

P(VDF-TrFE)/그래핀플라워 복합소재 기반 마찰전기 나노발전기 제작

사키브 무하마드 · 김우영[†]

제주대학교 전자공학과
(2023년 8월 22일 접수: 2023년 8월 30일 수정: 2023년 8월 30일 채택)

Fabrication of Triboelectric Nanogenerator based on a Composite of P(VDF-TrFE)/Graphene Flower

Muhammad Saqib · Woo Young Kim[†]

Department of Electronic Engineering, Jeju National University
(Received August 22, 2023; Revised August 30, 2023; Accepted August 30, 2023)

요약 : 본 연구에서는 공기중에서도 안정적이며 상대적으로 전기음성도가 큰 테플론계열의 고분자와 그래핀플라워를 이용하여 마찰전기 나노발전기를 제작하였다. 상기 복합고분자는 회전도포방법을 이용하여 나노발전기의 전기적 음성층의 제작에 이용되었다. 전기적 양성층을 위하여 졸-겔 방법을 이용하여 산화아연막을 제작하였다. 제작된 마찰전기 나노발전기는 약 44 μ W의 최대전력을 생산하였다. 결론적으로, 마찰전기 나노발전기의 모든 활성층은 회전도포방법을 이용하였으므로 대면적으로 확장가능하다.

주제어 : 마찰전기, 나노발전기, P(VDF-TrFE), 그래핀 플라워, 복합소재

Abstract : In this study, a triboelectric nanogenerator was fabricated using the composite of teflon-based polymer and graphene flower, which are stable in air and have relatively high electronegativity. The composite was used to fabricate an electronegative layer of a nanogenerator using a spin-coating method. For the electropositive layer, a zinc oxide film was prepared using a sol-gel method. The fabricated triboelectric nanogenerator produced a maximum power of about 44 μ W. In conclusion, since all the active layers of the triboelectric nanogenerator was made by the solution process, it is scalable to a large area.

Keywords : triboelectricity, TENG, P(VDF-TrFE), graphene flower, composite

[†]Corresponding author
(E-mail: semigumi@jejunu.ac.kr)

1. 서론

전자폐기물은 자연적으로 분해되기 위해 오랜 시간이 소요될 뿐만 아니라 각종 중금속을 함유하고 있어 노출될 경우 인체에 치명적일 수 있으므로 사회적 문제로 부각되고 있다[1,2]. 특히, 배터리의 사용을 줄이거나 배터리를 대체할 수 있는 연구는 전자폐기물의 발생을 줄일 수 있으므로 필연적이다 [3-9]. 이러한 요구에 부응하여 지난 10여년간 기존의 배터리를 대체할 수 있는 다양한 신재생에너지 자원을 이용하고자 하는 연구가 이어져왔는데 대표적으로 마찰전기 발전장치, 압전소자 발전장치, 초전소자 발전장치, 태양전지 등이 있다[10-13]. 다양한 신재생에너지 자원 중에서 마찰전기 발전장치(triboelectric nanogenerator, TENG)는 간단한 소자구조, 쉽게 구할 수 있는 물질, 간단한 제조공정 및 큰 전력밀도 때문에 특히 주목을 받고 있다. 최근 유/무기반도체, 세라믹, 고분자, 바이오폐기물, 금속산화물, 2차원물질 및 이들의 복합소재를 활성물질로써 이용하여 TENG의 성능을 높이고자 하는 연구가 진행되어 왔으며[14-21], 실용화를 위해 TENG의 성능을 높이는 다양한 연구가 시도되고 있다[22-23].

실용화를 위한 여러가지 요소중에서 상온, 대기압에서 물질이 변형되지 않고 물질의 특성이 유지되는 환경에 대한 둔감성(durability)은 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 환경적 요인에 매우 둔감한 테플론계열의 고분자인 폴리(비닐리덴 플루라이드-트리플로로에틸렌), P(VDF-TrFE)을 TENG의 활성층으로 이용하였다. P(VDF-TrFE)는 높은 전기음성도, 우수한 분극안정성, 큰 자발 분극 값을 가지므로 TENG을 위한 유망한 물질 후보이다. 지금까지 P(VDF-TrFE)를 이용한 TENG의 성능을 높이기 위해 MXene[24,25], PEDOT:PSS[26], 폴리이미드[27], 은 나노입자[28], MoS₂[29], Pb(Zr,Ti)O₃[30], BaTiO₃[31], 그래핀산화물[32], 탄소나노튜브[33] 등을 혼합한 복합물질을 이용한 연구가 보고되었는데, 표면 포텐셜을 증가시키고 P(VDF-TrFE)에 전자 포획양을 증가시켜 TENG의 성능을 증가시킨 것이다. 그래핀도 상온에서 안정된 상태로 유지하는 물질인데 전하이동도 및 열전달율이 높으며 넓은 표면적을 지니고 있으므로 TENG의 성능을 높이는 데 매우 유용하게 활용될 수 있을 것이다.

이러한 관점에서, 본 연구에서는 상기 기술된 두 물질인 P(VDF-TrFE)과 그래핀을 섞어 복합

소재를 제조하여 TENG의 활성층에 이용하여 TENG을 제작한 사례를 보고하고자 한다. 일반적인 그래핀은 2차원 구조이므로 표면적을 넓히는데 제한적일 것으로 예상되므로, 본 연구에서는 3차원 구조체인 그래핀플라워를 사용하였다. 그래핀플라워와 P(VDF-TrFE)의 넓은 접촉면적은 마찰발전에 의해 발생한 전하의 이동량을 더욱 증가시켜 성능을 향상시킬 수 있기 때문이다. 이 복합소재에 대비되는 전기적 양성층을 구성하기 위해 산화아연막을 졸-겔 방법으로 제조하였고 전기적 음성층은 상기 언급한 P(VDF-TrFE)와 그래핀플라워를 혼합한 복합소재를 이용하여 회전도포 방법으로 제작하였다. 제작된 TENG은 개방전압 54 V로 측정되었으며 부하저항 10 M Ω 에서 최대 전력 44 μ W를 발생시켰다. 자세한 제작과정 및 특성평가는 다음 장에서 자세히 기술할 것이다.

