

ARAŞTIRMA MAKALESİ

İletken Polimer Esaslı Nanogeneratörler

Ömer Faruk Ünsal¹, Ayşe Çelik Bedeloğlu^{1*}¹Bursa Teknik Üniversitesi, Doğa Bilimleri, Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi, Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü, Yıldırım/Bursa.

e-posta:ayse.bedeloglu@btu.edu.tr

Geliş Tarihi:16.10.2017 ; Kabul Tarihi:17.08.2018

Özet

Anahtar kelimeler

İletken Polimer;
Nanogeneratör;
Piezoelektrik;
Triboelektrik;
Piroelektrik.

Gerek doğada, gerekse şehir hayatında mekanik enerjiye diğer enerji türlerine kıyasla daha kolay ulaşılabilmektedir. Suyun yüksek debide aktığı bir akarsu yatağı, rüzgârın salladığı ağaç dalları, üzerinden araçların geçtiği bir köprü, yürüyen bir insanın eklem hareketleri ve zemine periyodik olarak uyguladığı basınç aslında birer atık mekanik enerji kaynağıdır. Rüzgar enerjisi, hidrolik enerji gibi büyük miktarlarda mekanik enerji sağlanabilen mecralarda uzun yıllardır enerji dönüşüm işlemi endüstriyel olarak gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda daha küçük miktarlarda atık enerjinin dönüşümü ve kullanıma sunulması için nanogeneratörler üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır.

Conducting Polymer Based Nanogenerators

Keywords

Conducting Polymer;
Nanogenerator;
Piezoelectric;
Triboelectric;
Pyroelectric.

Abstract

Mechanical energy is more easily accessible in nature, and in city life than other energy types. The water is a stream of high activity, tree branches that the wind sway, a bridge over which vehicles pass, joint movement of a human and the pressure applied to the floor periodically is actually a source of waste mechanical energy. For many years, energy conversion process has been industrially carried out in a large amount of mechanical energy such as wind energy, hydraulic energy. In recent years, research has focused on nano-generators to conversion and utilization of waste energy in smaller quantities.

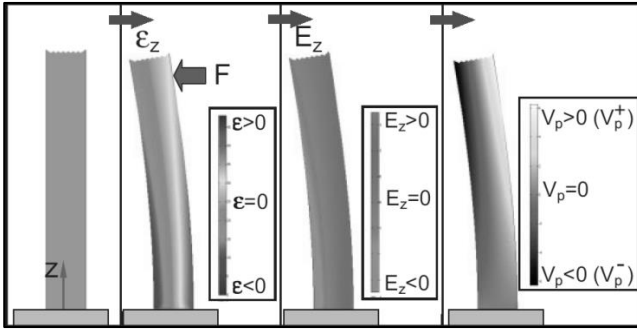
© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1.Nanogeneratörler

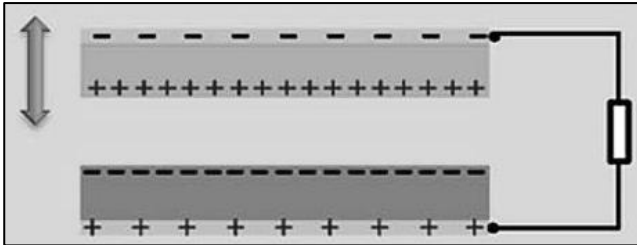
Düşük miktarlarda mekanik enerjinin dönüşümü genellikle titreşim-elektrik formları arasında gerçekleşmektedir. Örneğin; piezoelektrik etki vasıtasıyla ses dalgalarının elektrik enerjisine dönüşmesi mümkündür. Yahut bir taşıtın yol alırken maruz kaldığı titreşim, elektrostatik etkileşim ile elektrik olarak geri kazanılabilmektedir. Bu enerji dönüşümünü gerçekleştiren cihazlar, nanogeneratörler olarak adlandırılmaktadır(Ling et al. 2014).

Nanogeneratörlerin enerji hasat etmeleri, elektriksel olarak yalıtkan karakterli fonksiyonel bir katmanda aralarında düşük voltaj farkı bulunan kutuplar oluşturmak ve bu gerilimi kurulacak bir devre yardımıyla kullanmak yahut depolamak prensibine dayanır. Nanogeneratörler, bahsedilen yalıtkan tabakanın kutup oluşturma prensibine göre piezoelektrik, triboelektrik ve piroelektrik nanogeneratörler olarak üç gruba ayrılmaktadırlar(Wang and Song 2006, Gu et al. 2012, Ganesh et al. 2016).

Piezoelektrik nanogeneratörler; piezoelektrik tabakanın mekanik bir etkiye maruz kalmasıyla malzemenin farklı kısımlarında zıt yüklerin kutuplanması ile atık enerjiyi dönüştürmektedirler (Şekil 1). Triboelektrik nanogeneratörler(TENG) ise iki farklı yalıtkanın teması ile oluşan statik elektriğin kullanımını prensip edinmişlerdir. Burada iki yalıtkan yüzeyin temas ettirilmesi ile elektronlar elektronegativitesi yüksek olan yüzeye göç edecek, devre tamamlandığında ise bu yük farklılığı elektrik enerjisi olarak gözlenecektir (Şekil 2)(Wang and Song 2006, Wang2007, Wang2014, Kim et al. 2017). Piroelektrik nanogeneratörler ise önceki iki tip cihazdan farklı olarak mekanik enerjiyi değil, termal enerjinin elektrik enerjisine dönüşmesini sağlamaktadır(Leng et al. 2014).



