

다공성 동물성-콜라겐을 이용한 마찰전기 나노발전기 제작 및 특성평가

칸 세나와르 알리 · 라흐만 셰이크 압둘 · 김우영[†]

제주대학교 전자공학과
(2023년 2월 18일 접수: 2023년 2월 28일 수정: 2023년 2월 28일 채택)

Fabrication and Characterization of Triboelectric Nanogenerator based on Porous Animal-collagen

Shenawar Ali Khan · Sheik Abdur Rahman · Woo Young Kim[†]

Department of Electronic Engineering, Jeju National University
(Received February 18, 2023; Revised February 28, 2023; Accepted February 28, 2023)

요약 : 바이오물질을 포함하는 나노발전기는 무공해 에너지원이며 생분해성 전자폐기물이라는 점에서 친환경적인 전자소자이다. 특히 바이오 물질이 바이오폐기물로부터 추출될 수 있다면 바이오폐기물의 양도 줄어들 것이다. 본 연구에서는 포유동물의 피부에 존재하는 동물성 콜라겐을 이용하여 마찰전기 나노발전기를 제작하였고 그 특성평가를 진행하였다. 마찰전기 나노발전기의 전기적 양극층은 회전 도포방법을 이용하여 콜라겐 막을 형성하여 구성하였으며, 주사전자현미경으로 막이 다공성임을 확인하였다. 제작한 마찰전기 나노발전기는 주기적인 기계적 운동에 의해 3 Hz에서 7 V부터 5 Hz에서 15 V의 개방전압과 5 Hz에서 3.8 μ A의 단락전류를 보였다. 결론적으로, 콜라겐 함유 마찰전기 나노발전기는 센서와 같은 저전력 구동 장치의 전원이 될 수 있으며 전자 폐기물 감소에도 유용할 것으로 기대된다.

주제어 : 마찰전기, 나노발전기, 콜라겐, 다공성, 회전 도포

Abstract : Nanogenerators containing biomaterials are eco-friendly electronic devices in terms of being a non-polluting energy source and biodegradable electronic waste. In particular, the amount of waste will be also reduced if the biomaterial can be extracted from biowaste. In this study, a triboelectric nanogenerator was fabricated using animal collagen present in the skin of a mammal and its characteristic was performed. The electro-anodic layer of the triboelectric nanogenerator was constructed by forming a collagen film using the spin coating method, and it was confirmed that the film was porous from scanning electron microscopy. The fabricated triboelectric nanogenerator exhibited an open-circuit voltage from 7 V at 3 Hz to 15 V at 5 Hz due to periodic mechanical

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

movement, and a short-circuit current of 3.8 μA at 5 Hz. In conclusion, collagen-containing triboelectric nanogenerators can be power source for low-power operating devices such as sensors and are also expected to be useful for reducing electronic waste.

Keywords : triboelectricity, TENG, collagen, porous, spin coating

1. 서론

마찰전기는 두 물체가 접촉한 후 분리되었을 때 두 물체 간의 전하가 이동하여 두 물체의 전위차가 발생함으로 인해 발생하는 자연적인 현상이다. 물체마다 전기음성도가 다르므로 두 물체의 접촉으로 인해 한 물체는 양극, 또 다른 물체는 음극을 유도하게 된다. 일상생활에서도 마찰전기에 의해 전하가 분리되고 다시 방전이 되면서 스파크가 발생하는 현상을 쉽게 목격할 수 있다. 스파크는 일종의 방전현상으로써 전하의 흐름과 같다. 즉, 마찰전기는 소규모이지만 에너지원인 것을 분명하다. 이러한 마찰전기를 전자소자의 에너지원으로써 활용할 수 있음을 Wang 연구그룹에 의해 보고되었다. 기계적인 진동이 마찰전기를 발생하고, 전하를 유도하여 전기에너지를 발생시킨다[1-3]. 이러한 획기적인 성과가 발표된 이후, 수많은 마찰전기에 의한 나노발전기(Triboelectric nanogenerator, TENG)가 보고되고 있다. TENG에 의해 소규모 센서를 구동할 수 있다면 교체 또는 충전이 불필요한 전원으로 활용가능하므로 환경모니터링을 위한 광역 센서 시스템을 구축하는데도 상당히 효과적일 것이다. TENG의 또 다른 장점은 화석연료를 소모하지 않으므로 연소에 의한 오염원을 발생하지 않는다는 것이다. TENG 주변에서 발생하는 기계적 진동, 유체의 흐름, 생물체의 운동, 사람의 호흡 및 움직임에 의해 전력을 생산할 수가 있다. 한편, 환경적 관점에서 전자폐기물도 고려할 필요가 있다. 수많은 전자폐기물은 자연적으로 거의 부식이 되지 않으므로 전자폐기물을 처리하기 위해 별도의 에너지를 소모하여야 한다. 만약 전자소자의 일부라도 생분해성 물질을 이용할 수 있다면 전자폐기물을 감소시키는데 상당히 효과적일 것으로 예상할 수 있다.

