第 49 卷第 10 期
2021 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 10
October，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210060

综 合 评 述

压电型自充电储能器件的研究进展

周 丹

(北京科技大学，数理学院，绿色创新中心，北京 100083)

摘 要：传统的储能器件由于容量有限，经常需要更换或者进行接线充电而难以适应可穿戴电子在某些特殊场合下的正常工作需求。利用压电材料的“压电效应”，构建基于“力–电转换”的压电型自充电储能器件，是解决以上问题的有效途径。对压电型自充电储能器件的研究进展进行综述，对其设计思路、特点、构建基础和具体应用等进行介绍。

关键词：可穿戴电子；储能器件；压电；自充电
中图分类号：TM911　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2195–08
网络出版时间：2021–09–03

Recent Development on Piezoelectric and Self-chargeable Energy Storage Devices

ZHOU Dan

(Center for Green Innovation, School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Conventional energy storage devices often need to be replaced or wired for charging due to their limited capacity, which is difficult to meet the working demands of wearable electronic devices in some special occasions. Using the “piezoelectric effect” of piezoelectric materials to construct a piezoelectric self-chargeable energy storage device based on the conversion of force to electricity is an effective solution to the problem s above. Recent development on the piezoelectric and self-chargeable energy storage devices was reviewed. In addition, the design principle, characteristics, construction base and applications were also introduced.

Keywords: wearable electronics; energy storage devices; piezoelectric; self-chargeable

作为现代电子工业的一个重要分支，可穿戴电子因具有质量轻、可弯曲、可折叠和便于携带等方面的优势，在仿生智能这一前沿领域具有广阔的应用前景[1–2]。目前，已经研究和开发出一系列集成了新材料、传感器和微机电系统等新兴技术的多功能可穿戴电子设备，如可监测人体健康的皮肤传感器、可穿戴的通信器件和可卷曲的显示器等[3–6]，并在信息、能源、医疗和国防等方面给我们的生活带来了巨大变化。

然而，与可穿戴电子相连的传统储能器件(如电池、超级电容器等)由于存储容量有限，经常需要更换或者进行接线充电，在野外、海岛等一些无电或无充电条件的特殊场合容易对可穿戴电子的持续正常工作造成影响。利用压电材料的“压电效应”，构建基于“力–电”转换的压电型自充电储能件，是解决以上问题的有效途径。可以在保留传统接线充电方式的同时，能够通过“力–电转换”的形式，收集人体运动的机械能并转换为可存储的电化学能，从而在特殊场合下为可穿戴电子的持续正常工作提供辅助(应急)性供能方案，具有良好的应用前景。

当前，国内外研究人员对自充电储能器件已经有了一定研究，主要包括：采用太阳能电池、摩擦电纳米发电机、压电纳米发电机等对传统储能器件进行自充电[7–12]。其中，采用压电纳米发电机对储能器件进行自充电即利用压电材料的“压电效应”构建基于“力–电”转换的压电型自充电储能器件。本综述主要对压电型自充电储能器件的研究进展进行介绍。

收稿日期：2021–01–20。　修订日期：2021–03–15。
基金项目：国家自然科学基金(22008007)；中央高校基本科研业务费(FRF-TP-20-014A2)资助项目。
第一作者：周 丹(1987—)，男，博士，副教授。

Received date: 2021–01–20.　**Revised date:** 2021–03–15.
First author: ZHOU Dan (1987–), male, Ph. D., Associate Professor.
E-mail: zhoudan@ustb.edu.cn

1 压电型自充电储能器件的设计思路与特点

储能器件主要包括当前研究比较热门的锂离子电池、钠离子电池等电池器件和超级电容器等。锂离子电池由于具有工作电压高、比容量大、循环寿命长、自放电低、无记忆效应和环境友好等优点，在包括可穿戴电子在内的领域获得了广泛应用[13–15]。钠离子电池作为一种新型电化学储能器件，被认为是未来锂离子电池的替代者[16–22]。钠离子电池具有与锂离子电池相似的结构和工作原理，但所需的钠资源更加丰富、成本更低；钠离子电池较高的半电池电势(0.3~0.4 V)，可使其分解成电势更低的电解质溶剂及电解质盐，使电解质的选择范围更宽；钠离子电池相对稳定的电化学性能，也使其使用更加安全[19,22]。超级电容器具有较高的能量密度、快速的充放电倍率和较长的循环寿命，在可穿戴电子上亦具有广阔的应用前景。然而，如上所述，这些储能器件往往需要更换或者接线充电，难以适应可穿戴电子在某些特殊场合下(如野外、海岛等)的使用需求。