Şekil 1: Piezoelektrik nanotellerin mekanik etki ile zıt kutuplar oluşturması(Wang2007)



Şekil 2: Triboelektrik bir nanogeneratörün şematik gösterimi(Wang2014)

2. İletken Polimerler

İletken polimerler, elektriksel direnci metallere yüksek olmasının yanı sıra elektriksel iletim sağlayabilen malzemelerdir. Bu yapıların en büyük avantajı ise metallere kıyasla oldukça kolay proses edilebilmeleridir. Bu sebeple en kolay üretilebilen iletken polimer çeşidi iletken dolgu polimerlerdir. İletken dolgu polimerler, yalıtkan bir polimer matris içerisinde elektrik iletkenliğe müsaade edecek miktarda iletken tozların(metal veya karbon) ilave edilmesi ve homojen olarak dağıtılması ile

üretilmektedir(Koerner et al. 2005, MacDiarmid2001).

Benzer bir mekanizma ile çalışan bir diğer iletken polimer türü ise özellikle şarj edilebilir bataryalarda kullanılan iyonik iletken polimer elektrolitlerdir(Meyer1998). İyonik iletken polimerler yapısında barındırdığı iyonik grupları yük taşıyıcı olarak kullanır (Abraham and Jiang 1996). Organik çözücülerde hazırlanan homojen polimer/iyonik tuz çözeltilerinin çözücüsünün giderilmesi ile kullanılan polimere elektriksel iletkenlik kazandırılır (Noda and Watanabe 2000).

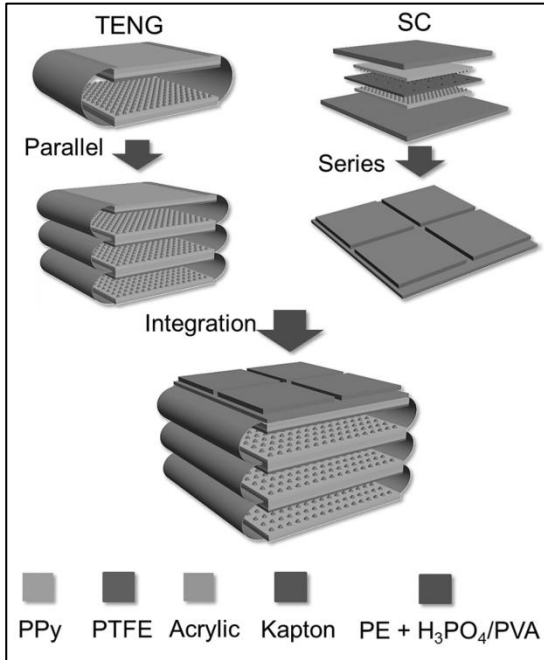
Bunlardan farklı olarak, 20. yüzyılın son çeyreğinde büyük gelişme sağlanarak “konjuge iletken polimerler” keşfedilmiştir. Konjuge iletken polimerler, polimer zincirinde yük taşıyıcı gruplar barındıran ve yük taşımaya elverişli bir orbital dizilimine sahip makromoleküllerdirler (Martin1994). Örneğin poliyenlerde veya poli-aromatiklerde makromolekül yapısında bulunacak π bağları, p-orbitallerini yapıya katar ve elektrik iletimi p-orbitalleri üzerinden iletilir (MacDiarmid 2001, Kumar and Sharma 1998, Baeriswyl et al. 1992). Konjuge iletken polimerler günümüzde en sık tercih edilen iletken polimerlerdir. Katkılanmış polimerlerin morfolojik stabilite sorunundan dolayı değişken çevre koşullarına daha dayanıklı olan konjuge iletken polimerler, kolay proses edilebilirlik ve kararlılık avantajlarının ikisini birden sunmaktadırlar.

Nanogeneratörlerle tasarlanan akıllı sistemlerde, daha fazla hareket eksenine sahip olabilecek yapıların ortaya çıkarılması enerji dönüşüm verimliliği açısından oldukça önemlidir. İletken polimerler metallere kıyasla daha fazla esneme dayanımına sahip olduğundan ve istenilen forma in-situ polimerizasyon en mükemmel şekilde girebildiklerinden nanogeneratörlerde de tercih sebebi olabilmektedirler(Gao et al. 2007, Jonas and Heywang 1994). Aynı zamanda iletken polimerlerin kullanıldığı yapılarda düşük elektriksel iletkenlik sebebiyle metal veya karbon tabanlı iletken katkıların kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur.

3. İletken Polimerlerin Kullanıldığı Nanogeneratör Örnekleri

Konjuge iletken polimerlerin nanogeneratörlerde kullanımına bakacak olursak, iletken doğalarından ötürü elektrot olarak tercih edilmektedirler. Polimerik karakterleri dolayısı ile metallerle gerçekleştirilemeyen elektrot tasarımları iletken polimerler ile gerçekleştirilebilmektedir(Ko et al. 2017).

