

자기전기 고분자 복합체

고규진, 노병일^{ID}, 양수철

동아대학교 화학공학과(BK21 FOUR)

Magnetolectric Polymer Composites

Kyujin Ko, Byung-II Noh, and Su-Chul Yang

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 49315, Korea

(Received April 20, 2021; Revised April 30, 2021; Accepted April 30, 2021)

Abstract: Since 2010, polymer-based magnetolectric (ME) composites have been developed with detailed investigations of multiferroic properties such as piezoelectric, magnetostrictive, and magnetolectric, etc. In particular, as a piezoelectric polymer, poly(vinylidene fluoride) and its co-polymers have been widely used in ME composites for energy harvesting, health monitoring, environment treatment, and bio-medical applications. In this study, main research trend and selected experimental results of polymer-based ME composites are briefly reviewed with respect to composite structure as well as application field. A conclusion was drawn that the polymer-based ME composites would be feasible as flexible devices or functional membranes in the near future.

Keywords: Magnetolectric, Piezoelectric, Magnetostrictive, Polymer, Composites

1. 서론

1.1 자기전기의 정의

다강체(multiferroics)는 같은 상에서 두 가지 이상의 강성(ferroic properties)이 공존하는 재료로 정의된다. 그림 1에서 나타내듯이, 강성의 종류는 외부 전기장(E)에 의해 자발적 분극(P)이 유도되는 강유전성(ferroelectric), 외부 자기장(H)에 의해 자화(M)가 유도되는 강자성(ferromagnetic), 외부 응력(σ)에 의해 자발적 변형(ϵ)을 가진 강탄성(ferroelastic)으로 구분된다 [1-5]. 자기전기(magnetolectric, ME) 재료는 압전(piezoelectric) 특

성과 자왜(magnetostrictive) 특성을 함께 포함하는 다강체로서 높은 자기전기 특성 값을 보이는 복합체(composites)에 대한 연구가 2000년 이후로 활발히 이루어지고 있다.

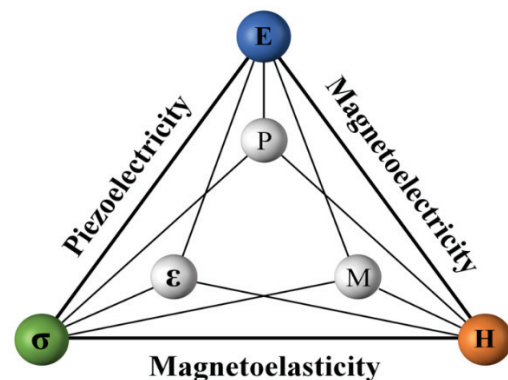


Fig. 1. Schematic diagram of correlation of multiferroic characteristics.

✉ Byung-II Noh; 1332121@donga.ac.kr

Copyright ©2021 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

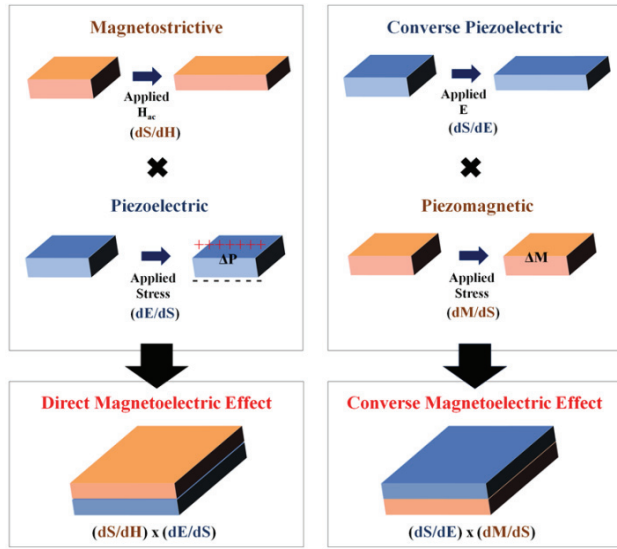


Fig. 2. Schematic diagram of mechanism of direct- and converse- ME effects, reproduced with permission [11]. (Copyright 2010, Nature Publishing Group)

그림 2에서 나타내듯이, 외부 자기장을 인가하였을 때 자왜 재료의 스트레인 변화가 압전 재료에 기계적으로 전달되어 압전 재료의 전기적 분극이 유도되는 것이 정자기 전기(direct ME, DME) 효과이다. 이와 반대로, 전기장을 인가하였을 때 압전 재료의 스트레인 변화가 자왜 재료에 기계적으로 전달되어 자왜 재료의 자화가 유도되는 것이 역자기전기(converse ME, CME) 효과이다. 정자기전기 계수(α_{DME}) 및 역자기전기 계수(α_{CME})는 다음 식으로 표현된다 [6].

$$\alpha_{DME} = \left(\frac{\text{Strain}}{\text{Magnetic field}} \right)_M \times \left(\frac{\text{Polarization}}{\text{Strain}} \right)_P$$

$$\alpha_{CME} = \left(\frac{\text{Strain}}{\text{Electric field}} \right)_P \times \left(\frac{\text{Magnetization}}{\text{Strain}} \right)_M$$

(1)

이러한 자기전기 복합체는 에너지, 센서, 환경 및 바이오 분야에서 다양하게 활용될 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 이론 연구 외에도 실제 응용에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다 [7-13].

1.2 자기전기의 역사

그림 3에서 나타내듯이, 자기전기 역사는 단일상에서 복합상 재료로 개발되어 왔다 [14]. 초기 자기전기 연구에서 많은 연구자들이 강유전성과 강자성을 모두 가진 단일

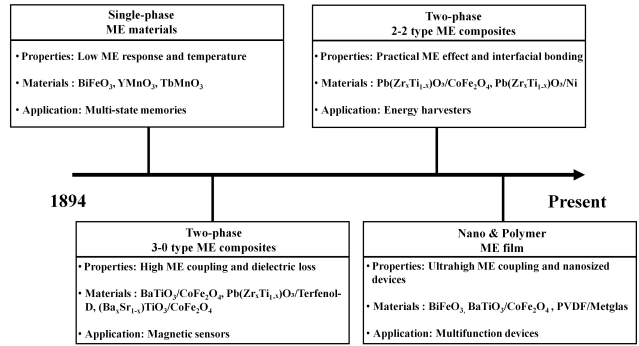


Fig. 3. Research history of ME development with critical phase structures.

상의 자기전기 재료를 개발하였다. 대표적인 단일상 자기 전기 재료는 BiFeO₃가 있으며, 조성이나 크기에 따른 자기 전기 특성이 연구되었다. Wang 연구 그룹은 결정성 기판 위에 에피택셜 성장된 BiFeO₃ 박막으로부터 강자성과 강 유전성 분극이 동시에 나타내는 것을 확인하였다 [15]. 그러나 BiFeO₃ 박막은 아주 낮은 극한의 온도 조건을 필요로 하며 100 K 이하의 극한의 온도에서 매우 낮은 자기전기 출력전압 특성(0.01 V/cm · Oe)을 나타내는 치명적인 단점이 있다. 따라서 높은 자기전기 출력전압 특성을 얻기 위해 압전 재료 및 자왜 재료로 이루어진 복합상의 자기전기 복합체에 대한 연구가 진행되었다.

압전 재료와 자왜 재료를 결합시키는 다양한 제조 방법에 대한 연구는 자기전기 복합체의 개발을 촉진시켰다 [16-18]. 자기전기 복합체 연구는 Harshe가 자기전기 복합체에 대한 이론적 모델을 제안함으로써 구조 최적화에 관련된 연구가 진행되었다. 압전 재료로서 높은 압전 상수(d_{33})를 가지는 페로브스카이트(perovskite, ABO₃) 구조의 납계 PbTiO₃, PZT [Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃] 및 비납계 BaTiO₃, SrTiO₃, NKNLS (0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.052LiSbO₃) 등을 사용하였고, 자왜 재료로서 높은 자기왜곡(λ) 특성을 가지는 Terfenol-D (Tb_{1-x}Dy_xFe₂), Galfenol (Fe_xGa_{1-x}), FeNiX alloy (X = Co, Cr, Mo), MFe₂O₄ (M = Co, Zn, Ni, Mn), pure nickel 등을 사용함으로써 높은 자기전기 출력 전압을 유도하였다. 일반적으로 3-0 구조 자기전기 복합체는 3차원 압전 매트릭스에 0차원 자왜 필러를 분산시킴으로써 쉽게 제작되었다. 그러나 이는 자왜 재료의 낮은 저항 특성으로 인해 누설 전류가 야기된다는 문제가 있으며, 이로 인해 자기전기 출력전압이 낮은 단점을 가지고 있다 [19-22].

