenerator (PZHG). (b) The Scanning Electron Microscope (SEM) image of the ZnO NWs grown inside the PVDF film. (c) The SEM image of ZnO NWs covering the PVDF film surface for PZHG. (d) The high magnification image of the typical textured ZnO NWs grown on the PVDF film surface. Reproduced with permission [47] Copyright 2014, Royal Society of Chemistry Ltd.

의 상용 LED를 커패시터 없이 가동하는데 효과적이었다.

ZnO는 세라믹 필러들보다 압전 상수는 낮지만, 높은 유연성과 생체적합성 및 쉬운 성장 방법으로 널리 연구되어 왔다[1]. 또한, 다른 고분자들보다 상대적으로 부족한 유연성을 갖는 PVDF 내에 혼입됨으로써 유연성을 향상시키기 위한 압전 필러로 적합하기 때문에 많은 연구자들이 각각의 독특한 복합화 방법으로 압전 특성을 향상시켰다. Kim 등[46]은 저온 열수법을 사용하여 전기방사 된 PVDF 나노 섬유 표면에 ZnO 나노 막대를 성장시켜 새로운 통기성 압전막을 개발하였다. 제작된 복합재료는 약 6.31 wt%의 ZnO 함량을 가지고 있으며, 0.1 MPa의 압력에서 각각 6.4 V 및 0.17 μA 의 출력 전압 및 전류를 나타내었다. Li 등[47]은 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 ZnO 나노 와이어 및 PVDF의 시너지 효과를 보고하였다. 스핀 코팅에 의해 형성된 PVDF 박막에 ZnO 나노 시드가 저온 열수법 의해 ZnO 나노 와이어로 성장되었으며, 제조된 복합재료는 ZnO 나노 와이어의 in situ orderly pulling effect로 인하여 PVDF의 β 상이 유지되었고, 최대 출력 전압 및 전류 밀도 피크는 각각 3.2 V 및 0.6 μAcm^{-2} 에 도달하였다.

PVDF-HFP 고분자 복합재료내에서 코발트(Co) 및 니켈(Ni)이 도핑된 ZnO의 역할이 보고되었다. Parankusan 등[48]은 전기방사를 이용하여 PVDF-HFP/Co-ZnO 나노 섬유를 제조하였고, 2 wt%까지 필러 함량이 높아질수록 β 상의 결정구조는 37.5%에서 54.6%까지 상승하였다. 이는 Co-ZnO 입자가 PVDF-HFP 사이에서 쌍극자 간의 상호작용이 발생

하였음을 의미한다. 복합재료는 2 wt%의 Co 함량에서 2.8 V 까지 출력을 나타냈으며, 기존 고분자(120 mV) 대비 매우 높은 결과였다. 또한, 샌드위치 기술에 의해 제조된 PVDF-HFP/Ni-ZnO 나노 복합체는 이온-쌍극자 상호작용으로 인해 0.5 wt% Ni-ZnO가 있는 복합체에 대해 기존 33.4 %에서 51.1%로 PVDF-HFP 기지재에서 향상된 β 상 결정화를 확인하였다. 복합재료는 0.5 wt% Ni 함량에서 각각 최대 20 $\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$ 의 압전 상수 값과 1.2 V의 출력 전압을 달성하였다[49].

대부분의 연구들은 압전 필러에 의하여 PVDF β 상 결정 함량이 높아짐으로써 시너지의 주 요인으로 작용한다고 보고하였으며, 여러 압전 필러 및 PVDF를 기지재로 사용하는 압전 복합재료들이 Table 1에 요약되었다.

2.3.2 유연한 고분자 기지개 기반 복합재료 압전 수확장치

PVDF의 β 상 유도에 의한 압전 필러와의 시너지가 보고 되었음에도, 압전 필러가 나타내는 압전 성능($\sim 590 \text{ CN}^{-1}$)에 비해 PVDF의 상대적으로 낮은 압전 성능($\sim 33 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$)은 무시될 수 있다. 따라서, 압전 성능을 나타내는 기지재 대신 압전 필러의 성능을 최대한 발현시키기 위하여, 유연한 기지재를 이용하여 기계적 특성을 향상시켜 압전 효율의 극대화를 이루려는 연구들이 수행되었다[13,15]. 유연 복합 재료로 요약되는, 유연하고 잘 늘어나는 기지재가 사용된 복합재료를 압전 소재로 적용하기 위하여 처음 연구된 재료는 에폭시 수지이다[50]. 에폭시는 복합재료에 사용되는

Table 1. Output performance of piezoelectric polymer matrix based composite harvester

Material		Output performance	Ref.
Filler	Matrix		
$0.7\text{PbO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ NRs	PVDF	The open-circuit voltage of 10.3 V and a current of 0.046 μA	Li <i>et al.</i> [36]
BaTiO ₃ NWs	P(VDF-TrFE)	Output voltage and current represent 12.6 V and 1.30 μA , respectively	Shi <i>et al.</i> [39]
70 wt% BaTiO ₃	PVDF	Output voltage and current of 35 V and 0.6 μA respectively under 1 MPa pressure	Zhao <i>et al.</i> [40]
30 wt% BaTiO ₃	PVDF-HEP copolymer	Outputs up to 75 V and 15 μA at 0.23 MPa pressure	Shin <i>et al.</i> [41]
BaTiO ₃ NRs	P(VDF-TrFE)	Voltage, current and output represent 13.2 V, 0.33 μA , and 12.7 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, respectively	Chen <i>et al.</i> [42]
5 wt% BaTi ₂ O ₅ NRs	PVDF	High piezoelectric performance with an output voltage of 53.2 V	Fu <i>et al.</i> [44]
60 wt% BCT-BZT	PVDF	Maximum output voltage indicates 23 V	Patra <i>et al.</i> [45]
6.31 wt% ZnO NRs	PVDF	Output voltage and current of 6.4 V and 0.17 μA , respectively, under 0.1 MPa pressure	Kim <i>et al.</i> [46]
ZnO NWs	PVDF	The maximum output voltage and current density peaks are 3.2 V and 0.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectively	Li <i>et al.</i> [47]
2 wt% Co-ZnO	PVDF-HEP	Output voltage of 2.8 V	Parankusan <i>et al.</i> [48]
0.5 wt% Ni-ZnO	PVDF-HEP	The piezoelectric constant and output voltage were 20 $\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$ and 1.2 V, respectively	Parankusan <i>et al.</i> [49]

대표적인 열경화성 고분자로, 가교 결합에 따라 소재의 경화도를 조절할 수 있기 때문에 유연한 복합재료의 기지재로 사용되기에 유리하다[51]. Klicker 등[52]은 압출기를 이용하여 PZT 로드를 에폭시 기지재에 혼입함으로써 트랜스듀서 적용이 가능한 복합재료를 제조하였다. 또한, 복합재료의 정수압 특성에 대한 막대 지름, PZT의 부피 분율 및 복합재 두께의 영향이 측정되었다. 제조된 복합재료의 유전율이 낮기 때문에 높은 d_{33} 값과 낮은 ϵ_{33} 값을 조합하면 $g_h(d_{33}/\epsilon_{33})$ 가 크게 향상된다. 10 vol% PZT가 혼입된 복합재료는 각각 d_{33} 및 g_h 의 값으로 평가되었으며, 이는 각각 고체 PZT 값의 2배($>80 \times 10^{-12}$ C/N) 및 25배($>70 \times 10$ Vm/N)였다. Zhen 등[53]은 Dice-fill 공정을 이용하여 디스크 모양의 PZT를 에폭시 기지재에 혼입하였다. 제조된 Epoxy/PZT 복합재료 필름은 감소된 유전 계수($\epsilon_r = 105$)와 함께 상대적으로 높은 압전 계수($d_{33} = 332$ pC/N)를 나타내었으며, 높은 진동수(>7 MHz)에서 작동하였다. Li 등[54]은 0.96Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO₃-0.04SrTiO₃(BNKT-ST) 압전 필러를 일반적인 고체 상태 반응을 이용하여 제조하였고, 이를 두 단계 공정으로 에폭시 수지에 혼입하였다. 27.6 vol%로 제조된 복합재료는 높은 $d_{33} = 104$ pC/N과 함께 2 Mhz의 높은 진동수 모드를 나타내었다. 이는 비파괴적 평가가 가능한 생의학 초음파 트랜스듀서로 적용될 수 있음을 시사하였다.

그 외에도 다양한 고분자를 기지재로 사용한 압전 복합재료가 초음파 트랜스듀서로 적용되기 위하여 연구되었다. Smith 등[55]은 PZT-rod 혼입 고분자 복합재료의 고분자 조성에 따른 압전 성능을 나타내는 간단한 모델을 이론적으로 제시하였다. 복합재료의 유연성을 향상시키기 위한 고분자들은 다양하게 연구되었으며, 압전 복합재료 또한 사용된 고분자 기지재에 따라 기계적 특성이 달라지므로 기존의 유연한 고분자 기반의 재료가 적용될 수 있다. Martha 등[56]은 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), PMMA, 폴리프로필렌(PP), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리카보네이트(PC), 폴리우레탄(PU), 실리콘 고무 및 에폭시 등의 다양한 기지재 기반으로 PZT 및 금속 필러가 혼입된 복합재료를 제조하였으며, 음향 임피던스가 복합재료의 계면에 의해 달라질 수 있음을 주장하였다. 또한, Han 등[57]은 기지재의 접착 강도 및 밀도에 따른 음향 임피던스 연구를 이용하여 불포화 폴리에스터(UPR)가 이론적으로 최고의 성능을 제공함을 보여주었다. 또한, 고성능의 초음파 트랜스듀서의 개발, 즉, 압전 복합재료에 다양한 수지가 적용될 수 있음을 나타내었다.