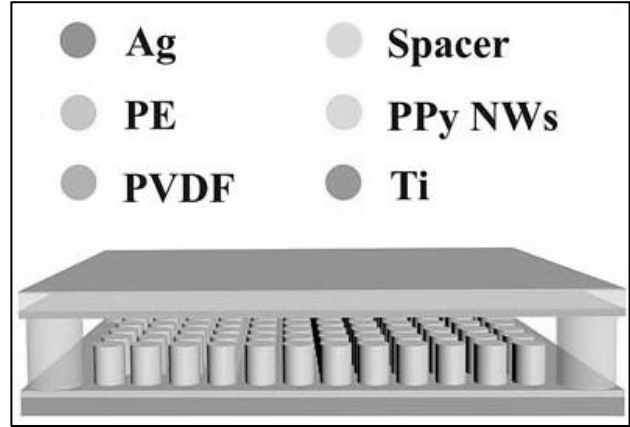
Wang et al.(2016), daha önce de pek çok kez denenmiş olan nanogeneratör-süperkapasitör sistemlere bir yenisini eklemiş ve yenilikçi bir tasarım sunmuşlardır. Önerilen sisteme göre, süperkapasitörün alt elektrotuna ilaveten bir triboelektrik elektrot kaplanmışır(Şekil 3). Bu tasarımdan 3 tanesi paralel olarak bağlanmış ve 4. olarak da sonlandırıcı bir elektrot konulmuştur.Bağlantılar kapton filmler ile sağlanmışır. Böylece temastan elde edilen yükün direkt olarak süperkapasitörde toplanması hedeflenmiştir. Sistem 10 Hz frekansta 28 V kadar yük üretmiş; süperkapasitör kısım ise 40 V kadar yükleme almıştır.



Şekil 3: PPy elektrotlu nanogeneratör/süperkapasitör hibrid sistemi(Wang et al. 2016)

Cui et al.(2016) ise, anodik alüminyum oksit(AAO) poröz şablonda pirolüelektro-polimerizasyon yoluyla polimerize etmiştir(Şekil 4). Bu nano-forest, üretilecek tek elektrotlu TENG için elektrot görevi görmüştür. Elektrot malzemesi için polipirol

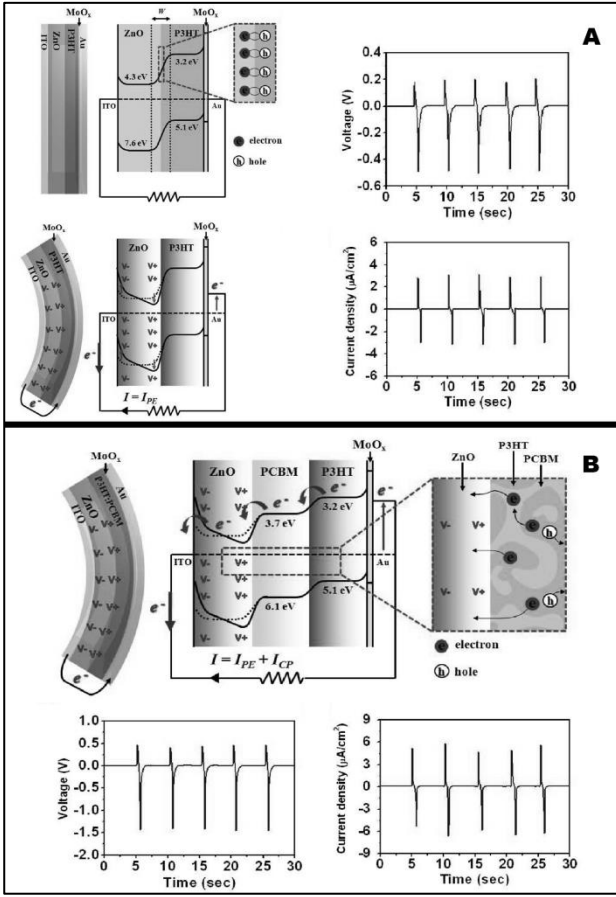
seçilmesinin sebebi ise polipirolün hızlı redoks performansı, esnekliği ve ucuzluğudur.



Şekil 4: Üretilen TENG'in şematik gösterimi(Cui et al. 2016)

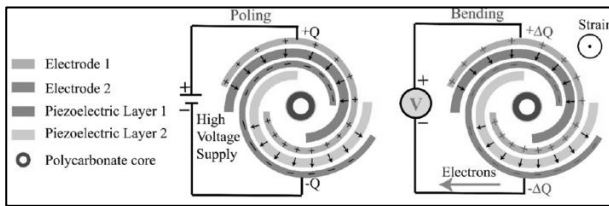
Triboelektrik tabaka ile polipirol tabaka birleştirilmiş ve dörtkenarından akrilik levhalarla kapatılmışır. Cihaz, rüzgâra duyarlı olacak şekilde tasarlanmıştır. Stabil durumda iken PVDF katman şarj olacak, rüzgâr iki tabakadan birisine çarptığında polipirol nanoteller ile PVDF tabaka arası temas gerçekleşecek ve deşarj gözlenecektir.

Lee et al.(2012), çinko oksit film kullanarak bir piezoelektrik nanogeneratör üretmiştir. Piezoelektrik katman olarak çinko oksit film(ZnO), çinko oksit/poli(3-hekziltiyofen-2,5 diyol)(ZnO/P3HT) ve çinko oksit/ [6,6]-fenil-C61-bütirik asit metil ester-poli(3-hekziltiyofen-2,5 diyol)(ZnO/P3HT-PCBM) olarak 3 farklı tasarım kullanılmışır. Yapılmış testler sonucu çinko oksit nanogeneratörde 0.05 V gerilim ortaya çıkarken bu değer çinko oksit/poli(3-hekziltiyofen-2,5 diyol) cihazlarda 0.2V'lara yükselmiştir. Enerji dönüşüm verimliliği, çinko oksit/ [6,6]-fenil-C61-bütirik asit metil ester-poli(3-hekziltiyofen-2,5 diyol)nanojeneratörlerde0.5 V çıkış potansiyeli görülmesi ile %28'lere yükselerek 36 kat artmıştır.

