

## 딥코팅에 의한 실크 피브로인막으로 제조한 바이오 압전발전기

김민수<sup>1</sup>, 박상식<sup>1,2</sup> 

<sup>1</sup> 경북대학교 나노소재공학부

<sup>2</sup> 경북대학교 미래과학기술융합학과

### Bio-Piezoelectric Generator with Silk Fibroin Films Prepared by Dip-Coating Method

Min-Soo Kim<sup>1</sup> and Sang-Shik Park<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> School of Nano & Materials Engineering, Kyungpook National University, Gyeongsbuk 37224, Korea

<sup>2</sup> Department of Advanced Science and Technology Convergence, Kyungpook National University Gyeongsbuk 37224, Korea

(Received August 23, 2021; Revised August 30, 2021; Accepted August 30, 2021)

**Abstract:** Piezoelectric generators use direct piezoelectric effects that convert mechanical energy into electrical energy. Many studies were attempted to fabricate piezoelectric generators using piezoelectrics such as ZnO, PZT, PVDF. However, these various inorganic/organic piezoelectric materials are not suitable for bio-implantable devices due to problems such as brittleness, toxicity, bio-incompatibility, bio-degradation. Thus, in this paper, piezoelectric generators were prepared using a silk fibroin film which is bio-compatible by dip-coating method. The silk fibroin films are a mixed state of silk I and silk II having stable  $\beta$ -sheet type structures and shows the  $d_{33}$  value of 8~10 pC/N. There was a difference in output voltages according to the thickness. The silk fibroin generators, coated 10 times and 20 times, revealed the power density of  $16.07 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  and  $35.31 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  using pushing tester, respectively. The silk fibroin generators are sensitive to various pressure levels, which may arise from body motions such as finger tapping, foot pressing, wrist shaking, etc. The silk fibroin piezoelectric generators with bio-compatibility shows the applicability as a low-power implantable piezoelectric generator, healthcare monitoring service, and biotherapy devices.

**Keywords:** Natural driven bio piezoelectric, Biocompatibility, Silk fibroin, Dip coating, Energy harvesting

압전 소자는 기계적 에너지를 전기적 에너지로 변환시켜 주며, 이를 이용하여, 에너지 수확기 [1], 바이오 메디컬 센서 [2,3], 웨어러블 장치 [4]로 이용이 가능하다. 최근 인간의 수명 증가와 무선 장치의 발전으로 인해, 다양한 휴대용 의료기기의 사용이 급격하게 증가하고 있으며, 의료 기기를 인체에 삽입할 경우 전력원의 지속적 공급이 필요하

다. 현재 일반적으로 배터리가 전원으로 사용되나 이를 대체할 영구적인 전력원이 요구되고 있다. 여기에 에너지 하베스팅을 이용하려는 연구가 활발히 진행 중인데, 특히 경량, 단순 구조, 저비용, 생체 적합성과 생분해성을 갖는 인체 삽입형 소자의 개발에 많은 관심이 모아지고 있다. 많은 연구에서 ZnO, PZT, BaTiO<sub>3</sub>, PVDF 등 유/무기 소재를 이용한 에너지 하베스팅 소자는 우수한 출력 특성을 보였으나 [5-9] 이러한 소재들은 생체 부적합성, 취성과 독성 등으로 인해 인체 삽입, 헬스케어 모니터링, 와이어리스 웨어러블 센서 등에서의 적용에 있어 한계가 있다. 이를 해결하기 위하여 앞서 언급한 유무기 소재에 비해 압전계수 등의

✉ Sang-Shik Park; parkss@knu.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.

특성이 우수하진 않지만 최근 콜라겐 [10], 셀룰로즈 [11] 뿐만 아니라, 바이러스 [12], 물고기 부레 [13], 거미줄 [14], 계란 속껍질 [15] 등 압전 특성을 갖는 생체 적합성을 가진 천연 소재를 이용한 압전 발전기에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이러한 발전기는 압전 특성을 이용하는데, 압전 특성은 한 개의 단위 포에서 중심 비대칭적인 구조를 가진 물질이 응력 등 외부 에너지에 의해 구조 변형이 일어나면 자발 분극이 생기며 나타나는 현상(정압전 효과)과 전압을 인가할 때, 시편의 팽창 혹은 수축하는 현상(역압전 효과)을 말한다. 실크는 한 단위포에 silk I과 silk II 물질이 결정을 이루고 있으며, 결정 단위가 중심 비대칭적인 구조를 나타내고 있어, 실크 피브로인(fibroin)에서 압전 특성이 나타난다고 알려져 있다. 본 연구에서는 생체 적합성과 생분해성을 가진 실크를 이용하여 바이오 압전 발전기를 연구하였다.