2. 실험

2.1. 물질 준비

본 연구를 위해 다음과 같이 물질을 준비하였다. 그래핀플라워(GF)는 메틸-에틸-케톤(methyl-ethyl-keton, MEK)에 1 wt% 농도로 분산된 용액 형태를 이용하였다. N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)과 MEK 용매를 준비하였다. 불소-주석-산화막 (fluorine-tin-oxide, FTO)이 증착된 유리wa와 100 μ m 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET)를 준비하였다. 테플론계열의 고분자로써 폴리(비닐리덴 플루라이드-트리플로로에틸렌)를 선택하였으며 본 논문에서 해당 물질은 P(VDF-TrFE)로 표기하기로 한다. P(VDF-TrFE)를 MEK 용매에 10 wt% 비율로 섞은 후, 섭씨 80 도에서 스테링바를 이용하여 24시간 동안 용해시켰다. P(VDF-TrFE)와 GF의 복합소재를 제작하기 위해 P(VDF-TrFE)-MEK 용액과 GF-MEK 용액을 부피비율로 1:1로 섞었다, 최종적으로 혼합용액을 NMP에 묻혀서 회전도포공정에 이용하였다.

산화아연(ZnO)을 제작하기 위해서 zinc acetate dihydrate (ZAD, CAS No. : 5970-45-6), monoethanolamine (MEA, CAS No. : 141-43-5), 에탄올, 이소프로필 알코올 (IPA), 아세톤 및 탈이온수(deionized water, DI)를 준비하였다. 모든 물질은 추가적인 정제없이 구입한 상태 그

대로 이용하였다. Table 1에 준비한 물질과 용도를 정리하였다.

2.2. P/G-TENG 제작

테플론계열인 P(VDF-TrFE)와 그래핀플라워(GF)로 구성된 복합소재를 이용하여 마찰전기 나노발전기를 제작하므로 본 논문에서는 P/G-TENG로 명명하기로 한다. 준비된 FTO 증착된 유리기판을 아세톤, IPA, 탈이온수를 이용하여 각각 초음파 세척기에서 30분간 세척한다. 에탄올에 0.5M로 용해된 ZAD와 MEA를 세척한 FTO 기판 상에 회전도포방법으로 형성한다. 이때 회전도포 조건은 500 RPM에서 30초, 1500 RPM에서 15초 동안 수행하여 2단계로 진행하였다. 해당 회전도포과정을 총 7회 반복하여 ZnO 막을 다층으로 제작하여 막의 표면을 균일하게 제작하였다. 각 단계마다 섭씨 150도에서 20분간 열처리 과정을 진행하였다. 기계적인 유연성을 위해 PET 기판 상에 구리테이프를 부착하고 준비한 복합소재[P(VDF-TrFE)/GF] 용액을 회전도포한 후 섭씨 100도에서 열처리하여 전기적 음성층을 형성하였다. 전기적 특성평가를 위해 구리막은 양의 전극, FTO는 음의 전극에 각각 연결하였다. P/G-TENG의 접촉면적은 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 이다. Fig. 1.에 모든 P/G-TENG의 제작과정을 개략적으로 나타내었다.

2.3. 특성 평가

ZnO 막과 P(VDF-TrFE)/GF 복합소재막의 모폴로지를 관찰하기 위해 장-방출 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FESEM)을 이용하였고, 원소분석을 위해 에너지-분산 분광기(Energy-dispersive spectroscopy, EDS)를 이용하였다. 상기 측정장비는 TESCAN사의 MIRA3 모델이다. P/G-TENG의 전기적 특성을 측정하기 위해 프로그램된 오실로스코프

(DSOX3014T)와 Keysight SMU 2911A 장비를 이용하였다. 측정값은 부하저항(load resistance, R_{load})에 따른 전압이며, 측정결과 및 부하저항을 이용하여 전력을 계산하였다. 주기적으로 일정한 기계적 움직임을 인가하기 위해 선형모터를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SEM, EDS 측정결과

전기적 양성층을 위한 ZnO 막과 전기적 음성층을 위한 P(VDF-TrFE)/GF 복합소재 막의 마이크로 모폴로지를 관찰하기 위해 SEM을 측정하였다. 전기적 음성층으로써 이용된 폴라겐 막의 표면상태를 관찰하기 위해 주사전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 2a)와 b)는 최종 제작된 ZnO 막의 표면 모폴로지를 보여준다. 스케일바는 각각 $5 \mu\text{m}$ 와 $10 \mu\text{m}$ 이다. 작은 스케일에서 알 수 있듯이 굴곡진 표면형상을 가지는 막이 형성된 것을 알 수 있는데 이는 마찰전기소자에서 마찰시 마찰면적을 넓혀주어 전력발생량을 증가시키는데 매우 유용한 구조이다. 이와 유사한 보고는 참고자료 [34], [35]에서 확인할 수 있다. 큰 스케일에서 볼 수 있듯이 넓은 범위에서 일정한 표면 형상을 나타내고 있다. 즉, 제작한 ZnO 막은 상당히 균일하다는 것을 알 수 있었다. Fig. 2c)와 d)는 최종 제작된 P(VDF-TrFE)/GF 막의 표면 형상을 보여준다. 스케일바는 각각 $2 \mu\text{m}$ 와 $10 \mu\text{m}$ 이다. 작은 스케일의 이미지에서 보듯이 굴곡진 표면을 형성하였음을 볼 수 있다. 일반적으로 P(VDF-TrFE) 순물질만으로 막을 제작할 경우 매우 고른 표면을 형성하지만 그래핀 플라워 같은 3차원 형상을 가진 물질과 섞일 경우 3차원 형상에 의해 전체적인 막의 표면이 상대적으로 거칠게 되는 경향을 보인다. 큰 스케일