본 연구에서는 환경적인 요소를 고려하여 생분해성 고분자를 TENG의 일부로 이용하여 나노발전장치를 제작하고 특성평가를 수행하였다. 제작

한 TENG은 기존의 TENG 구조와 동일한 구조를 차용하되 생분해성 고분자인 순수한 동물성 콜라겐을 이용하였다. 특히 포유동물의 가죽에서 추출할 수 있는 동물성 콜라겐을 주요 물질로 활용하였다. 가죽산업으로부터 발생하는 가죽 폐기물의 80% 이상은 땅에 매립되거나 저부가가치 가죽제품으로 재활용된다. 그러므로 대부분의 동물성 콜라겐 자원이 폐기되고 있다고 볼 수 있다. 이전 연구에서는 무기물과 콜라겐의 복합체 또는 탈염과정을 거친 생선비늘 폐기물 그 자체를 이용하여 동물성 콜라겐에 존재하는 잔류 아미노산을 TENG의 전기적 양극층으로 활용할 수 있음이 보고되기도 하였다 [4-5].

TENG의 활성층은 복잡한 과정(자기조립분자 또는 템플릿 방법)을 거친 나노박막을 이용하기 보다는 대면적에 쉽게 제작할 수 있어야 더욱 실용적일 것이다 [6-8]. 대표적으로 회전 도포방법은 원심력을 이용하여 대면적에 균일한 막을 단 시간 내에 제작할 수 있고 여러 가지 매개변수를 조절함으로써 최종 형성된 막의 결정화도(crystallinity), 표면 거칠기(surface roughness), 다공성도(porosity)를 조절할 수 있다. 이런 회전 도포방법을 이용하여 상당량의 표면 전하를 포획 및 저장하여 TENG의 성능을 향상시킬 수도 있음이 보고되었다 [9-10]. 이러한 이점에도 불구하고, 콜라겐을 이용하여 대면적 회전 도포방법을 적용한 TENG 사례는 아직 보고되지 않았다. 따라서 본 논문에서는 순수한 동물성 콜라겐을 TENG의 주요 물질로 이용하되, 회전 도포방법을 이용하여 대면적에 제작한 결과를 보고할 것이다. 자세한 제작과정 및 제작된 TENG의 전기적 특성 측정결과는 다음 장에서 기술할 것이다.

2. 실험

2.1. 물질 준비

본 연구를 위해 준비한 물품은 다음과 같다. 우

선 유연한 기판을 제작하기 위해 100 μm 두께의 폴리테트라플로로에틸렌 (Poly-tetrafluoroethylene, PTFE)과 알루미늄 테이프를 4Science 로부터 구매하여 탈이온수(deionized water, DI water)를 이용하여 세척하였다. 소에서 추출된 콜라겐(CAS No. 9007-34-5)을 Sigma Aldrich 에서 구매하여 추가적인 처리없이 실험에 이용하였다. 인듐-주석-산화물(indium-tin-oxide, ITO)이 도포된 유리기판은 대정화학에서 구매하였다.

2.2. Bio-TENG 제작

구입한 콜라겐은 소 가죽(bovine skin)에서 추출된 동물성 콜라겐으로써 0.1M 농도의 아세트산에 용해된 0.1 % 용액이다. 구입한 콜라겐 용액을 묽히기 위해 탈이온수에 부피비율 1 : 10 으로 희석시켰다. 균일한 수용액을 얻기 위해 마그네틱 바를 이용하여 저어주면서 상온(27 ° C)에서 용해시켰다. 콜라겐 수용액을 ITO가 덮힌 유리기판 상에 회전 도포 (spin coating) 방식으로 콜라겐/ITO 구조를 형성하였다. 회전 도포의 조건은 500 RPM, 10초이다. 준비한 콜라겐은 동물성 단백질이므로 열에 취약하기 때문에 상온에서 10시간 동안 자연건조 시켰다. PTFE 재질의 유연한 기판 상에 알루미늄 테이프를 접촉시