초음파 트랜스듀서 외에 다양한 압전 소재 적용 분야가 발견되면서 더 우수한 유연성을 나타내는 고분자 기지재가 요구되었는데, 이는 PDMS 기지재 기반의 압전 복합재료 연구로 이어졌다. PDMS는 PVDF보다 압전 성능은 떨어지지만(350 pC/N), 실록산 그룹에 의한 우수한 유연성으로 압전 복합재료의 기지재로 많이 선택된다[58]. Park 등[59]

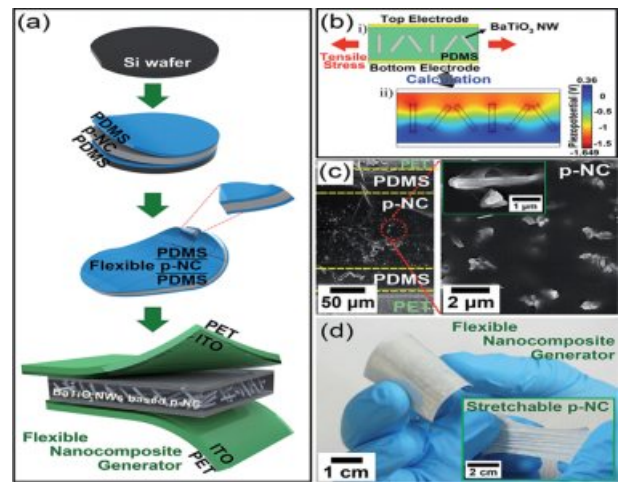


Fig. 5. (a) Schematic illustration of overall fabrication for BaTiO₃ NWs-based NCG device. (b) Simulation model (i) of dispersed BaTiO₃ NWs in a elastomeric matrix and calculated piezopotential distribution (ii) inside a p-NC layer. (c) The cross-sectional SEM images of the NCG device (left) and p-NC layer (right). (d) Photograph of a NCG device (3 cm × 4 cm) completely bent by human fingers. Reprinted with permission [59] Copyright 2014, Royal Society of Chemistry Ltd.

은 열수법을 이용하여 BaTiO₃ 나노 와이어를 합성하였고, 간단하고 저렴한 스핀 코팅법으로 Fig. 5에 나타난 구조와 같이 납이 포함되지 않은 나노 발전기를 제조하였다. PDMS는 액정 디스플레이를 구동하기 위한 유연성을 제공하며, 제조된 압전 복합재료를 통해 7 V의 출력 전압과 360 nA의 전류를 수집하는데 성공하였다.

나노 큐브 형태의 BaTiO₃를 합성하여 PDMS 복합재료로 제조된 압전 연구는 Alluri 등[60]에 의해 수행되었다. 간단하고 비용 효율적인 용액 캐스팅을 이용하여 BaTiO₃가 합성되었고, 복합재료 필름은 생체 적합하며 유연성 있는 특성을 나타내었다. 15 wt%의 필러 함량에서 126.3 V의 peak-to-peak 전압과 77.6 μ Acm²의 전류밀도를 달성하였으며, 낮은 압력(988.2 Pa)에서 최대 7 mWcm²의 전력밀도를 나타냈다. Lin 등[61]은 열수법에 의해 합성된 BaTiO₃ 나노 튜브를 사용하여 신축성 및 유연성을 나타내는 PDMS 복합재료를 제조하였으며, 각각 5.5 V 및 350 nA의 전압 및 전류를 달성하였다. 이는 상용 액정 디스플레이를 직접 구동하는데 사용되었으며, 11 × 11 cm의 대면적화가 가능했다.

최근 친환경의 중요성과 더 유연한 압전 재료를 개발하기 위한 노력들은 PDMS 및 ZnO의 통합으로 이어졌다[62]. Lee 등[63]은 2축 방향으로 성장시킨 ZnO 나노 로드들을 PDMS와 복합화하여 인공 피부에 내장된 센서의 전원으로 적용하였다. 제작된 압전 센서의 출력 전압 및 전류는 손가락의 굽힘 동작 하에서 각각 2 V 및 60 nA의 값이 생성되었다. 이 연구는 인공 피부에 통합된 자체 전원 센서에 에너지원의

Table 2. Output performance of flexible polymer matrix based composite harvester

Material		Output performance	Ref.
Filler	Matrix		
10 wt% PZT rods	Epoxy	d_{33} and g_h are 2 times ($>80 \times 10^{-12}$ C/N) and 25 times ($>70 \times 10$ Vm/N) solid PZT values, respectively	Klicker <i>et al.</i> [52]
PZT	Epoxy	High piezoelectric coefficient ($d_{33} = 332$ pC/N ⁻¹) with reduced dielectric constant ($\epsilon_r = 105$)	Zhen <i>et al.</i> [53]
BNKT-ST	Epoxy	High $d_{33} = 104$ pC/N ⁻¹ and High frequency mode of 2 Mhz	Li <i>et al.</i> [54]
BaTiO ₃ NWs	PDMS	The output voltage of 7.0 V and current of 360 nA	Park <i>et al.</i> [59]
15 wt% BaTiO ₃ nanocubes	PDMS	Peak-to-peak voltage of 126.3 V and a current density of 77.6 μ Acm ⁻² , and maximum power density of 7 mWcm ⁻² at 988.2 Pa	Alluri <i>et al.</i> [60]
BaTiO ₃ nano tube	PDMS	The output voltage and current are 5.5 V and 350 nA respectively	Lin <i>et al.</i> [61]
By-axially grown ZnO NRs	PDMS	Values of 2 V and 60 nA were produced from the bending motion of the fingers	Lee <i>et al.</i> [63]
ZnO nano flake	PDMS	Current density of 57 μ Acm ⁻² , peak-to-peak voltage of 110 V, and power density 1.2 mWcm ⁻²	Ngoc <i>et al.</i> [64]
Y-ZnO nano sheet	PDMS	10 times higher output voltage (20 V) compared to pure ZnO NRs	Sinha <i>et al.</i> [65]

제공 및 유연성을 기반으로 기계적 굽힘 동작에서 이식된 생체 의료 장치에 전기 에너지를 공급할 수 있음을 시사한다. Ngoc 등[64]은 100 nm 미만의 두께를 나타내는 ZnO 나노 플레이크를 합성한 후, PDMS를 코팅하여 유연하고 투명한 복합재료(ZnO/PDMS)를 제조하였으며, 57 μ Acm⁻²의 전류밀도, 110 V의 peak-to-peak 전압 및 1.2 mWcm⁻²를 초과하는 출력 밀도를 달성하였다. 제조된 압전 하베스터를 사용하여 추가적인 저장 프로세스 없이 20개의 상용 녹색 LED에 전력을 공급할 수 있었다. 또한, Sinha 등[65]은 이트륨이 도핑된 ZnO 나노 시트를 PDMS에 합성하여 복합재료(Y:ZnO/PDMS)를 제작하였으며, 순수한 ZnO 나노 로드 대비 10배 더 높은 출력 전압(20 V)을 달성하였다. 이트륨 도핑된 ZnO 나노 시트 기반 압전 에너지 수확 장치는 부드러운 손가락 탭(탭당 ~0.01 kgf)에서 매우 민감한 반응을 보였다. 압전 필러 및 유연한 고분자 기지재로 구성된 압전 복합재료는 Table 2에 정리되었다.

2.3.3 3성분계 복합재료 압전 수확장치

3성분계 압전 복합재료는 기지재, 압전 성능을 나타내는 1차 필러 및 전도 특성을 나타내는 2차 필러로 구성된다. 2차 필러는 1차 압전 필러에 의한 유전율을 제어하고, 복합재료 전체의 전하 전달을 제어할 수 있기 때문에 더 높은 압전 성능에 도달할 수 있다[66,67]. 압전 필러 및 기지재로 구성되는 2성분계 압전 시스템에, 압전 특성을 향상시키기 위한 추가적인 필러를 도입한 연구들이 보고되었다. 이러한 필러들은 구리, 알루미늄, 은과 같은 금속 혹은 그래핀, 탄소 나노 튜브(CNT) 및 흑연 등의 탄소 재료로 기계적 혹은 전기적 특성에 영향을 주는 필러들이 선택된다. 첨가되는 2차 필러는 복합재료의 부족한 기계적 특성 및 전도특성을 향상시키는 목적으로 사용된다[68,69].

PVDF 기지재 기반의 압전 복합재료는 혼합된 2차 필러

에 의해 더 높은 PVDF 기지재의 β 상이 유도되도록 설계되었다. Yaqoob 등[70]은 PVDF/BaTiO₃ 복합재료에 환원 그래핀(rGO)을 첨가함으로써 0.5 %의 함량에서 최대 출력 성능을 보고하였다. 제조된 복합재료는 2 N의 인가된 힘에서 8.5 V의 peak-to-peak 최대 개방 회로 전압과 2 μ A의 peak-to-peak 단락 전류를 나타냈으며, 4.5 μ W의 출력을 달성하였다. 또한, 2 M Ω 의 부하 저항에서 장치 안정성을 확인하기 위해 제조된 장치에 여러 번의 가압-해제 주기가 적용되었고, 1000

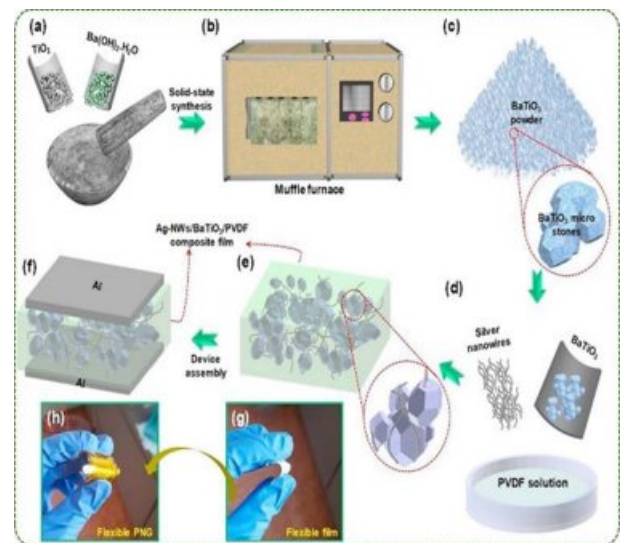


Fig. 6. Schematic diagram to demonstrate (a–c) the synthesis process of BTO micro stone-like architectures by a solid-state reaction route method and (d–f) the fabrication process of PNG device with Ag-NWs/BTO/PVDF composite film. Photographic images of the flexible (g) Ag-NWs/BTO/PVDF composite film and (h) PNG with an active area of 2×2 cm². Reprinted with permission [71] Copyright 2018, Elsevier Ltd.