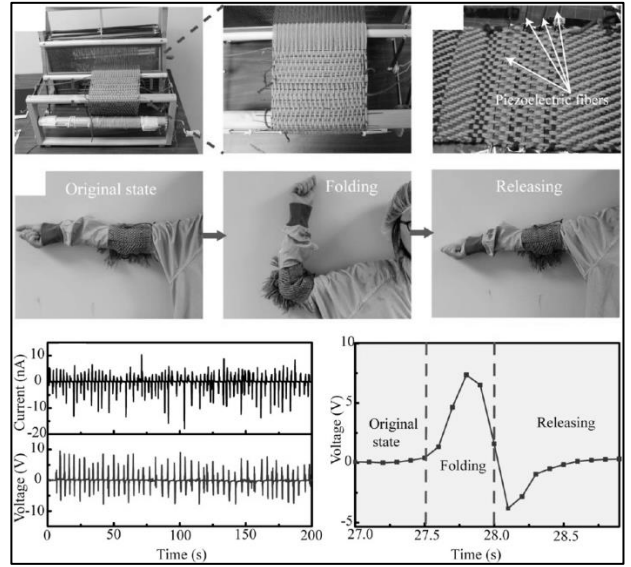


Şekil 5: ZnO/P3HT(A) ve ZnO/P3HT-PCBM(B) nanogeneratörlerin şematik gösterimleri ve piezoelektrik performansları(Lee et al. 2012)

Bir başka çalışmada(Lu et al. 2017), piezoelektrik filmleri birbirine bağlayan elektrotlar, iletken polimerlerden seçilmiştir. Bu çalışmaya özgün olarak kullanılan lif çekme metodu, iletken katkı katkılı düşük yoğunluklu polietilen(LDPE) filmler ile mümkün kılınmıştır. Bu lif çekme metodunda farklı piezoelektrik katmanlar ile karbon siyahı katkılı LDPE elektrotlar üst üste konup bükülerek lif şekline getirilmiştir. Piezoelektrik filmler için ise PVDF matris içinde BaTiO₃, PZT(piezoelektrik katman 1) veya karbon nanotüp(CNT)(piezoelektrik katman 2) dağıtılmıştır. Üst üste getirilmiş filmler sıcaklıkta yumuşaması sağlandıktan sonra, polikarbonat bir eksen etrafında bir yöne doğru bükülmüştür(Şekil 6). Bu liflerle dokunmuş kumaş, fotoğraftaki gibi kolu katlama ve salma hareketleri ile yaklaşık 5 V'a kadar güç üretmiştir(Şekil 7).

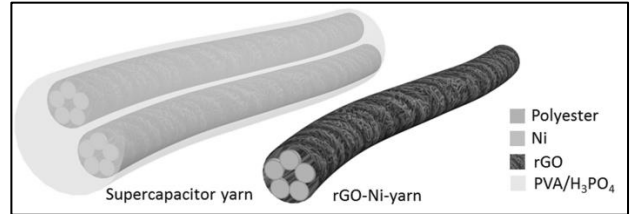


Şekil 6: Katmanlı piezoelektrik lifin şematik gösterimi(Lu et al. 2017)



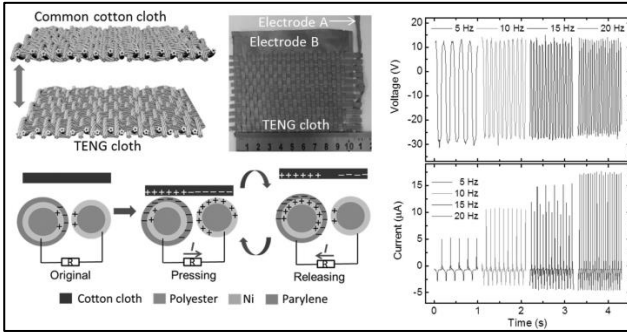
Şekil 7: Üretilen piezoelektrik kumaş ve alınan ölçümler(Lu et al. 2017)

Giyilebilir elektronik üretimi için 2016 yılında yapılan bir çalışmada süperkapasitörlerle triboelektrik nanogeneratörler birlikte kullanılarak bir tekstil ürünü hazırlanmıştır. Süperkapasitörler için nikel kaplı polyester liflerden oluşmuş iplik kullanılmıştır. Nikel/Polyester iplik indirgenmiş grafen oksit(rGO) ile kaplanmış; paralel konumlanmış iplikler H₂SO₄-poli(vinil alkol) elektroliti ile bulanarak süperkapasitör üretilmiştir(Pu et al. 2016).