켜 전기적 음성층 (electronegative layer)을 준비하였다. 최종적으로 전기적 양성층 (electropositive layer)인 ITO/콜라겐 막과 전기적 음성층인 PTFE/알루미늄 막이 준비되어 일정거리를 두고 이격되게 위치시켰고, 마찰발전을 위한 접촉면적은 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 이다. 바이오물질을 이용하여 마찰전기 나노발전기를 제작하였으므로 이후부터 본 장치를 Bio-TENG 으로 명명하고자 한다. 개략적인 Bio-TENG의 제작과정은 Fig. 1에 나타내었다. 전기적 양성층과 전기적 음성층은 모두 PET 막에 부착시켜 기계적으로 유연하게 하였다.

2.3. 특성 평가

Bio-TENG의 전기적 특성을 측정하기 위해 프로그래밍된 오실로스코프(DSOX3014T)와 Keysight SMU B2911A 장비를 이용하였다. 측정된 값은 개방 전압 (open-circuit voltage)과 단락 전류 (short-circuit current)이다. 주기적으로 일정한 기계적 움직임을 인가하기 위해 선행모터를 이용하였다. 콜라겐 막의 미세구조를 관찰하기 위해 TESCAN 사의 장-방출 주사전자현미경 (field-emission scanning electron microscope, FESEM)을 이용하였다. 선명한 이미지를 획득하기 위해 콜라겐 막의 표면에 백금 박막 10 nm를 스퍼터

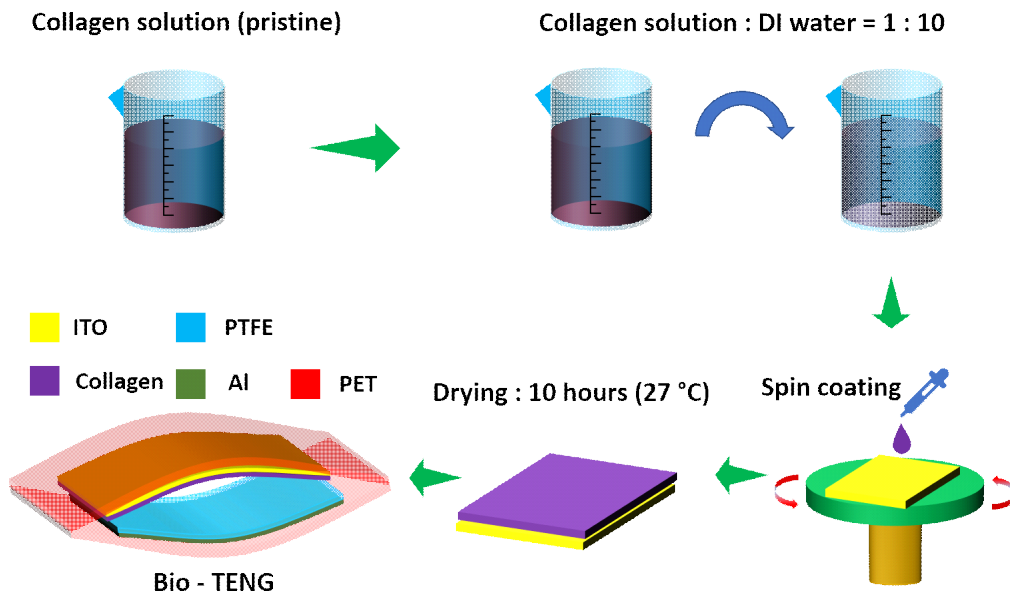


Fig. 1. Schematic diagram for Bio-TENG fabrication.

링을 이용하여 증착하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Bio-TENG의 동작원리

Fig. 2는 Bio-TENG의 구조 및 전기에너지를 발생시키는 과정을 나타내는 개략도이다. Fig.1에서 나타낸 Bio-TENG이 외부의 압력에 의해 눌리면 Fig. 2(a)에 나타난 것처럼 상대적으로 납작하게 되어 Pressed state가 된다. 외부의 압력이 약해지거나 제거되면 유연기판의 복원력에 의해 다시 원래의 구조형태로 복원되어 Released state가 된다. Bio-TENG의 구성성분에서 PET는 복원력을 제공하는 유연 기판이므로 발전장치의 동작을 설명하기 위한 Fig. 2(b)에서는 생략하였다.