실크는 두 종류의 단백질로 구성되어 있으며, 이들은 각각 피브로인과 세리신(sericin)으로 불린다. 피브로인 단백질은 단섬유의 섬유 부분을 구성하고 생체 적합성과 생분해성을 가지고 있으며, 높은 기계적 강도, 생물학적 특성, 전기적 특성을 가지고 있다. 반면에 세리신은 수용성 접착제의 기능을 갖는 단백질로 실크 전체 중량의 약 25~30%로 구성되고 피브로인 단백질 겉부분을 둘러싸고 있다 [16]. 피브로인은 소수성을 갖는 결정성 단백질인 반면, 세리신은 친수성을 갖는 비결정성 단백질로 이차적으로 부착된 불순물들이 존재하기 때문에, 산 혹은 알칼리, 요소 등의 용액을 이용하거나, 고온, 고압 기술 등의 방법을 이용하여 세리신을 제거 후 실험을 진행한다 [17]. 실크 피브로인은 결정질과 비정질의 폴리펩타이드가 규칙적으로 교번된 구조를 갖는다. 결정질은  $\beta$ -sheet형과 관련된 silk II 구조와  $\alpha$ -helix,  $\beta$ -sheet, 불규칙 코일상으로 이루어진 준안정상인 silk I 구조로 존재하며, silk I은 다양한 처리방법을 통해 silk II 구조로 전환될 수 있는 것으로 보고된다 [18].

최근 실크를 활용하기 위하여 전계 방사 [1,19,20],  $O_2$  플라즈마 [21], 포토리소그래피 [22] 등을 이용한 실험이 진행되고 있지만 제작 공정이 복잡하고 고비용의 단점이 있다. 따라서 본 실험에서는 이러한 단점을 극복할 수 있는 딥코팅(dip coating)법을 사용하여 실크 피브로인 박막을 제조하였고 이들 막의 구조를 규명하고자 하였으며, 실크 압전 박막의 두께 변화에 따른 특성을 비교하였다. 판상의 압전 발전기를 제작한 후 다양한 부하 환경에서 출력되는 전기적 특성을 평가하였다.

딥코팅법으로 막을 코팅하기 위해 실크 피브로인 용액을 제조하였다. 실크 피브로인의 원재료인 명주는 경북 상

주의 견섬유 업체로부터 구매하여 사용하였다. 견사의 세리신을 제거하기 위해 0.05 mol의 탄산나트륨( $Na_2CO_3$ ) 용액에서 30분간 끓인 후 탈이온수(DI-water)에 30분간 3번 헹구어 잔여 세리신과 탄산나트륨을 제거하였다. 탈이온수에서 실크를 건져내 60°C에서 30분간 실크를 건조시켜, 건조된 실크를 몰 비율  $H_2O:C_2H_5OH:CaCl_2=8:2:1$ 로 제조한 용액에 넣은 후 교반기를 이용하여 70°C에서 24시간 동안 용해시켰다. 완전 용해된 실크에서 염화 칼슘 성분을 제거하기 위해 투석 카세트(Slide-A-Lyzer, Pierce, MWCO 3.5K, USA)를 사용하였으며, 상온에서 36시간 동안 탈이온수를 이용하여 투석을 진행하여 11 wt%의 피브로인 용액을 제조하였다. 150  $\mu m$  두께의 Ti 시트(순도: 99.5%, Nilaco Co., JP)를 기판으로 사용하였고, 11 wt%의 피브로인 용액에 딥코터를 이용하여, 인상 속도 10 mm/s의 속도로 인상하여 코팅을 진행하였다. 코팅된 샘플은 상온에서 15분 건조한 후 60°C의 오븐에서 15분간 추가 건조를 실시하였다. 두께에 따른 특성 변화를 파악하기 위하여 10, 20회를 코팅하여 두께의 변화를 주었다. 피브로인이 코팅되지 않은 Ti 시트 면과 코팅된 면의 상부에 구리 테이프(두께: 70  $\mu m$ , SME, Korea)를 부착한 후, 그 상부에 Cu 와이어(250  $\mu m$ , Nilaco Co., JP)를 부착하여 전극을 형성하였다. 이후 마찰전기, 노이즈 등 외부요소를 최소화하기 위해 폴리프로필렌(polypropylene) 테이프를 이용하여 밀봉한 후, 응력과 수분 등의 외부 환경으로부터 소자를 보호하기 위해 폴리디메틸실록산[polydimethylsiloxane (PDMS): Sylgard, 184 Silicone elastomer]과 경화제를 10:1의 비율로 혼합하여 60°C에서 30분간 경화시켜 소자를 봉지(encapsulation)하였다. 그림 1에 용액 제조부터 압전 발전기 제작까지의 일련의 과정을 개략도로 나타내었다. 코팅된 실크 피브로인 막의 결정 구조를 분석하기 위하여 X-선 회절장치(XRD, Panalytical, Netherlands)를 이용하였고 증착층의 두께 및 성분은 전계 방출 주사전자 현미경(FESEM-EDX, 8230U, Hitachi, Japan)을 사용하여 분석하였다. 라만 분광계[Raman, Renishaw (inVia reflex), UK]와 FT-IR 분광계[PerkinElmer (Frontier), USA]를 이용하여 피브로인 박막의 구조 분석을 진행하였다. 발전 특성의 평가를 위해 누름 시험기(pushing tester), 손가락 두드림, 손목 흔들기, 발 누름 등을 이용하여 제작된 소자에 응력을 가하였고 출력되는 전압과 전류는 오실로스코프(TBS 2000 Digital Oscilloscope, Tektronix, USA)와 전류 증폭기(SR570 Current Preamplifier, Stanford Research Systems, USA)를 이용하여 측정하였다. 압전 상수,  $d_{33}$  는  $d_{33}$  meter (YE2730A, Global Sensor Technology, UK)를 이용하여 측정하였다.