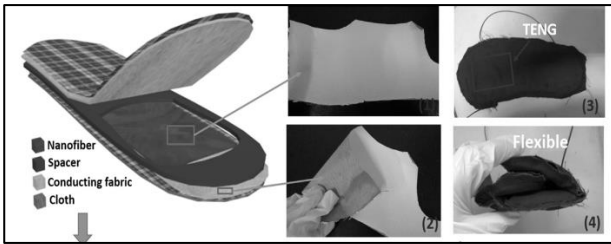
Şekil 8: Giyilebilir Self-Powered sistemin süperkapasitör tasarımı(Pu et al. 2016)

Triboelektrik nanogeneratör için ise nikel kaplı polyester iplikler ve parilen-nikel kaplı polyester iplikler sırasıyla atkı ve çözgü olarak kullanılarak TENG kumaş dokuması yapılmıştır. Triboelektrik nanogeneratör kumaş, pamuk bir kumaşa da katman oluşturularak triboelektrik nanogeneratör tasarımı tamamlanmıştır. Pamuk kumaş, triboelektrik kumaşa temas ettiğinde hem atkı hem çözgü elektrotlar yüklenmiş, temas kesildiğinde ise deşarj gözlenmiştir.

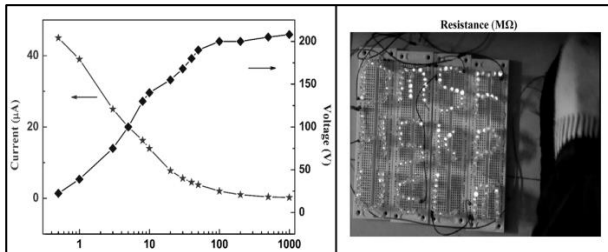


Şekil 9: Giyilebilir Self-Powered sistemin TENG tasarımı(Pu et al. 2016)

Huang et al. (2015), PVDF nanolif katmanı, yüksek elektronegativitesinden ötürü triboelektrik elektrot olarak kullanmıştır. Pozitif triboelektrik katman olarak ise bakır ve nikel kaplı PET kumaşlar kullanılmışlardır. İlk olarak, bükülmüş poli(viniliden florür) nanolifin bir parçası (iletken kumaş elektrot ile birlikte), normal ayakkabı tabanı şeklindeki bezin önüne dikildi. Ardından poli(viniliden florür) nanoliflerin üzerindeki kumaşın önüne oyuklu bölgelerle aynı ebatta bir taban şeklinde elastik bir sünger dikildi. Diğer yüze de elektrot olarak bir iletken kaplı kumaş dikilmiştir(Şekil 10). Üretilen triboelektrik nanogeneratör ayakkabı tabanı, 210 V'a kadar güç üretmeyi başarmıştır. Bu da demektir ki; cihaz aynı anda seri bağlı 214 LED lambayı yakabilmektedir(Şekil 11).



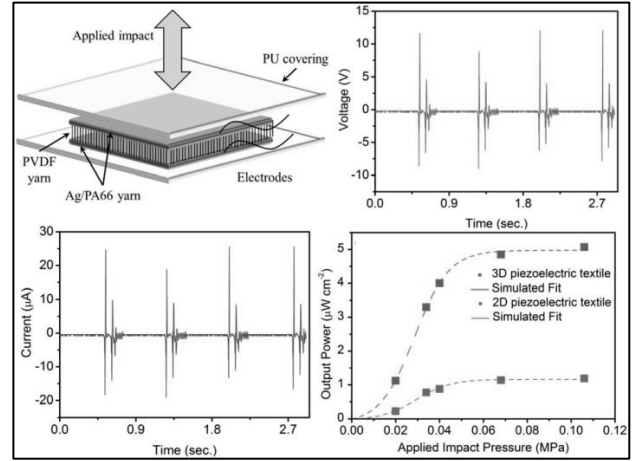
Şekil 10: Üretilen TENG'in şematize edilişi ve fotoğrafları(Huang et al. 2015)



Şekil 11: Ayakkabı tabanı şeklinde TENG'in elektriksel özellikleri ve LED devresini çalıştırması(Huang et al. 2015)

Soin et al.(2014), akıllı tekstiller için enerji üretilmesi amacıyla poli(viniliden florür) aralıklı ve gümüş kaplı PA 6,6 kumaşlar üretmiştir. Burada

gümüş kaplı poliamit kumaşın altına ters bükümlü polyester bir tabaka çekilmiş, ve bu şekilde oluşturulmuş iki katman arasına PVDF monofilamentler örülmüştür. İki tabaka arası mesafe yaklaşık 3 mm olarak ölçülmüştür. İki poliüretan levha arasına alınan örnek kumaş, darbe testine sokulmuştur. 0.106 MPa basınç altında 3D nanogeneratör kumaştan 14 V gerilim ve yaklaşık 30µA akım değeri okunmuştur(Şekil 12).