最近发展的基于压电材料的压电纳米发电机在能量收集和电能转换等方面具有独特的优势[23–27]。压电纳米发电机是指利用特殊纳米材料[如聚偏氟乙烯(PVDF)、氧化锌(ZnO)]的压电性能，把弯曲和压缩的机械能转变为电能的微型发电机。一般来说，压电材料的正、负电荷中心在外力作用下会发生分离并形成电偶极子，导致压电电势的产生。如果有外电路与变形的压电材料相连接，自由电子将被驱动屏蔽压电电势并流过电路实现新的平衡状态。当施加动态外力而依次改变压电电势时，将连续产生流过电路的电流脉冲。基于此，压电纳米发电机可持续收集机械能并转化为电能[28–29]。2006 年美国佐治亚理工学院的王中林等[30–31]利用竖直结构的ZnO纳米线的独特压电性质，成功地在纳米尺度下将机械能转化成电能，在世界上首次研制成功压电纳米发电机，并实现了 17%~30%的发电效率，为自发电的纳米器件奠定了基础。目前，压电纳米发电机已获得了较大的发展，主要由有机或无机的压电材料与柔性衬底构成。其良好的柔韧性和适应性非常适合与可穿戴电子或能量器件集成。

如果将压电材料与储能器件的相关材料相结合，设计和制备柔性的压电型组件(如隔膜、电解质膜等)，并引入到储能器件内部，新型的自充电储能器件将得以构建。储能器件在受到外力作用时(如人体运动)，其内部的压电型组件将发挥压电纳米发电机的作用并进行“力–电转换”，从而在组件的 2 个端面产生电势差并驱动电化学离子在电极之间进行迁移和发生电化学反应，实现储能器件的自充电。图 1 为某典型的压电型储能器件(锂离子电池)的工作原理[32]。该器件主要由正极、压电电解质和负极等部件组成。其自充电过程主要包括：a) 电池在未受外力作用时，处于原始的电化学平衡态；b) 当电池受到外力作用后，压电电解质沿其界面产生压电电势；c) 电池的电化学平衡状态被打破，压电电势驱动锂离子移动和发生电化学反应，自充电行为开始进行；d) 随着电化学反应的进行，电池重新达到平衡状态；e) 当外力撤去后，电荷离子重新回归到原始位置，一个完整的自充电过程完成。其他类型的压电型自充电储能器件的工作原理与之类似。

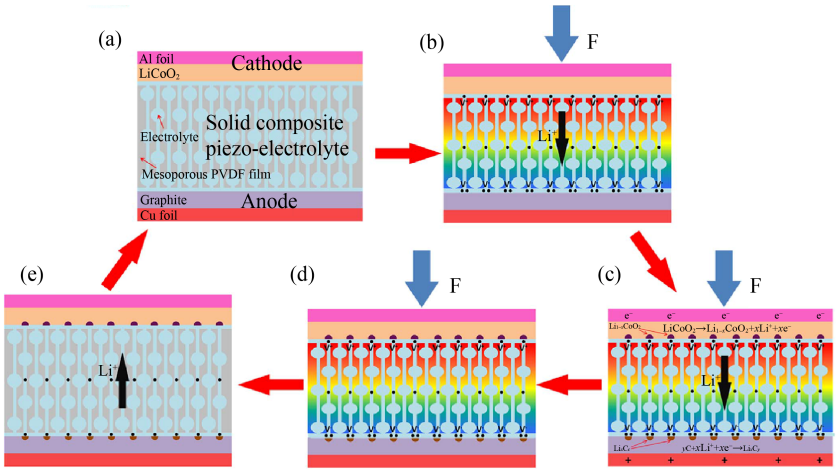


图 1 典型的压电型自充电储能器件(锂离子电池)的工作原理[32]

Fig. 1 Working principle of a typical piezoelectric energy storage device (Taking a piezoelectric and self-chargeable lithium-ion battery for example)[32].

