



〈연구논문〉

ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지

J. Korean Inst. Surf. Eng

Vol.54, No.6, 2021.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.6.324>

## Triboelectric Nanogenerator (TENG)를 위한 Rutile TiO<sub>2</sub> 박막 성능 및 특성 평가

문지현<sup>a, ∇</sup>, 김한재<sup>a, ∇</sup>, 김호배<sup>a, \*</sup>, 안지훈<sup>a, \*</sup><sup>a</sup>한양대학교 ERICA 재료화학공학과

### Evaluating the performance and characteristics of Rutile TiO<sub>2</sub> thin film for Triboelectric Nanogenerator (TENG)

Ji-Hyeon Moon <sup>a, ∇</sup>, Han-Jae Kim <sup>a, ∇</sup>, Hyo-Bae Kim <sup>a, \*</sup>, Ji-Hoon Ahn <sup>a, \*</sup><sup>a</sup>Department of Materials Science and Chemical Engineering, Hanyang university, 55 Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu, Ansan 15588, Gyeonggi-do, Republic of Korea

(Received 30 November, 2021 ; revised 17 December, 2021 ; accepted 22 December, 2021)

#### Abstract

As energy harvesting technology becomes important in relation to environmental issues, piezoelectric materials that convert mechanical energy into electrical energy are attracting attention. However, PZT, a representative material for piezoelectricity, is becoming difficult to use due to the problem that its components can cause environmental pollution. For this reason, recent research suggests a triboelectric nanogenerator (TENG) that generates energy through the combined effect of triboelectricity and electric induction for alternative piezoelectric devices. In TENG, electrical power is determined by the dielectric constant, thickness, and grain generation of the charged material. Therefore, in this study, a Rutile phase TiO<sub>2</sub> thin film with high dielectric constant was formed using the spin-coating process and the effect of annealing was investigated. For electrical analysis, a TENG device was fabricated using PTFE as a material with an opposite charge, and electrical output according to film thickness and grain formation was comparatively analyzed.

*Keywords* : TiO<sub>2</sub>, PTFE, Triboelectric nanogenerator, Sol-gel process, Energy harvesting

## 1. 서 론

에너지 하베스팅(Energy harvesting)은 자연에서 버려진 에너지를 전기에너지로 변환하는 기술로 화석 연료의 고갈 및 기후 변화, 환경오염 등의 환경문제의

해결책으로 주목받고 있다. 더욱이, 사물인터넷(IoT)의 웨어러블(Wearable) 디바이스와 같이 소형화, 휴대성이 강조되는 기기에 기존 배터리를 소형화하여 사용하기엔 용량, 수명, 유지비용 등과 같은 명확한 한계가 존재함에 따라, 이를 대체 또는 보완하기 위한 수단으로 에너지 하베스팅 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 그 중에서도 역학적인 에너지를 전기에너지로 바꾸고, 다른 하베스팅 기술에 비해 비교적 투자비용 및 운영비용이 적은 실용적인 압전 소자가 주목받고 있다.

\*Corresponding Author: : Ji-Hoon Ahn, Hyo-Bae Kim  
Department of Materials Science and Chemical Engineering,  
Hanyang university  
Tel: +82-31-400-5220 ; Fax: +82-417-3701

E-mail: ajh1820@hanyang.ac.kr, bkim9510@hanyang.ac.kr

<sup>∇</sup>These authors contributed equally to this work.

압력에 의해 전위를 생성하는 효과인 압전 효과는 1880년 프랑스 과학자인 Jacques Curie와 Pierre Curie에 의해 석영 크리스탈에서 처음 발견되었다[1]. 그 후, 2차 세계대전을 거쳐, 더 높은 압전 상수를 나타내는 강유전체 인공 재료를 발견하였으며, 매우 우수한 압전 특성을 가지는 barium titanate( $BaTiO_3$ )와 lead zirconate titanate ( $PbZrTiO_3$ )와 같은 인공 소재 개발에 성공하였다[2]. 압전 소자는 이러한 강유전성 재료를 포함한 소자로서, 보통 기계적 힘을 전기에너지로 바꾸는 것으로 쓰이지만 기계적 에너지와 전기에너지의 상호 변환이 가능하다는 장점이 있다[3]. 특히 주 재료 중 하나인 PZT 계열은 우수한 압전 특성과 저렴한 가격으로 가장 폭 넓게 응용되고 있으나, PZT 제조 시 높은 소결 온도에서 PbO가 휘발하는 문제를 해결하기 위해 분말을 사용해야하는 번거로움으로 인한 양산성의 어려움과 납으로 인한 심각한 환경오염을 일으킬 수 있는 단점을 가진다[4]. 또한 작은 사이즈와 적은 진동으로 전기 에너지를 내기에 불리하다는 연구 결과가 있다[5]. 따라서, 압전 소자의 장점은 포함하며 단점을 대체할 수 있는 분야인 마찰전기를 이용한 에너지 하베스팅 방식이 새롭게 대두되고 있다. 마찰 전기 에너지 하베스팅은 대전 물질들이 접촉된 후, 분리 시 표면에 각각 양과 음의 전하가 발생하는 대전 원리를 이용한 에너지 하베스팅으로, 역학 에너지를 통해 대전을 일으켜 전기 에너지로 변화시키는 마찰전기 나노 발전기(Triboelectric nanogenerator, TENG)를 만들 수 있다[6]. 대전 시 표면 전하밀도가 높을수록 마찰전기 나노 발전기의 전기적 성능이 증가하게 되는데, 이때 표면 전하밀도는 같은 대전 물질이라도 대전 물질의 두께와 유전율에 영향을 받으므로 적절한 재료와 두께 선택이 필수적으로 요구된다.