초기상태에서, Bio-TENG이 눌리면 콜라겐 층과 PTFE 층이 접촉하게 된다. 상대적인 대전 정도의 차이에 의해 콜라겐은 전기적 양성층이되어 + 전하를 띠게 되고, PTFE 층은 전기적 음성층이 되어 - 전하를 띠게 된다. 접촉된 상태에서는 두 전극 사이에 이동하는 전류는 없다. 외부의 압력이 제거되기 시작하면 PET의 복원력에 의해 콜라겐과 PTFE가 분리된다. 이때 전기적 양성층인 콜라겐의 부족한 전자를 보충하기 위해 전자가 콜라겐과 접촉된 전극으로 이동하게 된다. 반면 전기적 음성층인 PTFE에 의해 PTFE에 접촉된 전극에서는 전하가 밀려나간다. 그러므로 전체적인 전류는 전기적 양성층으로부터 전기적 음성층으로 흐르게 된다. 외부 압력이 모두 제거되어 완전한 Released 되면 모든 전하의 이동이 종료되고 전하 분포가 안정화된다. 외부 압력에 의

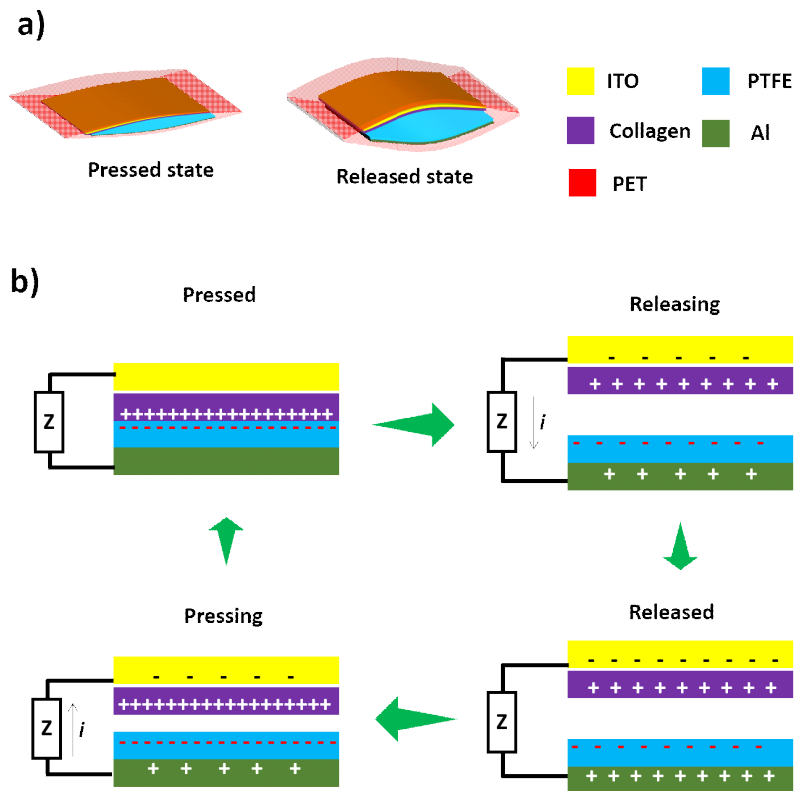


Fig. 2. Schematic diagram of Bio-TENG operation. (a) Two different states. Pressed/Released states (b) Principle of charge separation and movement by periodic press/release movement.

해 늘리기 시작하면 정전기력에 의해 전하 분포가 영향을 받게 되고 전기적 음성층과 접촉한 전극으로부터 전기적 양성층과 접촉한 전극으로 전류가 흐르게 된다. 그러므로 주기적인 외부의 압력에 의해 release와 press 상태를 반복할 때, 각각 전류가 반대방향으로 흐르게 된다.

3.2. SEM 측정결과

전기적 음성층으로써 이용된 콜라겐 막의 표면 상태를 관찰하기 위해 주사전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 3은 각각 다른 배율로 측정된 콜라겐 막의 표면 상태를 나타내고 있다. 각 그림에서 스케일 바는 5 μm , 2 μm , 1 μm , 그리고 500 nm이다. 전자현미경 관찰결과로부터 다음과 같은 사실을 확인 할 수 있다. 콜라겐 막은 표면이 상당히 거칠다는 점이다. 효율적인 마찰발전을 위해서는 접촉하는 두 물질의 표면적이 넓을수록 더 많은 전하를 발전과정에 참여시킬 수 있다 [11-12]. 고배율에서 관찰한 결과 역시 표면이 거칠다는 것을 확인할 수 있다. 특히 이러