Table 1. Material preparation and purpose

Material	Purpose
Graphene Flower (GF)	composite
Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene), P(VDF-TrFE)	composite
Zinc Oxide (ZnO)	electropositive layer
Fluorine-Tin-Oxide (FTO)/Glass	electrode /substrate
Copper tape / Polyethylene-terephthalate(PET)	electrode / substrate

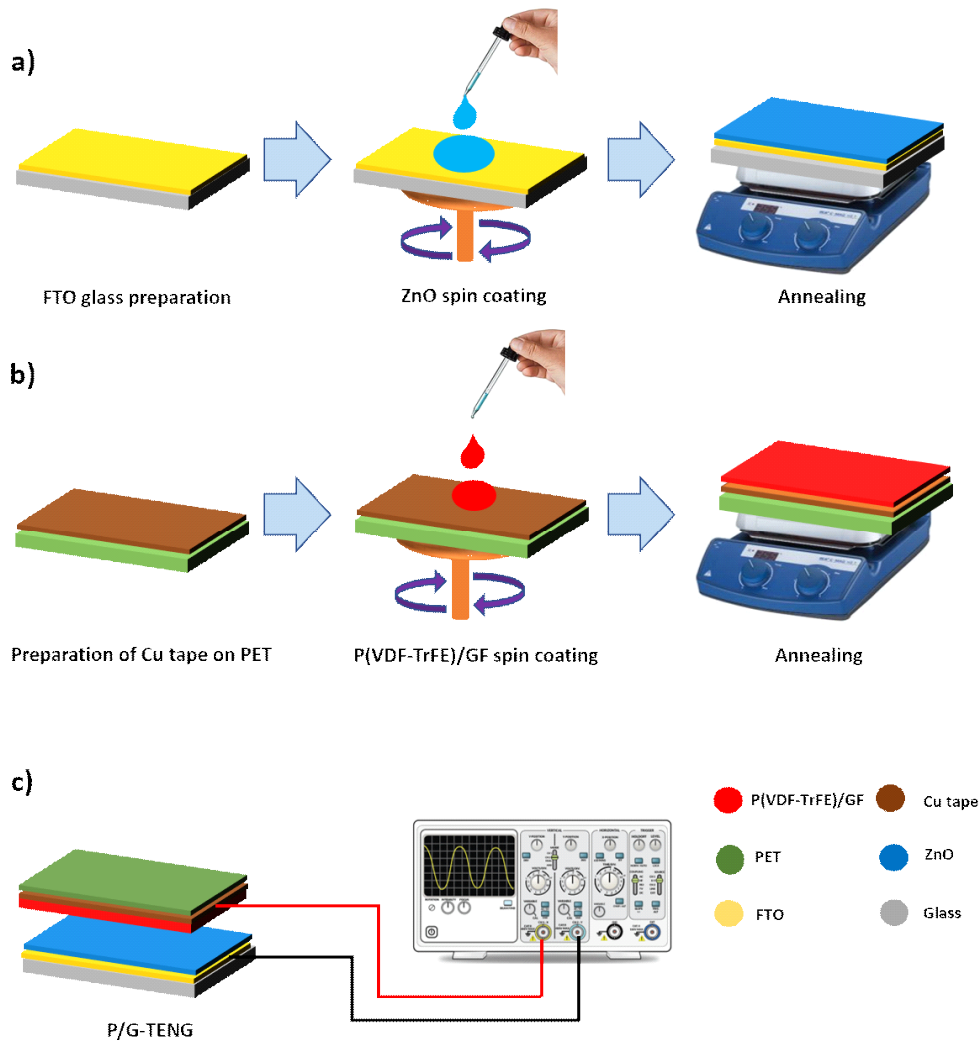


Fig. 1. Schematic diagram for P/G-TENG fabrication. a) Electro-anodic layer of ZnO b) Electro-negative layer of P(VDF-TrFE)/GF, c) P/F-TENG structure and wire connection for electric measurement by oscilloscope.

의 이미지로부터 ZnO와 마찬가지로 넓은 범위에서 상당히 균일하다는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 회전도포방법으로 전기적 양성층과 전기적 음성층을 모두 대면적에서 균일한 표면형상을 가지는 막을 형성하였음을 확인하였다.

원소분석을 위하여 EDS 분석을 수행하였다. Fig. 3은 FTO 상에 제작된 ZnO 막과 SiO₂가 형성된 Si 웨이퍼 상에 제작된 P(VDF-TrFE)/GF 막의 EDS 결과를 각각 보여주고 있다. Fig. 3a)

에서, Zn 과 O 의 원소 비율은 Zn : O = 39.9 : 32.9 이며 약 1 : 1의 조성비를 보이므로 ZnO 가 형성되었음을 예상할 수 있다. F와 Sn 은 FTO 기판의 성분에서 기인한다. Fig. 3b)에서, 기판인 Si 는 39.4% 이며 C는 32.5%, O 는 25.5%, F 는 2.6%이다. 측정된 EDS 결과는 참고자료와 일치하므로 EDS 매핑을 통해 P(VDF-TrFE)와 GF의 존재여부를 확인할 수 있었다.

