

연성 전자재료 기반 에너지 하베스팅 기술과 유연 자가발전 센서로의 응용

Soft Electronic Materials Based Energy Harvesting and Applications for Flexible and Self-Powered Sensors

이호석 · 유진영 · 하민정 | Hoseok Lee · Jinyoung You · Minjeong Ha

School of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, 123 Cheomdan-gwagiro (Oryong-dong), Buk-gu, Gwangju 61005, Korea
E-mail: minjeongha@gist.ac.kr

1. 서론

초연결 사회를 지향하는 4차 산업혁명의 도래로 사람과 사물 혹은 사물과 사물간의 연결을 통해 환경 변화 (빛, 소리, 힘, 동작, 위치 등)의 감지와 데이터 공유 및 피드백 서비스를 제공할 수 있는 사물인터넷(IoTs; Internet of Things) 기술이 발전하고 있다. 고도로 지능적이고 자율화된 사물인터넷 플랫폼은 센서, 네트워크, 인터페이스 기술 등이 집약된 전자소자를 기반으로 하며 정형화된 형상으로 존재하지 않는 객체나 동작 및 환경의 변화가 실시간으로 일어나는 신체에 적용하기 위해 착용(wearable), 부착(attachable), 삽입(implantable) 형태로 개발되고 있다. 사물인터넷 기술의 가장 대표적인 예인 웨어러블 디바이스는 시계, 안경, 밴드 등의 휴대형 액세서리나 의류형 제품으로 출시되고 있지만 사용자의 동작이나 의식의 방해없이 언제 어디서나 지속적으로 데이터를 확보하고 처리하는 것에 제약이 있어 실질적인 활용성을 높이는데 어려움이 있다. 최근에는 초소형 전자 부품, 무선 통신·무선 전력 전송, 고효율 배터리 기술의 발전으로 웨어러블 디바이스의 소형화, 저전력화 및 기대 사용시간 증가와 같은 기술적 진보가 이루어지고 있지만 여전히 디바이스의 착용감 향상과 독립적이고 지속적인 사용에 있어 하드웨어적 제약이 있다.

웨어러블 디바이스가 현재의 허들을 딛고 포스트 모바일 기기로 도약하기 위해서는 고밀도로 집적된 센서에 장시간 전력 공급이 가능하고 주기적인 충전과 교체없이 사용 가능한 전원이 필요한데, 이를 보조할 수 있는 전력 공급원으로서 에너지 하베스팅(energy harvesting) 기술이 있다. 에너지 하베스팅은 자연적으로 발생하는 에너지(태양광, 열, 기계적 힘, 진동)를 전기에너지로 변환하여 사용하는 기술로서 독립 전원으로 주변 환경을 상시 모니터링해야 하는 사물인터넷 센서플랫폼의 전력원으로 주목받고 있다.¹ 특히, 기계적 에너지를 전기 에너지로 변환시킬 수 있는 압전(piezoelectric), 정전기(electrostatic), 마찰전기(triboelectric), 전자기(electromagnetic) 효과 등을 이용하게 되면 신체에서 발생하는 미세 진동이나 움직임, 외부로부터 받게 되는 충격과 힘에 의한 에너지원을 활용할 수 있기 때문에 웨어러블 디바이스의 전력원으로 적합하다(그림 1).^{2,3}

Author



이호석

2022
2022-현재 전북대학교 화학공학부 (학사)
광주과학기술원 신소재공학부 (석사과정)



유진영

2022
2022-현재 한국교통대학교 신소재공학부 (학사)
광주과학기술원 신소재공학부 (석박사 통합과정)



하민정

2013
2019
2019-2020 울산과학기술원 화학공학 (학사)
Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (Post-Doc.)
2020-2021 한국전자통신연구원 ICT 창의연구소 연구원
2021-현재 광주과학기술원 신소재공학부 조교수

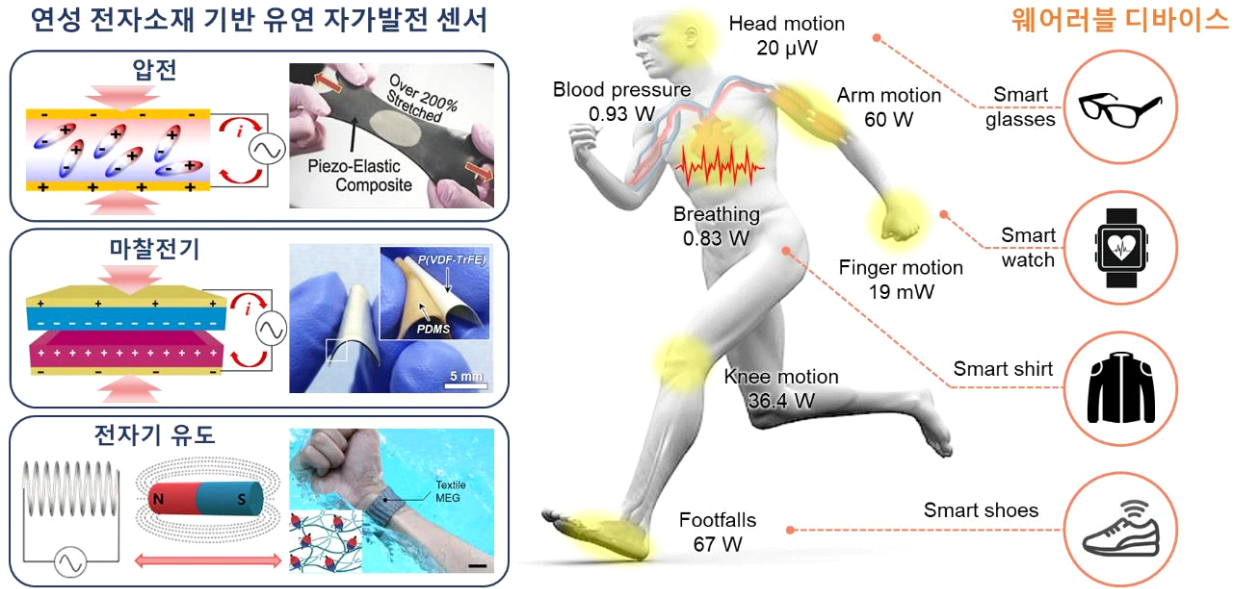


그림 1. 웨어러블 디바이스로의 적용을 위한 연성 전자소재 기반의 에너지 하베스팅 기술과 유연 자가발전 센서.

최근에는 웨어러블 디바이스의 핵심 요소인 센서에 에너지 하베스팅 기술을 적용한 자가발전 센서(self-powered sensors)가 제안되어 전력 공급없이 자체적으로 신호 감지와 소자의 구동이 가능한 형태로 연구되고 있으며,⁴⁻¹⁷ 이를 통해 디바이스 내의 전자 부품을 간소화하고 전원 회로 설계를 최소화하며 전체 전력 소모량을 줄일 수 있다. 초기 에너지 하베스팅 기술은 출력 전력량을 높이기 위해 소자의 크기와 부피를 늘리거나 에너지 변환 효율이 높은 무기물질을 개발하는 것에 집중하였지만,¹⁸⁻²⁵ 최근에는 웨어러블 디바이스의 보조 전력원으로 활용하기 위해 반복적인 변형과 기계적 응력에 높은 안정성을 갖는 유무기 복합소재나 고분자 탄성체를 이용한 에너지 하베스팅 기술 및 유연 자가발전 센서의 연구가 활발히 진행되고 있다.^{5,9,16,25-28} 이와 같은 연성 전자소재 기반의 유연 자가발전 센서는 신체에 밀착된 형태로 지속적인 신호 모니터링이 가능하여 헬스케어 및 의료 산업으로 웨어러블 디바이스의 활용 가능성을 높일 수 있다.^{9,29-31}

본고에서는 웨어러블 디바이스의 독립적 구동과 형상 변형의 자율성을 확보하기 위해 연성 전자재료를 이용한 에너지 하베스팅 기술 및 유연 자가발전 센서로의 응용에 대한 최신 연구동향을 기술하고자 한다. 특히, 반복적인 기계적 자극/에너지원에 대해 높은 내구성과 유연성을 확보하기 위한 고분자 전자재료 및 고분자 복합소재와 이를 기반으로 신체의 동작/운동에너지를 전기적 신호/전기에너지로 변환할 수 있는 방법에 대하여 소개하고자 한다. 신체에 착용, 부착, 삽입이 가능한 연성 전자소재 기반의 유연 자가발전 센서는 무구속 전자소자로서 높은 자율성을 확보할 수 있고 배터리의 보조전력원으로 반영구적 사용이 가능하기 때문에

사물인터넷, 웰니스, 헬스케어, 로봇틱스 등의 분야로 적용이 가능하며, 다양한 응용 사례를 통하여 유연 자가발전 센서의 전망에 대해 논의하고자 한다.