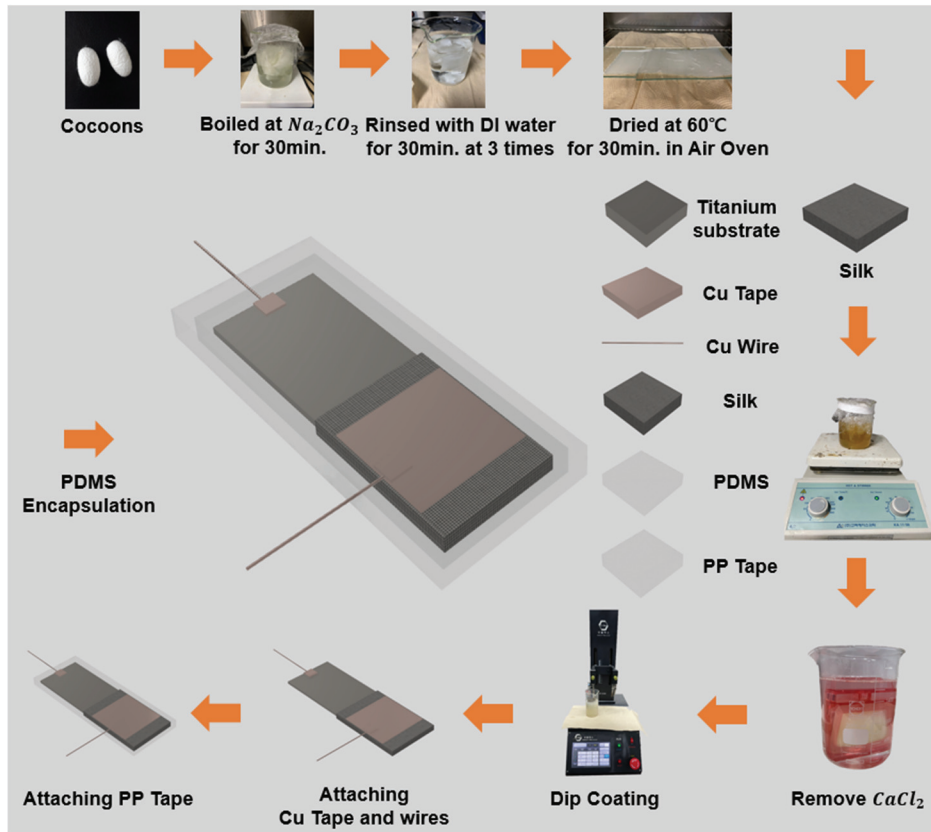


Fig. 1. Schematic diagram showing fabrication process of the silk fibroin piezoelectric generator.

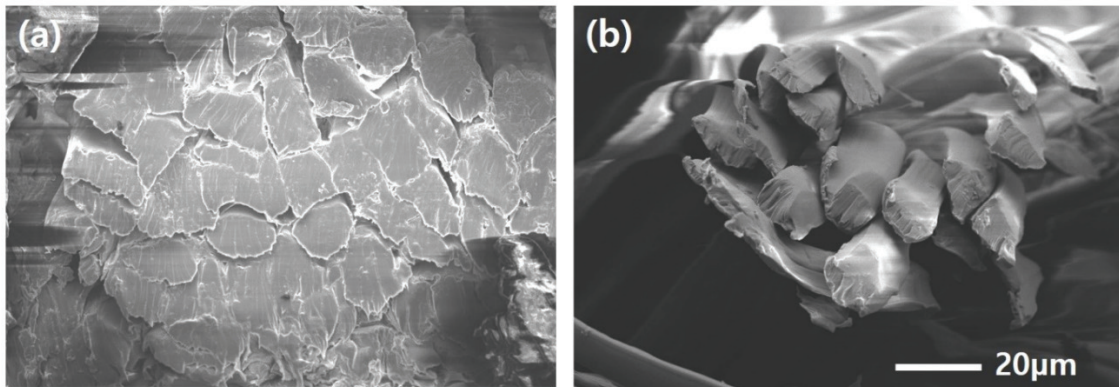


Fig. 2. SEM cross-section images of silk fabrics (a) before and (b) after sericin removal (degumming).

피브로인 단백질만을 이용한 압전성을 확인하기 위해 실크섬유 외부를 구성하는 세리신을 탄산나트륨을 이용하여 제거하였다. 그림 2는 세리신 제거 후 실크섬유의 SEM 이미지를 보인다. 처리 전 피브로인을 피복하고 있던 세리신이 제거되면서 피브로인 가닥이 분리되어 선명하게 나타난다. 세리신의 제거 정도를 확인하기 위해 식 (1)을 이