3-0 구조 자기전기 복합체의 단점을 극복하고자 압전 재료와 자왜 재료 사이에 큰 계면 결합을 나타내는 2-2 구조

의 자기전기 복합체가 제안되었다. 초기 2-2 구조 자기전기 복합체는 에폭시를 접착제로 사용하여 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3/CoFe_2O_4$, PZT/Terfenol-D, $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3/CoFe_2O_4$ 및 $BaTiO_3/Terfenol-D$ 와 같이 다양한 조성으로 제작되었다. 3-0 구조와 달리 2-2 구조 자기전기 복합체는 누설 전류의 영향이 적어 높은 자기전기 출력전압 특성을 나타내었다 [23-26]. 따라서 2-2 구조의 자기전기 복합체를 이용하여 에너지 하베스터나 고감도 센서를 개발하였고 저주파 및 공명주파수 활용이나 역자기전기 특성에 관련된 연구가 진행되었다 [27-29].

최근 헬스모니터링, 자가진단 시스템 및 약물전달 등을 위한 바이오 또는 나노소자가 주목을 받으면서 PVDF [poly(vinylidene fluoride)] 기반 압전 고분자를 이용하여 자기전기 고분자 복합체가 연구되고 있다 [30-34]. PVDF는 항열전성을 가질 뿐만 아니라 분극에 의해 하전된 표면을 이용해 세포 증식을 유도할 수 있기 때문에 유망한 생체 적합성 압전 고분자로서 널리 사용되었다 [35]. Priya 연구 그룹은 직류 자기장(H_{dc})을 인가하지 않고 최대 자기전기 출력전압을 갖는 셀프바이어스 자기전기 효과(self-bias ME effect)를 정의하였다 [36]. 특히 셀프바이어스 효과를 활용하여 다양한 자기전기 특성 곡선을 유도할 수 있다는 것이 확인되었고 센서, 메모리 등과 같이 다양하게 활용될 수 있음을 나타내었다.

1.3 자기전기 고분자 복합체

그림 4에서 나타내듯이, 페로브스카이트 구조의 압전 세라믹 PZT 및 $BaTiO_3$ 는 압전 고분자 PVDF 및 공중합체보다 높은 압전 특성을 가진다 [37]. 따라서 자기전기 세라믹 복합체로부터 높은 자기전기 출력전압을 얻을 수 있지만, 고온 열처리 및 단계별 공정이 요구된다 [38]. 반면에 고분자 기반의 자기전기 복합체는 상대적으로 낮은 압전 특성 값을 가지고 있지만, 낮은 탄성계수로부터 쉽게 상변화를 유도할 수 있을 뿐 아니라 저온 공정, 제작 용이성, 및 높은 가격 경쟁력 등 자기전기 복합체를 응용하는 데 있어서 유리한 장점을 가지고 있다 [39].

대표적인 반결정성 압전 고분자인 PVDF는 반복되는 $-[CH_2-CF_2]-$ 단위로 구성되어 있으며, 불소와 수소 원자 사이의 큰 전기음성도 차이로부터 높은 쌍극자 모멘트를 가질 수 있기 때문에 수소 결합만을 반복하는 다른 압전 고분자보다 우수한 압전 계수를 나타낸다 [40]. 그림 5에서 나타내듯이, PVDF 결정 구조는 사슬 형태에 따라 알파상(α), 베타상(β) 및 감마상(γ)으로 분류된다 [41]. 일반

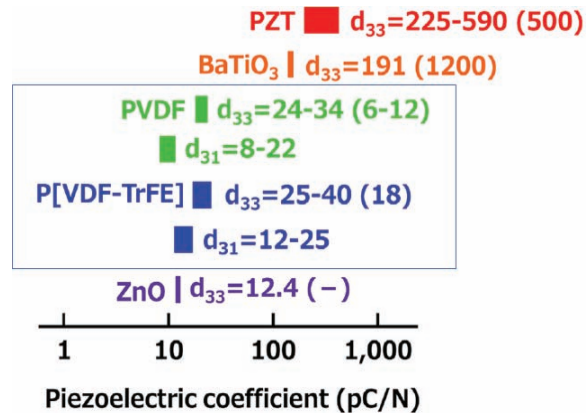


Fig. 4. Comparison of piezoelectric charge coefficient (d_{33}) in various piezoelectric materials for ME composites, reproduced with permission [37]. (Copyright 2018, WILEY-VCH)

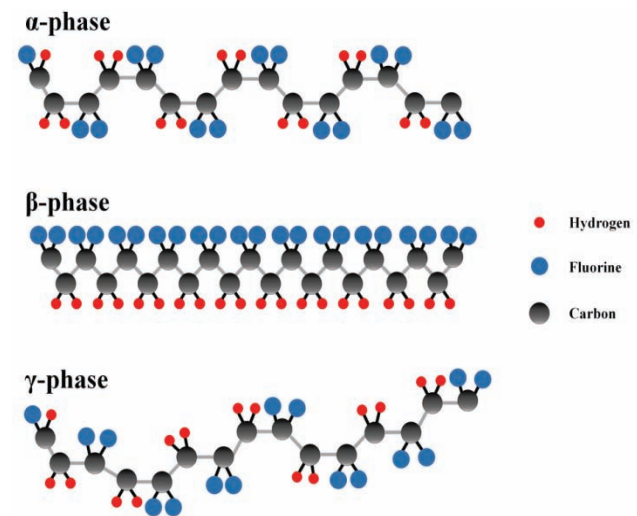


Fig. 5. Polymeric crystal phases in PVDF.

적으로, PVDF의 사슬은 동역학적 및 열적으로 안정한 알파상으로 존재한다. 알파상의 경우, 불소 및 수소를 연결하는 고분자 사슬이 같은 방향으로 배치되어 비극성을 나타내기 때문에 압전 특성을 가지지 않는다 [42]. 반면에 베타상의 경우, 반복 단위에서 불소와 수소가 각각 반대 방향으로 정렬되어 극성 쌍극자 모멘트를 가지며 이로부터 압전 특성이 유도된다 [43]. 압전 특성을 나타내는 베타상을 많이 유도할수록 자기전기 출력전압을 향상시킬 수 있기 때문에 제조 방법 및 후처리 공정에 따른 베타상의 변화에 대한 연구가 활발히 진행되었다 [44-46].

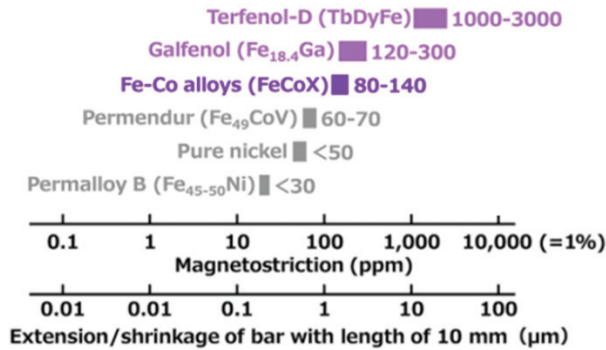


Fig. 6. Comparison of magnetostriction (λ) in various magnetostrictive materials for ME composites, reproduced with permission [37]. (Copyright 2018, WILEY-VCH)

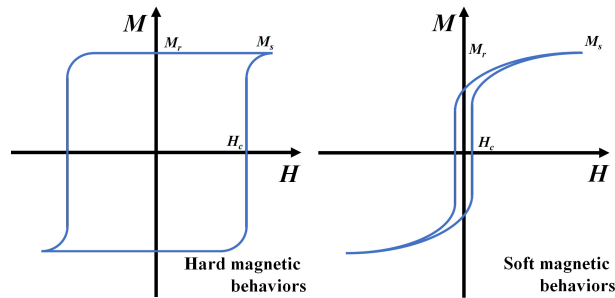


Fig. 7. M - H hysteric curves for hard and soft magnetic materials.

그림 6에서 나타내듯이, 자기전기 복합체에 사용된 자왜 재료마다 자기왜곡 특성이 30 ppm부터 3,000 ppm까지 매우 넓으며 자기전기 출력전압 특성 값을 결정하는 중요한 요소이다 [47].

그림 7에서 나타내듯이, 자왜 재료는 높은 보자력 (coercivity) 및 잔류 자화를 가지는 경자성 재료(hard magnetic material)와 낮은 보자력 및 높은 투자율(permeability)을 가지는 연자성 재료(soft magnetic material)로 구분된다 [48]. 경자성 기반 자왜 재료의 경우, 자기장이 인가되지 않거나 자기 스핀이 정렬되어 있는 반대 방향으로 자기장을 인가함에도 불구하고 높은 보자력으로 인해 자화를 유지함으로써 영구자석, 메모리 디바이스, 및 에너지 하베스팅 등에 응용되었다 [49]. 연자성 기반 자왜 재료의 경우, 자기장 변화에 민감하여 급격하게 변하는 자화 특성을 이용해 각종 고주파 전자기기 또는 센서로써 응용되었다 [50].