2. 본론

2.1 압전 고분자

압전(piezoelectricity) 효과는 기계적 응력에 의해 물질을 이루고 있는 원자나 분자 구조의 변형으로 쌍극자 모멘트(dipole moment)가 형성되어 전기적 포텐셜(electric potential)이 발생하거나 반대로 전기장을 인가하게 되면 물질의 기계적 변형이 일어나는 현상이다. 따라서, 대부분의 압전 효과를 가진 물질들은 비중심대칭성(non-centrosymmetric) 원자나 이온의 배열로 구성된 결정 세라믹 혹은 고분자로 분극(polarization) 현상이 나타나게 된다.³² 이와 같이 기계적인 힘(압력, 굽힘 응력, 전단력)에 의해 압전 물질의 분극과 순간적인 전기적 포텐셜 차이가 발생하게 되는데, 이때 분극이 발생한 방향과 상응하게 집적된 전극으로 전기적 포텐셜 차이를 상쇄시키고자 보상 전하(compensating charges)가 쌓이게 되며 전류와 전압 신호가 발생하고 인가된 힘을 제거하게 되었을 때 전하의 균형을 맞추기 위해 쌓여 있던 보상 전하가 되돌아가게 되면서 반대 방향의 전기적 신호가 나타나게 된다. 바이어스(bias) 없이 기계적인 힘의 인가에 따른 전기적 포텐셜 차이로 전류, 전압 신호가 발생하기 때문에 이를 전력원으로 사용하거나 자가발전이 가능한 힘 감지 센서로 적용할 수 있다.

기존에는 압전 효과를 극대화하기 위해 압전 상수

(piezoelectric coefficient) 값이 높은 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) 나 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT)와 같이 납을 포함하는 세라믹 소재가 연구되었지만 신체에 적용 시 생체적합성이 떨어지는 한계로 ZnO , BaTiO_3 , BiFeO_3 , NaNbO_3 와 같은 무연 압전 세라믹이 보고되고 있다.^{32,34} 단결정 세라믹 소재는 같은 분극 방향을 갖는 일정한 집합 영역인 도메인(domain)의 크기가 상대적으로 크고 우수한 압전 특성을 보이지만 결정 성장 시 크기 및 형상에 제약이 있으며 깨지기 쉬운 기계적 물성으로 유연 전자소자에 적용이 어렵다. 이를 해결하기 위해 초박막 형태의 압전 세라믹을 기판 위에 성장시키고 박리-전사 공정을 통하여 신체에 밀착이 가능한 유연 자가발전 센서가 연구되었지만 여전히 높은 기계적 스트레스나 신축 변형에 쉽게 손상되는 문제점이 있다.³⁵ 압전 고분자는 유연성과 기계적 물성의 제약이 있는 단결정 세라믹 소재를 대체할 수 있는데, 대표적으로 poly(vinylidene-fluoride) (PVDF),³⁶ poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE)^{37,38}와 같은 합성 고분자나 poly(L-lactic acid) (PLLA),³⁹ silk,⁴⁰ chitin⁷ 등의 생체고분자가 있다(그림 2a,b).³ 표 1에 따르면 합성 고분자인 PVDF와 PVDF-copolymer는 단결정 세라믹만큼 높은 압전 상수를 가지지는 않지만 기계적 힘에 따른 분자 구조의 뒤틀림과 이에 따른 강한 쌍극자 모멘트 발생으로 고분자 재료 중에서도 높은 압전 특성을 가지고 있다(그림 2a). 또한, 생체고분자인 chitin은 β -상

(phase)으로 형성되었을 때 압전 특성이 나타나는 것으로 보고되어 있으며 생분해 후에도 독성 물질이 나오지 않기 때문에 친환경적이고 생체적합성이 높아 삽입형 유연 자가발전 센서로 적용할 수 있다(그림 2b).⁷

압전 고분자의 분극 특성을 높이고자 하는 전략들이 많이 보고되었는데, 대표적으로 결정상을 제어하는 방법이 있다. 예를 들어, 반결정 고분자인 PVDF의 경우 자연계에서 여러 가지 phase로 존재하며 분자 구조의 형태에 따라 phase를 구분해 볼 수 있다. α/δ -phase에서는 TGTG' (trans-gauche-

표 1. 압전 소재의 종류와 압전 상수 비교

Materials	d_{33} (pm V ⁻¹)	d_{31} (pm V ⁻¹)	Ref.
PZT (Nanowire)	132		25
PMN-PT (Nanowire)	381		22
BaTiO ₃ (Thin film)	105	78	20
BiFeO ₃	151		23
NaNbO ₃	26		21
PVDF	-20 ~ -33	20	33
PVDF-TrFE	-30 ~ -40	25	37
PLLA (Nanofibers)	5		39
Chitin	4		7

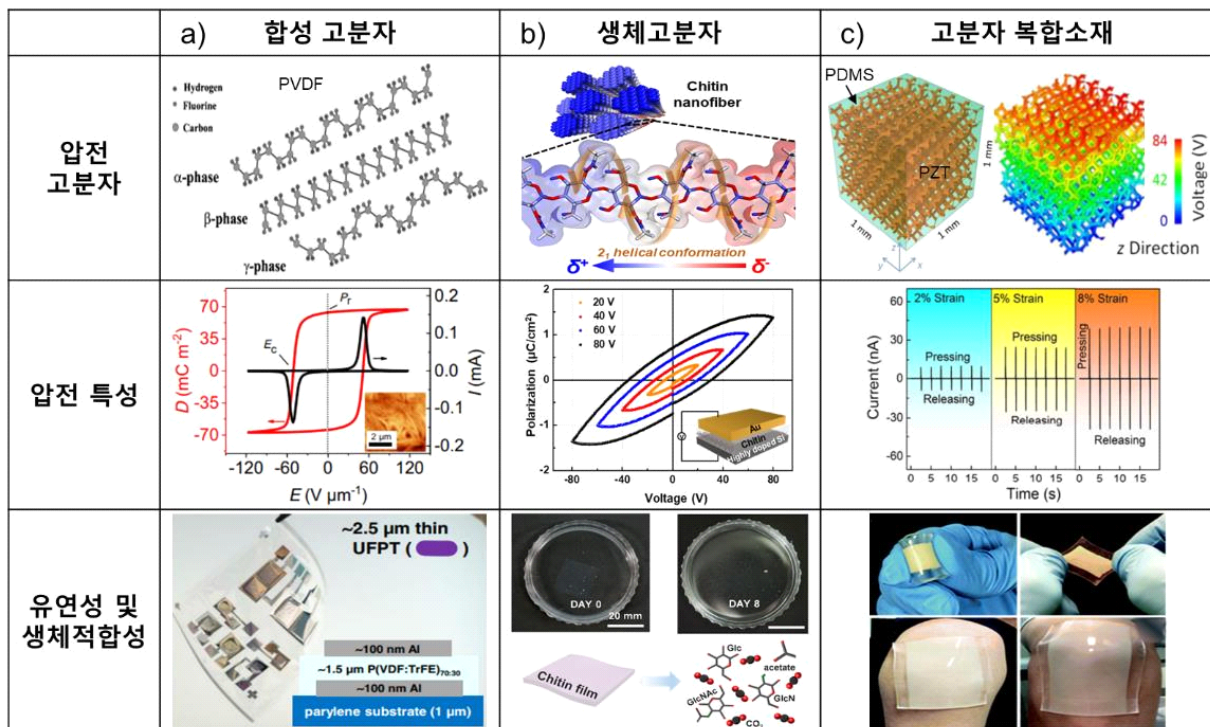


그림 2. 압전 고분자의 종류와 분극 특성: (a) PVDF phase와 VDF 공중합체의 압전 특성 및 초박막 유연 자가발전 센서로의 적용, (b) 생체고분자 chitin의 분극 및 생분해 특성, (c) 3D 네트워크 구조의 압전 고분자 복합소재와 압력 감지 특성 및 유연성.