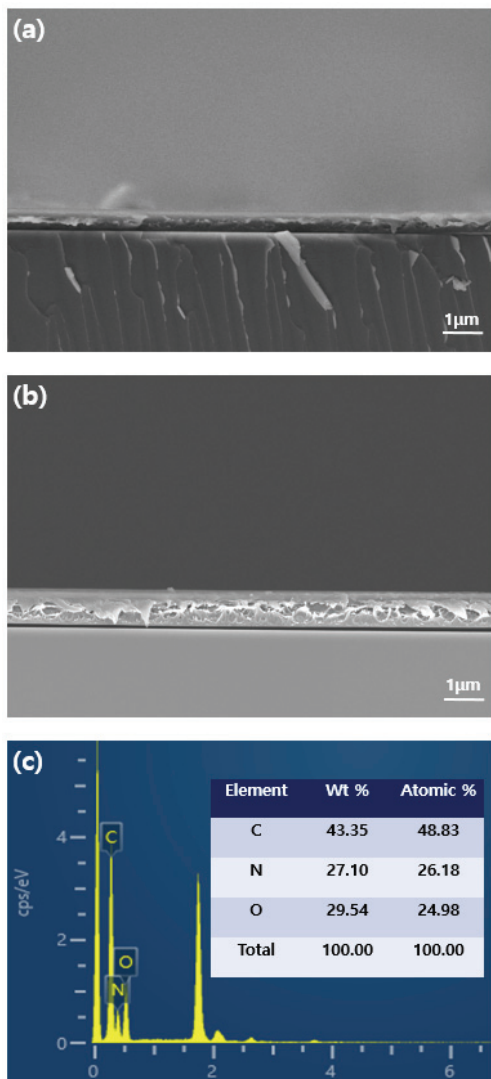
용하여 세리신 제거 전후 실크의 무게를 비교하여 감소율을 측정하였다.

$$\text{무게감소율(\%)} = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100 \quad (1)$$

$w_1$ : 세리신 제거 전 무게,  $w_2$ : 세리신 제거 후 무게

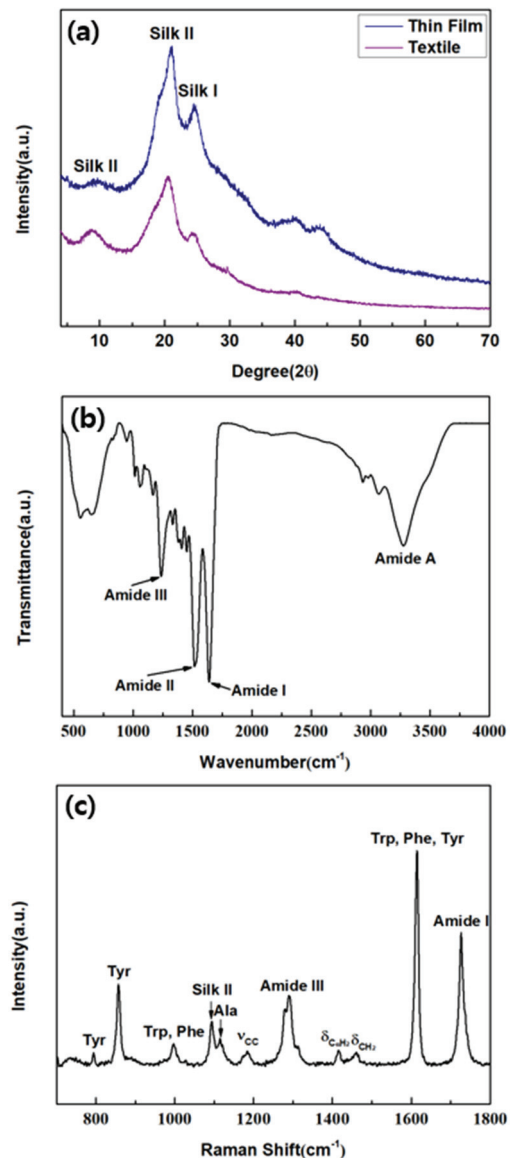
일반적으로, 실크가 함유하고 있는 세리신의 양은 전체 무게의 25~30%로 알려져 있는데 본 실험에서 세리신을 제거하였을 때, 27%의 무게 감소율을 나타냈는데 이는 세리신 대부분이 제거되었음을 보이는 결과이다.

그림 3(a)와 (b)는 횡수를 달리하여 딥코팅한 실크 피브로인 막의 SEM 단면 이미지를 나타낸다. 코팅 횡수에 따른 두께 변화를 보이는데, 10회와 20회 코팅한 시편은 각각 평균 607 nm와 871 nm의 두께를 보여준다. 그림 3(c)는 SEM-EDX 결과를 보이는데, C, N, O의 원소만 확인되었다. 이러한 요소들은 실크가 카르복실기, 카르보닐기, 아미노산 단백질이 존재함을 의미하며 [15], 이러한 결과는 그림 4(b), (c)의 결과가 뒷받침해 준다.



**Fig. 3.** FE-SEM cross section images of silk fibroin coated with (a) 10 times and (b) 20 times, and (c) EDX data of coated silk fibroin.

그림 4는 XRD와 FT-IR, Raman 분광계를 이용한 실크 피브로인 막의 분석 결과이다. 그림 4(a)는 탄산나트륨 용액에서 디거밍(degumming)된 섬유와 비교한 딥코팅한 피브로인 막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 두 시편은  $9.7^\circ$ 와  $21^\circ$ 에서 전형적인 silk II 피크가  $24.7^\circ$ 에서 silk I 피크가 관찰되는데 이들 피크는 실크 막이 안정된  $\beta$ -sheet형의 결정구조로 이루어졌음을 의미한다 [18]. 실크의 디거밍이 진행되는 동안 비연속적인 비정질 영역과 N-, C- 말단 영역이 손상을 입으면서 결정질 피크가 나타나는 것이라



**Fig. 4.** (a) XRD patterns, (b) FT-IR spectrum in the region of  $400\sim 4,000\text{ cm}^{-1}$ , and (c) Raman spectrum in the region of  $800\sim 1,800\text{ cm}^{-1}$  for silk fibroin film.