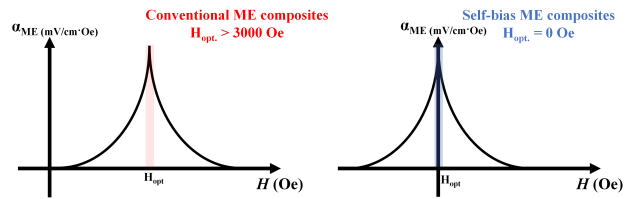


Fig. 8. Schematic diagram of optimal magnetic bias field (H_{Opt}) shift for self-biased ME composites.

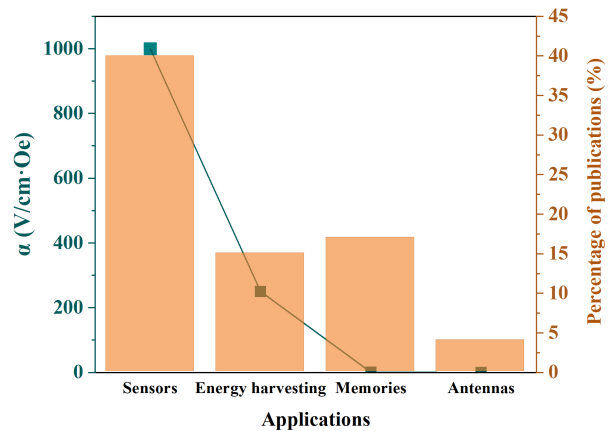


Fig. 9. Percentage of publication and ME coefficient with respect to application fields of ME polymer composites.

그림 8에서 나타내듯이, Priya 연구 그룹에서 제시한 셀프바이어스 자기전기 효과는 연자성/경자성 자왜 재료 사이의 계면에서 경자성 기반 자왜 재료의 높은 자화 특성이 연자성 기반 자왜 재료의 자기 스핀의 회전을 유도하여 높은 자화 및 낮은 보자력을 야기하는 교환 바이어스 (exchange bias) 효과에 의해 유도된다 [51,52]. 이 외에도, 압전 재료 및 자왜 재료의 구조적 배치를 제어하거나 높은 자화 특성을 가지는 스피넬 페라이트 계열 자왜 재료의 조성을 변화시켜 입자를 합성함으로써 셀프바이어스 효과를 구현하고자 하는 연구가 진행되었다 [17].

그림 9에서 나타내듯이, 다양한 응용을 목적으로 압전 고분자 기반의 자기전기 복합체를 개발하는 연구가 많은 연구 그룹들을 통해서 이루어져 왔다 [53]. 특히 자기전기 복합체는 nT의 민감한 자기장 변화를 감지할수 있기 때문에 여러 가지 응용 분야 중에서도 센서로서 더욱 높은 활용성을 가진다 [53,54].

2. 구조

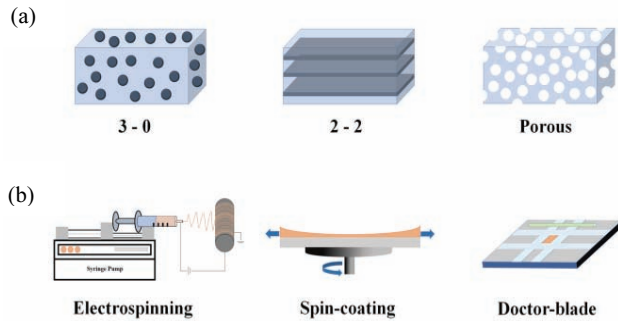


Fig. 10. (a) Phase structures of ME polymer composites and (b) various fabrication processes of piezoelectric polymers.

그림 10(a)에서 나타내듯이, 고분자 기반 자기전기 복합체는 대표적으로 3-0 구조, 2-2 구조, 및 다공성 구조의 고분자 복합체로 나누어진다 [55]. 그림 10(b)에서 나타내듯이, 압전 특성 값을 향상시키기 위해서 전기 방사, 스핀 코팅 및 닥터 블레이드 등 다양한 제조 방법을 통해 높은 베타상을 유도하였다 [43].

2.1 3-0 구조의 자기전기 고분자 복합체

그림 11에서 나타내듯이, 3-0 구조의 자기전기 고분자 복합체는 나노필러 충전, 핫프레스 공정 및 전기폴링 공정을 통해 베타상을 향상시키는 연구가 많이 진행되고 있다. 그림 11(a)와 11(b)에서, Yang 연구 그룹은 CoFe_2O_4 나노입자 및 나노막대가 PVDF 매트릭스에 분산된 3-0 구조의 자기전기 고분자 복합체를 용매 주조 방법을 통해 제작하였다. 이후 열 어닐링, 전기폴링 및 일축연신과 같은 후속공정을 통해 CoFe_2O_4 나노필러가 PVDF의 베타상 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 특히 나노입자가 들어간 PVDF/ CoFe_2O_4 자기전기 고분자 복합체는 표면 전하 및 사슬의 움직임 제한 효과를 통해 높은 베타상을 얻었고 누설 전류를 감소시킴으로써 압전 특성을 향상시킬 수 있음을 증명하였다 [56]. Nan 연구 그룹은 3-0 구조의 PVDF-PZT/Terfenol-D 자기전기 고분자 복합체를 제조하고 자기전기 특성에 미치는 핫프레스 공정의 영향성을 조사하였다. PVDF의 부피분율을 0.1~0.7로 조절하여 자기전기 출력전압을 비교함으로써 부피 분율을 최적화하였고, 핫프레스를 통해 PVDF와 자왜 필러 및 압전 필러 사이의 자기전기 결합을 향상시킴으로써 높은 자기전기 출력전압을 유도하였다 [57]. Ahlawat 및 Satapathy 연구 그룹은

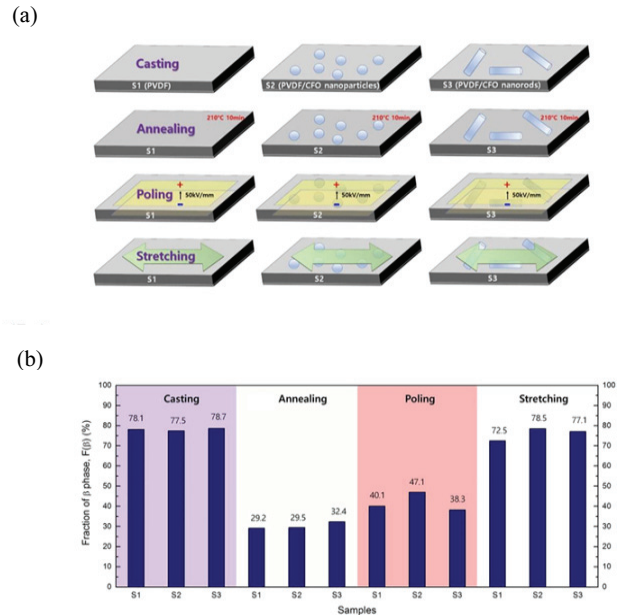


Fig. 11. Main research topic in 3-0 type ME polymer composites; (a) process-dependent nanofiller effect on (b) β -phase formation in PVDF/ CoFe_2O_4 , reproduced with permission [56]. (Copyright 2018, Elsevier)

PVDF 매트릭스 내에 SmFeO_3 필러의 농도를 1~20 wt%로 조절하여 전기장 폴링에 따른 자기전기 특성 값을 조사하였다. SmFeO_3 필러 함량이 늘어남에 따라 자기전기 특성 값이 향상되며 실온에서 강한 자기전기 결합을 나타낼 수 있음을 확인하였다. 특히 전기장을 인가하였을 때, PVDF의 베타상이 정렬될 뿐만 아니라 SmFeO_3 의 자기스핀 또한 x축 및 y축 방향으로 정렬되었다. 3-0 구조의 PVDF/ SmFeO_3 자기전기 고분자 복합체에서 폴링 공정을 통해 자기스핀 및 전기적 분극의 정렬을 유도하여 압전 재료 및 자왜 재료 사이에 강한 결합을 형성할 수 있는 간단하고 쉬운 방법을 보고하였다 [58].