trans-gauche), β -phase에서는 TTT(all trans), γ/ϵ -phase에서는 T3GT3G'의 분자 구조로 형성되어 있는 PVDF는 탄소 주사슬을 따라 전기음성도가 큰 C-F 쌍극자가 한 쪽으로 배향되어 있는 β -phase의 TTT 분자 구조에서 높은 자발 분극(spontaneous polarization) 특성이 나타나게 된다(그림 2a).³⁶ 하지만 PVDF는 일반적으로 낮은 전위에너지로 가진 α -phase로 존재하기 때문에 초고압 열처리, 연신, 전기적 폴링(electrical poling)과 같은 후속 공정이 필요하거나 전기 방사(electro-spinning)를 통하여 고분자 용액에 강한 전기장을 인가해 β -phase의 PVDF를 제조하는 방식으로 분극 특성을 향상시킬 수 있다.⁴¹⁻⁴³ 또한, 압전 고분자 내의 전도성 필러를 도포함으로써 표면 유도 전하를 통해 β -phase를 형성하여 분극 효율을 높이거나 VDF 공중합체의 합성으로 전기적 폴링 과정없이 β -phase를 직접 제조해 압전 특성을 향상시킬 수 있다.^{28,44}

연성 압전소재 제조를 위한 또 다른 방법은 압전 상수가 높은 세라믹 분말과 고분자를 혼합한 복합소재를 제조하는 것인데, 일반적으로 저차원 세라믹 나노필러를 탄성고분자와 혼합한 형태이다. 하지만 혼합 소재 간의 큰 강성(stiffness) 차이와 세라믹 나노 소재의 낮은 분산성으로 기계적 하중이 일부분에 집중되어 물성이 취약해지거나 압전 특성 향상에 제약이 있다. 따라서 압전 세라믹의 균일도와 분산성 향상을 위해 3D 템플릿을 기반으로 압전 복합소재를 제조할 수 있는데, 마이크로 폼(foam) 구조의 PZT를 제조 후 탄성체인 polydimethyl-siloxane(PDMS)을 채워 넣으면 3차원 연결된 PZT 구조체를 통해 외부 응력을 효과적으로 분산시킬 수 있어 높은 기계적 안정성을 확보하고 압전 특성 또한 향상시킬 수 있다(그림 2c).⁴⁵ 이와 같이 다양한 전략들을 통해 연성 압전소재가 연구되고 있으며, 단위 센서 소자의 독립적 구동이 가능한 유연 압전 센서는 신체에 장시간 착용하여 지속적인 사용과 신호 모니터링이 가능하다. 하지만 웨어러블 디바이스의 전체 전력량(10~1,000 mW)을 충당하기에는 아직 역부족인 수준이며,⁴⁶ 독립 전력원으로 사용하기 위해서는 소재의 압전 특성을 향상시키거나 유연 압전소재의 효과적인 디자인을 통해 에너지 변환 효율을 높이는 연구가 필요하다.

2.2 유연 마찰대전 소재

마찰전기 효과(triboelectric effect)는 흔히 일상생활에서 일어나는 정전기(electrostatic) 현상의 일종이며 접촉 대전(contact electrification)에 의해 상이한 두 물질의 표면에서 전기 전하(electrical charges)가 이동하는 원리로 설명할 수 있다. 이러한 접촉 대전 현상을 이용해 2012년 Z. L. Wang 연구그룹에서 최초로 마찰전기 효과 기반의 나노발전기(triboelectric nanogenerator)와 자가발전 압력 센서를 선보이며 유연 전자소재의 전력원으로 마찰전기 현상을

이용하고자 하는 많은 연구들이 시도되고 있다.⁴ 마찰대전은 상이한 두 물질이 기계적 힘에 의해 접촉하였을 때 물질의 구성요소에 따른 전기음성도(electronegativity) 차이, 표면 마찰 특성, 주변의 온·습도 환경에 따라 전하(전자, 이온)의 이동이 발생하게 되는 원리이다. 접촉 대전에 의해 물질 표면에 발생한 양·음 전하는 전기화학적 포텐셜(electrochemical potential)의 균형을 이루고 있지만 기계적 힘을 제거하여 두 물질이 분리되기 시작하면 순간적인 전기적 포텐셜 차이로 평형상태에 도달하기 위해 외부 회로를 통하여 전류가 흐르게 되며, 이를 통해 기계적 힘을 전기적 신호나 에너지로 변환하여 유연 자가발전 센서로 이용할 수 있다.⁶ 이는 앞서 소개한 압전소재와 달리 대부분의 물질 사이에서 발생하는 현상이며 전하의 이동에 따른 전류 발생량은 다음의 식(1)과 같이 전기적 포텐셜 차이와 정전용량(capacitance)에 비례하기 때문에 유전율이 높은 고분자 소재를 활용할 수 있어 유연 전자소재 적용에 용이하다.⁴⁷

$$I = C \frac{\partial V}{\partial t} + V \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

마찰전기 효과에 의한 전압 발생량은 다음의 식(2)과 그림 3a를 통해 알 수 있는데,⁴⁸ 전극 사이에서 발생하는 전기적 포텐셜 차이가 접촉 대전을 일으키는 두 물질 사이의 간격(gap, x)과 마찰대전성(tribo-charging, σ)에 비례한다는 것을 알 수 있다.

$$V = \frac{\sigma \cdot x(t)}{\epsilon_0} \quad (2)$$

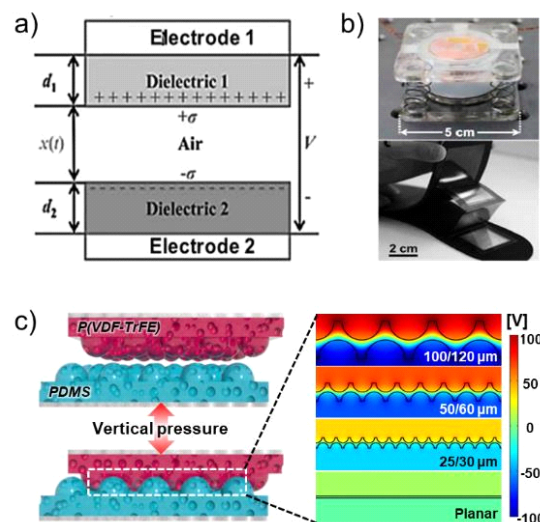


그림 3. 마찰전기 효과의 (a) 발생 원리와 출력 전압 신호 증폭을 위한 (b) 3차원 구조체 디자인 및 마찰 전달력 향상을 위한 (c) 유전체 표면 마이크로/나노구조 패턴링.

따라서, 두 마찰 물질의 표면에 구조체를 제작하여 접촉-분리 시 간격 차이를 넓히거나 유전체 표면의 전기음성도 차이를 극대화하여 대전되는 전하량을 증가시키는 방법으로 마찰대전에 의한 출력 신호를 향상시킬 수 있다.