한 거친 표면은 다공성 구조로부터 유래했음을 이해할 수 있다 [13-14]. 500 nm 스케일 바 사진으로부터 구멍의 크기는 직경 약 200 nm 정도이고, 이러한 다공성 구조로 인해 저배율 관찰 결과처럼 전체적으로 매우 불규칙한 표면 구조를 형성시켰다고 이해할 수 있을 것이다. 기존에는 TENG 장치를 구성하는 박막에 기공을 형성하기 위해 Electro-pore 방법 [15], 마이크로 몰딩방법 [16], 냉각건조법 [17], 선택적 식각 [18], 전기방사법 [19] 등이 보고되었지만 회전도포 방법에 비해 고도의 기술과 비용이 요구되므로 본 연구에서 이용한 회전도포 방법이 가장 경제적이라고 볼 수 있다.

3.3. Bio-TENG의 전기적 특성 측정결과

제작된 Bio-TENG의 전기적 특성을 측정하기 위해 두 전극에 오실로스코프를 연결하였다. 전기적 음성층과 접촉된 알루미늄을 + 전극, 전기적 양성층과 접촉된 구리를 - 전극으로 연결하였다. Fig.4는 선형 모터를 서로 다른 주파수로 구동시

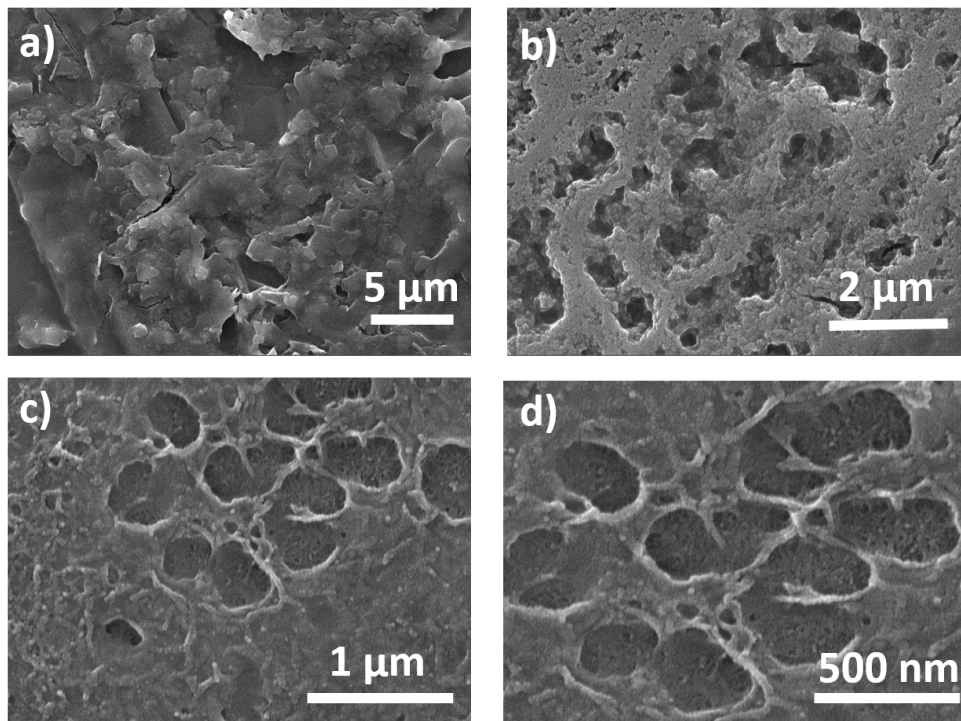


Fig. 3. SEM images of collagen layer with different scale bars of (a) 5 μm , (b) 2 μm , (c) 1 μm , and (d) 500 nm.

키며 획득된 Bio-TENG의 시간-전압 그래프이다. Fig. 4(a)에서 3 Hz 동작에서 측정된 최대 전압값은 약 7.6 V 이다. Fig. 4(b)의 4 Hz 동작에서는 최대 전압값이 약 10 V로 측정되었다. Fig. 4(c)의 5 Hz 동작에서는 14.9 V의 최대 전압값을 관측하였다. 동일한 면적, 동일한 Bio-TENG 이므로 접촉에 의해 이동하는 총 전하량은 동일할 것이다. 그러나 관측된 전압값은 동작 주파수에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이러한 주파수에 따른 최대 발생 전압값의 증가하는 경향은 전형적인 마찰발전 소자의 특징으로 해석된다. Fig. 3에서 설명하였듯이 press 상태가 되는 과정과 release 상태가 되는 과정 사이에 전하의 흐름이 느려져서 멈추게 되는 구간이 존재한다. 이 구간에서 전하의 흐름이 빠르다는 것은 마찰 발전에 의해 두 전극에 저장된 전하가 빨리 방전되는 것을 의미한다. 동작 주파수가 느리면 다음 press 단계가 되기 전에 저장된 전하가 상대적으로 많이 줄어들게 되므로 다음 press에서 약간의