2.2 2-2 구조의 자기전기 고분자 복합체

그림 12에서 나타내듯이, 2-2 구조의 자기전기 고분자 복합체는 기능성 트랜스듀서, 자기장 센서, 액추에이터 및 메모리 디바이스 등과 같은 디바이스 개발에 관련된 응용 연구가 활발히 진행되고 있다. 그림 12(a)와 12(b)에서, Yang 연구 그룹은 상부 및 하부의 다공성 NF (nickel foam)와 PVDF를 핫프레스 공정을 통해 적층시킴으로써 2-2 구조의 자기전기 복합체를 제작하였다. EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 통해 PVDF가

NF의 공극 사이로 잘 들어가 있음을 확인하였다. 이는 NF와 PVDF의 유연한 특성 및 선형적 자기전기 출력전압 증가를 이용하여 유연한 자기장 센서로 응용되었다. Qiu 연구 그룹은 에폭시 접착제를 사용하여 PVDF와 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 를 접착함으로써 2-2 구조의 자기전기 고분자 복합체를 제작하였다. 또한 트랜스듀서 및 자기장 센서로의 응용을 위해 다양한 굽힘 상태에서 자기전기 결합 특성 및 교류 자기장 감지 특성을 조사하였다. $\theta = 0^\circ$ 및 50° 에서 유도된 자기 전기 출력전압은 1.22 V/Oe 및 0.11 V/Oe 의 높은 감도로 공진주파수(resonance frequency, f_r) 및 넓은 범위의 교류 자기장에서 우수한 선형 응답이 확인되었다 [59]. Xuan 및 Gong 연구 그룹은 PVDF와 MAE (magnetoactive elastomer)를 PDMS [poly(dimethylsiloxane)]로 패키징하여 2-2 구조의 자기전기 고분자 복합체를 제작하였다. PVDF/MAE는 자기장을 제어하여 실시간 응답을 피드백할 수 있는 액추에이터로 사용되었다. 액추에이터의 자기-기계-전기 결합특성은 반복적 굽힘, 스트레칭 테스트 및 자기 굽힘을 실험적으로 조사하고 모델링하여 신뢰성을 확인하였다. 특히 자기 굽힘에서 100 mT 의 작은 자기장에서 0.6 s 이내에 굽힘 각도가 거의 90° 에 이르는 것을 실험적으로 확인하였다. 실험적 결과 값은 모델링에 의해 도출된 이론 값과 일치함을 확인함으로써 원하는 목표에 따른

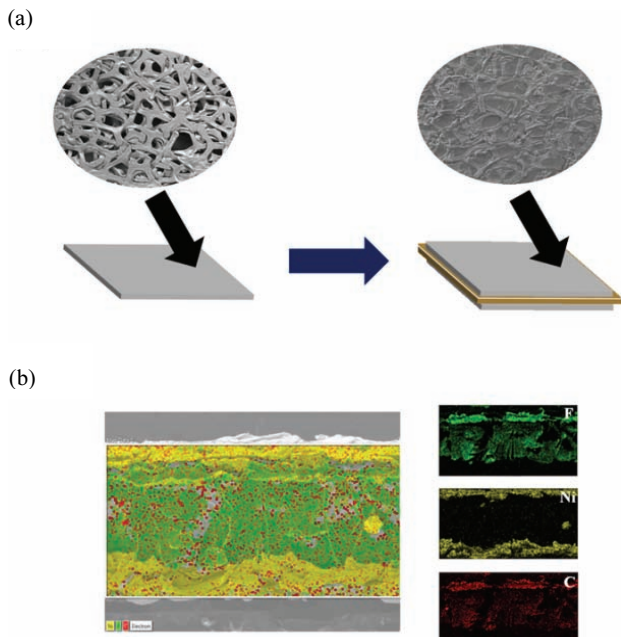


Fig. 12. Main research topic in 2-2 type ME polymer composites; (a) 2-2 magnetic sensors with (b) cross-sectional EDS image of hot-pressed NF/PVDF/NF.

실시간 자기 제어가 가능하고 유연한 액추에이터를 설계할 수 있음을 보고하였다 [60]. Shang 및 Sun 연구 그룹은 P(VDF-TrFE) [poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)] 용액을 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 위에 스핀 코팅함으로써 2-2 구조의 자기전기 고분자 복합체를 제작하였다. 이는 선택적으로 펄스 전기장(pulsed electric field)을 인가하여 크기가 다른 양수 값과 음수 값의 자기 전기 전압 계수를 유도할 수 있는 랜덤 액세스 메모리 디바이스로 활용되었다. 특히 벌크 크기의 스피넬 페라이트 기반 자기전기 복합체와 비교했을 때, P(VDF-TrFE)/ $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 메모리 디바이스는 펄스 전기장을 스위칭할 때 정확하게 대칭하는 자기전기 출력전압 특성 얻었다. 또한 기존의 자기전기 복합체보다 얇은 형태이기 때문에 보다 높은 응용성을 가질 수 있음을 확인하였다 [61].

2.3 다공성 구조의 자기전기 고분자 복합체

그림 13에서 나타내듯이, 다공성 구조의 자기전기 고분자 복합체는 규칙적인 또는 불규칙적인 패턴을 형성함으로써 높은 변형률 또는 높은 비표면적률이 요구되는 분야에서 활발히 연구되어지고 있다. 그림 13(a)와 (b)에서, Yang 연구 그룹은 전기 방사법을 이용하여 PVDF/ CoFe_2O_4 다공성 자기전기 고분자 복합체를 제작하였다. 폴링 공정과 직류 자기장 인가를 통해 필터 표면에 전하를 효과적으로 유도하여 미세먼지를 포집하고자 하였으며, 약 4 V 의 전압이 자기전기 고분자 복합체 표면에 유도됨

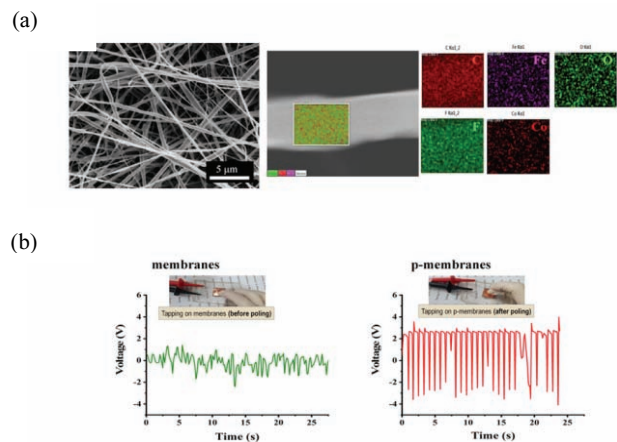


Fig. 13. Main research topic in porous type ME polymer composites; (a) electrospun PVDF/ CoFe_2O_4 with (b) poling process-dependent output voltages, reproduced with permission [62]. (Copyright 2020, MDPI)

을 확인하였다 [62]. Ponnamm 연구 그룹은 P(VDF-HFP) [poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro-propylene)]에 NiFe₂O₄를 분산한 용액을 전기 방사함으로써 다양한 기공 크기를 가지는 다공성 자기전기 고분자 복합체를 제작하였다. 이를 에너지 저장 장치로 활용하기 위해 P(VDF-HFP)/NiFe₂O₄의 높은 베타상을 유도할 수 있는 전기 방사법을 이용했을 뿐만 아니라 NiFe₂O₄와 P(VDF-HFP) 고분자 사슬과의 계면 상호 작용을 향상시킴으로써 복합체 내에서 향상된 쌍극자 정렬과 베타상을 동시에 유도하였다. 다공성 자기전기 고분자 복합체는 1 Hz 주파수에서 순수 P(VDF-HFP)보다 20배 이상 높은 118의 최대 유전상수 (ϵ_{max})를 나타내었고, 최대 4 V의 출력전압을 생성함으로써 에너지 저장 장치로써 높은 효율을 가질 수 있다고 보고되었다 [63]. Chen 연구 그룹은 젤라틴 입자를 희생물질로 이용해 규칙적인 패턴을 형성한 후 사이 공간에 CoFe₂O₄-BiFeO₃ 코어-셸 나노입자가 분산된 생분해성 압전 스키펀드 PLLA [poly(L-lactic acid)]를 침투시켜 3차원 역오팔 구조 기반 다공성 자기전기 고분자 복합체를 제작하였다. PLLA/CoFe₂O₄-BiFeO₃ 역오팔 구조체는 자기장을 인가하였을 때, 국부적인 하전을 유도함으로써 향상된 뼈세포 증식을 이루게 하였다. 이는 세포와의 상호 작용 및 증식을 촉진할 수 있는 스마트 기능이 부여된 다공성 스키펀드 설계의 중요성을 보고하였다 [64]. Yan 연구 그룹은 열가소성 폴리우레탄과 NdFeB를 4차원 프린팅 기술을 이용해 제작하였다. 4차원 프린팅 기술은 모양, 특성 또는 기능이 외부 자극에 의해 실시간으로 변형되는 구조체 제조 기술로 정의된다. 4차원 프린팅 기반 자기전기 고분자 복합체는 원하는 특성 및 기능을 유도하기 위해 선택적으로 재료 및 구조를 변경할 수 있다는 점에서 매우 유망하고, 다기능성 유연 센서와 같은 복합기능 전자기기 디바이스의 발전에 새로운 패러다임을 제시하였다 [65].