기존에는 출력 신호 증폭을 위해 두 유전 물질 사이에 스프링이나 아치(arch), 3차원 구조체(그림 3b)를 삽입하여 접촉-분리 시 간격 차를 높였는데,^{18,19} 큰 부피와 변형의 제약으로 유연 자가발전 센서에 적용하기 어렵다. 이러한 구조물 삽입없이 유전체 표면에 패턴을 형성하여 마찰력을 높이거나 다공성 구조의 제조를 통해 접촉-분리 시 부피 변형률을 증가시킬 수 있다. 가공과 성형이 용이한 PDMS, polytetrafluoro-ethylene(PTFE), PVDF, PVDF-copolymers 등의 고분자 유전체 표면에 마이크로/나노구조 패턴을 형성하여 마찰력을 증가시킬 수 있으며 미세한 힘을 효과적으로 전달해 마찰대전에 의한 출력 신호를 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 나노다공성 구조와 마이크로릿지(microridge)로 표면 패턴화된 PDMS, PVDF-TrFE 두 유전체를 맞물려 주면 별도의 구조체 삽입없이 외부 기계적 힘에 의한 부피 변형 및 간격 차이가 생길 수 있고, 접촉-분리 과정에서 마찰대전에 의한 전기적 포텐셜 발생에 의해 순간적으로 전류가 흐르며 압력이나 굽힘 응력을 감지하는 유연 자가발전 센서로 적용할 수 있다(그림 3c).⁵

마찰전기 출력 신호 증폭을 위한 다른 방안으로 유전체의 마찰대전성을 향상시킬 수 있다. 접촉하는 두 유전체의 표면에 강한 전자받개(electron acceptor)-전자주개(electron donor)의 극성 작용기나 이온을 흡착시켜 전기음성도 차이와 전하 밀도(charge density)를 높이면 전위차가 증가하여 마찰전기 효과를 향상시킬 수 있다. 대표적인 전자받개는 플루오린기(-F), 시아노기(-CN), 에스테르기(-COOR), 아실기(-CON-), 카르복실기(COOH), 니트로기(-NO₂)가 있으며, 전자주개로는 아미노기(-NH₂), 아마이드기(-CONH), 하이드록시기(-OH), 알콕시기(-OR)가 있다.⁴⁹ 이와 같은 극성 작용기나 이온은 ultraviolet-ozone 조사, 전기 방사, 이온 주사, 자기조립 단분자막(self-assembly monolayer,

SAM) 형성을 통해 제조가 가능하여 별도의 구조체나 패터닝 없이 박막형태로 마찰대전 효과를 높일 수 있다(그림 4).^{50,51} 유전체의 표면 마찰대전성 뿐만 아니라 정전용량 증가 또한 마찰전기 효과에 의한 출력 신호 증폭에 주요 요소가 될 수 있다. 유전율이 높은 세라믹 나노입자(BaTiO₃, TiO₂, ZnO)와 고분자를 혼합하거나 전도성 필러 도핑을 통해 고분자의 유전율을 향상시키는 방법이 제안되었다. 예를 들어, PVDF에 전도성 필러인 MXene을 혼합하여 전기 방사하면 MXene의 작용기와 PVDF의 -H, -F 작용기 사이의 정전기적 인력에 의해 자가 분극(self-polarized)되어 표면 전하밀도와 유전율을 향상시킬 수 있다.²⁶

마찰대전에 의한 전류 및 전압 출력 신호 발생을 이용하게 되면 외부의 전원 없이도 기계적인 힘이나 동작을 감지할 수 있는 유연 자가발전 센서로 적용할 수 있다. 또한, 유전체 표면 패터닝으로 마찰 전달력을 향상시키고 극성 작용기/이온 흡착을 통해 표면 전하밀도를 증가시키거나 유전율이 높은 복합소재 제조로 정전용량을 향상시켜 전기에너지 출력량과 신호 증폭에 의한 힘 감지 민감도를 높일 수 있다. 하지만 일상에서 일어나는 정전기 현상을 고려해볼 때 직감적으로 알 수 있듯이 마찰대전에 의한 표면 전하는 주변 온도나 습도 변화에 의하여 쉽게 사라지거나 발생량이 달라질 수 있기 때문에 항시성 확보의 문제가 있으며 패키징을 통해 환경 변화에도 안정적인 마찰전기 유연 자가발전 센서의 연구가 필요할 것이다.

2.3 유연 자기변형 소재

전자기 유도는 패러데이 법칙(Faraday's Law)에 근거하여 자기 선속의 변화($\frac{d\phi}{dt}$)가 기전력을 발생시키는 현상에서 비롯된다. 자기장(magnetic field) 속에 전도체가 존재할 때, 외부에서 인가된 운동에너지에 의해 전도체나 영구 자석이 움직이거나 자기장의 크기가 바뀌게 되면 전도체에 전류가 형성되어 전기에너지로 변환된다. 대개 영구 자석에 의해 강한 자기장이 형성되면 코일 타입의 전도체나 영구

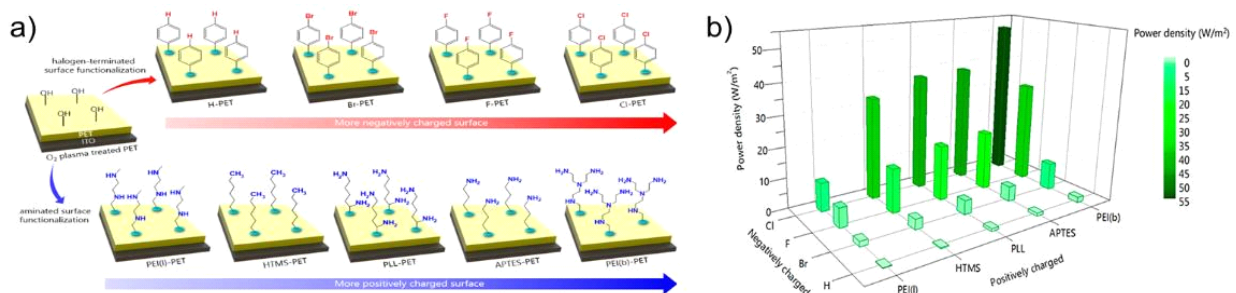


그림 4. 마찰전기 효과 기반 유연 자가발전 센서의 출력 신호 증폭을 위한 (a) 자기조립 단분자막 형성과 표면 극성 작용기 흡착에 따른 (b) 출력 신호 분석.

자석이 진동 형태의 운동에너지를 받아 자기 선속의 변화가 일어나며, 이에 따른 전위차로 높은 에너지 밀도를 가지게 된다.⁵² 식(3)의 패러데이 법칙에 의하면 전위차는 코일형 전도체의 직경과 밀도(N)에 의한 기하학적 구조와 자성체 혹은 전도체의 이동 속도에 비례한다.⁵³

$$V = -N \frac{d\phi}{dx} \frac{dx}{dt} \quad (3)$$

따라서 유도 기전력을 높이기 위해 주로 금속 와이어를 높은 밀도로 감아 캔틸레버(cantilever)를 이용해 자석을 진동시키는 방식으로 전자기 유도 효과를 일으킨다. 하지만 영구 자석의 이동으로 자기선속의 변화를 일으켜야 하기 때문에 자석이 이동할 수 있는 충분한 거리를 확보하고자 소자의 부피가 커지는 제약이 있다.