전하가 축적된다. 그러므로 최종 전압 값은 상대적으로 줄어들게 되는 것이다. 반면에 동작 주파수가 빠르면 저장된 전하가 방전되기 전에 다시 전하가 공급되어 충전되므로 최종적으로 출력되는 전압값은 상대적으로 더 크게 되는 것이다. 두 전극의 연결을 바꿔서 알루미늄을 - 전극에, 구리를 + 전극에 연결하고 3 Hz로 동작시키면 Fig. 4(d)처럼 최대 전압값은 8.5 V 정도로 측정되었다. 측정 전압값은 Fig. 4(a)와 크기는 상당히 유사하지만 부호만 반대로 측정되었다. 즉, 본 Bio-TENG은 실제 마찰전기의 발생 및 흐름에 의해 발전되고 있음을 확인 할 수 있다.

Fig. 5는 Bio-TENG에서 발생하는 전류 값을 나타내고 있다. 동작 주파수는 5 Hz로 고정하였다. Fig. 5(a)는 알루미늄을 + 전극으로 설정한 경우이고 Fig. 5(b)는 구리를 + 전극으로 설정한 경우이다. Fig. 4에서와 같이 두 결과는 크기는 유사하고 부호는 반대로 되어 있음을 확인할 수 있다. 측정된 최대 전류 값은 $3.8 \mu\text{A}$ 이다.

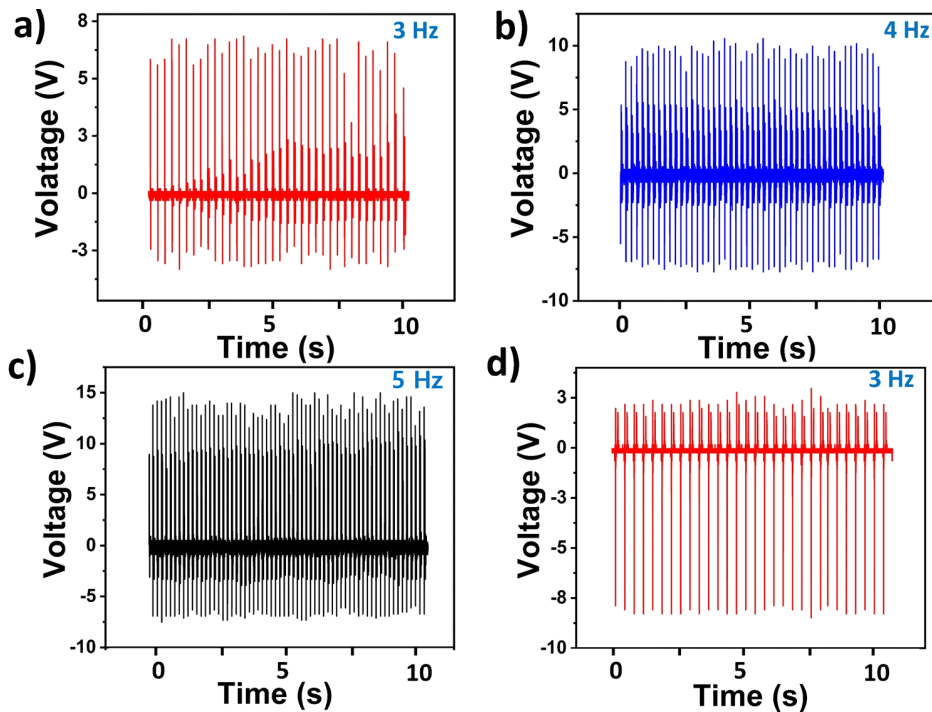


Fig. 4. Open-circuit voltage generated from Bio-TENG with different operating frequency of (a) 3 Hz, (b) 4 Hz, (c) 5 Hz by normal connection. (d) 3 Hz by inverted connection