마찰대전 시 사용되는 주 대전 물질은 서로 다른 마찰 전기 극성을 가지는 재료로 음 전하 대전 물질은 주로 폴리머 류를 사용한다, 그 중 PTFE는 내마모성, 내부식성과 평평한 표면을 갖는다는 장점과 더불어 높은 전기음성도를 가져 전자 당김 능력이 강해 상대적으로 더 많은 전자를 뺏을 수 있다. 따라서 강한 음전하성을 바탕으로 마찰전기 나노 발전기의 접촉 전압 차이를 높이기 때문에 대표적인 음 전하 대전물질로서 많은 연구가 진행되었다[7]. 양 전하 대전 물질은 금속, 세라믹, 폴리머 류를 사용하며, 각각이 가진 단점을 보완하기 위해 세라믹과 폴리머를 복합하는 것과 같이 복합 재료를 사용하기도 한다[8]. 그 중 세라믹 물질은 높은 상대 유전율을 가지고 있어 마찰전기 나노 발전기의 표면 전하 밀도를 높이는 데에 큰 역할을 한다.

양 전자 대전물질 중  $TiO_2$ 는 인체에 무해하고 가격이 저렴하며 온도를 통해 결정상을 바꾸어 쉽게 유전율을 높일 수 있다는 장점을 가진다. 특히, Rutile상의  $TiO_2$ 는 114의 높은 유전율을 가지는 것으로 보고되어이 이 특성을 양의 대전물질로써 사용되기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한  $TiO_2$  와 PTFE를 실제 대전 물질로 사용하여 물질의 표면을 바꾸거나, 복합 물질을 첨가해 TENG의 표면 전하 밀도를 높이는 연구 또한 진행 중이다[10, 11].

따라서 본 연구에서는  $TiO_2$ 와 PTFE를 각각 양의 대전물질과 음의 대전물질로 사용하는 마찰전기 나노 발전기(triboelectric nanogenerator)를 Sol-gel 공정과 Spin-Coating 공정을 통해 제작하였으며, Spin-Coating 횟수와 열처리 온도에 따른 결정성, 전기적 특성 분석을 통해  $TiO_2$ -PTFE TENG가 가지는 성능을 평가하였다.

## 2. 실험방법 및 결과

### 2.1 실험방법

이 연구에서, Sol-Gel은 TTIP(Titanium-tetra-isopropoxide,  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ , ALDRICH Co., Ltd)를 기반으로 제작하였다. 먼저 Sol-Gel을 만들기 위해 Vial에 TTIP, Ethanol(Ethyl alcohol  $CH_3CH_2OH$ , ALDRICH Co., Ltd) 10 ml를 넣고 Magnetic bar로 Stirrer 위에 10분간 교반 한 뒤, 만들어진 Milky white solution을 얻는다. 이 후 추가로 Acetylacetone(2,4-Pentanedione,  $CH_3COCH_2COCH_3$ , JUNSEI Co., Ltd) 3 ml을 넣고 30분 간 교반을 시켜준다. 이때 Acetylacetone은 Anatase 상에서 Rutile 상으로 상 변화시켜주는 것을 도와주는 물질이므로, 원활히 상 변화가 이루어지기 위해 충분한 양의 Acetylacetone이 필요하다[12]. 얻어진 Solution에서 Ethanol 10 ml을 넣은 뒤 3 시간동안 교반 하여 투명한 초록 빛의 Solution을 얻는다. 얻은 최종 Solution에 Cap을 닫고 48 시간동안 open-air 상태에 두어 진한 노란 빛의 Sol-Gel화된  $TiO_2$  Rutile 전구체인 Sol-Gel을 얻었다. 만든  $TiO_2$  Rutile 전구체의 Sol-Gel을 2x2 cm Si Wafer 기판에 Spin-Coating 과정을 이용하여 10 s, 3000 RPM으로 균일한 박막을 증착 한 뒤, Hot plate 위에 올려놓고 10 분의 Drying과정을 1 Cycle로 기준하여 진행했다. 총 1개의 1 Cycle을 진행한 Sample, 3개의 3 Cycles을 진행한 Sample, 1개의 5 Cycles 진행한 Sample, 1개의 7 Cycles 진행한 Sample을 각각 준비했다. 총 6 개의 Sample들을 RTA로  $N_2$  분위기에서 20 minutes