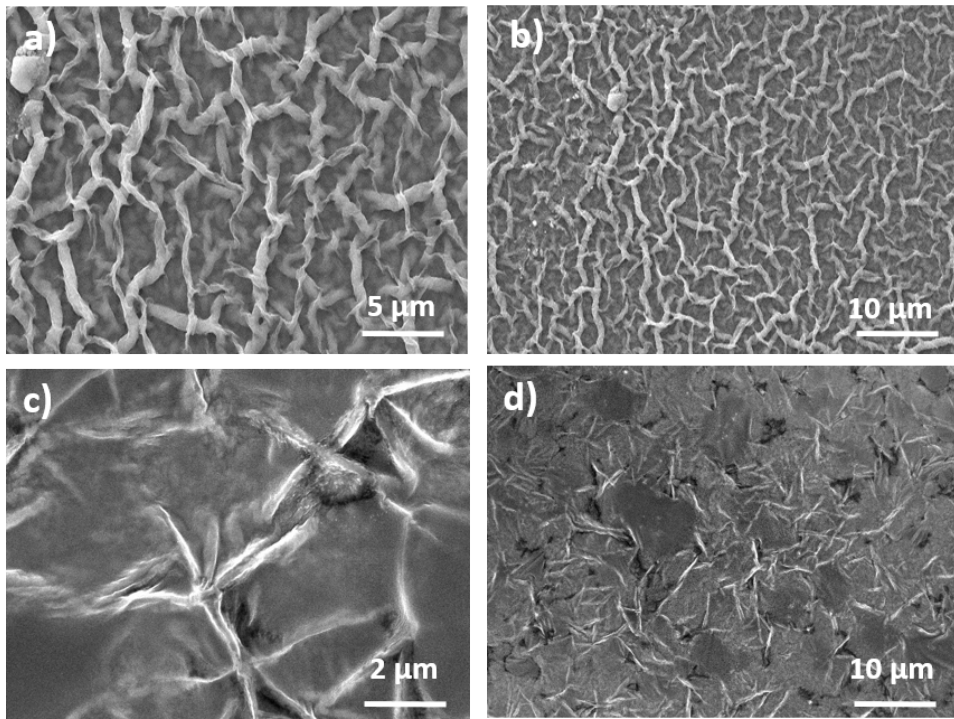


Fig. 2. SEM images of two active layers with different scale bars. a) 5 μm and b) 10 μm of ZnO layer, c) 2 μm and d) 10 μm of P(VDF-TrFE)/GF layer.

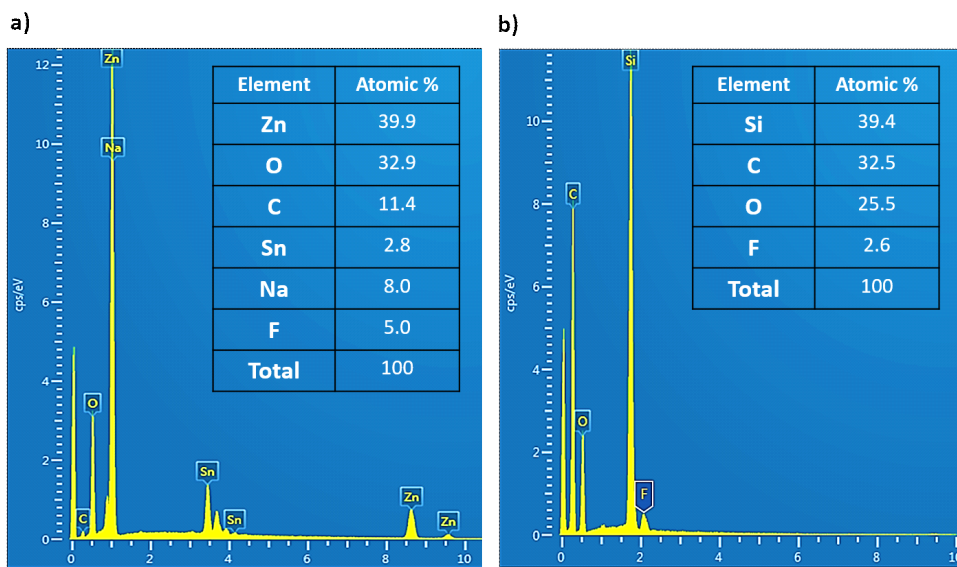


Fig. 3. EDS data of two active layers. a) ZnO layer. b) P(VDF-TrFE)/GF layer.