3. 응용

앞서 언급한 것처럼 자기전기 고분자 복합체는 유연하고 가벼울 뿐만 아니라 생체 적합성, 제작 용이성, 낮은 생산단가 등 많은 장점을 가지고 있어서 에너지, 센서, 환경 및 바이오 등 다양한 분야에서 널리 활용될 수 있다.

3.1 에너지용 자기전기 디바이스

현재까지 재활용이 가능한 에너지 생산을 목적으로 태양전지, 열전 소자, 압전 소자 등 많은 연구가 이루어졌으

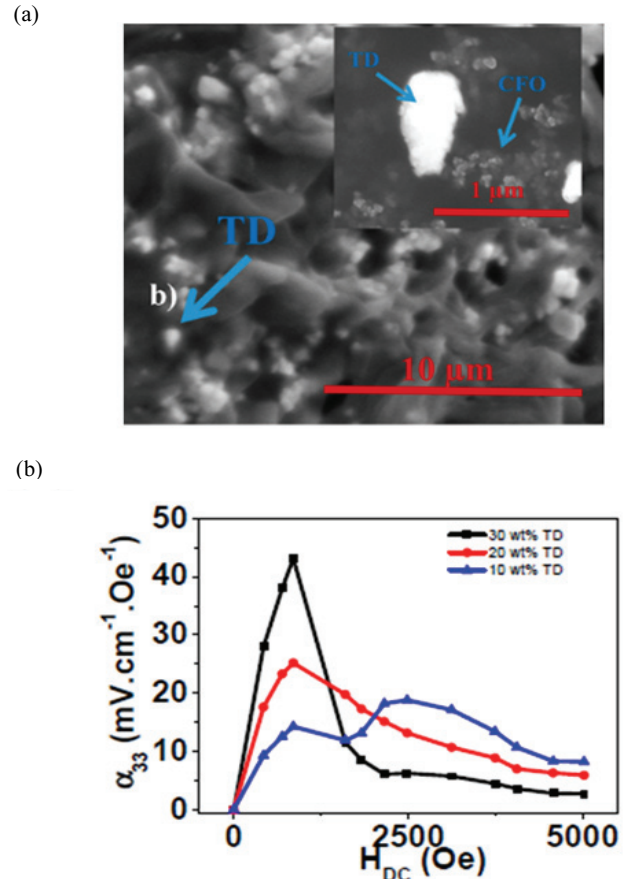


Fig. 14. Main research topic in ME polymer devices for energy application; (a) 3-0 type P(VDF-TrFE)/CoFe₂O₄/Terfenol-D with (b) filler concentration-dependent ME coefficient for energy harvesters, reproduced with permission [67]. (Copyright 2017, MDPI)

며, 자기전기 또한 버려지는 에너지를 재사용할 수 있는 에너지 하베스팅을 목적으로 연구가 진행되었다. 이는 주변 자기장의 변화를 이용하여 전기를 발생시키는 원리를 이용한 것으로 자기전기 고분자 복합체의 유연한 특성을 이용하여 다양한 형태로 디바이스를 제조할 수 있다 [66]. 그림 14(a)와 (b)에서 나타내듯이, Mendez 연구 그룹은 3-0 구조의 P(VDF-TrFE)/CoFe₂O₄/Terfenol-D의 자기전기 고분자 복합체를 이용하여 자왜 재료 농도, 자기장 크기 등을 조절함으로써 800 Oe의 직류 자기장 하에서 30 wt%의 Terfenol-D로부터 42.3 mV/cm · Oe의 자기전기 특성을 확보하였다 [67]. 최근에는 디바이스의 응용 가능성을 향상시키기 위해 낮은 직류 자기장에서도 자기전기 출력전압을 나타낼 수 있는 연구가 활발히 진행되고 있다. Liu 연구 그룹은 2-2 구조의 PVDF/Fe₇₈Si₉B₁₃ 자기전기 복합체를 이용하여 50 Oe의 낮은 직류 자기장에서 400

mV/cm · Oe의 높은 자기전기 출력전압을 확보하였다. 이는 외부 전원 없이도 자체적으로 전기 에너지를 생산해 낼 수 있다는 점에서 매우 높은 잠재력을 가진다 [68]. Hemalatha 연구 그룹은 다공성 PVDF/ZnFe₂O₄ 자기전기 고분자 복합체에서 자왜 필러의 함량을 조절하여 에너지 수확뿐만 아니라 에너지 저장 밀도를 높이는 연구 또한 수행하였다. PVDF에 분산된 자왜 필러 함량이 20 wt%일 때 순수 PVDF 매트릭스 대비 14배 높은 에너지 저장 밀도인 239 mJ/cm³를 확보하였다 [69].

3.2 센서용 자기전기 디바이스

자기장 센서는 자기장의 변화를 전기신호로 변환하는 것으로 센서와 재료 사이의 실제 접촉이 어렵거나 산업용과 같은 극한의 환경에서 높은 가치를 가진다. 센서와 대상 물질 간의 비접촉 감지는 부품의 마모와 손상을 줄여, 센서의 유지 보수 기간을 오랫동안 보장할 수 있다 [70]. 그림

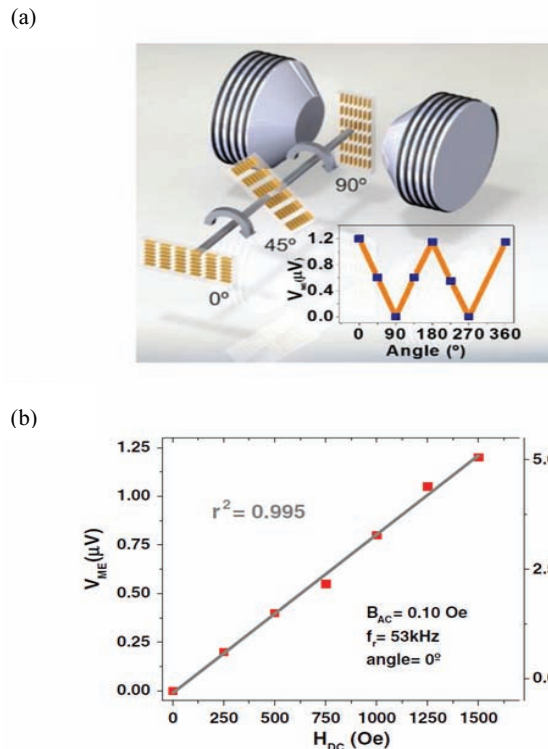


Fig. 15. Main research topic in ME polymer devices for sensor application; (a) 2-2 type P(VDF-TrFE)/CoFeOOH with (b) high sensitivity in linear behavior of ME voltages for magnetic direction sensors, reproduced with permission [71]. (Copyright 2020, American Chemical Society)

15(a)와 (b)에서 나타내듯이, Martins 연구 그룹은 센서의 민감성을 향상시키기 위해 직류 자기장의 크기와 방향이 모두 감지 가능한 P(VDF-TrFE)/CoFeOOH 자기전기 고분자 복합체가 개발하였다. 이는 0~1,500 Oe의 직류 자기장 범위에서 $r^2 = 0.995$ 의 높은 선형성과 민감도를 나타낸다. 또한 0°, 180°, 360°에서 최대 1.20 μV 의 자기전기 출력전압과, 90°, 270°에서 최소 0 mV의 자기전기 출력전압이 신뢰성 있게 측정됨으로써 대상 물질의 방향성도 감지 가능하다 [71]. 자기전기 고분자 복합체의 유연성은 웨어러블 센서로써 높은 응용 가능성을 가진다. Qiu 연구 그룹은 2-2 구조의 PVDF/Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ 자기전기 고분자 복합체의 굽힘 각도에 따른 자기전기 응답 특성을 조사하였다. 다양한 굽힘 각도에서 민감한 자기장 변화 감지 능력을 나타내며 0°에서 17.65 V/Oe · cm의 높은 응답 특성이 보고되었다 [72]. 최근 Mandal 연구 그룹은 직류 자기장이 인가될 수 없는 특수한 상황에서, 주변 환경의 자기 노이즈를 포착하여 활용하는 무선 사물 인터넷(internet of things, IoT) 센서에 대한 연구에 주목하였다. 3-0 구조의 P(VDF-TrFE)/NiFe₂O₄ 자기전기 고분자 복합체는 공진 주파수 범위가 50~60 Hz 사이에서 직류 자기장 없이 나타나는 셸프바이어스 자기전기 효과로 최대 자기전기 출력 특성 대비 99%의 높은 자기전기 출력 특성을 나타낸다 [73].