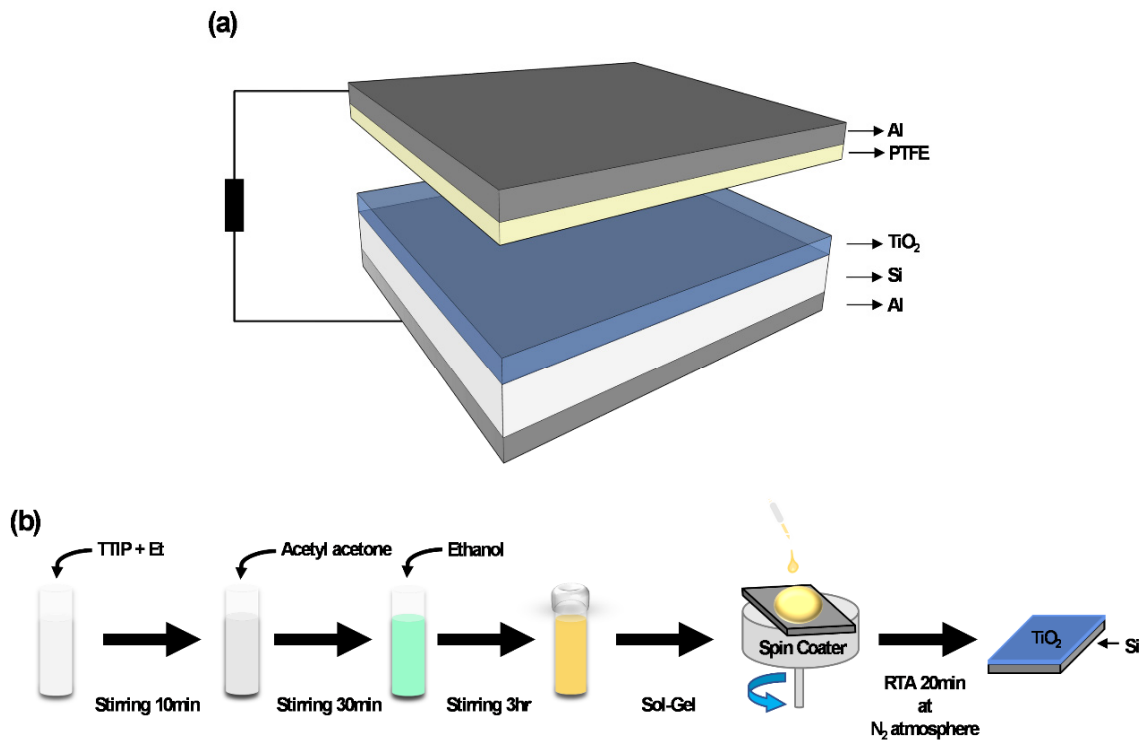


Fig. 1. a) Experimental device design of TENG b) Schematic illustration the process steps of Rutile  $\text{TiO}_2$  Film for TENG

동안 1, 3, 5, 7 Cycles Sample 각각 1개씩  $800^\circ\text{C}$  Annealing 하고 2개의 3 Cycles Sample을  $700^\circ\text{C}$  와  $900^\circ\text{C}$ 로 Annealing 하여 Rutile 결정상의  $\text{TiO}_2$  Film을 Si 기판 위에 만들어 양의 전하를 모아 주게 하였다. 반대 전하의 마찰 전기를 일으키기 위해 사중에서 파는 Aluminum 과 PTFE tape를 각각 구입하여  $2 \times 2$  cm로 만든 후 PTFE를 Aluminum에 부착하였다. TENG의 전기적 출력 값을 측정하기 위하여 각각 악어 케이블로 연결한 뒤, 상온에서 오실로스코프(DSOX4154A, KEYSIGHT)로 실험하였고 결과값을 Origin을 통해 출력하였다. 만든  $\text{TiO}_2$  Film의 두께와 상태를 자세히 확인하기 위하여 SEM을 Cross Section으로 측정하였고, 각각의 Sample의  $\text{TiO}_2$  Film에서 Rutile 상이 어느 정도 검출되었는지 보기 위하여 X선 회절분석기(GI-XRD, SmartLab, Rigaku)를 통해 확인하였다. XRD의 초기 빔은  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ )을  $20^\circ \sim 80^\circ$ 의 각도로 Sample들에 투사하여 측정 후 각각의  $\text{TiO}_2$  Film Rutile 상 비교를 Origin으로 출력하였다.