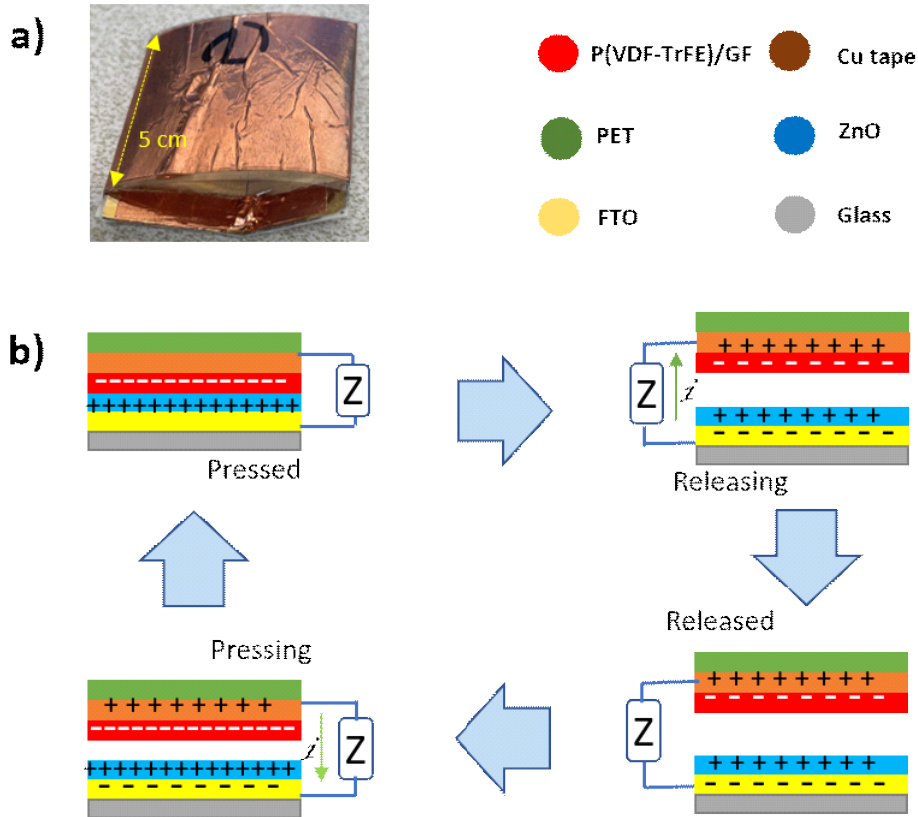


Fig. 4. Schematic diagram of P/G-TENG operation. a) Real picture of P/G-TENG with $5 \times 5 \text{ cm}^2$ area. b) Principle of charge separation and movement by periodic press/release movement.

3.2. P/G-TENG의 동작원리

Fig. 4는 제작된 P/G-TENG의 실제 사진과 전기에너지를 발생시키는 동작원리를 나타내는 개략도이다. Fig. 4a)에 나타난 것처럼, 제작된 P/G-TENG의 크기는 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 이며 구리전극 때문에 붉게 나타난다. 상층부는 PET-Cu-P(VDF-TrFE)/GF로 구성되어 있으며 Cu는 외부 전극과 연결되어 있다. PET는 기계적인 유연성을 위해 부착되었으며 전기적인 동작에는 기여하지 않는다. 마찰되는 부위는 P(VDF-TrFE)/GF 막이다. 하층부는 ZnO-FTO-glass로 구성되어 있으며 FTO는 외부 전극과 연결되어 있다. glass는 FTO의 지지대 역할만 할 뿐이며 전기적인 동작에는 관여하지 않는다. Fig. 4b)에 개략적인 동작 원리와 각 물질의 역할을 표기하였는데, 마찰되는 부위는 ZnO 막이다. Press 동작에 의해 P(VDF-

TrFE)/GF와 ZnO가 접촉하면 전기음성도가 높은 P(VDF-TrFE)/GF 막으로 전자가 이동하여 ZnO는 상대적으로 +전하를 띠게 된다. Releasing 동작을 하는 과정에서 전기적 음성층인 P(VDF-TrFE)/GF에 쌓인 전자의 반발력에 의해 구리로부터 전자가 밀려난다. 그러므로 FTO에서 구리 방향으로 전류가 흐르게 된다. 충분한 전류가 흐른 뒤, 안정된 released 상태에서는 더 이상 전류가 흐르지 않는다. 다시 pressing 과정을 거쳐 두 막이 접근하게 되면 전기적 양성층과 전기적 음성층의 거리가 좁혀지므로 전기적인 인력이 더 강해지므로 전자가 FTO에서 구리로 흐르게 되어 전류가 구리에서 FTO로 흐른다. 이와같은 과정은 TENG의 일반적인 전력발생 메커니즘이며 이를 통해 교류전류를 발생시킨다 [14].

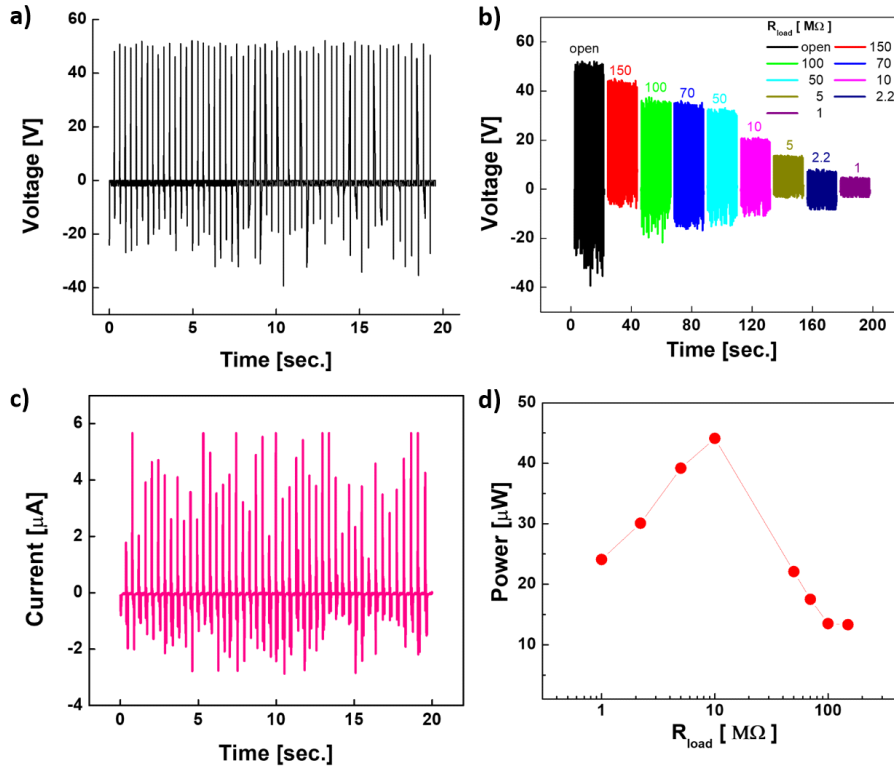


Fig. 5. Electric performance of P/G-TENG, a) open-circuit voltage, b) R_{load} -dependent voltage, c) short-circuit current, and d) maximum electric power generated by P/G-TENG