E. Villari에 의해 발견된 반대 자기변형 효과(inverse magnetorestrictive effect) 혹은 자기탄성 효과(magnetoelastic effect)는 강자성 물질이 스트레스를 받았을 때 자화의 상태가 변화되는 원리인데,⁵⁴ 기계적 응력에 의한 강자성체 내의 쌍극자-쌍극자 상호작용과 자화 상태의 변화를 통해 전자기 유도 현상이 일어난다(그림 5a). 반대 자기변형 효과에 의한 전기에너지 수확 혹은 발생된 전기적 신호의 분석으로 인가된 기계적 응력을 감지할 수 있어 자가발전 센서로 사용되고 있다. 대표적인 자기변형 소재로는 Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂(Terfenol-D), Fe-Ga alloy(Galfenol), Fe-Co alloy가 있는데, 이를 탄성 고분자와 혼합하여 복합체로 제조하게 되면 유연성 확보 뿐만 아니라 자성체의 비등방성 구조 제어를 통해 압축 응력을 인가할 수 있고 응력이 인가되는 속도를 증가시켜 반대 자기변형 효과를 증폭시킬 수 있다.^{55,56} 예를 들어, Fe-Co 와이어에 장력을 주고 에폭시(epoxy)를 코팅하여 경화시키게 되면 압축 응력이 인가되어 자기 결정 이방성을 향상시킬 수 있다. 또한, Fe₈₁Al₁₉ 입자를 폴리에스터(polyester)나 실리콘(silicone) 고분자에 혼합시키면 전기적 저항을 높일

수 있어 eddy current loss를 줄여 에너지 변환 효율을 높일 수 있다.⁵⁷ 유연 자기변형 소재는 압출성형법을 통해 연성 섬유로 제조가 가능한데(그림 5b), 강한 자기 역학적 결합(magnetomechanical coupling)으로 작은 응력을 인가하여도 섬유 내 자기 쌍극자의 효과적 상호작용에 의한 자화가 가능하여 기존 딱딱한 자기변형 합금 대비 압력 감응도를 향상시킬 수 있고 연성, 신축성, 유연성의 기계적 물성을 확보할 수 있는 장점이 있다.⁹

고체상의 자기변형 소재 뿐만 아니라 강자성 나노입자가 안정적으로 분산되어 있는 유체인 강자성 액체(ferromagnetic liquid)도 유연 자기변형 소재로 적용할 수 있다. 강자성 액체는 유동성이 높아 변형에 자유롭고 자기장 인가 여부에 따라 자화-비자화 특성이 나타나는 물질로 자기 유도에 의한 에너지 하베스팅과 자기 감응 센서에 이용할 수 있다. 대표적으로 Fe₃O₄ 나노입자가 분산된 강자성 액체 방울(droplet)을 자기장이 형성되어 있는 자성 코일 위로 흘려 주게 되면 강자성 나노입자의 자기 쌍극자에 순간적인 자화가 일어나며 순자기선속(net magnetic flux)이 발생하게 된다(그림 6).⁵⁸ 발생한 순자기선속이 코일의 자기선속 변화에 다시 영향을 주어 전자기 유도 효과에 의한 전기에너지를 수확할 수 있다. 유동성이 높은 강자성 액체는 기계적 진동이나 운동에 의해 쉽게 변형되기 때문에 유체가 이동할 수 있는 채널을 형성하고 자성 코일과 패키징하면 일체형 자기 유도 에너지 하베스팅 소자의 제작이 가능하다.

이와 같이 자성체와 고분자를 복합하여 연성 자기변형 소재를 제작하거나 유동성이 큰 강자성 액체를 이용해 전자기 유도 기반 자가발전 센서의 유연성을 확보하려는 연구가 시도되고 있다. 하지만 자기장을 형성하기 위해서는 전자기 코일이나 자석이 필요하기 때문에 전체적인 전자기 유도 시스템을 무구속 상태로 신체에 착용할 수 있게 제작하는 것은 한계가 있다. 그럼에도 불구하고 압전, 마찰전기 효과와 다르게 비접촉 방식으로 전기에너지를 수확하거나 기계적 변형의 전기적 신호 변환이 가능하기 때문에 근거리 에너지

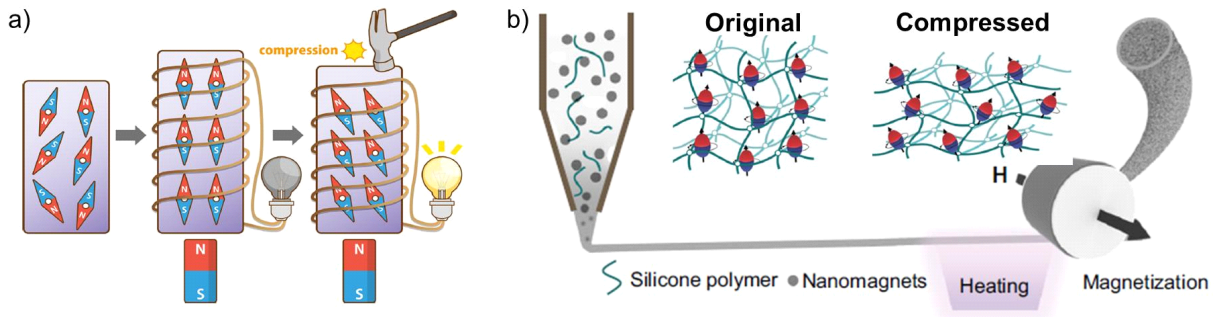


그림 5. 유연 자기변형 소재: (a) 기계적 응력 인가에 의한 반대 자기변형 효과 발생과 전자기 유도 기반의 에너지 하베스팅, (b) 유연 자성 섬유 제작 과정 및 응력 인가 여부에 따른 자성 쌍극자의 분포 변화.

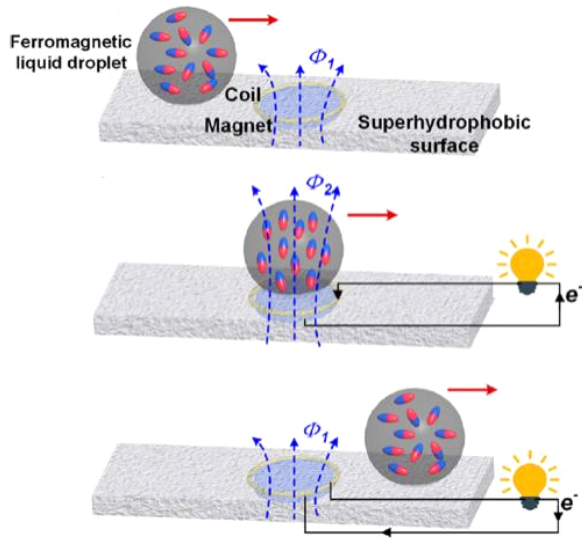


그림 6. 강자성 유체의 흐름에 의한 전자기 유도 에너지 변환 메커니즘 모식도.

하베스팅 기술을 이용한 신체 삽입형 자가발전 센서로 응용할 수 있어 전자기 유도 기반 자가발전 소자의 자율적이고 독립적인 사용을 위한 소형화 시스템의 개발이 필요하다.

2.4 유연 자가발전 센서의 응용

2.4.1 체외 착용/부착형 자가발전 센서

외부 바이어스 인가없이 기계적 자극에 의해 스스로 전기적 신호 발생이 가능한 유연 자가발전 센서는 신체에 착용하거나 부착하여 독립적이고 반영구적으로 구동하는 웨어러블 디바이스로 응용이 가능하다. 신체에서 발생하는 에너지 중 인간이 동작하는데 소모하는 운동에너지는 걸음 걸이에 의해 족부에서 평균 67 W 정도의 높은 에너지가 발생한다(그림 1).⁵⁹ 따라서 압전, 마찰전기, 전자기 유도 효과를 이용하여 유연 자가발전 센서를 제작하게 되면 신체의 운동에너지를 수확할 수 있고, 이와 동시에 발생하는 전기적

신호를 트래킹(tracking)하여 신체의 움직임이나 동작 정보를 확인할 수 있기 때문에 피트니스(fitness), 셀프 트레이닝(self-training)과 같은 웰니스(wellness)와 개인 건강관리(personal healthcare) 분야로의 적용이 가능하다. 유연 자가발전 센서의 경우 체압을 가장 많이 받는 신발 밑창, 양말이나 입을 수 있는 직물로 제작하여 운동 시 마찰이 자주 일어나는 신체 부위에 착용하는 형태로 적용되고 있다. 이와 같은 착용형 자가발전 센서는 압력이나 마찰에 의한 변형율을 높여 출력 전력 밀도와 전기적 신호의 강도를 향상시키고 지속적인 기계적 변형과 극한 환경 하에서도 소자 성능의 재현성을 확보할 수 있는 연구가 진행되고 있다.