## 2.2 결과

Sol-Gel 을 통해 완성된  $\text{TiO}_2$  TENG 의 개략도는 Fig. 1a 를 통해 알 수 있다. 완성된 TENG 의 양전하 대전물질인  $\text{TiO}_2$  는 Fig. 1b 와 같은 공정과정을 거쳐 Si 기판 위에 형성시켰다. Fig. 2 는 Sol-Gel 을 3 번 Spin-Coating 한 TENG 소자를 각각  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,

$900^\circ\text{C}$ 로 Annealing 한 TENG 의 출력 변화 (Fig. 2a~c) 와  $\text{TiO}_2$  를 1 번, 3 번, 5 번, 7 번 Spin-Coating 한 TENG 소자를  $800^\circ\text{C}$  에서 Annealing 한 TENG 출력 변화를 보여준다. (Fig. 2d, 2b, 2e, 2f) 제작된 TENG 의  $\text{TiO}_2$  박막은 PTFE Tape 와 접촉시켰고 전극으로는 각각 Al 을 사용하여 오실로스코프에 외부 부하 저항으로  $10 \text{ M}\Omega$  을 연결한 뒤 힘  $3 \text{ kgf}$ , 주기  $5 \text{ Hz}$  로 반복적으로 접촉시켜 출력 전압을 산출하였다. Annealing 온도에 따른 TENG 의 출력 값을 비교한 결과, Sol-Gel 을 3 번 Spin-Coating 후  $800^\circ\text{C}$  에서 Annealing 한 TENG 에서 약  $20 \text{ V}$  로 가장 높은 값을 보여주었다. (Fig. 2b) Spin-Coating 횟수 차이로 TENG 의 출력 값을 비교한 결과도 3 Cycles 후  $800^\circ\text{C}$  에서 Annealing 한 TENG 가 마찬가지로 가장 높은 값을 보여준다. (Fig. 2b)

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V}{d} \quad (1)$$

이러한 결과의 원인은 식(1)의 이론 모델 식을 통해 확인할 수 있다[13]. 식(1) 중,  $\sigma$ 는 표면 전하밀도,  $\epsilon_0$ 는 진공 유전율,  $\epsilon_r$ 는 상대 유전율,  $d$ 는 두께, 그리고  $V$ 는 전하 포텐셜 차를 의미한다. 표면 전하 밀도는 상대 유전율에 비례하고, 박막의 두께에 반비례한다. 따라서, 만든 유전층의 두께가 얇고 유전율이 큰 물질일수록 이동하는 전하의 양이 커져 출력 전압을 높일 수 있다.