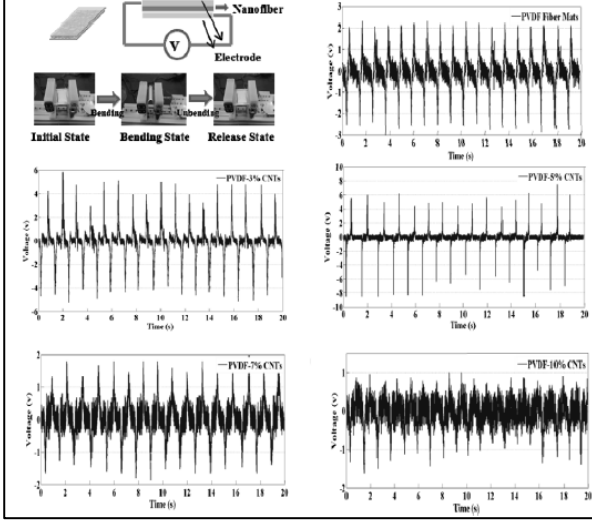


Şekil 12: Üretilen 3D Piezoelektrik Filmlerin Voltaj Duyarlılıkları ve 2D yapılarla kıyaslanması(Soin et al. 2014)

Aynı tasarım, sadece aradaki piezoelektrik katman değiştirilerek 2 kez daha uygulanmıştır. İlkinde sodyum niobat-poli(viniliden florür) nanolifler kullanılmış ve buradan 0.2 MPa basınçta 3.4 V okunmuştur. İkincisinde ise sadece PVDF nanolif kullanılarak bir cihaz oluşturulmuş ve bu cihazdan ise 0.05 MPa basınçta 2.05 V gerilim üretilmiştir. Bu kıyaslama göstermiştir ki 3 boyutlu tasarımların enerji dönüşüm verimliliğine etkisi somuttur.

Yu et al.(2013), 2013 yılında nanogeneratörlerde piezoelektrik katmanın elektriksel iletkenliğinin bir miktar artırılması ile çıkış voltajında gözle görülür artış olacağını öne sürmüştür. Buradan yola çıkarak DMF içerisinde %3, %5, %7 ve %10 çok duvarlı karbon nanotüp(MWCNT) içeren dört farklı çok duvarlı karbon nanotüp/poli(viniliden florür) solüsyonu hazırlamıştır. Bu solüsyondan elektrospinning metodu ile çok duvarlı karbon nanotüp/poli(viniliden florür) nanolifler üretilmiştir. Bunun yanı sıra casting metodu ile de çok duvarlı karbon nanotüp/poli(viniliden florür) filmler üretilmiştir. Piezoelektrik nanolif film, elektrospinning cihazında gergin durması

sağlanarak 18 kV gerilim altında kutuplanmıştır. Aktif katmanlara iki metal folyo üstten alttan yapıştırılarak cihaz oluşturulmuştur. Piezoelektrik ölçümler, bükme ve salma hareketleri uygulanarak bir osiloskopta yapılmıştır. Alınan ölçümler göstermiştir ki, lifin iletkenliğinin artması, çıkış



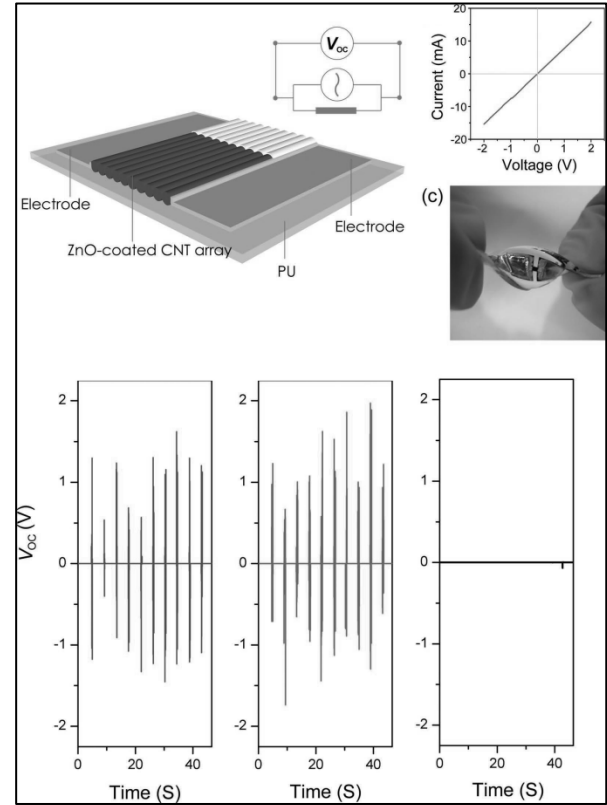
Şekil 13: PVDF/MWCNT nanogeneratörler ve bükme-salma esnasındaki voltmetrik ölçümleri (Yu et al. 2013)

Hu et al. (2011), termokimyasal yöntemle ve poliüretan bir substrat üzerinde yatay olarak dizilmiş çok duvarlı karbon nanotüp sentezlemiştir. Ardından ADL reaktör ile nanotüp yüzeyin bir kısmı çinko oksit kaplanmış ve mekanik olarak sağlamlaştırmak için parilenin polimerize edilmesi ile çok duvarlı karbon nanotüp içlerine dolgu yapılmıştır. Hazırlanan katmanlı yapıya iki ucundan gümüş pasta yapıştırılarak elektrotlar da hazırlandıktan sonra burma testi gerçekleştirilmiştir. Bükme testi uygulandığında 1.7V çıkış gerilimine ulaşıldığı gözlenmiştir (Şekil 14). Ayrıca aynı test, iki jeneratörün paralel ve anti-paralel bağlanması ile de ölçümler alınmıştır. Paralel ölçümlerde 2V'a kadar gerilim elde edilmiş, anti-paralel testte ise kayda değer bir hareket görülmemiştir (Hu et al. 2011).