회 가압-해제 주기 후에도 우수한 안정성을 가졌으며, 미래의 유연한 전자기기를 위한 유망한 에너지원임이 확인되었다. Dudem 등[71]은 Fig. 6과 같은 방법으로 BaTiO₃이 혼입된 PVDF 필름을 제조하였고, 전도성 보충 필러로써 은 나노 와이어(Ag-NW)를 첨가하였다. PVDF/BaTiO₃/Ag-NW 복합재료는 3 N 및 5 Hz의 가압-해제 주기에서 2차 필터의 혼입으로 인해 기존의 2성분계(3 V 및 0.18 μ A)에 비해 11 V 및 0.78 μ A의 높은 전압 및 전류를 나타냈다. 또한, $\sim 9.86 \text{ mW/m}^2$ 의 최대 전력 밀도 값과 최적화된 복합재료는 자동차 움직임 및 인체 운동에서 기계적 에너지를 효과적으로 수확/감지하였다.

3성분계 복합재료의 고분자 기지재로 각광받는 재료는 PDMS로, 저점도의 pre-polymer를 이용한 간단한 제조공정 및 높은 유연성을 나타내기 때문에 선택된다. Hwang 등[72]은 천연 흑연을 화학적으로 박리시켜 그래핀을 제조 후, ZnO 나노 와이어를 그래핀/PDMS 기판 위에 수직 성장시킴으로써 층 구조를 갖는 3성분계 복합재료를 제조하였다. ZnO 나노 와이어 및 그래핀의 전기적 접촉은 압전 힘 현미경으로 측정되었으며, 일반적인 금속-반도체 음 접촉이 관찰되었다. 높은 기계적 특성 및 유연성뿐만 아니라 투명성 및 낮은 접촉 장벽으로 인해 제조된 복합재료는 우수한 전계 방출 특성을 나타내었다. 고도로 변형된 형상에서도 $2.0 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$, $2.4 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ 및 $2.8 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ 의 낮은 Turn-on 전압은 수직 ZnO 나노 와이어 및 그래핀 필름 사이의 우수한 기계적 및 전기적 접촉에 기인한다. 이러한 결과는 PDMS 기지재 기반의 압전 복합재료가 나타내는 압전 특성에 그래핀의 전도 특성이 유용하게 작용될 수 있다는 것을 보여준다. Park 등[73]은 PDMS 고분자 내에 BaTiO₃ 및 탄소 필러(CNT, rGO)를 분산시킨 후, 용액상태로 PDMS 기판 위에 스핀 코팅 함으로써 3성분계 복합재료를 제조하였다. 간단한 공정으로 제조된 나노 발전기는 주기적인 기계적 변형(0.33%)하에서 $\sim 3.2 \text{ V}$ 의 출력 전압 및 $\sim 350 \text{ nA}$ 의 전류를 생성하였다. 해당 발전기는 커패시터의 도움 하에 상용 LED를 밝히는데 성공하였다.

Fig. 7은 Sun 등[74]에 의해 연구된 3성분계 복합재료를 나타내며, 2차 필터의 혼입이 압전 필러(ZnO NP)와 함께 Nano-electrical bridge 역할을 수행하였다. 1차 필터는 단위 체적보다 큰 밀도를 가짐으로써 높은 압전 성능에 기여하였고, 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)는 복합재료의 상부 및 하부 전극으로 에너지를 전달하는데 사용되었다고 보고하였다. 또한, PDMS는 발전기의 유연성 향상에 기여함으로써 응용범위를 넓힐 수 있음을 나타내었다. 간단한 용액 공정으로 제조된 PDMS/ZnO/MWCNT 복합재료는 각각 7.5 V 및 $18.75 \mu\text{W}$ 의 높은 출력 전압 및 전력 밀도를 나타내었다. McCall 등[75]은 Sugar-templating 방법을 이용하여 PDMS/BaTiO₃/CNT 복합재료를 제조하였다. 우수한 압전 특성을 가진 highly compliant 재료가 고분자 경화 후 당 성분을 제거함으로써 준비되었으며, 기공성과 신축성은 고분자 내

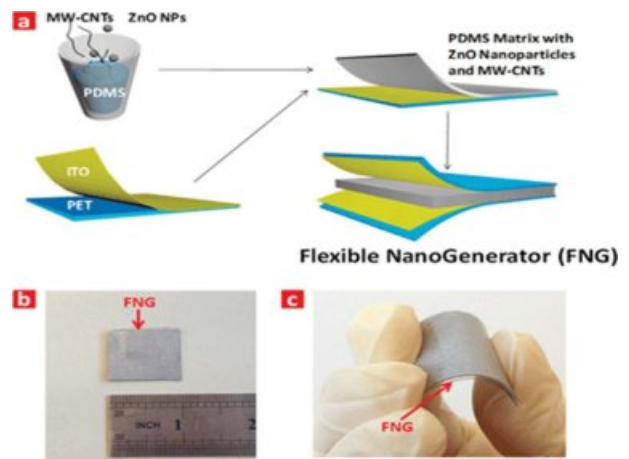


Fig. 7. (a) Schematic view and process flow of the flexible nano-generator. (b-c) Photograph of the flexible nanogenerator with dimension of 1 inch square. Reproduced with permission [74] Copyright 2013, Royal Society of Chemistry Ltd.

당의 양을 조절함으로써 조절되었다. 해당 연구에서 73%의 다공성 및 32 kPa의 탄성 계수를 달성하였으며, 다공성 및 압전 출력 사이의 직접적인 관계를 규명하였다. 제조된 다공성 발전기는 $\sim 112 \text{ pC/N}$ 의 압전 계수 및 $\sim 18 \text{ mW/cm}^3$ 의 출력을 제공하였고, CNT는 기계적 특성 향상을 위한 필러로 첨가되었다.

Yan 등[76]은 PDMS/BaTiO₃/MWCNT로 구성된 압전 복합재료를 제조하여 전기적, 유전 및 압전 특성을 보고하였다. 30 wt%의 일정한 함량을 나타내는 BaTiO₃ 나노 섬유에 MWCNT가 초음파 및 아세트산에틸을 이용하여 0-5 wt% 혼입되었으며, MWCNT의 전기 및 유전 특성에 의해 0.38 Vol%의 임계 분율에서 복합재료의 전기적인 퍼콜레이션이 발생했다. 또한, 임계 분율을 훨씬 웃도는 5 wt% MWCNT 혼입은 가장 높은 유전 상수를 달성시키지만(4744.8) 높은 전기전도도로 인해 113의 큰 손실탄젠트가 발생하였다. 따라서, MWCNT 2 wt%의 함량에서 가장 높은 압전 특성이 발현되었으며(3 V의 평균 출력 전압, 0.82 μ A의 전류 및 0.14 μ W의 전력), 최종적으로 40 wt%의 BaTiO₃ 나노 섬유 및 2 wt%의 MWCNT 함량에서 3.73 V의 평균 출력 전압, 1.37 μ A의 전류 및 0.33 μ W의 전력을 생산함으로써 상용 LED를 작동하였다. 또한, 정류 장치를 이용하여 커패시터를 충전함으로써 무선 전자 장치의 전원도 공급할 수 있었다. 해당 연구에서, 2차 필터에 의한 유전특성 및 손실이 복합재료의 높은 전기전도도를 이용한 압전 전하 전달을 저하시킬 수 있음이 확인되었다. 이는 Batra 등[77]이 수행하였던 PVDF 기반의 압전 복합재료(PVDF/PZT/MWCNT) 내 2차필러에 의한 유전 특성 및 전기적 특성에 대한 연구와 더불어 복합재료의 유전 특성, 전기적 특성 및 압전 특성의 상관 관계의 규명이 필요함을 시사한다. Xia 등[78]은

Table 3. Output performance of 2nd filler applied composite harvester

Material		Output performance	Ref.
Filler	Matrix		
BaTiO ₃ and 0.5 wt% rGO	PVDF	A peak-to-peak maximum open circuit voltage of 8.5 V, a peak-to-peak short circuit current of 2 μ A, and an output power of 4.5 μ W, respectively, at an applied force of 2 N	Yaqoob <i>et al.</i> [70]
BaTiO ₃ and Ag NWs	PVDF	Output voltage and current of 11 V and 0.78 μ A, respectively and maximum power density value of ~ 9.86 mW/m ²	Dudem <i>et al.</i> [71]
ZnO NWs and Graphite	PDMS	Low turn-on voltages of 2.0 V μ m ⁻¹ , 2.4 V μ m ⁻¹ and 2.8 V μ m ⁻¹ , even with highly deformed geometries	Hwang <i>et al.</i> [72]
BaTiO ₃ and Carbon filler (CNT, rGO)	PDMS	An output voltage of ~ 3.2 V and a current of ~ 350 nA under cyclic mechanical strain (0.33%)	Park <i>et al.</i> [73]
ZnO NP and MWCNT	PDMS	High output voltage and power density of 7.5 V and 18.75 μ W respectively	Sun <i>et al.</i> [74]
BaTiO ₃ and CNT	PDMS	The piezoelectric coefficient and power are ~ 112 pC/N and ~ 18 mW/cm ³ , respectively.	McCall <i>et al.</i> [75]
30 wt% BaTiO ₃ and 0-5 wt% MWCNT	PDMS	An average output voltage of 3.73 V, a current of 1.37 μ A and a power of 0.33 μ W were produced	Yan <i>et al.</i> [76]
KNN and 12 wt% C	PDMS	Higher relative permittivity (173.56), greater residual polarization (1.84 μ C/cm ²) and Maximum output voltage 10.55 V	Xia <i>et al.</i> [78]

PDMS/KNN/탄소 복합 박막을 제조하여 고성능의 압전 효율에 접근하였다. 해당 연구에서, 12 wt%의 탄소가 혼입된 3성분계 복합재료가 KNN/PDMS 필름보다 높은 상대 유전율(173.56) 및 큰 잔류 분극(1.84 μ C/cm²)을 나타냄으로써 최대 출력 전압 10.55 V(탄소를 적용하지 않고 제조된 발전기의 3.3배)을 생성하였고, 상용 녹색 LED를 커패시터의 도움 하에 작동하였다. 이는 압전 복합재료를 보고하는 최근의 연구들이 압전 특성뿐만 아니라 복합재료의 유전 특성에도 주목하기 시작하였음을 시사한다.