3.3. P/G-TENG의 전기적 특성 측정결과

선형모터를 이용하여 2Hz로 왕복운동하는 기계적 진동을 발생시켜 P/G-TENG에 여러크기의 부하를 연결하여 20초씩 동작시킨 후(총 40회 진동), 발생하는 전압을 오실로스코프로 측정하였다. 무부하상태(open circuit)에서, 출력된 전압의 파형은 Fig. 5a)에 나타냈으며, 발생하는 최대 전압값(V_{peak})은 54 V였다. 부하저항(R_{load})을 open 부터 1M Ω 까지 변화시키며 발생하는 전압값을 측정하여 Fig. 5b)에 전압 파형을 나타내었다. R_{load} 가 증가할수록 무부하상태보다 전압값이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 단락상태(short circuit)에서의 흐르는 전류는 Fig. 5c)에 나타내었는데, 최대 전류값(I_{sc})은 약 6 μ A였다. Fig. 5d)에는 발생하는 최대전력(P_{max})을 $P_{max} = V_{peak}^2 / R_{load}$ 를 이용하여 계산한 값을 표기하였다. R_{load} 가 10 M Ω 일 때 P_{max} 44.1 μ W을 생산하고 R_{load} 가 더욱 증가할수록 13.3 μ W 까지 감소하는 경향이 나타났다. 그러므로 본 P/G-TENG은

크기가 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 이므로 최대 전력밀도는 1.76 μ W/cm² 임을 계산할 수 있다. 이와같이 TENG에서 발생하는 전력은 R_{load} 에 따라 증가하다가 특정지점을 기점으로 감소하는 경향을 보이는데, 이는 TENG과 R_{load} 의 임피던스가 같아지는 지점에서 P_{max} 이 전달되기 때문이며 이와 유사한 경향은 여러 참고문헌과 일치한다[14, 16-19]. Table 2에 R_{load} 에 따른 V_{peak} 과 P_{max} 을 나타내었다. 비록 본 논문에서는 일정한 2 Hz 진동장치에서 실험하였지만, 기계적 진동 주파수를 높인다면 단위시간당 획득할 수 있는 전력밀도는 더욱 증가할 것으로 기대된다.

본 연구결과를 다른 유사한 연구사례와 비교정리를 하여 Table 3에 정리하였다. PVDF와 여러 복합물질을 구성한 나노발전장치의 사례(그래핀 양자점[36], 그래핀 나노리본[37], 산화구리 나노입자[38], 그래핀[39] 및 그래핀 산화물과의 적층구조[40])가 보고되었는데, 본 연구의 결과는 인용사례들에 비해 개방전압 및 단락전류에서 우수

Table. 2 Relationship between R_{load} and Voltage(V_{peak}), Power(P_{max}) generated by P/G-TENG

R_{load} [M Ω]	open	150	100	70	50	10	5	2.2	1
V_{peak} [V]	54	44	37	35	33	21	13	8	6
P_{max} [μ W]	-	24.1	30.1	39.2	44.1	22.1	17.5	13.5	13.3

Table 3. Performance comparison of nanogenerators made with PVDF-based composites

Composite material	V_{OC} [V]	I_{SC} [μ A]	Type	Reference
Graphene quantum dot	40	1.8	triboelectric	[36]
Graphene oxide nanoribbon	0.35	1.0	triboelectric	[37]
CuO-nanoparticle	7.5	N/A	triboelectric	[38]
Graphene	12.43	N/A	piezoelectric	[39]
Graphene oxide	1.9	1.7	piezoelectric	[40]
Graphene flower	54	6.0	triboelectric	This work

한 것으로 보인다. 이는 다른 나노물질들과는 달리 그래핀 플라워는 3차원 구조를 형성하므로 PVDF와의 접촉면적이 넓어서 전자포획량을 증가시켰기 때문일 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 P(VDF-TrFE)와 GF를 섞은 복합소재를 이용하여 전기적 음성층을 제작하였고, ZnO로 구성된 전기적 양성층과 결합하여 P/G-TENG을 제작하고 전기적 특성을 측정하였다. SEM과 EDS 측정으로부터 P(VDF-TrFE)/GF 막과 ZnO 막이 균일한 조성을 가지며 표면 형상도 일정하여 TENG으로 활용하기에 적합함을 확인하였다. 2Hz 진동에서 발생하는 전압은 무부하상태(open)에서 54 V였고 부하저항이 증가할수록 점차 감소하여 1 M Ω 일 때, 6V 까지 감소하였다. 발생하는 전압과 부하저항을 이용하여 계산한 결과 10 M Ω 에서 최대 전력 44.1 μ W를 얻을 수 있었다. 비록 제작된 P/G-TENG의 면적으로부터 최대 전력밀도는 1.76 μ W/cm²로 계산되었으나, 2 Hz보다 더 높은 주파수의 외부 진동이 인가된다면 단위시간당 더 많은 전력 밀도를 얻을 수 있을 것이다. 또한 ZnO의 순도 및 결정화도, P(VDF-TrFE)/GF 막의 최적화된 상태를 찾는다면 성능을 개선할 수 있는 여지는 충분하다고 사료된다. 본 P/G-TENG을 제작하

기 위한 모든 공정은 회전도포방법을 이용하여 제작하였으므로 더 넓은 면적에 적용하기도 수월할 것으로 기대된다. 따라서 본 논문에서 제안한 P/G-TENG 발전소자는 저전력으로 구동하는 센서 등에 유용하게 이용될 수 있을 것으로 생각한다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단(NRF-2021R1A4A2000934, 2021R1F1A1062800)에 의해 지원을 받아 수행되었습니다.

This work was supported by National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea Government (Ministry of Science and ICT) (NRF- 2021R1A4A2000934, 2021R1F1A1062800).