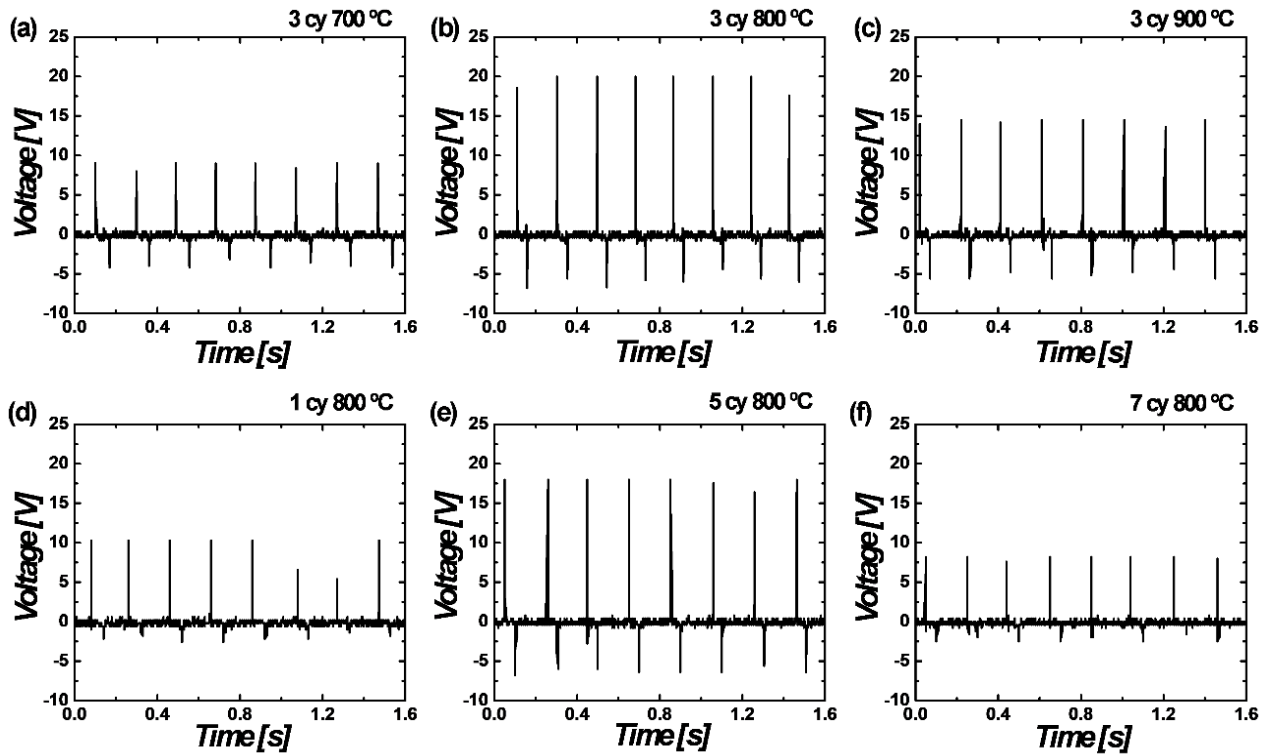


Fig. 2. Voltage outputs of TENG based on TiO<sub>2</sub> Film. a) annealed at 700 °C (3 cycles), b) annealed at 800 °C (3 cycles), c) annealed at 900°C (3 cycles), d) annealed at 800 °C (1 cycles), e) annealed at 800 °C (5 cycles), f) annealed at 800 °C (7 cycles).

Fig. 2에서 나온 출력 값들의 결과를 뒷받침 하기위해, 제작한 TiO<sub>2</sub> Film의 SEM (Fig. 3), XRD (Fig. 4) 를 관찰하였다.

Fig. 3은 Si 기판에 증착된 TiO<sub>2</sub>의 Spin-Coating Cycle에 따른 TiO<sub>2</sub>의 두께와 박막의 상태를 관찰하기 위해 SEM을 이용해 측정된 사진이다. Si 기판에 1,

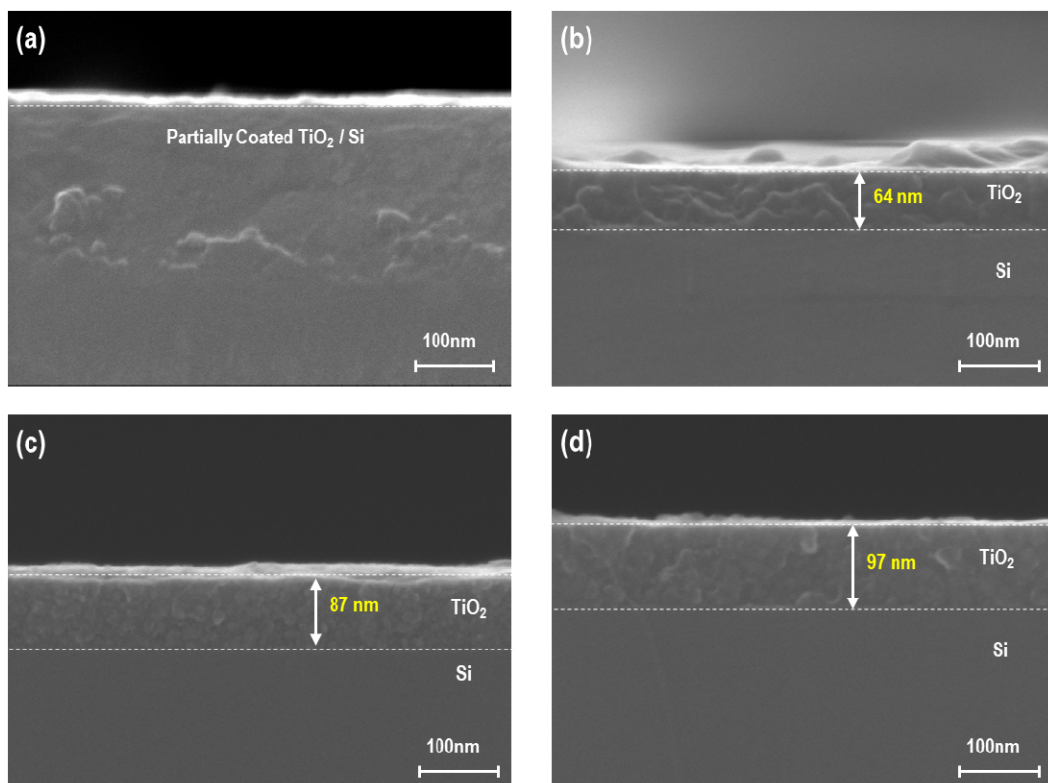


Fig. 3 SEM image of Cross section TiO<sub>2</sub> Film based on Sol-Gel Spin-Coating annealed at 800°C a) 1 Cycle b) 3 Cycles c) 5 Cycles d) 7 Cycles