착용형 자가발전 센서는 그림 7a와 같이 일상생활 속에서 질병을 진단하는데 응용할 수 있다. 섬유형 마찰대전 나노 발전기에 칩 형태의 PZT 압전체를 하이브리드로 집적하여 양말로 직조하게 되면 걸음걸이, 접촉 힘, 땀이 나는 정도의 다양한 생리학적 신호를 감지할 수 있고 체외 분비물에 의한 환경변화를 하이브리드 형태의 자가발전 센서가 상호 보완하며 신체의 운동 정보를 정확하게 전달해 파킨슨 병에 의한 비정상적 걸음걸이 패턴의 분석이 가능하다.²⁹ 굽힘 각도가 높은 관절 부위에 밀접한 접촉을 위하여 박막형 고분자 유전체 기반의 유연 자가발전 센서가 제안되었는데, 손 관절에 위치할 수 있게 센서 어레이를 구성하여 스마트 장갑을 제작하면 손의 동작에 의한 관절의 각도 변화를 감지하여 다양한 수화 동작 인식할 수 있게 된다. 상대적으로 넓고 평평한 신체 부위에 착용하는 기존 마찰전기 센서와 달리 박막형 마찰전기 센서는 손 마디와 같은 국소 관절 부위에도 밀착이 가능하며, 작은 부피로 패키징 할 수 있기 때문에 외부 습도에 의한 표면 전하량 변화를 최소화할 수 있어 마찰대전 효과의 항시성 제약을 극복할 수 있다.⁵ 전기적 신호 발생의 항시성 측면에서는 전자기 유도 기반의 유연 자가발전 센서가 높은 응용 가능성을 보여주는데, 비접촉 형태로 에너지 수확이나 동작 변형을 감지할 수 있기 때문에

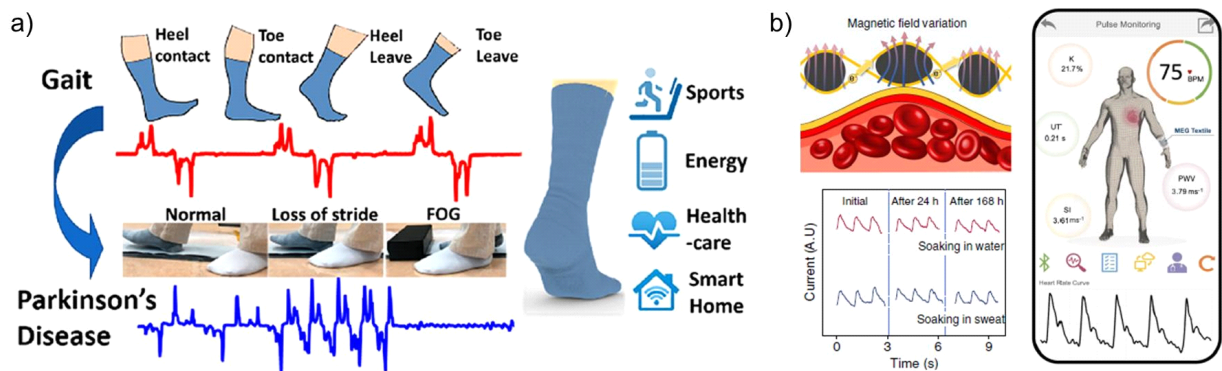


그림 7. 체외 착용형 유연 자가발전 센서의 응용: (a) 양말 형태로 직조된 마찰전기 센서와 압전 칩을 집적한 자가발전 헬스케어 시스템, (b) 착용형 자성 섬유를 통한 동맥파 분석과 극한 환경에서의 소자 구동 특성 분석.

신체 분비물에 노출될 수 있는 환경이나 물 속과 같은 가혹한 조건에서도 사용할 수 있고, 따라서 실생활에 적용 시 땀이 나거나 물에 젖은 상태에서도 동맥파와 같은 생체신호를 감지할 수 있는 텔레헬스케어(telehealthcare) 시스템으로 응용할 수 있다(그림 7b).⁹

신체의 동작을 감지할 수 있는 유연 자가발전 센서는 사물을 원격제어 할 수 있는 휴먼-머신 인터페이스(human-machine interface) 기술로 응용이 가능하다. 로봇 손을 정확히 원격제어 하기 위해 굽힘 각도 변화에 대한 높은 민감도와 빠른 반응속도를 나타내는 압전 나노섬유를 손가락 관절에 부착하고 그림 상태에서의 힘과 굽힘 각도에 대한 신호를 무선 전송하여 로봇 손과의 연동을 통해 제스처(gesture)를 원격제어 할 수 있다.¹⁶ 초박막 유연 자가발전 센서와 근거리무선통신의 결합을 통해 단순히 신호 전송을 통한 원격제어 기술을 넘어서 얼굴에 부착하여 사람의 표정에 따라 발생된 신호를 분류하고 동작 맵핑(motion mapping)으로 직접적인 접촉없이 표정변화를 통해 소통이 가능한 비언어적 커뮤니케이션 인터페이스로의 응용까지 기술이 발전하고 있다.⁶⁰

2.4.2 체내 삽입형 자가발전 센서

체내 삽입형 전자소자의 경우 교체가 편리한 체외 착용/부착형 전자소자 대비 형태나 부피, 자유도 측면에서 제약이 있다. 또한, 수술적 방법으로 체내에 삽입해야 하는 부담이 있기 때문에 소자의 구동시간이 반영구적이어야 하고 무구속 상태로 사용이 가능해야 한다. 따라서 유연 자가발전 센서를 활용하게 되면 배터리의 전력 소모량을 최소화하며 삽입형 전자소자의 교체 시기를 늦출 수 있고 생체신호의 지속적 모니터링이 가능하다. 체내에 삽입할 수 있는 자가발전 소재로는 장기 표면에 밀착이 가능한 박막형 압전 소재가 주로 이용되었다.^{61,62} 예를 들어, 높은 압전 상수를 가지는 초박막 PMN-PT를 심막(pericardium)에 부착하여 심장박동에 의한 에너지 수확으로 별도의 에너지 저장 장치 없이 심장

박동조율기에 직접적인 전원공급과 구동이 가능하다. 서맥 치료에 이용되는 상용 심장박동조율기는 내재된 배터리의 제한적 수명에 의해 5 - 12년 주기로 수술적 교체가 필요하지만 초박막 압전 소재를 이용해 자가발전 소자를 제작하게 되면 삽입형 의료기기의 전원 공급 문제를 해결할 수 있다.⁶² 하지만 납을 포함한 PZT, PMN-PT 압전 물질은 신체에 유해하기 때문에 삽입형 전자소자로 적용하려면 생체 부적합성의 이슈를 해결해야 한다. 체내에 삽입이 가능한 유연 자가발전 센서의 소재로 납을 포함하지 않는 PVDF 압전 고분자 필름을 이용할 수 있는데, 이를 혈관에 밀착시켜 감싸게 되면 대동맥의 수축-팽창에 의한 압전 신호 발생으로 배터리 없이 고혈압 환자의 맥박 신호를 분석할 수 있으며, 혈관 운동에 의한 전기에너지를 수확해 디스플레이를 구동시켜 혈압 변화를 육안으로 확인할 수 있다(그림 8a).³⁰ 하지만 박막형 소재는 체내에 삽입하거나 장기 표면에 도포 시 공기나 수분 투과성(permeability)의 제약으로 세포에 손상이 가해지기 때문에 실질적인 활용가능성은 낮은 수준이다.