보고된 바 있다 [23]. 또한 섬유에 비해, 피브로인 막의 피크 강도가 증가함을 보이는데, 이는 용융 후 막으로 형성되었을 때, 결정화도가 증가함을 의미하며 이로 인해 양호한 압전성을 예상할 수 있다.

그림 4(b)는 FT-IR 스펙트럼인데  $3,277\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,640\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,517\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,237\text{ cm}^{-1}$ 의 파수에서 피크가 나타나는데 이는 각각 amide A, amide I, amide II, amide III 밴드이다. Silk II의  $\beta$ -sheet에 있는 amide I, amide II, amide III에 있는  $\beta$ -sheet의 피크는 각각  $1,625\sim 1,640$ ,  $1,515\sim 1,525$  and  $1,265\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고, silk I의  $\alpha$ -나선 구조에서는 각각  $1,650\sim 1,658$ ,  $1,545$ , and  $1,240\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것으로 보고된다 [24]. 따라서 본 연구에서 제조된 실크 피브로인 막은 silk I과 silk II 구조가 혼재된 상태로 판단된다.

그림 4(c)는 Raman 분광기를 이용하여 분석한 피브로인 막의 스펙트럼으로 amide I, amide III 밴드와 alanine (Ala) 구조, silk II 피크 등을 보인다. 시편에서 나타난 피크들은 표 1에 모두 기술하였다. 라만 분광계를 이용한 흡수 피크에서 전형적인 silk II 흡수층이 나타났고 Ala와 Phe (phenylalanine)와 silk I 배열 피크를 통해 실크 구조인 Ala-Gly (glycine) 구조를 확인할 수 있다. Silk I에서 silk II로의 상변이는 Ala-Gly 구조에 의해 일어나며,  $\alpha$ -아미노산 중 하나인 Ala의 잔여물들로 인해  $\beta$ -sheet들이 구성된다. 라만 분광계에서 Trp (tryptophan), Tyr (tyrosine)를 확인할 수 있어, 실크의 콜라겐 나선 구조의 존재를 확인할 수 있다 [25]. 이를 통해서 제조된 실크 막은 카르복실기, 카르보닐기, 아미노산으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

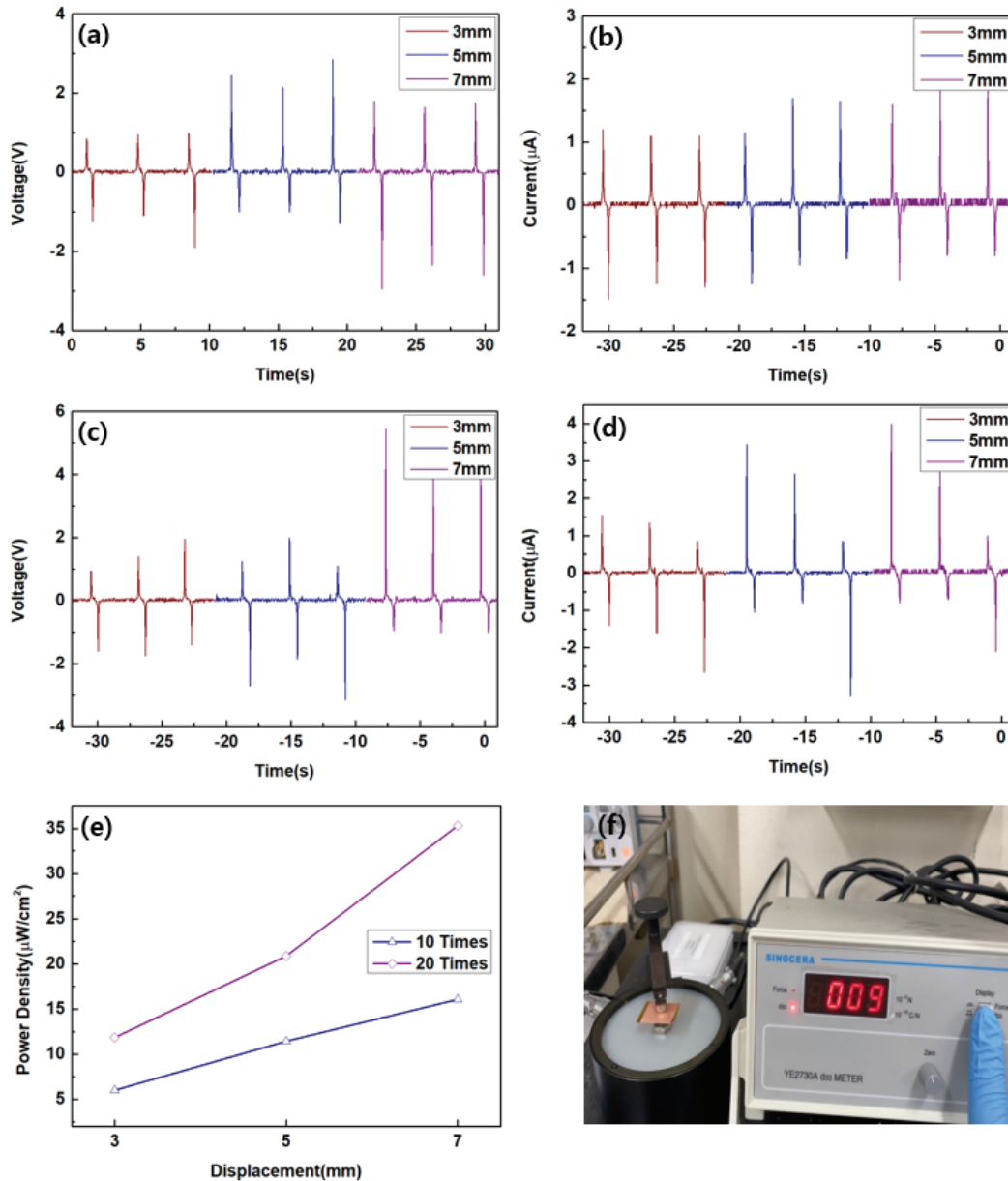
**Table 1.** Assignment of Raman shift.