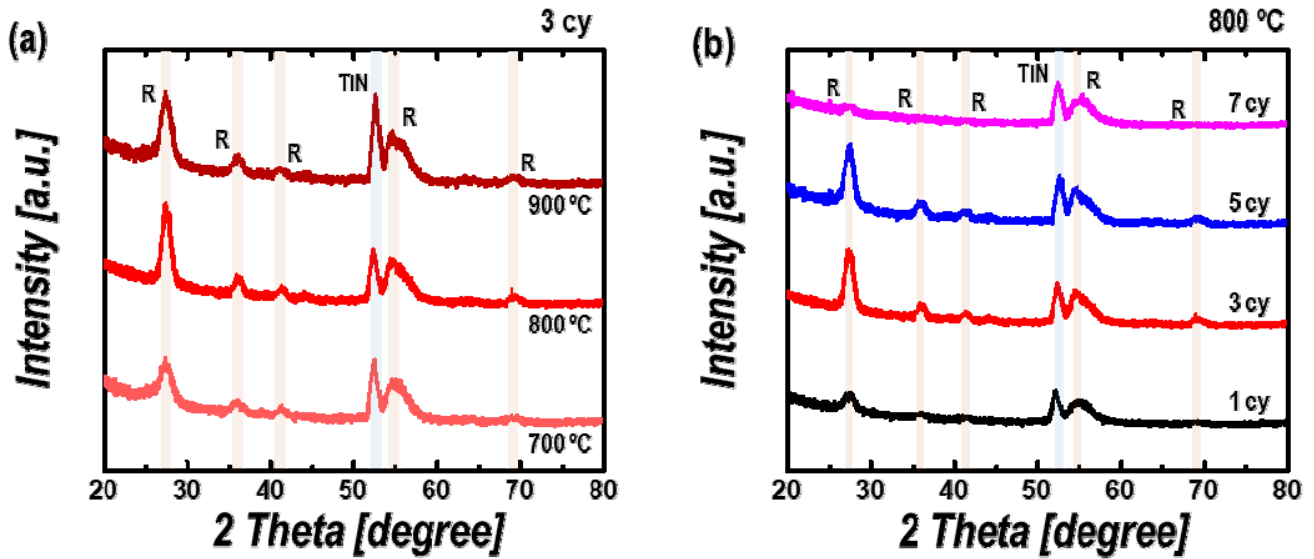


Fig. 4 XRD analysis of a)  $\text{TiO}_2$  Film annealed at  $900^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  (3 Cycles) and b)  $\text{TiO}_2$  Film based on Sol-Gel Spin Coating 1 Cycle, 3 Cycles, 5 Cycles, 7 Cycles ( $800^\circ\text{C}$ )

3, 5, 7 Cycles로 Spin-Coating을 이용해 증착한  $\text{TiO}_2$  Film을 각각 관찰한 결과, 1 Cycle로 증착한 경우 Si Wafer 기판 위로 박막이 잘 형성하지 않은 것을 SEM 사진을 통해 알 수 있고 (Fig. 3a), 박막이 생성된 Sample들 중, 3 Cycles부터  $\text{TiO}_2$  Film이 성공적으로 합성된 것을 알 수 있다. (Fig. 3b, 3c, 3d)  $\text{TiO}_2$  Film의 두께는 약  $64\text{nm}$ 로 측정된 두께 중 3 Cycles이 가장 얇은 것을 확인할 수 있다. (Fig. 3b) 반대로, 7 Cycles로 증착된  $\text{TiO}_2$  Film이 약  $97\text{nm}$ 로 가장 두꺼운 두께를 가짐을 확인할 수 있다. (Fig. 3d) 박막이 형성된 3, 5, 7 Cycles Sample들은 유전체 박막의 두께가 얇아질수록 출력 값이 증가되는 현상을 Fig. 2의 결과로 알 수 있으나, (Fig. 2b, 2e, 2f) 박막이 부분적으로 증착된 1 Cycle의 Sample은 3 Cycles, 5 Cycles에 비해 상대적으로 낮은 출력 값을 가진다. (Fig. 2d) Fig. 3의 결과로, 만든  $\text{TiO}_2$  Film은 식 (1)의 경향성을 어느 정도 따르지만, 박막의 생성 여부도 중요함을 알 수 있다.