3.3 환경용 자기전기 멤브레인

최근 고분자 기반 자기전기 멤브레인은 환경 분야에서도 잠재력을 인정받고 있다. 그림 16(a)와 (b)에서 나타내듯이, Yang 연구 그룹은 자기전기 효과를 기반으로 한 다공성 구조의 PVDF/CoFe₂O₄ 자기전기 멤브레인을 이용하여 미세먼지를 포집하는 데 성공하였다. 자기전기 효과를 활용하여 기존의 멤브레인 대비 175% 향상된 탄소 제거 효율을 달성하였다. 이는 환경 분야에 자기전기 효과를 처음으로 접목한 것으로 외부 전원 없이 미세먼지를 포집할 수 있다는 점에서 높은 경제성 및 응용 가능성을 나타낸다 [62]. 최근 플라스틱 사용량이 급증함에 따라 환경오염을 줄일 수 있는 생분해성 물질에 대한 관심이 높아지고 있다. Higgins 연구 그룹은 생분해성 물질인 PLGA [poly(DL-lactide-co-glycolide)]에 압전 재료 PLA (polylactic acid)와 자왜 재료 CoFe₂O₄를 복합화함으로써 자기장에 의해 생분해 속도를 감소시키는 다공성 PLGA/PLA/CoFe₂O₄ 자기전기 멤브레인을 제작하였다. PLA와 PLGA의 75:25 비율에서 186±28 pm의 높은 압전 특성이 확보되었고, 효

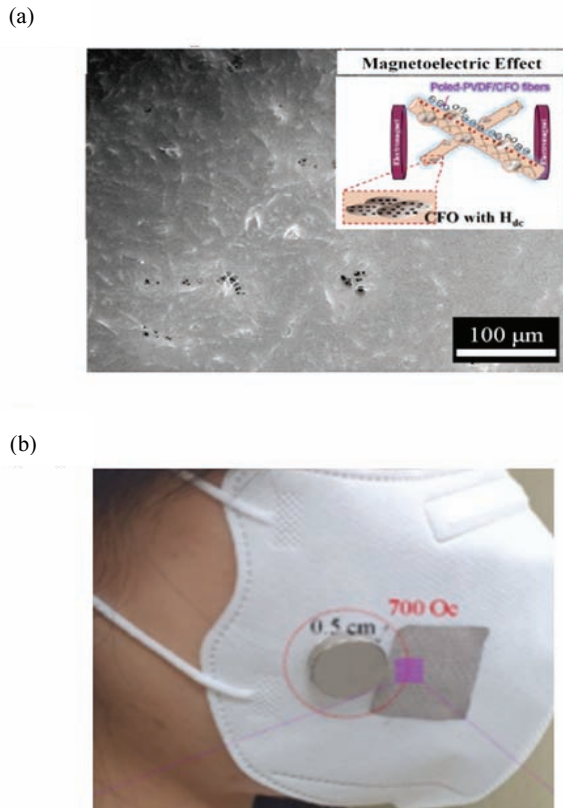


Fig. 16. Main research topic in ME polymer membranes for environmental application; (a) porous type PVDF/CoFe₂O₄ with (b) surface charge dependent-removal efficiency for fine dust filters, reproduced with permission [62]. (Copyright 2020, MDPI)

과적인 생분해도가 확인되었다 [74]. Pourahmad 연구 그룹은 다공성 PVDF/Fe₃O₄@MnO₂ 자기전기 멤브레인을 이용하여 인체 및 환경에 유해한 전자기파를 차폐하고자 하였다. 나노입자 함량을 0~4 wt%로 조절함으로써 자기장과 전기장의 반사손실을 -3.8 dB에서 -6.8 dB까지 향상시켰다. 전자기파는 생활 곳곳에 널리 퍼져 있으며 인체뿐만 아니라 전자기기의 통신망을 교란시킬 수 있다. 이는 하이브리드 압전-자기 수확이 가능한 의류에도 사용될 수 있으며, 건강 및 운동 패턴을 모방하여 모니터링할 수 있다는 점에서도 높은 잠재력을 가진다 [75].

3.4 바이오용 자기전기 디바이스

약물 전달 시스템은 약물의 흡수 및 방출을 조절하거나, 체내 표적 필요한 양의 약물을 효율적으로 전달함으로써 약물의 부작용을 최소화하고 효능을 극대화시킨다. 그림 17(a)와 (b)에서 나타내듯이, Pane 연구 그룹의 자기전기

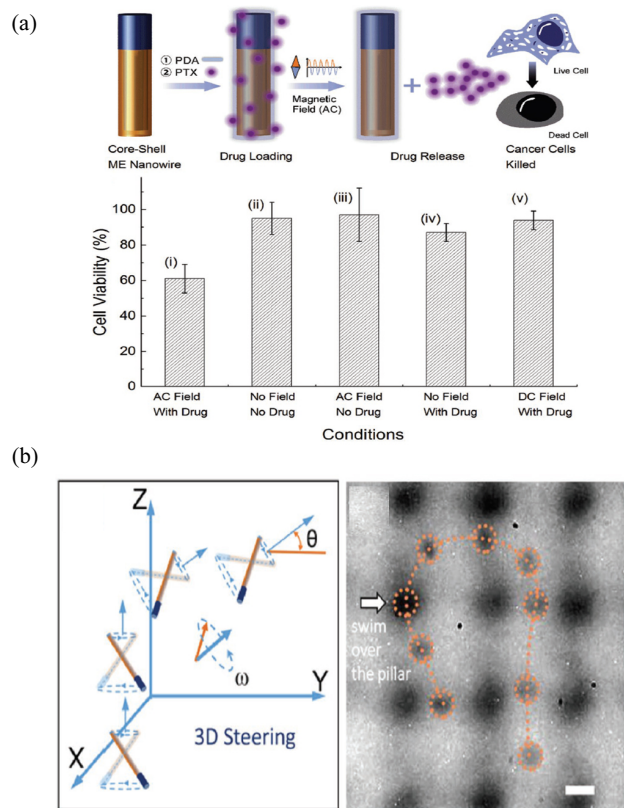


Fig. 17. Main research topic in ME polymer devices for bio application; (a) core-shell type P(VDF-TrFE)/FeGa with (b) magnetic field-dependent cell viability for drug delivery, reproduced with permission [76]. (Copyright 2016, WILEY-VCH)

기반 약물 전달 시스템은 외부 자기장을 이용하여 정확하게 표적할 수 있을 뿐만 아니라 약물의 방출을 제어할 수 있는 코어-셸 구조의 P(VDF-TrFE)/FeGa 복합체 와이어를 제작하였다. 목표 위치에 교류 자기장 하에서 방출된 약물은 대조군 샘플 대비 세포 생존력을 40% 감소시켰다. 이러한 디바이스는 높은 정밀도와 우수한 생체 적합성으로 인해 많은 주목을 받고 있다 [76]. Mendez 연구 그룹은 3-0 구조의 P(VDF-TrFE)/Terfenol-D 자기전기 복합체를 조직공학에 응용한 새로운 접근 방식을 제시하였다. 이는 자기전기 효과를 이용하여 세포에 기계적 및 전기적 자극을 제공함으로써 세포의 배양 및 세포 활성을 촉진한다. 최대 110 ppm의 기계적 강도 및 0.115 mV의 전기적 자극 하에서 무자극 세포 증식 대비 최대 25% 향상된 세포 증식률을 확보하였다. 이는 조직공학에서 생체 및 시험관 내에서 세포의 기계 및 전기 자극에 대한 새로운 패러다임을 제시한다 [77]. 항생제 내성의 출현은 항생제 남용 및 오용으로 인해 공중 보건 문제로 간주된다. 특히 임상 환경

Table 1. Summary of application in ME polymer composites.