References

1. C. Xu, Y. Song, M. Han, and H. Zhang, "Portable and wearable self-powered systems based on emerging energy harvesting technology", *Microsystems & Nanoengineering*, Vol. 7, No. 1, Article

- number:25 (2021).
2. L. Andeobu, S. Wibowo, and S. Grandhi, "A systematic review of E-waste generation and environmental management of Asia Pacific countries", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Vol. 18, No. 17, Article number: 9051 (2021).
 3. S. Thukral, M. Singh, "An exploratory study on producer's perspective towards E-waste management: A case of emerging markets", *Cleaner Waste Systems*, Vol. 5, No. 1, Article number: 100090 (2023).
 4. M. Jain, D. Kumar, J. Chaudhary, S. Kumar, S. Sharma, and A. Singh Verma, "Review on E-waste management and its impact on the environment and society", *Waste Management Bulletin*, Vol. 1, No. 3, pp. 34–44, (2023).
 5. M. S. Hossain, S. M. Z. F. Al-Hamadani, and M. T. Rahman, "E-waste: A Challenge for Sustainable Development", *Journal of Health & Pollution*, Vol. 5, No. 9, pp. 3–11, (2015).
 6. B. G. K. M. Alblooshi, S. Z. Ahmad, M. Hussain, and S. K. Singh, "Sustainable management of electronic waste: Empirical evidences from a stakeholders' perspective", *Business Strategy and the Environment*, Vol. 31, No. 4, pp. 1856–1874, (2022).
 7. A. Terazono, S. Murakami, N. Abe, B. Inanc., "Current status and research on E-waste issues in Asia", *Journal of Material Cycles and Waste Management*, Vol. 8, No. 1, pp. 1–12, (2006).
 8. S. Althaf, C. W. Babbitt, and R. Chen, "The evolution of consumer electronic waste in the United States", *Journal of Industrial Ecology*, Vol. 25, No. 3, pp. 693–706, (2021).
 9. S. Abalansa, B. El Mahradi, J. Icely, and A. Newton, "Electronic Waste, an Environmental Problem Exported to Developing Countries: The GOOD, the BAD and the UGLY", *Sustainability*, Vol. 13, No. 2, pp. 5302–5310 (2021).
 10. S. K. Karan, S. Maiti, S. Paria, A. Maitra, S. K. Si, J. K. Kim and B. B. Khatua, "A new insight towards eggshell membrane as high energy conversion efficient bio-piezoelectric energy harvester", *Materials Today Energy*, Vol. 9, pp. 114–125, (2018).
 11. A. Gaur, S. Tiwari, C. Kumar, and P. Maiti, "A bio-based piezoelectric nanogenerator for mechanical energy harvesting using nanohybrid of poly(vinylidene fluoride)", *Nanoscale Advances*, Vol. 1, No. 8, pp. 3200–3211, (2019).
 12. C. R. Bowen, J. Taylor, E. Leboulbar, D. Zabek, A. Chauhan, and R. Vaish, "Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications", *Energy & Environmental Science*, Vol. 7, No. 12, pp. 3836–3856, (2014).
 13. M. V. Dambhare, B. Butey, S. V. Moharil, "Solar photovoltaic technology: A review of different types of solar cells and its future trends", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1913, No. 1, pp. 012053, (2021).
 14. R. Zhang and H. Olin, "Advances in Inorganic Nanomaterials for Triboelectric Nanogenerators", *ACS Nanoscience*, Vol. 2, No. 1, pp. 12–31, (2022).
 15. Z. You, J. Chang, Z. Li, S. Wang, F. Wang, B. Hu, H. Wang, L. Li, W. Fang, and Y. Liu, "High-performance triboelectric nanogenerators based on the organic semiconductor copper phthalocyanine", *Nanoscale*, Vol. 13, No. 47, pp. 20197–20204, (2021).
 16. P. Zhang, W. Zhang, L. Deng, and H. Zhang, "A triboelectric nanogenerator based on temperature-stable high dielectric BaTiO₃-based ceramic powder for energy harvesting", *Nano Energy*, Vol. 87, No. 6, pp. 106176, (2021).
 17. A. Chen, C. Zang, and Z. L. Wang, "Polymer Materials for High-Performance Triboelectric Nanogenerators", *Advanced Science*, Vol. 7, No. 14, pp. 2000186,