3성분계 압전 복합재료에서 2차 필러의 역할은 압전 기지재의 더 높은 β 상 유도, 층간 bridge, 기계적, 전기적 및 유전 특성의 향상을 위한 필러의 역할 등을 가지는 것으로 보고되었으며, 압전 복합재료의 출력 성능은 Table 3에 정리되었다.

3. 응용

마이크로 및 나노 크기의 압전 재료를 사용하는 제조 공정의 출현으로 나노에서 메조 스케일의 주변 기계적 에너지를 수확할 수 있으며[79,80] 유연성, 신축성, 내구성, 높은 압전 성능, 생체 적합성, 생분해성 등과 같은 응용분야에 맞는 특성을 가진 수많은 압전 발전기가 개발되었다[15]. 고분자 기지재를 기반으로 하는 압전 복합재료는 강성 등의 기계적 성질보다는 유연성, 생체 적합성 및 우수한 가공성 등의 장점을 가지기 때문에 교통 및 운송과 같은 거대 압전 소자보다는 소형 전자기기 및 스마트 센서, 특히 최근에는 생체 의학용 인공 소재로 주로 사용되었다. 이 섹션에서는 소형 전자기기부터 웨어러블 장치 및 바이오 센서 등을 포함한 다양한 분야에서 압전 에너지 수확 장치의 응용에 대

한 연구 개발을 검토한다.

3.1 소형 전자기기

압전 에너지를 전원으로 이용하는 압전 나노 발전기는 일반적으로 LED 혹은 LCD를 작동시키는 것으로 평가되며, 앞서 언급된 많은 복합재료 기반 압전 발전기에서도 LED를 작동시키는 것이 기본적으로 수행되었다. Bairagi 등[81]은 KNN/ZnO가 통합된 PVDF 기반 압전 나노 발전기를 전기방사 공정을 통해 개발하였다. 전기방사법은 기지재와 압전 필러를 동시에 스트레칭과 폴링을 제공하기 때문에 압전 성능을 향상시킬 수 있다[82,83]. KNN 및 ZnO의 2차 필러까지 사용된 PVDF/KNN/ZnO 기반 압전 나노 발전기는 1차 필러만 사용된 PVDF/KNN 또는 PVDF/ZnO보다 더 높은 출력 전압, 전류, β 결정 분율의 압전 성능이 향상되었다. 제작된 나노 발전기를 손가락을 두드렸을 때 발생하는 최대 출력 전압, 전류 및 전력 밀도는 각각 25 V, 1.81 μ A 및 11.31 μ W/cm²이며 LED를 작동하기에 충분하였다. Vivekananthan 등[84]은 KNN 및 친환경 스피ن 코팅 공정을 이용하여 KNN-0.02BTO NP를 압전 재료로 사용하고, PDMS를 고분자 기지재로 복합화하여 유연한 압전 나노 발전기를 제작하였다. 제조된 압전 나노 발전기의 압전 성능은 4 N의 힘에서 각각 180 V의 출력 전압, 0.9 μ A의 전류 및 35 mW/m²를 달성하였으며, 액정 디스플레이(LCD) 및 발광 다이오드(LED)의 전원을 작동시키기에 충분한 성능이었다.

3.2 웨어러블 소자

최근 몇 년간 인체의 움직임에서 수확할 수 있는 압전 에너지가 웨어러블 장치의 전원으로 사용될 수 있어 관련 연구가 수행되었다[85]. 압전 복합재료의 기지재로 사용되는

고분자 중 β 상의 PVDF 및 이의 공중합체인 P(VDF-TrFE)는 압전 고분자로서, 재료의 유연성과 생체 적합성으로 인해 웨어러블 나노 발전기를 제조하기에 적합하였다[86]. Jin 등[87]은 Co, 나트륨(Na), 은(Ag) 및 리튬(Li) 이 도핑된 ZnO를 압전 재료로써, PVDF와 복합화 하여 제조한 복합 재료의 압전 성능을 평가하고 다양한 손 제스처를 감지하는 유연한 웨어러블 모션 장치를 제조하였다. Fig. 8은 제조된 복합재료의 구조 및 손 동작에 따른 압전 특성을 나타낸다.

다양한 금속 중 5%의 리튬이 도핑된 ZnO가 가장 우수한 압전 성능을 나타냈으며, ~ 2 Hz에서 손가락 두드리는 정도로 0.45 W/cm^3 의 전력 밀도를 달성하였다. 제조된 유연한 복합재료는 사람의 손목에 장착되어 세 가지 다른 손 동작(손 잡기, 손목 비틀기, 주먹 쥐기)을 인식하는 것이 가능하였다. Mokhtari 등[88]은 나노 구조의 압전 복합재료로부터 웨어러블 스마트 섬유를 개발하였다. 1:10 질량비의 BaTiO_3 압전 나노 입자와 PVDF 기지재를 용융 방사 공정을 통해 98%의 전기 활성 β 상을 갖는 고성능 하이브리드 압전 섬유를 제작하였으며, 이 섬유는 4 V의 최대 전압 출력과 $87 \mu\text{W/cm}^3$ 의 전력 밀도를 생성하였다. 제작된 나노 복합 섬유는 무릎 슬리브 프로토타입 장치에 적용되었으며, 직물 센서의 장력 및 굽힘으로 인한 무릎 굴곡의 데이터 전송을 수행

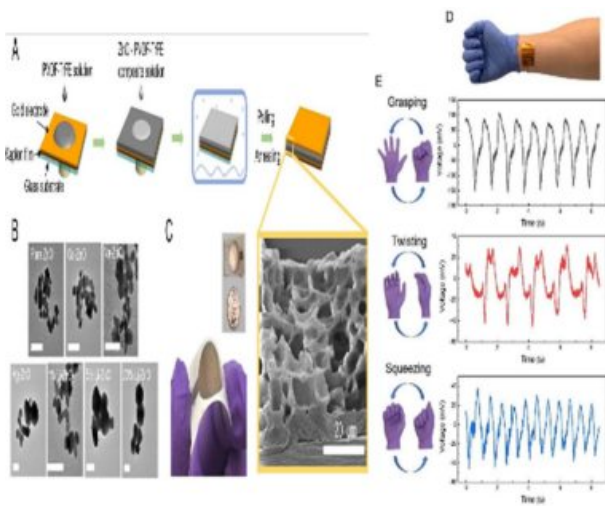


Fig. 8. A) Schematic of the key fabrication process of the device including a SEM image of the cross section of the device showing the porous structure of the P(VDF-TrFE) film mixed with ZnO nanoparticles. B) TEM image of pure, Co, Na, Ag and 1, 5, 20 % Li doped ZnO nanoparticles. C) The thin film based flexible energy harvester and sensor prototype with a U.S. penny coin for scale. D) Picture of the flexible device as a motion sensor attached to the ventral side of the wrist. E) Different hand/wrist motions detected by the device in the form of voltage output with distinctive amplitudes and patterns. Reproduced with permission [87] Copyright 2020, Elsevier Ltd.

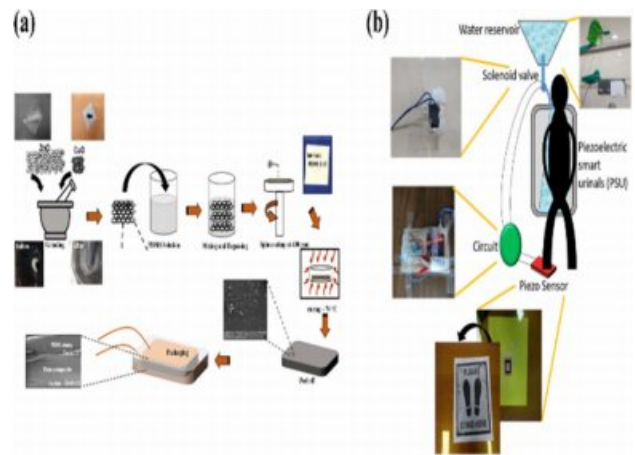


Fig. 9. (a) Scheme of the fabrication process of composite nano-generator grinding followed by mixing with PDMS. Spin-coating, curing, and peel off. Packing with PDMS and kapton. The inset shows the FESEM images of the PDMS composite and the cross-section image. (b) Self-powered piezoelectric-based smart flushing system: schematic diagram. Reproduced with permission [89] Copyright 2019, American Chemical Society Ltd.

할 수 있었다.

3.3 자체 전원 스마트 센서

눌러주는 외력만으로 전기 에너지가 발생하는 압전 나노 발전기에서 지속 가능한 스마트 센서는 중요한 응용 프로그램이 되고 있다. Pandey 등[89]은 간단한 글라딩 공정을 통해 n-ZnO:p-CuO 이중접합(ZCH)을 개발하였으며, PDMS와 복합화하여 ZCH/PDMS 나노 복합체 기반의 압전 발전기를 제작하였다. 제작된 압전 소자의 출력 전압 및 전력 밀도는 각각 9 V 및 0.2 mW/m^2 을 생성하였으며, 압전 기반 스마트 소변기에 적용되어 휴면 인터페이스 시스템의 구현을 위한 자체 전원 센서로 사용되었다. Fig. 9는 압전 나노 발전기의 제조 공정 및 응용을 나타낸다.