Type	Piezoelectric /Magnetostrictive	Application (specific value)	Ref
	PVDF/CoFe ₂ O ₄	Energy harvester (β -phase fraction = 78.5%)	[56]
	PVDF-PZT/Terfenol-D	Energy harvester ($\alpha_{ME} = 80$ mV/cm · Oe under $H_{dc} = 4$ kOe)	[57]
	PVDF/SmFeO ₃	Energy harvester ($\alpha_{ME} = 5.2$ mV/cm · Oe under $H_{dc} = 1$ kOe)	[58]
3-0	P(VDF-TrFE)/CoFe ₂ O ₄ /Terfenol-D	Energy harvester ($\alpha_{ME} = 42.3$ mV/cm · Oe under $H_{dc} = 800\sim 1,200$ Oe)	[67]
	P(VDF-TrFE)/CoFeOOH	Magnetic sensor ($\alpha_{ME} = 0\mu$ V at 90°, 270° 1.20 μ V at 0°, 180°, 360°)	[71]
	P(VDF-TrFE)/NiFe ₂ O ₄	IOT sensor ($\alpha_{ME} = 11.43$ mV/cm · Oe at $f_r = 50\sim 60$ Hz)	[73]
	P(VDF-TrFE)/Terfenol-D	Tissue engineering (cell proliferation = 125%)	[77]
	PVDF/Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃	Energy harvester ($\alpha_{ME} = 400$ mV/cm · Oe under $H_{dc} = 50$ Oe)	[68]
	PVDF/MAE	Actuator (induced charge = 158 pC under $H_{dc} = 100$ mT)	[60]
2-2	P(VDF-TrFE)/Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃	Memory device ($\alpha_{ME} = \pm 0.115$ V/cm · Oe under pulsed electric field)	[61]
	PVDF/Fe _{73.5} Si _{13.5} B ₉ Nb ₃ Cu ₁	Bending sensor ($\alpha_{ME} = 17.65$ V/cm · Oe at bending angle = 0°)	[72]
	PVDF/Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃	Transducer ($\alpha_{ME} = 13.1$ V/cm · Oe at bending angle = 0°)	[59]
	P(VDF-HFP)/NiFe ₂ O ₄	Energy storage ($\epsilon_{max} = 118$ at 1 Hz)	[63]
	PLLA/CoFe ₂ O ₄ -BiFeO ₃	Tissue engineering (cell proliferation = 134%)	[64]
	PVDF/ZnFe ₂ O ₄	Energy storage (energy density = 239 mJ/cm ³)	[69]
Porous	PVDF/CoFe ₂ O ₄	Fine-dust filter (removal efficiency = 175%)	[62]
	PLA/CoFe ₂ O ₄	Biodegradation (piezoelectric response = 186 \pm 28 pm)	[74]
	PVDF/Fe ₃ O ₄	Electromagnetic wave shield (reflection loss = -6.8 dB)	[75]

에서 대체 약물 및 물질의 개발을 통한 항균 전략이 요구된다. Fernandes 연구 그룹은 3-1 구조의 PVDF/Ni 자기전기 복합체의 자기 필터 함량 조절로부터 표면 전하를 유도하였다. 이는 230 Oe의 직류 자기장 내에서 1.5 wt%의 필터가 포함되었을 때 55% 이상의 박테리아 성장 억제 효과를 확보하였다 [78].

마지막으로, 본 리뷰에서는 자기전기 연구에 대한 전반적인 요약과 자기전기 복합체의 제조방법 및 응용에 대한 내용을 시사한다. 특히 다양한 산업 분야에서 사용되는 공학 기술들을 접목하여 자기전기 고분자 복합체를 제조하는 응용에 대해 표 1에 기술하였다.

4. 결론

본 리뷰에서는 고분자 기반의 자기전기 복합체에 대한 연구 동향과 응용 분야를 정리하였다. 특히 대표적인 압전 고분자인 PVDF와 공중합체는 높은 유연성, 생체 적합성, 제작 용이성, 및 가격 경쟁력 등 많은 장점을 가지고 있다. PVDF 기반의 자기전기 고분자 복합체는 자기장 인가에 따른 압전 특성 변화를 활용하여 에너지 하베스팅, 자기장 센서, 미세먼지 필터, 약물 전달 등과 같은 광범위한 분야에서 활발히 연구되었다. 최근 템플릿 공정, 전기 방사, 4차원 프린팅 등 다양한 공정을 접목하여 자기전기 프로토타입을 개발하고 있으며, 가까운 미래에 4차 산업혁명을 주도하는 주요 기술 중 하나로써 자기전기 재료 합성 및 특성 유도 기술이 자리 잡을 것으로 예상된다.

ORCID

Byung-Il Noh

<https://orcid.org/0000-0003-1592-2246>

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No.2019R1F1A1 056786).

REFERENCES

- [1] L. W. Martin, S. P. Crane, Y. H. Chu, M. B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C. H. Yang, N. Balke, and R. Ramesh, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 434220 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/43/434220>]

- [2] M.G.A. Ranieri, P. P. Ortega, H. Moreno, M. A. Ramirez, E. C. Aguiar, and A. Z. Simões, *J. Alloys Compd.*, **851**, 156936 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156936>]
- [3] Q. Li, B. Wang, Q. He, P. Yu, L. Q. Chen, S. V. Kalinin, and J. F. Li, *Nano Lett.*, **21**, 445 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03875>]
- [4] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature*, **442**, 759 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature05023>]
- [5] K. Ko and S. C. Yang, *Thin Solid Films*, **689**, 137525 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137525>]
- [6] J. M. Hu, L. Q. Chen, and C. W. Nan, *Adv. Mater.*, **28**, 15 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201502824>]
- [7] P. P. Lu, J. X. Shen, D. S. Shang, and Y. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 4673 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acscami.9b19510>]
- [8] S. H. Ji, Y. S. Cho, and J. S. Yun, *Nanomaterials*, **9**, 555 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3390/nano9040555>]
- [9] J. Zhu, Y. Wang, and X. Qing, *Nanomaterials*, **9**, 1268 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3390/nano9091268>]
- [10] A. Singer, S. Dutta, E. Lewis, Z. Chen, J. C. Chen, N. Verma, B. Avants, A. K. Feldman, J. O'Malley, M. Beierlein, C. Kemere, and J. T. Robinson, *Neuron*, **107**, 631 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.neuron.2020.05.019>]
- [11] Y. Wang, J. Hu, Y. Lin, and C. W. Nan, *NPG Asia Mater.*, **2**, 61 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1038/asiamat.2010.32>]
- [12] S. C. Yang, K. H. Cho, C. S. Park, and S. Priya, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 202904 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3662420>]
- [13] R. Guduru, P. Liang, C. Runowicz, M. Nair, V. Atluri, and S. Khizroev, *Sci. Rep.*, **3**, 2953 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep02953>]
- [14] Y. Wang, J. Li, and D. Viehland, *Mater. Today*, **17**, 269 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.05.004>]
- [15] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science*, **299**, 1719 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1080615>]
- [16] C.A.F. Vaz, J. Hoffman, C. H. Ahn, and R. Ramesh, *Adv. Mater.*, **22**, 2900 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200904326>]
- [17] S. M. Jang, M. I. Bichurin, and S. C. Yang, *Mater. Res. Bull.*, **91**, 197 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.03.059>]
- [18] J. Irwin, S. Lindemann, W. Maeng, J. J. Wang, V. Vaithyanathan, J. M. Hu, L. Q. Chen, D. G. Schlom, C. B. Eom, and M. S. Rzchowski, *Sci. Rep.*, **9**, 19158 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55139-1>]
- [19] R. C. Kambale, P. A. Shaikh, C. H. Bhosale, K. Y. Rajpure, and Y. D. Kolekar, *J. Alloys Compd.*, **489**, 310 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.080>]
- [20] J. Ryu, A. V. Carazo, K. Uchino, and H. E. Kim, *J. Electroceram.*, **7**, 17 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1023/a:1012210609895>]
- [21] F. E. Pinkerton, J. F. Herbst, C. H. Olk, M. S. Meyer, and J. J. Moleski, *J. Magn. Magn. Mater.*, **241**, 162 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00166-4)]
- [22] R. C. Kambale, P. A. Shaikh, Y. D. Kolekar, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure, *Mater. Lett.*, **64**, 520 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.11.064>]
- [23] C. Deng, Y. Zhang, J. Ma, Y. Lin, and C. W. Nan, *Acta Mater.*, **56**, 405 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.10.004>]
- [24] J. Ryu, C. W. Baek, G. Han, C. S. Park, J. W. Kim, and B. D. Hahn, W. H. Yoon, D. S. Park, S. Priya, and D. Y. Jeong, *Ceram. Int.*, **38**, S431 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.027>]
- [25] R. A. Islam, Y. Ni, A. G. Khachatryan, and S. Priya, *J. Appl. Phys.*, **104**, 044103 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2966597>]
- [26] W. Chen, Z. H. Wang, W. Zhu, and O. K. Tan, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 075421 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/7/075421>]
- [27] D. V. Chashin, Y. K. Fetisov, K. E. Kamentsev, and G. Srinivasan, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 102511 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2896607>]
- [28] M. Rafique, A. Herklotz, K. Dörr, and S. Manzoor, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 202902 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4983357>]
- [29] V. Nagarajan, A. Roytburd, A. Stanishevsky, S. Prasertchoung, T. Zhao, L. Chen, J. Melngailis, O. Auciello, and R. Ramesh, *Nat. Mater.*, **2**, 43 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat800>]
- [30] S. Ribeiro, C. Puckert, C. Ribeiro, A. C. Gomes, M. J. Higgins, and S. Lanceros-Méndez, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 191 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acscami.9b17222>]
- [31] D. C. Zhu, S. Roy, Z. Liu, H. Weller, W. J. Parak, and N. Feliu, *Adv. Drug Delivery Rev.*, **138**, 117 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.10.003>]
- [32] J. M. Hu and C. W. Nan, *APL Mater.*, **7**, 080905 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5112089>]
- [33] G. T. Hwang, Y. Kim, J. H. Lee, S. Oh, C. K. Jeong, D. Y. Park, J. Ryu, H. S. Kwon, S. G. Lee, B. Joung, D. Kim, and K. J. Lee, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 2677 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ee01593f>]
- [34] B. -I. Noh and S. C. Yang, *Mater. Lett.*, **242**, 183 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.111>]
- [35] D. Olvera and M. G. Monaghan, *Adv. Drug Delivery Rev.*, **170**, 396 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2020.09.011>]
- [36] S. C. Yang, C. S. Park, K. H. Cho, and S. Priya, *J. Appl. Phys.*, **108**, 093706 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3493154>]
- [37] F. Narita and M. Fox, *Adv. Eng. Mater.*, **20**, 1700743 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.201700743>]
- [38] M. T. Chorsi, E. J. Curry, H. T. Chorsi, R. Das, J. Baroody, P.