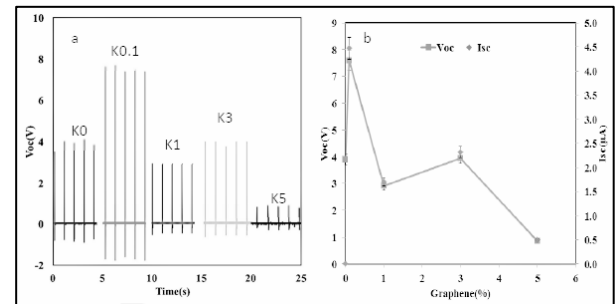
Bir diğer çalışmada, dimetil formamid içerisinde farklı miktarlarda grafen ilave edilmiş (%0-0.1-1.0-3.0-5.0) poli(viniliden florür) çözeltileri hazırlanmıştır. Bu solüsyonlardan Elektro eğirme cihazında üretilen nanolifler, iki metal elektrot arasına sandviç edilip piezoelektrik nanogeneratör üretilmiştir. Alınan piezoelektrik ölçümlerde (Şekil 15) katkısız poli(viniliden florür) ile üretilmiş

voltajını geliştirmektedir. %3 ve %5 MWCNT içeren nanogeneratörlerde sırasıyla 4 ve 6 V çıkış voltajı okunmuştur (Şekil 13). Fakat MWCNT miktarı artırıldıkça çıkış voltajının düştüğü, sinyal yoğunluğunun ise arttığı gözlenmiştir.

cihaza oranla 2 kat daha fazla çıkış voltajı elde edilmiştir (Abdolhasani et al. 2016).



Şekil 14: MWCNT nanogeneratörün şematik gösterimi ve üretilen elektriksel sinyaller (Hu et al. 2011)



Şekil 15: Grafen katkılı PVDF nanoliflerin piezoelektrik çıkış voltajları (Abdolhasani et al 2016)

4. Tartışma ve Sonuç

Günlük yaşantıda mekanik, biyomekanik veya radyatif enerji üretildiği miktarda kullanılmayıp enerji verimsizliğine yol açmaktadır. Küçük

miktarlarda da olsa ortaya çıkmış atık enerjinin geri kazanılıp kullanılması, nanogeneratörler aracılığıyla elektromanyetik, elektrostatik veya piezoelektrik özelliklerin kullanılmaları ile mümkün kılınmaktadır. Bu cihazlar fabrikalar, taşıtlar, küçük ev aletleri, kıyafetler gibi yüksek mekanik verimsizliğin gözlemlendiği durumlarda ve alanlarda uygulanarak elektrik enerjisi üretiminin yanı sıra kendi enerjisini üreten cihazların tasarımlarında da devrim yapmaya adaydırlar. Mühendislik ile paralel olarak gelişen ve git gide komplike hale gelen mekanik enerji kaynaklarının, atık mekanik enerjilerinin geri kazanımında kullanılan nanogeneratörlerin de bu değişime ayak uydurmak zorunda olduğu ortadadır. İletken polimerlerin geniş proses edilebilirlik sınırlarından dolayı bu gelişmelerde nanogeneratörler ile sık sık birlikte kullanılacakları öngörülmektedir. İletken polimerlerin kolay işlenebilir ve organik temelli malzemeler oluşu, metallere nazaran düşük elektriksel iletkenliklerine rağmen yüksek hassasiyetli kimyasal ve mekanik sensörlerin yapımında kullanılmaktadırlar(Cochrane 2006, Shukla et al. 2013, Xu et al. 2012). Biyomedikal, mekanik, tekstil gibi sektörlerde önümüzdeki yıllarda iletken polimer esaslınanogeneratör elektrotları insan hayatını kolaylaştırmada önemli rol oynayacaktır.

5. Kaynaklar

Abdolhasani, M.M., Shirvanimoghaddam, K. and Naebe, M., 2016. PVDF/Graphene composite nanofibers with enhanced piezoelectric performance for development of robust nanogenerators. *Composites Science and Technology*.

Abraham, K.M. and Jiang, Z., 1996. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable lithium/Oxygen Battery. *Journal of Electrochemistry Society*, **143**.

Baeriswyl, D., Campell, D.K. and Mazumdar, S., 1992. Conjugated Conducting Polymers, Hans-Joachim Queisser(Editor), Springer,9-12, 109.

Cui, S., Zheng, Y., Liang, J. and Wang, D., 2016. Conducting polymer PPy nanowire-based triboelectric nanogenerator and its application for self-powered electrochemical cathodic protection. *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 6477–6483.

Cochrane, C., Kim, B. and Koncar, V., 2006. Intelligent Textiles and Clothing, Mattila, H., Woodhead Publishing, 326-339.

Davies, D. K.; 1969. Charge generation on dielectric surfaces. *British journal of Applied Physics, Ser. 2, Vol. 2*.

Ganesh, R.S., Sharma, S.K., Abinnas, N., Durgadevi, E., Raji, P., Ponnusamy, S., Muthamizchelvan, C., Hayakawa, Y. and Kim, D.Y., 2017. Fabrication of the flexible nanogenerator from BTO nanopowders on graphene coated PMMA substrates by sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*, **192**,274-281.

Gao, P.X., Song, J. and Wang, Z.L., 2007. Nanowire Piezoelectric Nanogenerators on Plastic Substrates as Flexible Power Sources for Nanodevices. *Advanced Materials*, **19**, 67-72.