Raman shift	Assignment
1,726	Amide I
1,614	Trp, Phe, Tyr
1,460	$\delta_{CH_2}$
1,414	$\delta_{C\alpha H_2}$
1,289	Amide III Silk I configuration
1,278	
1,184	$v_{CC}$
1,115	Ala
1,094	Silk II
997	Trp, Phe
857	Tyr
794	Tyr

그림 5는 누름 시험기(pushing tester)를 이용하여 압축응력 조건에서 출력되는 전기적 특성이다. 실크 피브로인을 10회와 20회 각각 코팅하여 제작된 발전기 시편에 3 mm, 5 mm, 7 mm의 변위가 발생하도록 응력을 가하였다. 변위가 증가함에 따라 두 시편에서 출력되는 전압과 전류는 증가하는 경향을 보인다. 그림 5(a), (b)에서 10회 코팅 시편으로부터의 전압은 각 변위별 각각 2 V, 3.45 V, 4.35 V가 출력되었고 전류는 2.35  $\mu\text{A}$ , 2.6  $\mu\text{A}$ , 2.9  $\mu\text{A}$ 가 출력되었다. 계산한 전력밀도는  $6\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,  $11.43\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,  $16.07\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 를 보였다. 그림 5(c) 및 (d)의 20회 코팅 시편은 10회 코팅시편에 비해 출력 값의 증가를 보이는데 각 변위별 약 3.15 V, 3.95 V, 6.3 V의 전압과 2.95  $\mu\text{A}$ , 4.15  $\mu\text{A}$ , 4.4  $\mu\text{A}$ 의 전류를 출력하였으며, 전력밀도는 그림 5(e)에 보인 것처럼 각각  $11.84\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,  $20.88\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,  $35.31\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 를 나타내었다. Khatua 그룹에서 거미줄(spider silk)을 적용한 나노 발전기의 경우 출력 전압은 높으나 낮은 전류로 인해 각각  $3.23\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 전력밀도를 보이며 [14], 기타 바이오 소재를 적용한 경우에 비해서도 양호한 특성을 보인다 [12,13]. 또한 10회 코팅 시편에 비해 20회 코팅 시편의 경우 출력전압과 전류의 증가를 보이는데 이는 두께의 증가에 의한 결과로 판단할 수 있다. 그림 5(f)는 실크 피브로인 막에서 측정된  $d_{33}$  값으로 0.25 N의 인가하중과, 110 Hz의 주파수 조건에서 8~10 pC/N을 보였다. Fukada [26], Yucel [27] 등이 보인 1~1.5 pC/N보다 큰 값이다. 압전 계수는 측정 시 인가하중, 주파수 등에 따라 다르게 나타날 수 있다. 그럼에도 본 연구에서 제조된 실크 피브로인 막이 치토산, ~9.49 pC/N [28]이나 셀룰로오스, ~6.4 pC/N [29]과 같은 바이오 압전 소재와 견줄 만한 값이라 할 수 있다.

그림 6은 인체의 움직임에서 발생하는 응력에 의해 출력되는 전압을 비교한 결과이다. 그림 6(a)는 압전 발전기를 손가락으로 가볍게 두드렸을 때 출력되는 전압을 보이는데, 10회 코팅시편은 피크 두 피크로 약 4 V의 전압을, 20회 코팅시편의 경우 약 13.5 V의 전압을 출력하였다. 그림 6(b)는 발을 이용해서 시편을 주기적으로 누르면서 측정한 결과인데, 10회와 20회 코팅 시편은 각각 평균 약 2.6 V, 8.6 V로 출력되었다. 그림 6(c)의 손목 흔들기를 하였을 때, 출력 전압은 각각 3.7 V, 4.4 V로 출력되었다. 그림 6(d)에서 보인 것처럼 실크 피브로인 막을 적용한 압전 발전기를 LED 전구에 연결하여 손가락 두드림을 주었을 때 전구가 밝혀지는 것을 확인할 수 있다.