压电型自充电储能器件可以有效地将基于压电材料的压电纳米发电机集成于储能器件内部，并持续高效地转换环境中的机械能为可存储的电化学能，实现储能器件的自充电。其能够在保留传统接线充电方式的同时，作为一种辅助(应急)性的供能方案，保证可穿戴电子在无电或无充电条件等特殊场合下(如野外、海岛等)的持续正常工作。需要指出的是，常规的接线充电方式仍将在一定时期内发挥重要作用，但压电型自充电储能器件则可大大拓展可穿戴电子使用的空间和场合。

2　压电型自充电储能器件的构建基础

压电型自充电储能器件本质上是建立在储能器件基础上的新型能量器件，其组成主要包括锂离子电池、钠离子电池和超级电容器等储能器件以及基于压电材料的压电纳米发电机等。为更好地适应可穿戴电子的使用需求，柔性的储能器件和压电纳米发电机的设计较为重要。

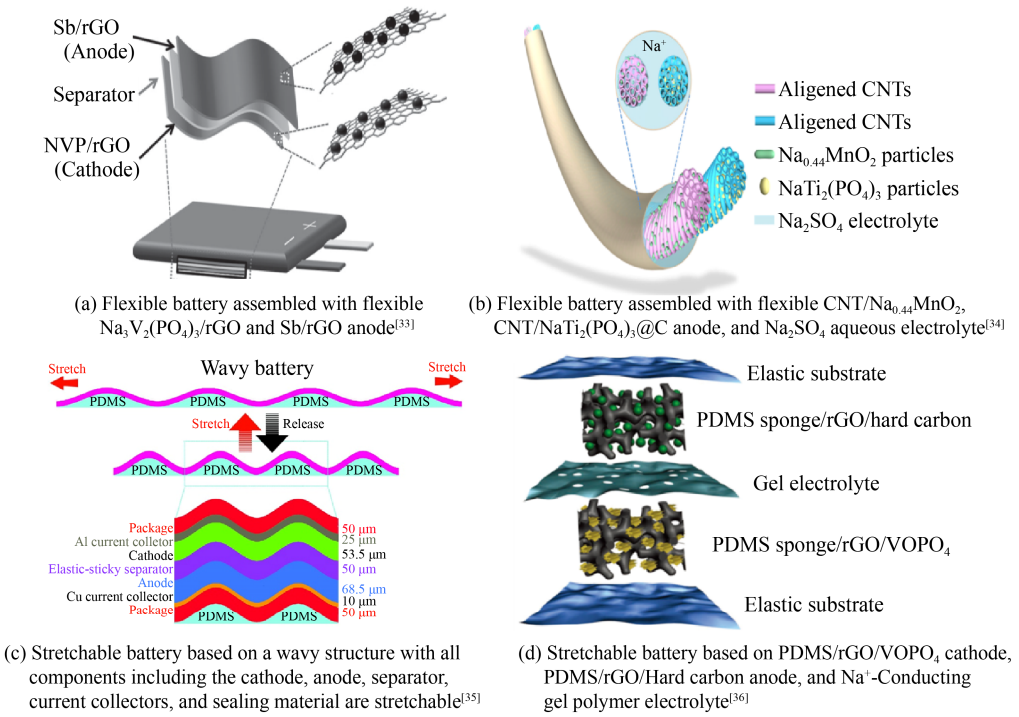
2.1　柔性储能器件

当前在柔性储能器件的设计方面已获得了较大的发展，可为压电型自充电储能器件的构建打下良好的基础。以锂/钠离子电池为例，其往往是通过分别设计基于石墨烯和碳纤维等的正、负极薄膜电极，然后组装柔性的全电池。如 Zhang 等[33]将活性材料前驱体和氧化石墨烯溶液结合，采用涂覆、干燥和热还原的工艺制备柔性的磷酸矾钠/氧化还原石墨烯($Na_3V_2(PO_4)_3$/rGO)正极和锑/氧化还原石墨烯(Sb/rGO)负极。所组装的柔性钠离子电池显示了优异的机械性能、较高的可逆容量和良好的循环性能，其在 100 mA/g 的电流密度下循环 100 次后，可逆容量仍高达 400 mAh/g (图 2a)。Guo 等[34]则在碳纳米管(CNT)纤维上负载活性纳米颗粒以制备柔性碳纳米管/锰酸钠(CNT/$Na_{0.44}MnO_2$)和碳纳米管/磷酸钛钠(CNT/$NaTi_2(PO_4)_3$@C)电极，电解质则选用水性硫酸钠(Na_2SO_4)溶液。所制备的柔性钠离子全电池可以避免传统电池在反复弯曲或扭折过程中突发的强酸、强碱或易燃有毒有机物等电解液的泄漏或者起火燃烧，使用更加安全(图 2b)。特别地，可拉伸的全电池也取得了较好的进展，更加适合与可穿戴电子的匹配，其实现途径主要包括 2 个方面：一是对电池进行波浪式结构设计。如 Liu 等[35]通过对电池的所有部件(包括正极、负极、隔膜、电解质、集流体、封装基底等)进行完全的波浪形结构设计，从而预留了可拉伸的空间，得到了全拉伸性的锂离子电池(图 2c)。该电池在反复拉伸/释放状态下展示了高度的电化学稳定性。二是将电池材料与可拉伸的聚合物复合以获得拉伸能力，进而组装全拉伸电池。如 Li 等[36]以石墨烯修饰的聚二甲基硅氧烷(PDMS)海绵为基底并涂覆电极浆料，制备可拉伸的聚二甲基硅氧烷/氧化还原石墨烯/磷酸氧矾(PDMS/rGO/$VOPO_4$)正极和聚二甲基硅氧烷/氧化还原石墨烯/硬碳(PDMS/rGO/Hard carbon)负极，并配以导钠的凝胶聚合物制备电解质膜，进而组装可拉伸的柔性钠离子电池。该柔性钠离子电池在 50%的拉伸应变下循环 100 次后，仍可保持 89%的可逆容量(图 2d)。