만든  $\text{TiO}_2$  Film의 결정 구조 및 결정상을 확인 하기 위해, X선 회절분석기로 분석하였다. Fig. 4는 X선 회절분석기를 통해  $\text{TiO}_2$ 의 결정상을 분석한 결과이다. Fig. 4a는 온도에 따른  $\text{TiO}_2$ 의 XRD를 분석한 결과이고, Fig. 4b는 Cycle 횟수로 인한  $\text{TiO}_2$ 의 두께차이에 따른 XRD 분석 결과이다.  $\text{TiO}_2$ 의 결정상은 주로 Anatase, Rutile 상이 나타난다. Anatase 상의 유전율은 34이고, Rutile 상의 유전율은 114로 Rutile 상의 유전율이 Anatase의 유전율보다 약 3.4배 높다. (1)의 식에 따르면 유전율이 높으면 출력 값이 증가하므로 Rutile 상의  $\text{TiO}_2$ 가 Anatase상의  $\text{TiO}_2$ 보다 높은 출력 값을 가질

수 있다. 따라서, 높은 성능의 TENG를 얻기 위해서는 Rutile 상의  $\text{TiO}_2$ 를 만들어 내는 것이 필요하다. Rutile 상의 열적 안정성이 Anatase 상 보다 우수하기 때문에 고온에서 Anatase 상이 Rutile 상으로 전이되는 현상이 나타난다[14]. 따라서 각각의 Sample들을  $700^\circ\text{C}$  이상의 높은 온도를 가해 Annealing 시켰다. Fig. 4의 XRD 결과로  $700^\circ\text{C}$  이상 Annealing 한 Sample들은 Rutile 상의  $\text{TiO}_2$  Film이 성공적으로 합성되어진 것을 확인하였다. Fig. 4a에서 XRD Rutile Peak 간의 Intensity 비교를 통해  $\text{TiO}_2$ 는  $800^\circ\text{C}$ 가  $700^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ 보다 Rutile의 결정 상 비율이 가장 높은 것을 알 수 있다. 따라서, Rutile 상의 비율이 높은  $800^\circ\text{C}$   $\text{TiO}_2$  TENG의 출력 값이 가장 높고,  $800^\circ\text{C}$  Annealing이 가장 적절함을 확인하였다. (Fig. 2b) XRD 결정면의 Peak와 결정립 크기는 Scherrer 식으로 그 관계를 확인 할 수 있다[15].

$$\text{Scherrer's equation: } D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

식(2)에서 D는 특이 결정면에 대한 결정면 크기,  $\lambda$ 는 입사되는 X-ray의 파장을 나타내며,  $\beta$ 는 최대 Peak의 반치 폭, 그리고  $\theta$ 는 회절 각을 나타낸다. Scherrer 식에 따라 XRD Peak 선 폭이 커질수록 결정체 크기는 작아지므로, Rutile의 대표적인 특성 Peak인  $2\theta=27.5^\circ$  (110) Peak의 반치 폭으로 결정립의 크기 비교를 할 수 있다.  $800^\circ\text{C}$  Annealing 했을 때, 결정립의 응집이 잘 이루어져 Rutile 결정립 크기가 가장 크게 나오고 Rutile 상을 적절하게 생성시킨 것을 알 수 있다.  $\text{TiO}_2$

는 800 °C까지 온도를 높일수록 Rutile 결정립의 크기와 결정 상이 크게 잘 나오는 것으로 알려져 있다[16]. 800 °C 보다 적은 온도에서는 충분한 열에너지가 주어지지 않아 Rutile TiO<sub>2</sub>가 잘 형성되지 못하고 결정립이 비교적 성장하지 않는 반면, 900 °C 에서는 RTA 조건에서 빠른 시간에 높은 온도가 올라감으로 인해 Rutile 결정이 제대로 응집이 안되어 결정 상이 적절히 생기지 못한 것으로 보인다. Fig. 4b는 Cycle 횟수 차이로 인한 TiO<sub>2</sub>의 결정상을 나타낸 그래프로, XRD Peak을 통해 7 Cycles, 1 Cycle 순으로 Rutile 상의 비율이 적으며, 3 Cycles, 5 Cycles은 서로 비슷한 정도의 Rutile 상이 가장 잘 합성된 것으로 보인다. 일반적으로 Sol-Gel 기법으로 Spin-Coating으로 층을 쌓을수록, Rutile 상은 점점 생기지 않는 것으로 보고되었으며[17], 본 실험 조건에서는 7 Cycles 이후 Rutile 상이 적절히 생기지 않은 것을 확인할 수 있었다. 식 (1)의 유전체 두께에 따른 전압 관계와 Rutile 상의 비율로 인해 7 Cycles TiO<sub>2</sub> Film이 가장 낮은 출력 값을 가지며, 반면 3 Cycles과 5 Cycles TiO<sub>2</sub> Film이 Rutile 상 비율이 많아 상대적으로 높은 출력 값을 보인다. (Fig. 2b, 2e)