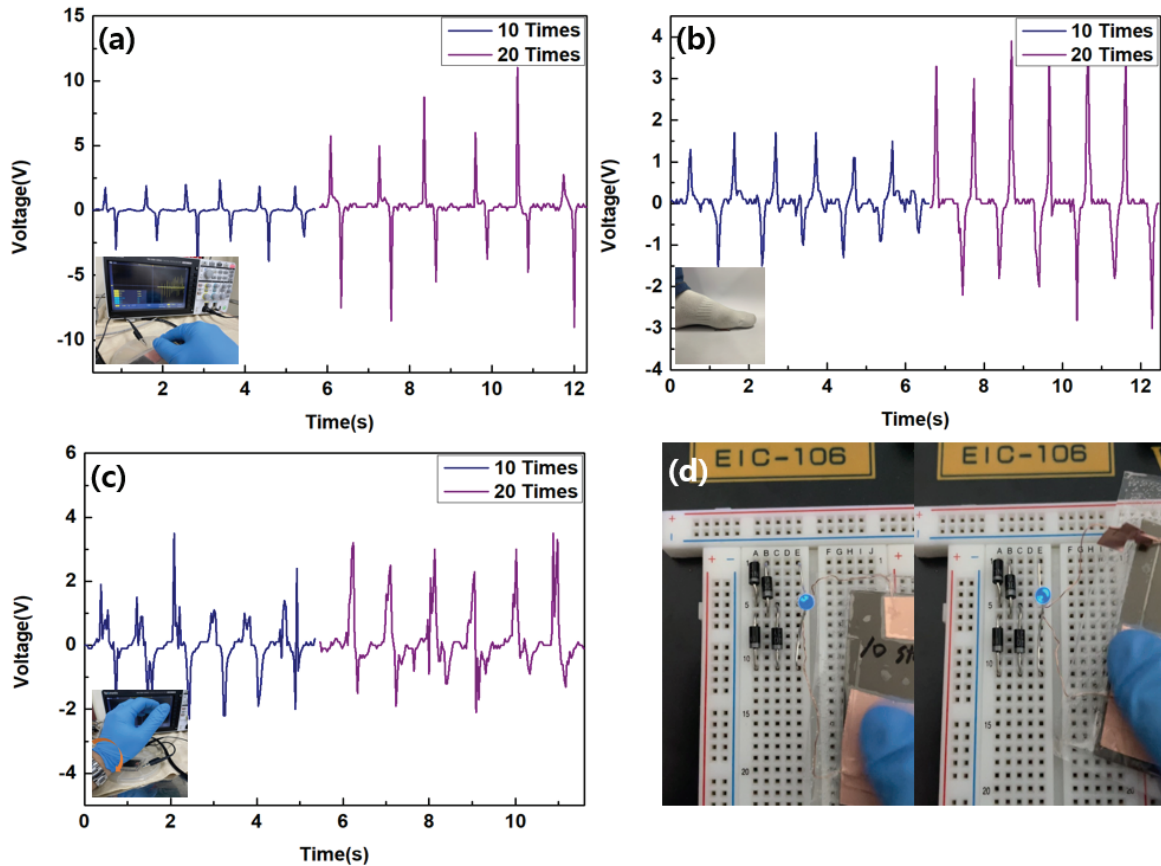
본 연구에서는 Ti 기판 위에 세리신을 제거한 실크 피브로인 막을 딥코팅을 이용하여 코팅하고, 코팅 주기를 변수로 하여 이에 따른 전기적 특성을 평가하였다. 상온에서 코



**Fig. 5.** The output performance of silk fibroin generator using pushing tester (a,b) output voltage and current from 10 times, (c,d) 20 times coated samples, (e) power density of 10 times and 20 times at each displacement, and (f)  $d_{33}$  value of silk fibroin films.

팅한 실크 피브로인 막은 세리신 제거 과정과 무관하게 화학적·구조적으로 안정적인 상태로 코팅이 되었고, 추가적인 열처리가 없어도  $\beta$ -sheet로 인한 압전 특성을 보였다. 실크 피브로인 막의  $d_{33}$  값은 0.25 N, 110 Hz의 조건에서 8~10 pC/N을 나타냈다. 출력 특성은 두께에 따라 차이를 보였으며, 실크 압전 발전기는 압전 막의 두께가 증가하고, 변위가 커질수록, 출력 값이 증가하였다. 실크 압전 발전기의 최대 전압, 전류, 전력밀도는 10회, 20회 코팅 시편에

서 각각 4.35 V, 6.3 V, 2.9  $\mu\text{A}$ , 4.4  $\mu\text{A}$ 와 16.07  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ , 35.31  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 를 보였다. 손가락 두드리기, 손목 흔들기, 발누름 등의 다양한 조건에서 전압, 전류가 출력됨을 보였다. 더 높은 출력 특성을 얻기 위해 코팅과 열처리 조건 등 공정을 개선할 필요가 있으나, 본 연구를 통해 딥코팅법으로 제조한 실크 피브로인 압전 발전기는 저전력 소형 소자 및 메디컬 센서, 인체 삽입형 소자 등 메디컬 디바이스에의 적용이 가능할 것으로 예상된다.



**Fig. 6.** Output performance between 10 times and 20 times from (a) finger tapping, (b) foot compress, (c) wrist shaking, and (d) illumination of the blue LED (left 10 times, right 20 times) by light finger tapping.

**ORCID**

Sang-Shik Park

<https://orcid.org/0000-0001-8365-1017>

**감사의 글**

이 논문은 2021년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2020R111A3072902). 또한 2021년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2021R1A5A8033165).