3.4 생물 의학 응용

압전 기술 응용에 많은 분야 중 생물학적 시스템으로의 적용은 생체 적합성의 특성이 가장 중요하게 여겨진다. 모든 압전 재료는 적절하게 처리되면 생물학적 조직과 인터페이스할 수 있는 생체 재료가 되어 소형화된 생체 전자 및 생체 역학 장치에 사용될 수 있다[90]. 또한, 고분자 기지재 기반 압전 복합재료 센서는 고감도, 우수한 유연성, 낮은 전력 소비, 저렴한 비용, 가벼운 무게 및 높은 안정성으로 인간의 생체 신호, 움직임 및 환경을 모니터링하기에 적합하다[91]. 지난 몇 년 동안 의학용 센서는 생리적 신호 모니터링, 질병 진단 및 건강 평가를 위한 고유한 기능을 보여주었다.

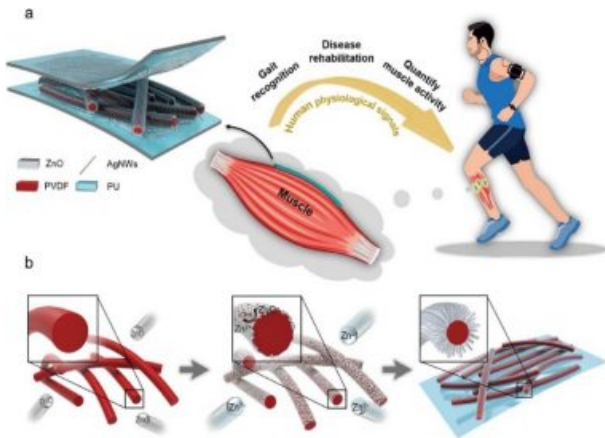


Fig. 10. The schematic diagram of the three-dimensional hierarchically interlocked PVDF/ZnO fibers-based PME for muscle behavior monitoring. (a) The PME conformally adhered to the calf muscle for the deformation monitoring. (b) The fabrication process of core-shell PVDF/ZnO nanofibers. Reprinted with permission [92] Copyright 2020, Elsevier Ltd.

3.4.1 생리학적 모니터링을 위한 자체 전원 압전 센서
Yang 등[92]은 전기방사된 PVDF 나노 섬유에 ZnO 나노 로드들을 통해 Fig. 10과 같은 계층적으로 연동된 3차원 PVDF/ZnO 나노 섬유 기반 압전 센서를 개발하였다. 효과적으로 변형된 ZnO 나노 로드와 높은 전기 활성 β 상을 가지는 PVDF 나노 섬유의 시너지적 압전 효과로 인해, 압력 감도(3.12 mV/kPa)는 1.8~451 kPa의 매우 넓은 범위에서 순수 PVDF보다 약 6배 향상되었으며, 굽힘 감도(16.89 V/mm)는 순수 PVDF에 비해 약 41배 높은 수치를 보였다. 이를 기반으로 가슴, 손목 및 3개의 종아리 근육에 적용되어 호흡, 맥박, 근육 행동 등 인체 생리학적 모니터링을 수행하였다. 이는 건강 진단 및 질병 진단에 중요한 미묘한 생리적 신호를 모니터링할 수 있는 의료 및 임상 진단의 확장된 적용에 유망한 잠재력을 시사한다.

3.4.2 세포 부착, 성장 및 혈관 형성 향상을 위한 나노 복합 조직 공학 스캐폴드

Augustine 등[93]은 전기방사를 통해 P(VDF-TrFE) 지지체에 ZnO 나노 입자를 통합하여 나노 복합 조직 공학 스캐폴드를 제작하고, 기계적 변형에 반응하여 전기 신호를 생성하여 세포의 부착, 이동 및 증식과 혈관 형성(혈관신생)을 촉진하였다. 제작된 스캐폴드는 시험관 내에서 생체 적합성 및 세포 독성 특성을 평가하였으며 P(VDF-TrFE)/ZnO 스캐폴드의 적합성이 확인되었다. P(VDF-TrFE)/ZnO 나노 복합 지지체에 배양된 인간 중간엽 줄기 세포(hMSC) 및 인간 제대 정맥 내피 세포는 순수한 P(VDF-TrFE) 지지체에 배양된 세포보다 더 높은 생존력, 접착력 및 증식을 나타냈

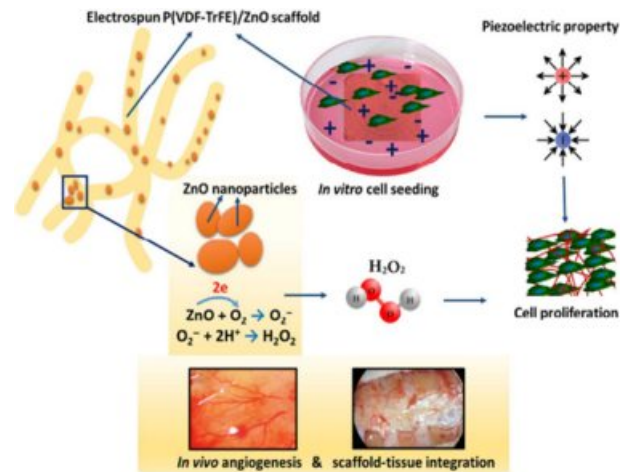


Fig. 11. Schematic illustration of the mechanism of cell proliferation on P(VDF-TrFE)/ZnO nanocomposite scaffolds. The piezoelectric property of P(VDF-TrFE) and the ZnO nanoparticle-induced release of H_2O_2 may simultaneously enhance cell proliferation in the scaffolds. Reprinted with permission [93] Copyright 2017, Springer Ltd.

며, 혈관 형성을 촉진시켰다. Fig. 11은 나노 복합재료 스캐폴드의 압전 메커니즘을 나타낸다.

3.5 자체 전원 로봇 원격 제어 센서

인간-기계 인터페이스(iHMI)는 사람과 기계를 연결하는 양방향 전자 시스템으로 사람의 의도를 기계로 효과적으로 전달하고 기계로부터 피드백 정보를 수집할 수 있으며, 유연한 압력 및 굽힘 각도 센서는 제스처 인식과 같은 응용 분야에서 중요한 구성 요소로 간주된다[94]. Deng 등[95]은 압력 감지 및 굽힘 동작 모니터링을 위한 유연한 자체 전원 압전 센서 용 PVDF/ZnO 나노 섬유(PES)를 제작하였다. 기지체에 사용된 PVDF는 전기방사동안 ZnO 나노 구에서 국부적으로 향상된 전기장에 의해 더 많은 양의 β 상 결정이 유도되었다. 제작된 PES는 외부 전원 공급 없이 프레스 및 벤딩 모드에서 작동될 수 있으며, 우수한 유연성 및 높은 감도를 나타냈다. 가장 높은 프레스 및 굽힘 강도는 각각 16 ms의 응답 시간에서 최대 0.33 V/kPa 및 76 ms의 응답 시간에서 4.4 mV/deg를 달성하였다. PES를 기반으로 사람의 손가락에서 로봇 손바닥으로 펄스 신호를 무선으로 전송하여 전원이 공급되는 실시간 제스처 원격 제어 시스템이 구현되었으며, 이는 Fig. 12와 같이 물리적 신호 모니터링 및 제스처 감지 등의 iHMI의 잠재력을 제공하였다.

4. 결론 및 향후 전망

이 논문에서는 압전 나노 발전기의 압전 필러로 사용되는 재료 개발, 복합재료 기반 압전 에너지 수확 및 응용 프로그램에 대한 포괄적인 검토가 제공되었다. 압전 효과가

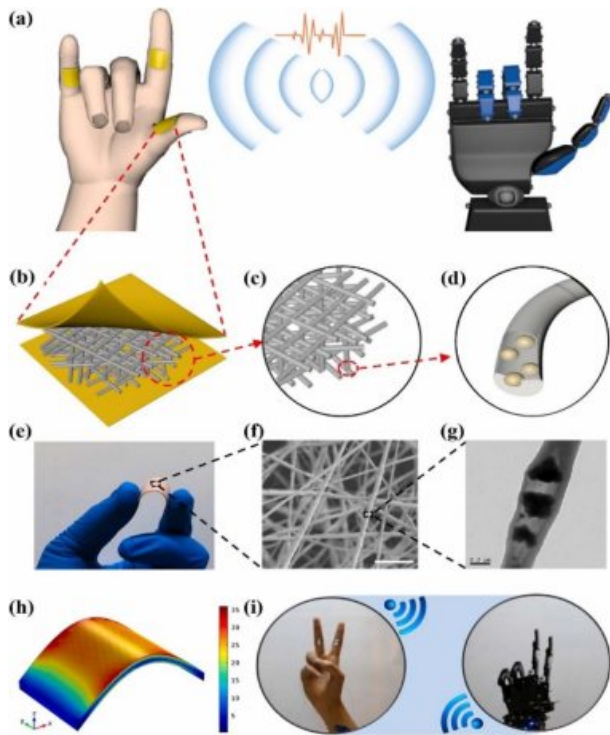


Fig. 12. The structure design of the CPZNs-based self-powered PES. (a) The schematic diagram of the developed smart sensor applied in the field of iHMI. The sketch of the device (b), NFs film (c) and a single NF (d). (e) The photograph of the fabricated sensor under bending mode. (f) The SEM image of the NFs. (g) The TEM image of a single NF. (h) The result of the FEM simulation. (i) The application of robot hand remote control based on the PES. Reprinted with permission [95] Copyright 2017, Elsevier Ltd.

처음 발견된 이후 무기, 유기 및 복합 압전 재료가 연구되었다. 초기에 사용되었던 PZT 및 BaTiO_3 등의 세라믹 재료는 독성 및 약한 취성의 단점으로 압전 소자로서 적용을 방해하며, 친환경 및 약한 취성을 극복하기 위해 ZnO가 적용되었다.