신체의 큰 동작이나 체압을 통해 에너지를 수확하는 체외 착용형 자가발전 센서와 달리 삽입형 자가발전 센서는 장기의 미세 진동을 통해 에너지 수확이 가능하기 때문에 에너지 변환 효율이 우수한 소재나 소자의 설계가 필요하다. 하지만 삽입형 전자소자의 장시간 구동을 위해서는 생체 진동에너지만으로 전력을 충당하기 어렵다. 따라서 체외 에너지원을 삽입형 전자소자에 공급하는 방법이 제안되었는데, 피부 층을 통과할 수 있는 초음파를 에너지원으로 사용하여 삽입형 마찰전기 자가발전 센서에 전달하게 되면 고에너지의 초음파를 전기적 에너지로 변환하여 체내에서 영구적으로 전자소자를 구동할 수 있다(그림 8b).³¹ 이와 같이 삽입형 전자소자는 가혹한 생체환경에서 장시간 지속할 수 있는 전원 공급원에 대한 연구가 필요하며 블루투스, 근거리 무선통신(NFC), 무선주파수식별(RFID)과 같은 무선신호 통신 시스템을 결합하여 높은 자유도를 가지는 형태로 개발되어야 할 것이다.

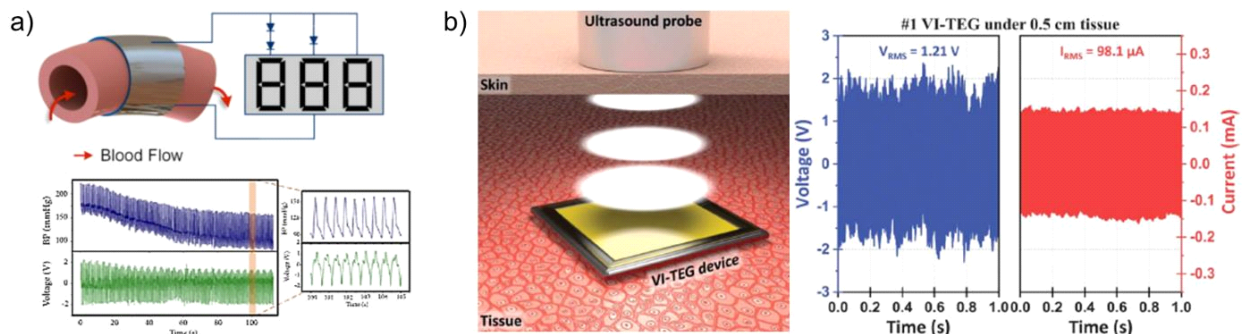


그림 8. 체내 삽입형 유연 자가발전 센서의 응용: (a) 혈관에 부착 가능한 압전 고분자 필름과 혈관의 수축-팽창 운동에 의한 에너지 하베스팅 및 혈압 모니터링, (b) 체외 초음파 에너지원을 이용한 삽입형 마찰전기 자가발전 센서의 모식도와 구동 특성.

3. 결론

본고에서는 연성 전자소재 기반 에너지 하베스팅 기술 및 유연 자가발전 센서로의 응용에 대해서 살펴보았다. 기계적 힘을 전기에너지로 변환할 수 있는 압전, 마찰전기, 전자기 유도 효과에 대하여 소개하였으며, 유연 전자소자로의 적용을 위해 고분자 전자재료 및 고분자 복합소재를 위주로 자가발전 센서의 최근 연구동향에 대해 기술하였다. 현재까지는 기계적 응력에 의한 안정성을 확보하고 신체에 착용, 부착, 삽입이 가능한 연성 전자소재를 제조하기 위해 고분자와 기능성 나노 물질을 복합하는 방법으로 연구가 진행되고 있다. 또한, 각각의 전기신호 변환 방식에서 출력 전기 신호의 크기를 향상시키기 위해 소재의 구조와 물성을 제어하거나 전자기적 특성을 최적화하여 독립적 구동이 가능한 자가발전 센서로 적용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 향후에는 에너지 변환 효율이 우수한 연성 전자재료의 개발을 통해 센서에서의 전기 신호 출력 뿐만 아니라 웨어러블 디바이스에서 소모하는 전체 전력량을 충당할 수 있는 에너지원으로 발전할 것이라 예상된다. 더욱이 이러한 고출력 독립 전원을 기반으로 한 유연 자가발전 센서 소자는 초소형 디스플레이, 의료용 기기, 헬스 모니터링, 차세대 웨어러블 디바이스, 탐사용 로봇 분야에 핵심기술이 될 것으로 기대한다.

참고문헌

1. L. Yin, K. N. Kim, A. Trifonov, T. Podhajny, and J. Wang, *Energy Environ. Sci.*, **15**, 82 (2022).
2. L. Liu, X. G. Guo, and C. Lee, *Nano Energy*, **88**, 106304 (2021).
3. Y. Qi and M. C. McAlpine, *Energy Environ. Sci.*, **3**, 1275 (2010).
4. F.-R. Fan, L. Lin, G. Zhu, W. Wu, R. Zhang, and Z. L. Wang, *Nano Lett.*, **12**, 3109 (2012).
5. M. Ha, S. Lim, S. Cho, Y. Lee, S. Na, C. Baig, and H. Ko, *ACS Nano*, **12**, 3964 (2018).
6. M. Ha, J. Park, Y. Lee, and H. Ko, *ACS Nano*, **9**, 3421 (2015).
7. K. Kim, M. Ha, B. Choi, S. H. Joo, H. S. Kang, J. H. Park, B. Gu, C. Park, C. Park, and J. Kim, *Nano Energy*, **48**, 275 (2018).
8. Y. Zhou, M. Shen, X. Cui, Y. Shao, L. Li, and Y. Zhang, *Nano Energy*, **84** (2021).
9. X. Zhao, Y. Zhou, J. Xu, G. Chen, Y. Fang, T. Tat, X. Xiao, Y. Song, S. Li, and J. Chen, *Nat Commun.*, **12**, 6755 (2021).
10. Y. Su, G. Chen, C. Chen, Q. Gong, G. Xie, M. Yao, H. Tai, Y. Jiang, and J. Chen, *Adv. Mater.*, **33**, 2101262 (2021).
11. M. Parrilla and K. De Wael, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2107042 (2021).
12. K. Meng, X. Xiao, W. Wei, G. Chen, A. Nashalian, S. Shen, X. Xiao, and J. Chen, *Adv. Mater.*, **34**, 2109357 (2022).
13. A. A. Mathew, A. Chandrasekhar, and S. Vivekanandan, *Nano Energy*, **80**, 105566 (2021).
14. C. Jiang, X. Li, S. W. M. Lian, Y. Ying, J. S. Ho, and J. Ping, *ACS Nano*, **15**, 9328 (2021).
15. K. Dong, X. Peng, R. Cheng, C. Ning, Y. Jiang, Y. Zhang, and Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, **34**, 2109355 (2022).
16. W. Deng, T. Yang, L. Jin, C. Yan, H. Huang, X. Chu, Z. Wang, D. Xiong, G. Tian, Y. Gao, H. Zhang, and W. Yang, *Nano Energy*, **55**, 516 (2019).
17. C. Deng, W. Tang, L. Liu, B. Chen, M. Li, and Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1801606 (2018).
18. K. Zhang, X. Wang, Y. Yang, and Z. L. Wang, *ACS Nano*, **9**, 3521 (2015).
19. G. Zhu, P. Bai, J. Chen, and Z. L. Wang, *Nano Energy*, **2**, 688 (2013).
20. K.-I. Park, S. Xu, Y. Liu, G.-T. Hwang, S.-J. L. Kang, Z. L. Wang, and K. J. Lee, *Nano Lett.*, **10**, 4939 (2010).
21. L. Wang, H. Qi, B. Gao, Y. Liu, H. Liu, and J. Chen, *Mater. Horiz.*, **9**, 1002 (2022).
22. S. Xu, G. Poirier, and N. Yao, *Nano Lett.*, **12**, 2238 (2012).
23. H. Zhao, Y. Hou, X. Yu, M. Zheng, and M. Zhu, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 1562 (2020).
24. X. Fu, T. Bu, C. Li, G. Liu, and C. Zhang, *Nanoscale*, **12**, 23929 (2020).
25. K. Cung, B. J. Han, T. D. Nguyen, S. Mao, Y.-W. Yeh, S. Xu, R. R. Naik, G. Poirier, N. Yao, and P. K. Purohit, *Nano Lett.*, **13**, 6197 (2013).
26. T. Bhatta, P. Maharjan, H. Cho, C. Park, S. H. Yoon, S. Sharma, M. Salauddin, M. T. Rahman, S. S. Rana, and J. Y. Park, *Nano Energy*, **81**, 105670 (2021).
27. C. K. Jeong, J. Lee, S. Han, J. Ryu, G. T. Hwang, D. Y. Park, J. H. Park, S. S. Lee, M. Byun, S. H. Ko, and K. J. Lee, *Adv. Mater.*, **27**, 2866 (2015).
28. N. A. Shepelin, P. C. Sherrell, E. N. Skountzos, E. Goudeli, J. Zhang, V. C. Lussini, B. Imtiaz, K. A. S. Usman, G. W. Dicinoski, J. G. Shapter, J. M. Razal, and A. V. Ellis, *Nat. Commun.*, **12**, 3171 (2021).
29. M. Zhu, Q. Shi, T. He, Z. Yi, Y. Ma, B. Yang, T. Chen, and C. J. A. n. Lee, *ACS Nano*, **13**, 1940 (2019).
30. X. Cheng, X. Xue, Y. Ma, M. Han, W. Zhang, Z. Xu, H. Zhang, and H. J. N. E. Zhang, *Nano Energy*, **22**, 453 (2016).
31. R. Hinchet, H.-J. Yoon, H. Ryu, M.-K. Kim, E.-K. Choi, D.-S. Kim, and S.-W. Kim, *Science*, **365**, 491 (2019).
32. J. Tichý, J. Erhart, E. Kittinger, and J. Přivratská, in *Fundamentals of Piezoelectric Sensorics: Mechanical, Dielectric, and Thermodynamical Properties of Piezoelectric Materials*, Springer, Berlin Heidelberg, 2010, p 119.
33. L. Lu, W. Ding, J. Liu, and B. Yang, *Nano Energy*, **78**, 105251 (2020).
34. M. Ha, S. Lim, J. Park, D. S. Um, Y. Lee, and H. J. A. F. M. Ko, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 2841 (2015).