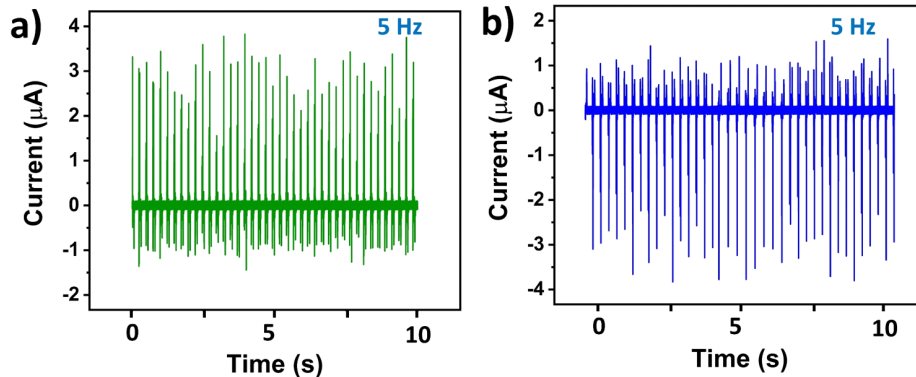


Fig. 5. Short-circuit current generated from Bio-TENG at 5 Hz operating frequency by (a) normal connection (b) inverted connection.

4. 결론

본 연구에서는 순수한 동물성 콜라겐을 이용하여 회전도포 방법으로 Bio-TENG을 제작하고 전기적 특성을 측정하였다. 전자현미경 측정으로부터 동물성 콜라겐 막은 다공성임을 관찰할 수 있었고, 이러한 다공성으로 인해 막의 표면이 상당히 거칠다는 것을 유추해볼 수 있다. 이러한 다공성 동물성 콜라겐 막을 이용하여 PTFE 막과의 마찰에 의해 발생하는 전압/전류 값은 5 Hz에서 14.9 V, 3.8 μ A였으므로 Bio-TENG의 면적을 고려하면 최대 발생 전력밀도는 14.2 μ W/cm²이다. 이 결과는 콜라겐 복합체 및 탈염과정으로 준비된 콜라겐 기반 TENG이 보고한 전력밀도보다도 2~4배 높은 수치이다 [4-5]. Bio-TENG을 제작하기 위한 모든 공정은 상온, 상압에서 수행되었고 회전 도포방법을 이용하여 대면적에 매우 경제적으로 제작할 수 있었다 [20-22]. 따라서 본 논문에서 제안한 동물성 콜라겐을 이용한 발전소자는 저전력을 이용하는 센서 등에 유용하게 이용될 수 있을 것으로 전망되며, 무기물로만 구성된 나노발전소자에 비해 상대적으로 더 친환경적일 것으로 평가된다.

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. X. Cao, Y. Jie, N. Wang, Z. L. Wang, "Triboelectric Nanogenerators Driven Self-Powered Electrochemical Processes for Energy and Environmental Science", *Advanced Energy Materials*, Vol. 6, No. 23 pp. 1600665, (2016).
2. H. T. Baytekin, A. Z. Patashinski, M. Branicki, B. Baytekin, S. Soh, B. A. Grzybowski, "The mosaic of surface charge in contact electrification", *Science*, Vol. 333, No. 6040 pp. 308-312, (2011).
3. F. R. Fan, Z. Q. Tian, Z. L. Wang, "Flexible triboelectric generator", *Nano Energy*, Vol. 1, No. 2 pp. 328-334, (2012).
4. S. Maiti, S. K. Karan, J. K. Kim, B. B. Khatua, "Nature Driven Bio-Piezoelectric/Triboelectric Nanogenerator as Next-Generation Green Energy Harvester for