- (2020).
18. M. F. Lin, P. Y. Chang, C. H. Lee, X. X. Wu, R. J. Jeng, and C. P. Chen, "Biomass Eggshell Membranes for Bio-triboelectric Nanogenerators and Smart Sensors", *ACS Omega*, Vol. 8, No. 7, pp. 6699–6707, (2023).
 19. G. Pace, A. E. del Rio Castillo, A. Lamperti, S. Lauciello, and F. Bonaccorso, "2D Materials-Based Electrochemical Triboelectric Nanogenerators", *Advanced Materials*, vol. 35, No. 23, pp. 2211037, (2023).
 20. H-Z. Ma, C. Luo, J-N. Zhao, Y. Shao, "Metal-Organic Framework Based Triboelectric Nanogenerator for a Self-Powered Methanol Sensor with High Sensitivity and Selectivity", *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 15, No. 31, pp. 37563–37570, (2023).
 21. R. Zhang, J. Örtengren, M. Hummelgård, M. Olsen, H. Andersson, and H. Olin, "A review of the advances in composites/nanocomposites for triboelectric nanogenerators", *Nanotechnology*, Vol. 33, No. 21, pp. 145–159, (2022).
 22. F. F. Hatta, M. A. S. Mohammad Haniff, and M. A. Mohamed, "A review on applications of graphene in triboelectric nanogenerators", *International Journal of Energy Research*, Vol. 46, No. 2, pp. 544–576, (2022).
 23. J. Zhao, Y. Shi, J. Zhao, and Y. Shi, "Boosting the Durability of Triboelectric Nanogenerators: A Critical Review and Prospect", *Advanced Functional Materials*, Vol. 33, No. 14, pp. 2213407, (2023)
 24. S. M. S. Rana, T. Rahman, M. Salauddin, S. Sharma, P. Maharjan, T. Bhatta, H. Cho, C. Park, J. Y. Park, "Electrospun PVDF-TrFE/MXene Nanofiber Mat-Based Triboelectric Nanogenerator for Smart Home Appliances", *ACS Applied Materials Interfaces*, Vol. 13, No. 4, pp. 4955–4967, (2021).
 25. Y. Chen, W. Tong, X. Wang, P. Zhang, S. Wang, and Y. Zhang, "MXene effectively enhances the electron-withdrawing (EW) ability and dielectric properties of PVDF-TrFE nanofibers for triboelectric nanogenerators", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 664, No. 3, pp. 131172, (2023).
 26. M. H. Chung, H. J. Kim, S. Yoo, H. Jeong, and K. H. Yoo, "Enhancement of triboelectricity based on fully organic composite films with a conducting polymer", *RSC Advances*, Vol. 12, No. 5, pp. 2820–2829, (2022).
 27. Y. Kim, X. Wu, C. Lee, and J. H. Oh, "Characterization of PI/PVDF-TrFE Composite Nanofiber-Based Triboelectric Nanogenerators Depending on the Type of the Electrospinning System", *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 13, No. 31, pp. 36967–36975, (2021).
 28. M. Kim, C. J. Lee, S. H. Kim, M. U. Park, J. Yang, Y. Yi, and K. H. Yoo, "Tribodiffusion-driven triboelectric nanogenerators based on MoS₂", *Journal of Materials and Chemistry A*, Vol. 9, No. 16, pp. 10316–10325, (2021).
 29. M. Kim, D. Park, M. M. Alam, S. Lee, P. Park, and J. Nah, "Remarkable Output Power Density Enhancement of Triboelectric Nanogenerators via Polarized Ferroelectric Polymers and Bulk MoS₂ Composites", *ACS Nano*, Vol. 13, No. 4, pp. 4640–4646, (2019).
 30. S. Gupta, R. Bhunia, B. Fatma, D. Maurya, D. Singh, Parteek, R. Gupta, S. Priya, R. K. Gupta, and A. Garg, "Multifunctional and Flexible Polymeric Nanocomposite Films with Improved Ferroelectric and Piezoelectric Properties for Energy Generation Devices", *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 2, No. 9, pp. 6364–6374, (2019).
 31. G. Min, A. Pullanchiyodan, A. S. Dahiya, E. S. Hosseini, Y. Xu, D. M. Mulvihill, R. Dahiya, "Ferroelectric-assisted high-

- performance triboelectric nanogenerators based on electrospun P(VDF-TrFE) composite nanofibers with barium titanate nanofillers”, *Nano Energy*, VVol. 90, pp. 106600, (2021).
32. R. Bhunia, S. Gupta, B. Fatma, Prateek, R. K. Gupta, and A. Garg, “Milli-Watt Power Harvesting from Dual Triboelectric and Piezoelectric Effects of Multifunctional Green and Robust Reduced Graphene Oxide/P(VDF-TrFE) Composite Flexible Films”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 11, No. 41, pp. 38177–38189, (2019).
 33. C. Lee, C. Cho, and J. H. Oh, “Highly flexible triboelectric nanogenerators with electrospun PVDF-TrFE nanofibers on MWCNTs/PDMS/AgNWs composite electrodes”, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 255, pp. 110622, (2023).
 34. D. Komaraiah et al., “Optical, Structural and Morphological Properties of Photocatalytic ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique”, *Modern Research and Catalysis*, Vol. 5, No. 4, pp. 130–146, (2016).
 35. R. Anne, S. Christinal, G. Genifer Silvena, B. John, S. Chakravarty, and A. L. Rajesh, “Role of ZnO as a Transparent Layer in Thin Film Solar Cells Using Spray Pyrolysis Technique”, *International Journal of Scientific Research in Science and Technology*, Vol-3, No 11, pp. 273–277, (2017).
 36. G. Choi, S. Baek, S. Lee, F. Khan, J. H. Kim, I-K Park, “Performance enhancement of triboelectric nanogenerators based on polyvinylidene fluoride/graphene quantum dot composite nanofibers”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 797, No. 1, pp 945–951, (2019).
 37. N. Kaur, J. Bahadur, V. Panwar, P. Singh, K. Rathi and K. Pal, “Effective energy harvesting from a single electrode based triboelectric nanogenerator”, *Scientific Reports*, Vol 6, No. 1, Article No: 38835 (2016).
 38. B. Amrutha, G. Prasad, P. Sathiyathan, M.S. Reza, H. Kim, M. Pathak, A.A. Prabu, “Fabrication of CuO-NP-Doped PVDF Composites Based Electrospun Triboelectric Nanogenerators for Wearable and Biomedical Applications”, *Polymers*, Vol.15, Article No. 2442, (2023).
 39. L. Wu, M. Jing, Y. Liu, H. Ning, X. Liu, S. Liu, L. Lin, N. Hu, and L. Liu, “Power generation by PVDF-TrFE/graphene nanocomposite films”, *Composites Part B: Engineering*, Volume 164, No. 6, pp. 703–709 (2019).
 40. V. Bhavanasi, V. Kumar, K. Parida, J. Wang, and P. Lee “Enhanced Piezoelectric Energy Harvesting Performance of Flexible PVDF-TrFE Bilayer Films with Graphene Oxide”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 8, No. 1, pp. 521–529, (2016).