2.2　压电材料与压电纳米发电机

压电材料是指在受到压力作用时会在两端面间出现电压的一类晶体材料，其在压电型自充电储能器件中发挥着至关重要的作用。在设计压电型自充电储能器件时，往往是将压电材料作为介质以在可充电储能器件内部构建压电纳米发电机，进而通过“力–电”转换的方式驱动电化学离子在储能器件内部的迁移和进行电化学反应，实现从机械能到电化学能的一体化转换和存储。

常用的压电材料主要包括压电单晶、压电陶瓷材料、有机高分子压电材料和压电复合材料等。压电单晶是指天然形成或人工制成的、具有各向异性的单晶铁电体材料，它主要是基于组成的晶体结构的点阵上正负离子相对位置变化而引起压电效应。常见的压电单晶有：石英[天然石英和人造石英(SiO_2)]、水溶性压电晶体[酒石酸钾钠($NaKC_4H_4O_6$)、酒石酸二钾($C_4H_4O_6K_2$)]等。压电陶瓷材料是通过粉末烧结方法人工制成的多晶铁电体材料，它主要是基于电致伸缩效应而具有压电效应，且其压电性能随制备工艺和成分的不同而不同。常见的压电陶瓷材料主要包括氧化锌(ZnO)、铌酸钠钾(KNN)、钛酸钡($BaTiO_3$)等[37]。有机高分子压电材料又称压电聚合物，其具有材质柔韧、密度低、阻抗低、压电电压常数高和化学稳定性好等一系列特点。常见的有机高分子压电材料主要包括：聚偏氟乙烯(PVDF)、聚二氟乙烯(PVF_2)和聚偏氟乙烯–三氟乙烯[P(VDF–TrFE)]等。压电复合材料是将强介电性压电陶瓷颗粒分散于高分子材料中而构成的。其压电性能不仅依赖于陶瓷颗粒，也和作为基体的高分子材料的种类有很大的关系。



(a) Flexible battery assembled with flexible $Na_3V_2(PO_4)_3$/rGO and Sb/rGO anode[33]

(b) Flexible battery assembled with flexible CNT/$Na_{0.44}MnO_2$, CNT/$NaTi_2(PO_4)_3$@C anode, and Na_2SO_4 aqueous electrolyte[34]

(c) Stretchable battery based on a wavy structure with all components including the cathode, anode, separator, current collectors, and sealing material are stretchable[35]

(d) Stretchable battery based on PDMS/rGO/$VOPO_4$ cathode, PDMS/rGO/Hard carbon anode, and Na^+-Conducting gel polymer electrolyte[36]

图 2 柔性储能器件的设计(以电池为例)

Fig. 2 Design of the flexible energy storage devices (taking battery as an example)