Gu, L., Cui, N., Cheng, L., Xu, Q., Bai, S., yuan, M., Wu, W., Liu, J., Zhao, Y., Ma, F., Qin, Y. and Wang, Z.L., 2013. Flexible Fiber Nanogenerator with 209 V Output Voltage Directly Powers a Light-Emitting Diode. *Nano Letters*, **13**, 91-94.

Henry, P. S. H., 1953. The role of asymmetric rubbing in the generation of static electricity. *British Journal of Applied Physics*.

Hu, C.J., Lin, Y.H., Tang, C.W., Tsai, M.Y., Hsu, W.K. and Kuo, H.F., 2011. ZnO-coated carbon nanotubes: flexible piezoelectric generators. *Advanced Materials*, **23**, 2941-2945.

Huang, T., Wang, C., Yu, H., Wang, H., Zhang, Q. and Zhu, M., 2015. Human walking-driven wearable all-fiber triboelectric nanogenerator containing electrospun polyvinylidene fluoride piezoelectric nanofibers. *Nano Energy*, **14**, 226-235.

Jonas, F. and Heywang, G., 1994. Technical applications for conductive polymers. *Electrochimica Acta*, **39**, 1345-1347.

Kim, J., Lee, J.H., Lee, J., Yamauchi, Y., Choi, C.H. and Kim, J.H., 2017. Hybrid energy devices combining nanogenerators and energy storage systems for self charging capability. *Applied Materials*, **5**.

Ko, E.J., Lee, E.J., Choi, M.H., Sung, T.H. and Moon, D.K., 2017. PVDF based flexible piezoelectric nanogenerators using conjugated polymer: PCBM blend systems. *Sensors and Actuators A: Physical*, **259**, 112-120.

- Koerner, H., Liu, W., Alexander, M., Mirau, P., Dowty, H. and Vaia, R.A., 2005. Deformation–morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Polymer*, **46**, 4405-4420.
- Kumar, D. and Sharma, R.C., 1998. Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal*, **34**, 1053-1060.
- Lee, K.Y., Kumar, B., Seo, J.S., Kim, K.H., Sohn, J.I., Cha, S.N., Choi, D., Wang, Z.L. and Kim, S.W., 2012. P-Type Polymer-Hybridized High Performance Piezoelectric Nanogenerators. *Nano Letters*, **12**, 1959-1964.
- Leng, Q., Chen, L., Guo, H., Liu, J., Hu, C. and Xi, Y., 2014. Harvesting heat energy from hot/cold water with a pyroelectric generator. *Journal of Materials Chemistry*, **2**, 11940-11947.
- Ling, B.K., Li, T., Hng, H.H., Boey, F., Zhang, T., and Li, S., 2014. Waste Energy Harvesting: Mechanical and Thermal Energies. 24, Springer. 15-27.
- Lu, X., Qu, H. and Skorobogatiy, M., 2017. Piezoelectric Micro-and Nano-structured Fibers Fabricated from Thermoplastic Nanocomposites Using a Fiber Drawing Technique: Comparative Study and Potential Applications. *ACS Nano*.
- MacDiarmic, A.G., 2001. "Synthetic Metals": A novel role for organic polymers(Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, **40**, 2581-2590.
- Meyer, W.H., 1998. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, **10**.
- Martin, C.R., 1995. Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures. *Account of Chemical Researches*, **28**, No:2.
- Noda, A. and Watanabe, M., 2000. Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts. *Electrochimica Acta*, **45**, 1265-1270.
- Pu, X., Li, L., Liu, M., Jiang, C., Du, C., Zhao, Z., Hu, W. and Wang, Z.L., 2015. Wearable Self-Charging Power Textile Based on Flexible Yarn Supercapacitors and Fabric Nanogenerators. *Advanced Materials*, **28**, 98-105.
- Soin, N., Shah, T.H., Anand, S.C., Geng, J., Pornwannachai, W., Mandal, P., Reid, D., Sharma, S., Hadimani, R.L., Bayramol, D.V. and Siores, E., 2014. Novel "3-D spacer" all fibre piezoelectric textiles for energy harvesting applications. *Energy and Environmental Science*, **7**, 1670-1679.
- Shukla, S.K., Singh, N.B. and Rastogi, R.P., 2013. Efficient ammonia sensing over zinc oxide/polyaniline nanocomposite. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, **20**, 319-324.
- Wang, J., Wen, Z., Zi, Y., Zhou, P., Lin, J., Guo, H., Xu, Y. and Wang, Z.L., 2016. All-Plastic-Materials Based Self Charging Power System Composed of Triboelectric Nanogenerators and Supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, **26**, 1070-1076.
- Wang, Z.L. and Song, J., 2006. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, **312**, 242-245.
- Wang, Z.L., 2007. Nanopiezotronics. *Advanced Materials*, **19**, 889-892.
- Wang, Z.L., 2014. Triboelectric nanogenerators as new energy technology and self-powered sensors–Principles, problems and perspectives. *Faraday Discussions*.
- Xu, G.Q., Lv, J., Zheng, Z.X. and Wu, Y.C., 2012. Polypyrrole(PPy) nanowire arrays entrapped with glucose oxidase biosensor for glucose detection. *NEMS 2012(Conference Paper)*.
- Yu, H., Huang, T., Lu, M., Mao, M, Zhang, Q. and Wang, H., 2013. ; Enhanced power output of an electrospun PVDF/MWCNTs-based nanogenerator by tuning its conductivity. *Nanotechnology*, **24**.