우수한 압전 성능 및 유연성은 압전 나노 발전기를 일상 생활에 통합하기 위해 중요하게 요구되는 요소이다. PVDF는 압전 재료와 복합화를 통해 압전 성능의 시너지 향상을 위한 기지재로 가장 많이 연구되었다. 연구에 따르면 기존의 낮은 압전 성능은 몇 가지 효과적인 전략을 통해 크게 향상될 수 있다. 그 중 압전 필러의 도입을 통한 PVDF의 β 상 결정 함량의 증가로 압전 성능을 향상시키는 것이다. 또 다른 전략은 압전 필러와 PVDF 복합화 과정에 전기방사를 통한 스트레칭과 폴링을 제공하는 것으로 이를 통해 압전 성능을 향상시킬 수 있다. 반면, 압전 필러의 높은 압전 계수에 비해 낮은 압전 계수를 가진 압전 기지재의 단점으로 인해 압전 복합재료의 성능을 최대화하기 위해 유연한 소재

를 기지재로 적용하였다. PDMS는 ZnO와 더불어 친환경 소재로 더 유연한 압전 복합재료를 개발하는데 사용되었다. 또한, 압전 필러의 역할을 증대하기 위한 3차 필러의 도입으로 압전 기지재의 더 높은 β 상 유도, 층간 다리 역할, 전기적, 기계적 및 유전 특성의 향상이 연구되었으며, 우수한 압전 성능을 얻는데 도움이 되었다.

마이크로 및 나노 크기의 압전 재료를 통한 복합재료 제조 공정의 출현으로 다양한 분야에 적용될 수 있는 압전 나노 발전기의 제작을 가능하게 했다. 검토된 논문에서 고분자를 기지재로 적용한 복합재료 기반 압전 나노 발전기는 기계적 특성이 주 요인인 거대한 압전 소자보다는 유연성 및 생체 적합성의 요구 사항을 가지는 소형 전자기기, 센서 및 생물 의학 응용 소재의 적용이 대부분인 것으로 조사되었다. 여러 논문에서 압전 특성의 연구 결과는 상용 압전 소자로 적용이 가능한 결과를 보였지만, 일부 압전 소자만이 시장에 출현하였고 대부분은 아직 연구 개발 단계에 있다. 또한, 생물 의학에 적용되는 압전 소자는 환자의 건강 상태를 모니터링하기 위한 자가 전원 센서로 적합하지만 생체 내 연구가 부족하며 향후 연구는 임상을 통한 연구 과정이 동반되어야 한다.

오늘날 압전 소자의 발전 동향은 장치는 점점 소형화되고 출력 성능과 더불어 장치의 유연성 및 적합성을 향상시키는 것이다. 친환경 및 생체 적합성의 압전 재료와 유연하면서 압전 필러와의 시너지 효과를 제공하는 기지재의 조합은 유연하고 우수한 성능의 압전 나노 발전기 제작이 가능하다. 따라서 복합재료 기반 압전 나노 발전기는 가까운 미래에 일상 생활에서 볼 수 있는 대부분의 무선 장치에 자가 전원으로써 전력을 공급할 수 있을 것으로 예상된다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부의 “산업혁신인재성장지원(탄소복합재 전문인력 양성사업)”의 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다. (P0017002, 2021) 또한, 이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2021R1A2C1093839).

REFERENCES

1. Le, A.T., Ahmadipour, M., and Pung, S.Y., “A Review on ZnO-Based Piezoelectric Nanogenerators: Synthesis, Characterization Techniques, Performance Enhancement and Applications,” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 844, 2020, 156172.
2. Kumar, M., *Social, Economic, and Environmental Impacts of Renewable Energy Resources*, Intechopen Pub. Co., London, UK, 2020.
3. Huang, L., Lin, S., Xu, Z., Zhou, H., Duan, J., Hu, B., and Zhou, J., “Fiber-Based Energy Conversion Devices for Human-Body

- Energy Harvesting," *Advanced Materials*, Vol. 32, 2020, 1902034.
4. Hu, D., Yao, M., Fan, Y., Ma, C., Fan, M., and Liu, M., "Strategies to Achieve High Performance Piezoelectric Nanogenerators," *Nano Energy*, Vol. 55, 2019, pp. 288-304.
 5. Manjón-Sanz, A.M., and Dolgos, M.R., "Applications of Piezoelectrics: Old and New," *Chemistry of Materials*, Vol. 30, No. 24, 2018, pp. 8717-8984.
 6. Kang, M.G., Jung, W.S., Kang, C.Y., and Yoon, S.J., "Recent Progress on PZT Based Piezoelectric Energy Harvesting Technologies," *Actuators*, Vol. 5, No. 1, 2016, 5.
 7. Zhu, G., Zeng, Z., Zhang, L., and Yan, X., "Piezoelectricity in β -Phase PVDF Crystals: A Molecular Simulation Study," *Computational Materials Science*, Vol. 44, No. 2, 2008, pp. 224-229.
 8. Wang, Z.L., and Song, J., "Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays," *Science*, Vol. 312, No. 5771, 2006, pp. 242-246.
 9. Mason, W.P., "Piezoelectricity, Its History and Applications," *The Journal of the Acoustical Society of America*, Vol. 70, 1981, 1561.
 10. Adhikari, S., Friswell, M.I., and Inman, D.J., "Piezoelectric Energy Harvesting from Broadband Random Vibrations," *Smart Materials and Structures*, Vol. 18, No. 11, 2009, 115005.
 11. Yang, Z., Zhou, S., Zu, J., and Inman, D., "High-Performance Piezoelectric Energy Harvesters and Their Applications," *Joule*, Vol. 2, No. 4, 2018, pp. 642-697.
 12. Wu, N., Bao, B., and Wang, Q., "Review on Engineering Structural Designs for Efficient Piezoelectric Energy Harvesting to Obtain High Power Output," *Engineering Structures*, Vol. 235, 2021, 112068.
 13. Su, Y.F., Kotian, R.R., and Lu, N., "Energy Harvesting Potential of Bendable Concrete using Polymer Based Piezoelectric Generator," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 153, 2018, pp. 124-129.
 14. Jeong, C.Y., Joung, C.W., Lee, S.H., Feng, M.Q., and Park, Y.B., "Carbon Nanocomposite Based Mechanical Sensing and Energy Harvesting," *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, Vol. 7, 2020, pp. 247-267.
 15. Sezer, N., and Koc, M., "A Comprehensive Review on the State-of-the-art of Piezoelectric Energy Harvesting," *Nano Energy*, Vol. 80, 2021, 105567.
 16. Kim, J.H., Loh, K.J., and Lynch, J.P., "Piezoelectric Polymeric Thin Films Tuned by Carbon Nanotube Fillers," *Proceedings of the Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems*, San Diego, California, USA, Apr. 2008, 693232.
 17. Pusty, M., Sharma, A., Sinha, L., Chaudhary, A., and Shirage, P., "Comparative Study with a Unique Arrangement to Tap Piezoelectric Output to Realize a Self-poled PVDF Based Nanocomposite for Energy Harvesting Applications," *Chemistry Select*, Vol. 2, No. 9, 2017, pp. 2774-2782.
 18. Rajabi, A.H., Jaffe, M., and Arinze, T.L., "Piezoelectric Materials for Tissue Regeneration: A Review," *Acta Biomaterialia*, Vol. 24, 2015, pp. 12-23.
 19. Anjana, J., Prashanth, K.J., Asheesh, K.S., Arpit, J., and Rashmi, P.N., "Dielectric and Piezoelectric Properties of PVDF/PZT Composites: A Review," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 55, No. 7, 2015, pp. 1589-1616.
 20. Siang, J., Lim, M.H., and Leong M.S., "Review of Vibration-Based Energy Harvesting Technology: Mechanism and Architectural Approach," *International Journal of Energy Research*, Vol. 42, No. 5, 2018, pp. 1866-1893.
 21. Ryndzionek, R., Sienkiewicz, L., Michna, M., and Kutt, F., "Design and Experiments of a Piezoelectric Motor Using Three Rotating Mode Actuators," *Sensors*, Vol. 19, 2019, 5184.
 22. Katzir, S., *The Beginnings of Piezoelectricity*, Springer Pub. Co., New York, USA, 2006.
 23. Manbachi, A., and Cobbold, R.S.C., "Development and Application of Piezoelectric Materials for Ultrasound Generation and Detection," *Ultrasound*, Vol. 19, 2011, pp. 187-196.
 24. Alameh, A.H., Gratuze, M., and Nabki, F., "Impact of Geometry on the Performance of Cantilever-Based Piezoelectric Vibration Energy Harvesters," *IEEE Sensors Journal*, Vol. 19, No. 22, 2019, pp. 10316-10326.
 25. Peng, Y., Xu, Z., Wang, M., Li, Z., Peng, J., Luo, J., Xie, S., Pu, H., and Yang, Z., "Investigation of Frequency-Up Conversion Effect on the Performance Improvement of Stack-Based Piezoelectric Generators," *Renewable Energy*, Vol. 172, 2021, pp. 551-563.
 26. Lee, H.J., Zhang, S., Bar-Cohen, Y., and Sherrit, S.T., "High Temperature, High Power Piezoelectric Composite Transducers," *Sensors*, Vol. 14, 2014, pp. 14526-14552.
 27. Izyumskaya, N., Alivov, Y.I., Cho, S.J., Morkoç, Lee, H., and Kang, Y.S., "Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Vol. 32, No. 3-4, 2007, pp. 111-202.
 28. Acosta, M., Novak, N., Rojas, V., Patel, S., Vaish, R., Koruza, J., Rossetti Jr, G.A., and Rödel, J., "BaTiO₃-Based Piezoelectrics: Fundamentals, Current Status, and Perspectives," *Applied Physics Reviews*, Vol. 4, 2017, 041305.
 29. Peng, Y., Peng, Q., and Liu, S., "Preparation of Barium Titanate Nanopowder through Thermal Decomposition of Peroxide Precursor and Its Formation Mechanism," *Chinese Journal of Chemistry*, Vol. 27, No. 11, 2009, pp. 2291-2295.
 30. Coondoo, I., Panwar, N., Amorín, H., Alguero, M., and Kholkin, A.L., "Synthesis and Characterization of Lead-Free 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ Ceramic," *Journal of Applied Physics*, Vol. 113, 2013, 214107.
 31. Zhang, G., Liao, Q., Zhang, Z., Liang, Q., Zhao, Y., Zheng, X., and Zhang, Y., "Novel Piezoelectric Paper-Based Flexible Nanogenerators Composed of BaTiO₃ Nanoparticles and Bacterial Cellulose," *Advanced Science*, Vol. 3, No. 2, 2016, 1500257.
 32. Han, W., He, H., Zhang, L., Dong, C., Zeng, H., Dai, Y., Xing, L., Zhang, Y., and Xue, X., "A Self-Powered Wearable Noninvasive Electronic-Skin for Perspiration Analysis Based on Piezo-Biosensing Unit Matrix of Enzyme/ZnO Nanoarrays," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, No. 35, 2017, pp. 29526-29537.
 33. Shin, S.H., Kwon, Y.H., Lee, M.H., Jung, J.Y., Seol, J.H., and Nah, J.H., "A Vanadium-Doped ZnO Nanosheets-Polymer