**REFERENCES**

[1] V. Sencadas, C. Garvey, S. Mudie, J.J.K. Kirkensgaard, G. Gouadec, and S. Hauser, *Nano Energy*, **66**, 104106 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104106>]

[2] T. Li, M. Qu, C. Carlos, L. Gu, F. Jin, T. Yuan, X. Wu, J. Xiao, T. Wang, W. Dong, X. Wang, and Z. Q. Feng, *Adv. Mater.*, **33**, 2006093 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202006093>]

[3] C. Thevenot, D. Rouxel, S. Sukumaran, S. Rouabah, B. Vincent, S. Chatbouri, and T. B. Zineb, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 50420 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1002/app.50420>]

[4] C. Lagomarsini, C. Jean-Mistral, G. Lombardi, and A. Sylvestre, *Smart Mater. Struct.*, **28**, 035003 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-665x/aaf34e>]

[5] H. Gullapalli, V.S.M. Vemuru, A. Kumar, A. Botello-Mendez, R. Vajtai, M. Terrones, S. Nagarajaiah, and P. M. Ajayan, *Small*, **6**, 1641 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201000254>]

[6] M. Y. Choi, D. Choi, M. J. Jin, I. Kim, S. H. Kim, J. Y. Choi, S. Y. Lee, J. M. Kim, and S. W. Kim, *Adv. Mater.*, **21**, 2185 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200803605>]

[7] K. I. Park, J. H. Son, G. T. Hwang, C. K. Jeong, J. Ryu, M. Koo, I. Choi, S. H. Lee, M. Byun, Z. L. Wang, and K. J. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, 2514 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201305659>]

[8] L. Jin, S. Ma, W. Deng, C. Yan, T. Yang, X. Chu, G. Tian, D. Xiong, J. Lu, and W. Yang, *Nano Energy*, **50**, 632 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.010>]

- <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.068>
- [9] M. Åkerfeldt, A. Lund, and P. Walkenström, *Text. Res. J.*, **85**, 1789 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1177/0040517515578333>]
- [10] D. Denning, J. I. Kilpatrick, E. Fukada, N. Zhang, S. Habelitz, A. Fertala, M. D. Gilchrist, Y. Zhang, S.A.M. Tofail, and B. J. Rodriguez, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **3**, 929 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b00183>]
- [11] L. Csoka, I. C. Hoeger, O. J. Rojas, I. Peszlen, J. J. Pawlak, and P. N. Peralta, *ACS Macro Lett.*, **1**, 867 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/mz300234a>]
- [12] B. Y. Lee, J. Zhang, C. Zueger, W. J. Chung, S. Y. Yoo, E. Wang, J. Meyer, R. Ramesh, and S. W. Lee, *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 351 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.69>]
- [13] S. K. Ghosh and D. Mandal, *Nano Energy*, **28**, 356 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.030>]
- [14] S. K. Karan, S. Maiti, O. Kwon, S. Paria, A. Maitra, S. K. Si, Y. Kim, J. K. Kim, and B. B. Khatua, *Nano Energy*, **49**, 655 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.014>]
- [15] S. K. Karan, S. Maiti, S. Paria, A. Maitra, S. K. Si, J. K. Kim, and B. B. Khatua, *Mater. Today Energy*, **9**, 114 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.05.006>]
- [16] C. Vepari and D. L. Kaplan, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 991 (2007), [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.013>]
- [17] P. Aramwit, S. Kanokpanont, T. Nakpheng, and T. Srichana, *Inter. J. Mol. Sci.*, **11**, 2200 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms11052200>]
- [18] Y. Qi, H. Wang, K. Wei, Y. Yang, R. Y. Zheng, I. S. Kim, and K. Q. Zhang, *Int. J. Mol. Sci.*, **18**, 237 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms18030237>]
- [19] H. J. Kim, J. H. Kim, K. W. Jun, J. H. Kim, W. C. Seung, O. H. Kwon, J. Y. Park, S. W. Kim, and I. K. Oh, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1502329 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201502329>]
- [20] Y. Guo, X. S. Zhang, Y. Wang, W. Gong, Q. Zhang, H. Wang, and J. Brugger, *Nano Energy*, **48**, 152 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.033>]
- [21] X. S. Zhang, J. Brugger, and B. Kim, *Nano Energy*, **20**, 37 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.036>]
- [22] J. Joseph, S. G. Singh, and S.R.K. Vanjari, *IEEE Electron Device Lett.*, **39**, 749 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1109/LED.2018.2816646>]
- [23] W. I. Abdel-Fattah, N. Atwa, and G. W. Ali, *Prog. Biomater.*, **4**, 77 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s40204-015-0039-x>]
- [24] H. Y. Wang and Y. Q. Zhang, *Soft Matter*, **9**, 138 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c2sm26945g>]
- [25] P. Monti, P. Taddei, G. Freddi, T. Asakura, and M. Tsukada, *J. Raman Spectrosc.*, **32**, 103 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.675>]
- [26] E. Fukada, *Biorheology*, **32**, 593 (1995). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0006-355X\(95\)00039-C](https://doi.org/10.1016/0006-355X(95)00039-C)]
- [27] T. Yucel, P. Cebe, and D. L. Kaplan, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 779 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201002077>]
- [28] E. Praveen, S. Murugan, and K. Jayakumar, *RSC Adv.*, **7**, 35490 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ra04752e>]
- [29] S. Rajala, T. Siponkoski, E. Sarlin, M. Mettänen, M. Vuoriluoto, A. Pammo, J. Juuti, O. J. Rojas, S. Franssila, and S. Tuukkanen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 15607 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaami.6b03597>]