- Smart and Pollution Free Society”, *Advanced Energy Materials*, Vol. 9, No. 9 pp. 1803027, (2019).
5. T. Cai, X. Liu, J. Ju, H. Lin, H. Ruan, X. Xu, S. Lu, Y. Li, “Flexible cellulose/collagen/graphene oxide based triboelectric nanogenerator for self-powered cathodic protection,” *Materials Letters*, Vol. 306, (2022).
 6. P. Qi, T. Zhang, J. Shao, B. Yang, T. Fei, R. Wang, “A QCM humidity sensor constructed by graphene quantum dots and chitosan composites”, *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 287, pp. 93–101, (2019).
 7. J. Wu, S. Han, T. Yang, Z. Li, Z. Wu, X. Gui, K. Tao, J. Miao, L. K. Norford, C. Liu, and F. Huo, “Highly Stretchable Transparent Thermistor Based on Self-Healing Double Network Hydrogel”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 10, No. 22 pp. 19097–19105, (2018).
 8. J. Dai, H. Zhao, X. Lin, S. Liu, Y. Liu, X. Liu, T. Fei, T. Zhang, “Ultrafast Response Polyelectrolyte Humidity Sensor for Respiration Monitoring”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 11, No. 6 pp. 6483–6490, (2019).
 9. M. Singh, A. Sheetal, H. Singh, R. S. Sawhney, J. Kaur, “Animal Hair-Based Triboelectric Nanogenerator (TENG): A Substitute for the Positive Polymer Layer in TENG,” *Journal of Electronic Materials*, Vol. 49, No. 5 pp. 3409–3416, (2020).
 10. K. Jiang, T. Fei, F. Jiang, G. Wang, T. Zhang, “A dew sensor based on modified carbon black and polyvinyl alcohol composites”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 192, pp. 658–663, (2014).
 11. X. He, X. Mu, Q. Wen, Z. Wen, J. Yang, C. Hu, H. Shi X, “Flexible and transparent triboelectric nanogenerator based on high performance well-ordered porous PDMS dielectric film”, *Nano Research*, Vol. 9, No. 12 pp. 3714–3724, (2016).
 12. Z. Saadatnia, S. G. Mosanenzadeh, E. Esmailzadeh, H. E. Naguib, “A High Performance Triboelectric Nanogenerator Using Porous Polyimide Aerogel Film”, *Scientific Reports*, Vol. 9, No. 1 pp. 1370, (2019).
 13. H. Y. Mi, X. Jing, Z. Cai, Y. Liu, L. S. Turng, S. Gong, “Highly porous composite aerogel based triboelectric nanogenerators for high performance energy generation and versatile self-powered sensing”, *Nanoscale*, Vol. 10, No. 48 pp. 23131–23140, (2018).
 14. D. Tantraviwat, M. Ngamyngyoud, W. Sripumkhai, P. Pattamang, G. Rujijanagul, B. Inceesungvorn, “Tuning the Dielectric Constant and Surface Engineering of a BaTiO₃ /Porous PDMS Composite Film for Enhanced Triboelectric Nanogenerator Output Performance”, *ACS Omega*, Vol. 6, No. 44 pp. 29765–29773, (2021).
 15. J. H. Zhang, Y. Li, J. Du, X. Hao, Q. Wang, “Bio-inspired hydrophobic/cancellous/hydrophilic Trimurti PVDF mat-based wearable triboelectric nanogenerator designed by self-assembly of electro-pore-creating”, *Nano Energy*, Vol. 61, pp. 486–495, (2019).
 16. V. T. Bui, J. H. Oh, J. N. Kim, Q. Zhou, D. P. Huynh, I. K. Oh, “Nest-inspired nanosponge-Cu woven mesh hybrid for ultrastable and high-power triboelectric nanogenerator”, *Nano Energy*, Vol. 71, pp. 104561, (2020).
 17. Q. Zheng, L. Fang, H. Guo, K. Yang, Z. Cai, M. A. B. Meador, S. Gong, “Highly Porous Polymer Aerogel Film-Based Triboelectric Nanogenerators”, *Advanced Functional Materials*, Vol. 28, No. 13 pp. 1706365, (2018).
 18. W. Joo, M. S. Park, J. K. Kim, “Block copolymer film with sponge-like nanoporous structure for antireflection coating”, *Langmuir*, Vol. 22, No. 19 pp. 7960–7963, (2006).

19. B. Yu, H. Yu, T. Huang, H. Wang, M. Zhu, "A biomimetic nanofiber-based triboelectric nanogenerator with an ultrahigh transfer charge density", *Nano Energy*, Vol. 48, pp. 464–470, (2018).
20. M. Sahu, V. Vivekananthan, S. Hajra, K. Khatua, S. J. Kim, "Porosity modulated piezo-triboelectric hybridized nanogenerator for sensing small energy impacts", *Applied Materials Today*, Vol. 22, pp.100900, (2020).
21. Z. Bai, Y. Xu, Z. Zhang, J. Zhu, C. Gao, Y. Zhang, H. Jia, J. Guo, "Highly flexible, porous electroactive biocomposite as attractive tribopositive material for advancing high-performance triboelectric nanogenerator", *Nano Energy*, Vol. 75, (2020).
22. A. Álvarez-Fernández, F. Valdés-Bango, R. Losada-Ambrinos, J. I. Martín, M. Vélez, J. M. Alameda, F. Javier G. Alonso, "Polymer porous thin films obtained by direct spin coating", *Polymer International*, Vol. 67, No. 4 pp. 393–398, (2018).