- Composite for Flexible Piezoelectric Nanogenerators," *Nanoscale*, Vol. 8, No. 3, 2016, pp. 1314-1321.
34. Liu, H., Zhong, J., Lee, C.K., Lee, S.W., and Lin, L., "A Comprehensive Review on Piezoelectric Energy Harvesting Technology: Materials, Mechanisms, and Applications," *Applied Physics Reviews*, Vol. 5, 2018, 041306.
 35. Wang, X., Sun, F., Yin, C., Wang, Y., Liu, B., and Dong, M., "Tactile-Sensing Based on Flexible PVDF Nanofibers via Electrospinning: A Review," *Sensors*, Vol. 18, 2018, 330.
 36. Li, C., Luo, W., Liu, X., Xu, D., and He, K., "PMN-PT/PVDF Nanocomposite for High Output Nanogenerator Applications," *Nanomaterials*, Vol. 6, No. 4, 2016, 67.
 37. Alluri, N.R., Selvarajan, S., Chandrasekhar, A., Saravanakumar, B., Jeong, J.H., and Kim, S.J., "Piezoelectric BaTiO₃/Alginate Spherical Composite Beads for Energy Harvesting and Self-Powered Wearable Flexion Sensor," *Composites Science and Technology*, Vol. 142, 2017, pp. 65-78.
 38. Wu, J., Qin, N., and Bao, D., "Effective Enhancement of Piezocatalytic Activity of BaTiO₃ Nanowires under Ultrasonic Vibration," *Nano Energy*, Vol. 45, 2018, pp. 44-51.
 39. Shi, K., Chai, B., Zou, H., Shen, P., Sun, B., Jiang, P., Shi, Z., and Huang, X., "Interface Induced Performance Enhancement in Flexible BaTiO₃/PVDF-TrFE Based Piezoelectric Nanogenerators," *Nano Energy*, Vol. 80, 2021, 105515.
 40. Zhao, Y., Liao, Q., Zhang, G., Zhang, Z., Liang, Q., Liao, X., and Zhang, Y., "High Output Piezoelectric Nanocomposite Generators Composed of Oriented BaTiO₃ NPs@PVDF," *Nano Energy*, Vol. 11, 2015, pp. 719-727.
 41. Shin, S.H., Kim, Y.H., Lee, M.H., Jung, J.Y., and Nah, J.H., "Hemispherically Aggregated BaTiO₃ Nanoparticle Composite Thin Film for High-Performance Flexible Piezoelectric Nanogenerator," *ACS Nano*, Vol. 8, No. 3, 2014, pp. 2766-2773.
 42. Chen, X., Li, X., Shao, J., An, N., Tian, H., Wang, C., Han, T., Wang, L., and Lu, B., "High-Performance Piezoelectric Nanogenerators with Imprinted P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ Nanocomposite Micropillars for Self-Powered Flexible Sensors," *Small*, Vol. 13, No. 23, 2017, 1604245.
 43. Zhu, N., and West, A.R., "Formation and Stability of Ferroelectric BaTiO₃," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 93, No. 1, 2010, pp. 295-300.
 44. Fu, J., Hou, Y., Gao, X., Zheng, M., and Zhu, M., "Highly Durable Piezoelectric Energy Harvester Based on a PVDF Flexible Nanocomposite Filled with Oriented BaTiO₃ Nanorods with High Power Density," *Nano Energy*, Vol. 52, 2018, pp. 391-401.
 45. Patra, A., Pal, A., and Sen, S., "Polyvinylpyrrolidone Modified Barium Zirconate Titanate/Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites as Self-Powered Sensor," *Ceramics International*, Vol. 44, No. 10, 2018, pp. 11196-11203.
 46. Kim, M.J., Wu, Y.S., Kan, E.C., and Fan, J., "Breathable and Flexible Piezoelectric ZnO@PVDF Fibrous Nanogenerator for Wearable Applications," *Polymers*, Vol. 10, No. 7, 2018, 745.
 47. Li, Z., Zhang, X., and Li, G., "In Situ ZnO Nanowire Growth to Promote the PVDF Piezo Phase and the ZnO-PVDF Hybrid Self-Rectified Nanogenerator as a Touch Sensor," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 16, No. 12, 2014, pp. 5475-5479.
 48. Parangusan, H., Ponnammma, D., and Al-Maadeed, M.A.A., "Stretchable Electrospun PVDF-HFP/Co-ZnO Nanofibers as Piezoelectric Nanogenerators," *Scientific Reports*, Vol. 8, 2018, 754.
 49. Parangusan, H., Ponnammma, D., and Al-Maadeed, M.A.A., "Flexible Tri-Layer Piezoelectric Nanogenerator Based on PVDF-HFP/Ni-Doped ZnO Nanocomposites," *RCS Advances*, Vol. 7, No. 79, 2017, pp. 50156-50165.
 50. Newnham, R.E., Bowen, L.J., Klinker, K.A., and Cross, L.E., "Composite Piezoelectric Transducers," *Materials & Design*, Vol. 2, No. 2, 1980, pp. 93-106.
 51. Skinner, D.P., Newnham, R.E., and Cross, L.E., "Flexible Composite Transducers," *Materials Research Bulletin*, Vol. 13, No. 6, 1978, pp. 599-607.
 52. Klinker, K.A., Biggers, J.V., and Newnham, R.E., "Composites of PZT and Epoxy for Transducer Applications," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 64, No. 1, 1981, pp. 5-9.
 53. Zhen, Y., and Li, J.F., "Preparation and Electrical Properties of Fine-Scale 1-3 Lead Zirconic Titanate/Epoxy Composite Thick Films for High-Frequency Ultrasonic Transducers," *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, 2008, 084119.
 54. Li, F., and Zuo, R., "Bismuth Sodium Titanate Based Lead-Free Ceramic/Epoxy 1-3 Composites: Fabrication and Electromechanical Properties," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 25, 2014, pp. 2730-2736.
 55. Smith, W.A., Shaulov, A., and Auld, B.A., *Tailoring the Properties of Composite Piezoelectric Materials for Medical Ultrasonic Transducers*, IEEE Pub. Co., New Jersey, USA, 1985.
 56. Grewe, M.G., Gururaja, T.R., Shrout, T.R., and Newnham, R.E., "Acoustic Properties of Particle/Polymer Composites for Ultrasonic Transducer Backing Applications," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Vol. 37, No. 6, 1990, pp. 506-514.
 57. Han, K.H., and Roh, Y.R., "The Performance of a 1-3 Mode Piezocomposite Ultrasonic Transducer in Relation to the Properties of Its Polymer Matrix," *Sensors and Actuators*, Vol. 75, 1999, pp. 176-185.
 58. Gao, X., Zheng, M., Yan, X., Fu, J., Zhu, M., and Hou, Y., "The Alignment of BCZT Particles in PDMS Boosts the Sensitivity and Cycling Reliability of a Flexible Piezoelectric Touch Sensor," *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 7, 2019, pp. 961-967.
 59. Park, K.I., Bae, S.B., Yang, S.H., Lee, H.I., Lee, K.S., and Lee, S.J., "Lead-Free BaTiO₃ Nanowires-Based Flexible Nanocomposite Generator," *Nanoscale*, Vol. 6, No. 15, 2014, pp. 8962-8968.
 60. Alluri, N.R., Chandrasekhar, A., Vivekananthan, V., Purusothaman, Y., Selvarajan, S., Jeong, J.H., and Kim, S.J., "Scavenging Biomechanical Energy Using High-Performance, Flexible BaTiO₃ Nanocube/PDMS Composite Films," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 5, No. 6, 2017, pp. 4730-4738.
 61. Lin, Z., Yang, Y., Wu, J.M., Liu, Y., Zhang, F., and Wang, Z.L., "BaTiO₃ Nanotubes-Based Flexible and Transparent Nanogenerators," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 3, No.