### 3. 결 론

본 연구를 통해 TENG의 성능 향상에 영향을 미치는 공정 변수를 설정하여 그에 따라 성능에 어떤 차이를 보이는지 알아보고 기준을 제시하였다. TENG는 두 전극 사이에 있는 유전층의 두께, 재료, 물성, 유전율에 따라 성능에 큰 차이를 보인다. 양 전하 유전층으로 TiO<sub>2</sub>를 설정하여 영향을 미칠 수 있는 변수인 유전율과 두께 차이를 두었고, 음 전하 유전층을 PTFE를 쓰는 TENG를 만들어 Spin Coating Cycles과 열처리 온도에 따른 결정성, 전기적 특성을 비교하였다. Spin Coating을 이용해 Sol-Gel로 Si Wafer에 각각 1, 3, 5, 7 Cycles로 TiO<sub>2</sub> Rutile 박막을 형성시킨 결과, 1 Cycle은 박막 형성이 제대로 되지 않았었고, 횟수가 증가할수록 두께가 증가함을 관찰하였다. 하지만 두께가 증가할수록 Rutile상이 감소하고, 접촉 저항이 감소하여 3 cycles TiO<sub>2</sub>의 TENG가 전기적 성능이 가장 뛰어남을 확인하였다. 또한 700 °C, 800 °C, 900 °C에서 TiO<sub>2</sub>를 RTA 시킨 결과, 800°C에서 Rutile결정립의 크기가 가장 크고, 결정상이 잘 생성되었다. 따라서 본 연구에서 주어진 조건들 중 Spin Coating 3 cycles, 800 °C 조건의 Rutile TiO<sub>2</sub> 가 PTFE를 대전체로 사용하

TENG에 가장 적합한 것을 확인하였다.

### References

- [1] A. Manbachi, R.S. Cobbold, Development and application of piezoelectric materials for ultrasound generation and detection, *Ultrasound*, 19 (2011) 187-196.
- [2] T. Tanaka, *Piezoelectric devices in Japan*, *Ferroelectrics*, 40 (1982) 167-187.
- [3] H.S. Kim, J.-H. Kim, J. Kim, A review of piezoelectric energy harvesting based on vibration, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, 12 (2011) 1129-1141.
- [4] B. Jaffe, R. Roth, S. Marzullo, Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics, *J. Appl. Phys.*, 25 (1954) 809-810.
- [5] A. Ahmed, I. Hassan, A.S. Helal, V. Sencadas, A. Radhi, C.K. Jeong, M.F. El-Kady, Triboelectric nanogenerator versus piezoelectric generator at low frequency (< 4 Hz): a quantitative comparison, *Iscience*, 23 (2020) 101286.
- [6] A.D. Kuo, Harvesting energy by improving the economy of human walking, *Science*, 309 (2005) 1686-1687.
- [7] Y. Yang, H. Zhang, J. Chen, Q. Jing, Y.S. Zhou, X. Wen, Z.L. Wang, Single-electrode-based sliding triboelectric nanogenerator for self-powered displacement vector sensor system, *Acs Nano*, 7 (2013) 7342-7351.
- [8] J.H. Jung, D.-M. Lee, Y.J. Kim, S.-W. Kim, Recent Trends in Energy Harvesting Technology Using Composite Materials, *Ceramist*, 22 (2019) 110-121.
- [9] S. Roberts, Dielectric constants and polarizabilities of ions in simple crystals and barium titanate, *Phys. Rev.*, 76 (1949) 1215.
- [10] Z.-H. Lin, Y. Xie, Y. Yang, S. Wang, G. Zhu, Z.L. Wang, Enhanced triboelectric nanogenerators and triboelectric nanosensor using chemically modified TiO<sub>2</sub> nanomaterials, *ACS nano*, 7 (2013) 4554-4560.
- [11] Y.J. Kim, J. Lee, S. Park, C. Park, C. Park, H.-J. Choi, Effect of the relative permittivity of oxides

- on the performance of triboelectric nanogenerators, *RCS Adv.*, 7 (2017) 49368-49373.
- [12] J. Spiridonova, A. Katerski, M. Danilson, M. Krichevskaya, M. Krunk, I. Oja Acik, Effect of the titanium isopropoxide: acetylacetone molar ratio on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films, *Molecules*, 24 (2019) 4326.
- [13] R. Kronig, *Textbook of Physics: Under the Editorship of R. Kronig in Collaboration with J. De Boer [and Others] With Biographical Notes and Tables by J. Korringa*, Pergamon Press, 1959.
- [14] S.-D. Mo, W. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Phys. Rev. B*, 51 (1995) 13023.
- [15] B.R. Rehani, P. Joshi, K.N. Lad, A. Pratap, Crystallite size estimation of elemental and composite silver nano-powders using XRD principles, (2006).
- [16] N.-S. Kim, S.-H. Kim, Effect of Alcohol Solvents and Calcination Temperature on the Synthesis of Titanium Dioxide Particles, *J. Korean. Appl. Sci. Technol.*, 26 (2009) 473-482.
- [17] S. Amirtharajan, P. Jeyaprakash, J. Natarajan, P. Natarajan, Electrical investigation of TiO<sub>2</sub> thin films coated on glass and silicon substrates—effect of UV and visible light illumination, *Appl. Nanosci.*, 6 (2016) 591-598.