- K. Purohit, H. Ilies, and T. D. Nguyen, *Adv. Mater.*, **31**, 1802084 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201802084>]
- [39] Y. Qi, N. T. Jafferis, K. Lyons, C. M. Lee, H. Ahmad, and M. C. McAlpine, *Nano Lett.*, **10**, 524 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl903377u>]
- [40] L. Ruan, X. Yao, Y. Chang, L. Zhou, G. Qin, and X. Zhang, *Polymers*, **10**, 228 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.3390/polym10030228>]
- [41] T. Wu, H. Jin, S. Dong, W. Xuan, H. Xu, L. Lu, Z. Fang, S. Huang, X. Tao, L. Shi, S. Liu, and J. Luo, *Sensors*, **20**, 1346 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.3390/s20051346>]
- [42] X. Jiang, X. Zhao, G. Peng, W. Liu, K. Liu, and Z. Zhan, *Curr. Appl. Phys.*, **17**, 15 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.10.011>]
- [43] P. Martins, A. C. Lopes, and S. Lanceros-Mendez, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 683 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>]
- [44] V. Cauda, S. Stassi, K. Bejtka, and G. Canayese, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 6430 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/am4016878>]
- [45] Y. Xie, Y. Yu, Y. Feng, W. Jiang, and Z. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 2995 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14166>]
- [46] M. Benz, W. B. Euler, and O. J. Gregory, *Macromolecules*, **35**, 2682 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma011744f>]
- [47] S. Priya, R. Islam, S. Dong, and D. Viehland, *J. Electroceram.*, **19**, 149 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9042-5>]
- [48] R. Zhao, Y. Kim, S. A. Chester, P. Sharma, and X. Zhao, *J. Mech. Phys. Solids*, **124**, 244 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2018.10.008>]
- [49] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, and J. P. Liu, *Adv. Mater.*, **23**, 821 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201002180>]
- [50] L. Chen and Y. Wang, *Smart Mater. Struct.*, **28**, 045003 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab04cd>]
- [51] M. H. Choi, K. Ko, and S. C. Yang, *Materials*, **12**, 1053 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12071053>]
- [52] Y. Zhou, D. Maurya, Y. Yan, G. Srinivasan, E. Quandt, and S. Priya, *Energy Harvesting Syst.*, **3**, 1 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1515/ehs-2015-0003>]
- [53] P. Martins and S. Lanceros-Méndez, *Appl. Mater. Today*, **15**, 558 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.04.004>]
- [54] Y. Wang, D. Gray, D. Berry, J. Gao, M. Li, J. Li, and D. Viehland, *Adv. Mater.*, **23**, 4111 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201100773>]
- [55] J. F. Tressler, S. Alkoy, A. Dogan, and R. E. Newnham, *Composites Part A*, **30**, 477 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00137-7](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00137-7)]
- [56] M. H. Choi and S. C. Yang, *Mater. Lett.*, **223**, 73 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.024>]
- [57] N. Cai, J. Zhai, C. W. Nan, Y. Lin, and Z. Shi, *Phys. Rev. B*, **68**, 224103 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.224103>]
- [58] A. Ahlawat, S. Satapathy, R. J. Choudhary, M. M. Shirolkar, M. K. Singh, and P. K. Gupta, *RSC Adv.*, **6**, 44843 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c6ra01152g>]
- [59] Y. Long, J. Qiu, X. He, Q. Chang, Z. Hu, and H. Liu, *AIP Adv.*, **7**, 125029 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5013235>]
- [60] J. Feng, S. Xuan, L. Ding, and X. Gong, *Composites Part A*, **103**, 25 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.09.004>]
- [61] P. Lu, D. Shang, J. Shen, Y. Chai, C. Yang, K. Zhai, J. Cong, S. Shen, and Y. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 5 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4972304>]
- [62] K. Ko and S. C. Yang, *Polymers*, **12**, 2601 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12112601>]
- [63] D. Ponnammam, O. Aljarod, H. Parangusan, and M.A.A. Al-Maadeed, *Mater. Chem. Phys.*, **239**, 122257 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122257>]
- [64] F. Mushtaq, H. Torlakcik, Q. Vallmajo-Martin, E. C. Siringil, J. H. Zhang, C. Röhrig, Y. Shen, Y. Yu, X. Z. Chen, R. Müller, B. J. Nelson, and S. Pané, *Appl. Mater. Today*, **16**, 290 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.06.004>]
- [65] H. Wu, X. Zhang, Z. Ma, C. Zhang, J. Ai, P. Chen, C. Yan, B. Su, and Y. Shi, *Adv. Sci.*, **7**, 1903208 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.201903208>]
- [66] M. Alnassar, A. Alfadhel, Y. P. Ivanov, and J. Kosel, *J. Appl. Phys.*, **117**, 17D711 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4913943>]
- [67] P. Martins, M. Silva, S. Reis, N. Pereira, H. Amorin, and S. Lanceros-Mendez, *Polymers*, **9**, 62 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.3390/polym9020062>]
- [68] X. W. Dong, B. Wang, K. F. Wang, J. G. Wan, and J. M. Liu, *Sens. Actuators, A*, **153**, 64 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2009.04.033>]
- [69] P. D. Prasad and J. Hemalatha, *Phys. B*, **573**, 1 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.08.023>]
- [70] R. Gonçalves, A. Larrea, M. S. Sebastian, V. Sebastian, P. Martins, and S. Lanceros-Mendez, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 10701 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c6tc04188d>]
- [71] R. Goncalves, A. Larrea, T. Zheng, M. J. Higgins, V. Sebastian, S. Lanceros-Mendez, and P. Martins, *Eur. Polym. J.*, **84**, 685 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.055>]
- [72] X. He, J. Qiu, Y. Long, Q. Chang, Z. Hu, H. B. Liu, W. Hu, Y. She, and X. Tang, *Ceram. Int.*, **44**, S100 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.228>]
- [73] S. K. Ghosh, K. Roy, H. K. Mishra, M. R. Sahoo, B. Mahanty, P. N. Vishwakarma, and D. Mandal, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8**, 864 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05058>]
- [74] T. Zheng, Z. Yue, G. G. Wallace, Y. Du, and M. J. Higgins, *Nanotechnology*, **31**, 375708 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab04cd>]

- 1088/1361-6528/ab96e3]
- [75] A. Samadi and S. Pourahmad, *Int. J. Energy Res.*, **44**, 10087 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/er.5623>]
- [76] X. Z. Chen, M. Hoop, N. Shamsudhin, T. Huang, B. Özkale, Q. Li, E. Siringil, F. Mushtaq, L. D. Tizio, B. J. Nelson, and S. Pané, *Adv. Mater.*, **29**, 1605458 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201605458>]
- [77] C. Ribeiro, V. Correia, P. Martins, F. M. Gama, and S. Lanceros-Mendez, *Colloids Surf., B*, **140**, 430 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.12.055>]
- [78] M. M. Fernandes, P. Martins, D. M. Correia, E. O. Carvalho, F. M. Gama, M. Vazquez, C. Bran, and S. Lanceros-Mendez, *ACS Appl. Bio Mater.*, **4**, 559 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c01125>]