- 23, 2012, pp. 3599-3604.
62. Shin, S.H., Kim, Y.H., Lee, M.H., Jung, J.Y., Seol, J.H., and Nah, J.H., "Lithium-Doped Zinc Oxide Nanowires-Polymer Composite for High Performance Flexible Piezoelectric Nanogenerator," *ACS Nano*, Vol. 8, No. 10, 2014, pp. 10844-10850.
63. Lee, T.I., Jang, W.S., Lee, E.K., Kim, Y.S., Wang, Z.L., Baik, H.K., and Myoung, J.M., "Ultrathin Self-Powered Artificial Skin," *Energy & Environmental Science*, Vol. 7, No. 12, 2014, pp. 3994-3999.
64. Ngoc, H.V., and Kang, D.J., "Flexible, Transparent and Exceptionally High Power Output Nanogenerators Based on Ultrathin ZnO Nanoflakes," *Nanoscale*, Vol. 8, No. 9, 2016, pp. 5059-5066.
65. Sinha, N., Goel, S., Joseph, A.J., Yadav, H., Batra, K., Gupta, M.K., and Kumar, B., "Y-Doped ZnO Nanosheets: Gigantic Piezoelectric Response for an Ultra-Sensitive Flexible Piezoelectric Nanogenerator," *Ceramics International*, Vol. 44, No. 7, 2018, pp. 8582-8590.
66. Pal, A., Sasmal, A., Manoj, B., Rao, D.S.D.P., Haldar, A.K., and Sen, S., "Enhancement in Energy Storage and Piezoelectric Performance of Three Phase (PZT/MWCNT/PVDF) Composite," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 244, 2020, 122639.
67. Guan, X., Zhang, Y., Li, H., and Ou, J., "PZT/PVDF Composites Doped with Carbon Nanotubes," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 194, 2013, pp. 228-231.
68. Tian, S., and Wang, X., "Fabrication and Performances of Epoxy/Multi-Walled Carbon Nanotubes/Piezoelectric Ceramic Composites as Rigid Piezo-Damping Materials," *Journal of Materials Science*, Vol. 43, 2008, pp. 4979-4987.
69. Kim, H.J., and Kim, Y.J., "High Performance Flexible Piezoelectric Pressure Sensor Based on CNTs-Doped 0-3 Ceramic-Epoxy Nanocomposites," *Materials & Design*, Vol. 151, 2018, pp. 133-140.
70. Yaqoob, U., and Chung, G.S., "Effect of Reduced Graphene Oxide on the Energy Harvesting Performance of P(VDF-TrFE)-BaTiO₃ Nanocomposite Devices," *Smart Materials and Structures*, Vol. 26, No. 9, 2017, 095060.
71. Dudem, B., Kim, D.H., Bharat, L.K., and Yu, J.S., "Highly-Flexible Piezoelectric Nanogenerators with Silver Nanowires and Barium Titanate Embedded Composite Films for Mechanical Energy Harvesting," *Applied Energy*, Vol. 230, 2018, pp. 865-874.
72. Hwang, J.O., Lee, D.H., Kim, J.Y., Han, T.H., Kim, B.H., Park, M.K., No, K.S., and Kim, S.O., "Vertical ZnO Nanowires/Graphene Hybrids for Transparent and Flexible Field Emission," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, No. 11, 2011, pp. 3432-3437.
73. Park, K.I., Lee, M.B., Liu, Y., Moon, S., Hwang, G.T., Zhu, G., Kim, J.E., Kim, S.O., Kim, D.K., Wang, Z.L., and Lee, K.J., "Flexible Nanocomposite Generator Made of BaTiO₃ Nanoparticles and Graphitic Carbons," *Advanced Materials*, Vol. 24, No. 22, 2012, pp. 2999-3004.
74. Sun, H., Tian, H., Yang, Y., Xie, D., Zhang, Y.C., Liu, X., Ma, S., Zhao, H.M., and Ren, T.L., "A Novel Flexible Nanogenerator Made of ZnO Nanoparticles and Multiwall Carbon Nanotube," *Nanoscale*, Vol. 5, 2013, pp. 6117-6123.
75. McCall, W.R., Kim, K.G., Heath, C., Pierre, G.L., and Sirbulu, D.J., "Piezoelectric Nanoparticle-Polymer Composite Foams," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 6, No. 22, 2014, pp. 19504-19509.
76. Yan, J., and Jeong, Y.G., "Roles of Carbon Nanotube and BaTiO₃ Nanofiber in the Electrical, Dielectric and Piezoelectric Properties of Flexible Nanocomposite Generators," *Composites Science and Technology*, Vol. 144, 2017, pp. 1-10.
77. Batra, A.K., Edwards, M.E., Alomari, A., and Elkhaldy, A., "Dielectric Behavior of P(VDF-TrFE)/PZT Nanocomposites Films Doped with Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNT)," *American Journal of Materials Science*, Vol. 5, No. 3A, 2015, pp. 55-61.
78. Xia, M., Luo, C., Su, X., Li, Y., Li, P., Hu, J., Li, G., Jiang, H., and Zhang, W., "KNN/PDMS/C-Based Lead-Free Piezoelectric Composite Film for Flexible Nanogenerator," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 30, 2019, pp. 7558-7566.
79. Jiang, X., Kuklin, A.V., Baev, A., Ge, Y., Ågren, H., Zhang, H., and Prasad, P.N., "Two-Dimensional MXenes: From Morphological to Optical, Electric, and Magnetic Properties and Applications," *Physics Reports*, Vol. 848, 2020, pp. 1-58.
80. Yan, J., Liu, M., Jeong, Y.G., Kang, W., Li, L., Zhao, Y., Deng, N., Cheng, B., and Yang, G., "Performance Enhancements in Poly(vinylidene fluoride)-Based Piezoelectric Nanogenerators for Efficient Energy Harvesting," *Nano Energy*, Vol. 56, 2019, pp. 662-692.
81. Bairagi, S., and Ali, S.W., "A Hybrid Piezoelectric Nanogenerator Comprising of KNN/ZnO Nanorods Incorporated PVDF Electrospun Nanocomposite Webs," *Energy Research*, Vol. 44, No. 2, 2020, pp. 5545-5563.
82. Wang, S., Wang, Z.L., and Yang, Y., "A One-Structure-Based Hybridized Nanogenerator for Scavenging Mechanical and Thermal Energies by Triboelectric-Piezoelectric-Pyroelectric Effects," *Advanced Materials*, Vol. 28, No. 15, 2016, pp. 2881-2887.
83. Sharma, M., Srinivas, V., Madras, G., and Bose, S., "Outstanding Dielectric Constant and Piezoelectric Coefficient in Electrospun Nanofiber Mats of PVDF Containing Silver Decorated Multiwall Carbon Nanotubes: Assessing Through Piezoresponse Force Microscopy," *RCS Advances*, Vol. 6, No. 8, 2016, pp. 6251-6258.
84. Vivekananthan, V., Alluri, N.R., Chandrasekhar, A., Purusothaman, Y., Gupta, A., and Kim, S.J., "Zero-Power Consuming Intruder Identification System by Enhanced Piezoelectricity of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ Using Substitutional Doping of BTO NPs," *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 7, No. 25, 2019, pp. 7563-7571.
85. Izadgoshasb, I., Lim, Y.Y., Lake, N., Tang, L., Padilla, R.V., and Kashiwao, T., "Optimizing Orientation of Piezoelectric Cantilever Beam for Harvesting Energy From Human Walking," *Energy Conversion and Management*, Vol. 161, 2018, pp. 66-73.
86. Xu, Z., Liu, Y., Dong, L., Closson, A.B., Hao, N., Oglesby, M., Escobar, G.P., Fu, S., Han, X., Wen, C., Liu, J., Feldman, M.D., Chen, Z., and Zhang, J.X.J., "Tunable Buckled Beams with Mesoporous PVDF-TrFE/SWCNT Composite Film for Energy

- Harvesting,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 10, No. 39, 2018, pp. 33516-33522.
87. Jin, C., Hao, N., Xu, Z., Trase, I., Nie, Y., Dong, L., Closson, A., Chen, Z., and Zhang, J.X.J., “Flexible Piezoelectric Nanogenerators Using Metal-Doped ZnO-PVDF Films,” *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 305, 2020, 111912.
88. Mokhtari, F., Spinks, G.M., Fay, C., Cheng, Z., Raad, R., Xi, J., and Foroughi, J., “Wearable Electronic Textiles from Nanostructured Piezoelectric Fibers,” *Advanced Materials Technologies*, Vol. 5, No. 4, 2020, 1900900.
89. Pandey, R., Raj, N.P.M.J., Singh, V., Anand, P.L., and Kim, S.J., “Novel Interfacial Bulk Heterojunction Technique for Enhanced Response in ZnO Nanogenerator,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 11, No. 6, 2019, pp. 6078-6088.
90. Chorsi, M.T., Curry, E.J., Chorsi, H.T., Das, R., Baroody, J., Purohit, P.K., Ilies, H., and Nguyen, T.D., “Piezoelectric Biomaterials for Sensors and Actuators,” *Advanced Materials*, Vol. 31, No. 1, 2019, 1802084.
91. Mokhtari, F., Spinks, G.M., Sayyar, S., Cheng, Z., Ruhparwar, A., and Foroughi, J., “Highly Stretchable Self-Powered Wearable Electrical Energy Generator and Sensors,” *Advanced Materials Technologies*, Vol. 6, No. 2, 2021, 2000841.
92. Yang, T., Pan, H., Tian, G., Zhang, B., Xiong, D., Gao, Y., Yan, C., Chu, X., Chen, N., Zhong, S., Zhang, L., Deng, W., and Yang, W., “Hierarchically Structured PVDF/ZnO Core-Shell Nanofibers for Self-Powered Physiological Monitoring Electronics,” *Nano Energy*, Vol. 72, 2020, 104706.
93. Augustine, R., Dan, P., Sosnik, A., Kalarikkal, N., Tran, N., Vincent, B., Thomas, S., Menu, P., and Rouxel, D., “Electrospun Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/Zinc Oxide Nanocomposite Tissue Engineering Scaffolds with Enhanced Cell Adhesion and Blood Vessel Formation,” *Nano Research*, Vol. 10, 2017, pp. 3358-3376.
94. Lim, S.M., Son, D.H., Kim, J.M., Lee, Y.B., Song, J.K., Choi, S.J., Lee, D.J., Kim, J.H., Lee, M.B., Hyeon, T.H., and Kim, D.H., “Transparent and Stretchable Interactive Human Machine Interface Based on Patterned Graphene Heterostructures,” *Advanced Functional Materials*, Vol. 25, No. 3, 2015, pp.375-383.
95. Deng, W., Yang, T., Jin, L., Yan, C., Huang, H., Chu, X., Wang, Z., Xiong, D., Tian, G., Gao, Y., Zhang, H., and Yang, W., “Cowpea-Structured PVDF/ZnO Nanofibers Based Flexible Self-Powered Piezoelectric Bending Motion Sensor Towards Remote Control of Gestures,” *Nano Energy*, Vol. 55, 2019, pp. 516-525.