35. Y. Qi, J. Kim, T. D. Nguyen, B. Lisko, P. K. Purohit, and M. C. McAlpine, *Nano Lett.*, **11**, 1331 (2011).
36. P. Martins, A. Lopes, and S. Lanceros-Mendez, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 683 (2014).
37. Z. Pi, J. Zhang, C. Wen, Z.-b. Zhang, and D. Wu, *Nano Energy*, **7**, 33 (2014).
38. A. Petritz, E. Karner-Petritz, T. Uemura, P. Schäffner, T. Araki, B. Stadlober, and T. Sekitani, *Nat. Commun.*, **12**, 1 (2021).
39. T. T. Le, E. J. Curry, T. Vinikoor, R. Das, Y. Liu, D. Sheets, K. T. Tran, C. J. Hawxhurst, J. F. Stevens, and J. N. Hancock, *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2113040 (2022).
40. T. Yucel, P. Cebe, and D. L. Kaplan, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 779 (2011).
41. L. Li, M. Zhang, M. Rong, and W. J. R. A. Ruan, *RSC Adv.*, **4**, 3938 (2014).
42. C. Lang, J. Fang, H. Shao, X. Ding, and T. J. N. c. Lin, *Nat. Commun.*, **7**, 1 (2016).
43. L. Ruan, X. Yao, Y. Chang, L. Zhou, G. Qin, and X. J. P. Zhang, *Polymers*, **10**, 228 (2018).
44. J. Park, M. Kim, Y. Lee, H. S. Lee, and H. Ko, *Sci. Adv.*, **1**, e1500661 (2015).
45. G. Zhang, P. Zhao, X. Zhang, K. Han, T. Zhao, Y. Zhang, C. K. Jeong, S. Jiang, S. Zhang, and Q. Wang, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 2046 (2018).
46. S. Zhai, H. E. Karahan, C. Wang, Z. Pei, L. Wei, and Y. Chen, *Adv. Mater.*, **32**, 1902387 (2020).
47. L. Dong, A. B. Closson, C. Jin, I. Trase, Z. Chen, and J. X. Zhang, *Adv. Mater. Technol.*, **4**, 1900177 (2019).
48. S. Niu, S. Wang, L. Lin, Y. Liu, Y. S. Zhou, Y. Hu, and Z. L. Wang, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 3576 (2013).
49. K.-E. Byun, Y. Cho, M. Seol, S. Kim, S.-W. Kim, H.-J. Shin, S. Park, and S. Hwang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 18519 (2016).
50. S.-H. Shin, Y. E. Bae, H. K. Moon, J. Kim, S.-H. Choi, Y. Kim, H. J. Yoon, M. H. Lee, and J. Nah, *ACS Nano*, **11**, 6131 (2017).
51. S. Wang, Y. Zi, Y. S. Zhou, S. Li, F. Fan, L. Lin, and Z. L. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 3728 (2016).
52. F. Narita and M. Fox, *Adv. Eng. Mater.*, **20**, 1700743 (2018).
53. S. P. Beeby and T. J. E. H. T. O'Donnell, *Electromagnetic Energy Harvesting*, Springer, 2009.
54. V. Annapureddy, H. Palneedi, G.-T. Hwang, M. Peddigari, D.-Y. Jeong, W.-H. Yoon, K.-H. Kim, and J. Ryu, *Sustain. Energy Fuels*, **1**, 2039 (2017).
55. A. Al-Hajjeh, E. Lynch, C. T. Law, and R. El-Hajjar, *IEEE Magn. Lett.*, **7**, 1 (2016).
56. F. Narita and K. Katabira, *Mater. Trans.*, **58**, 302 (2017).
57. G. Riesgo, J. Carrizo, L. Elbaile, R. D. Crespo, R. Sepúlveda, and J. A. Garcia, *Mater. Sci. Eng. B*, **215**, 56 (2017).
58. Z. Ma, Q. Wang, J. Ai, and B. J. A. n. Su, *ACS Nano*, **15**, 12151 (2021).
59. Y. Zou, L. Bo, and Z. J. F. R. Li, *Fundam. Res.*, **1**, 364 (2021).
60. T. Sun, F. Tasnim, R. T. McIntosh, N. Amiri, D. Solav, M. T. Anbarani, D. Sadat, L. Zhang, Y. Gu, M. A. Karami, and C. Dagdeviren, *Nat. Biomed. Eng.*, **4**, 954 (2020).
61. D. Y. Park, D. J. Joe, D. H. Kim, H. Park, J. H. Han, C. K. Jeong, H. Park, J. G. Park, B. Joung, and K. J. Lee, *Adv. Mater.*, **29**, 1702308 (2017).
62. N. Li, Z. Yi, Y. Ma, F. Xie, Y. Huang, Y. Tian, X. Dong, Y. Liu, X. Shao, and Y. Li, *ACS Nano*, **13**, 2822 (2019).
63. Z. Li, Q. Zheong, and Z. L. Wang, *Research*, **2020**, 8710686 (2020).