利用压电材料的“压电效应”，可以构建进行一体化能量收集和电能转换的压电纳米发电机。当施加外力时，压电材料会发生形变并产生极化电荷，从而在压电材料内部形成电场并对电路板的上下表面电子进行吸引或排斥。当外力去除后，所形成的极化电场亦随之消失，之前所累积的电子将通过外部负载沿着相反的方向移动，产生相反的电流，从而实现从机械能到电能的转换[38]。对于有机高分子压电材料来说，通常是将其粉体溶于一定的有机/无机溶剂中，然后直接在平面基底上涂覆成薄膜使用。采用静电纺丝的方法制备柔性的纤维薄膜也经常被采用。对于压电单晶和无机压电陶瓷材料来说，主要将其颗粒引入到储能器件的高分子材料内部制成柔性的复合薄膜。特别地，将压电单晶和无机压电陶瓷颗粒与 PVDF 等高分子压电材料复合所制备的压电薄膜具有一定的强压电性能，适用性更好。

此外，压电材料的压电特性对所构建的压电纳米发电机的使用性能具有较大的影响。压电特性主要包括：压电常数、弹性常数、介电常数、机械耦合系数、绝缘电阻和 Curie 点温度等。压电常数是衡量材料压电效应强弱的参数，它直接关系到压电输出的灵敏度；弹性常数主要决定着压电器件的固有频率和动态特性；介电常数与一定形状、尺寸的

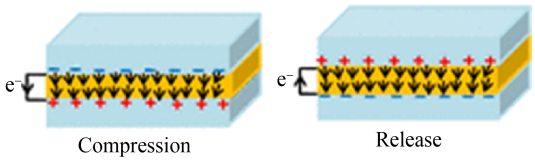


图 3 压电纳米发电机的工作原理[38]

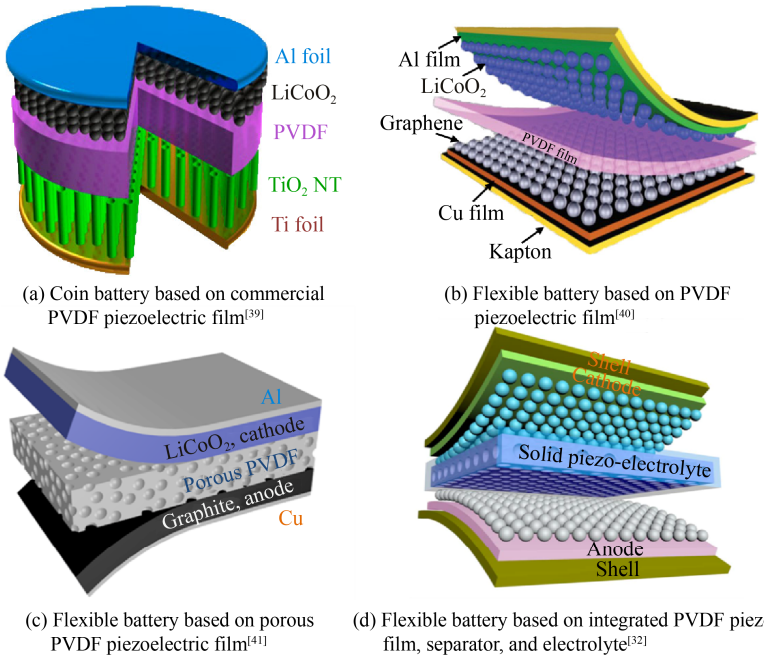
Fig. 3 Working principle of piezoelectric nanogenerators[38]

压电元件的固有电容有关，而固有电容又影响着压电器件的频率下限；机械耦合系数等于转换输出能量(如电能)与输入能量(如机械能)之比的平方根，是衡量压电材料“力–电”能量转换效率的一个重要参数；绝缘电阻将减少压电材料的电荷泄漏，从而可以改善压电传感器的低频特性；Curie 点温度是压电材料开始丧失压电特性的温度。Curie 点温度高，可得到宽的工作温度范围。为优化压电材料的压电特性，改善压电纳米发电机的输出性能，往往需要对压电材料的制备工艺(元素掺杂、组分优化、磨粉、造粒、成型和烧结等)进行调控。另外，由于压电材料需要经过极化之后才具有压电性能(即在压电材料上加一强直流电场，使材料中的电畴沿电场方向取向排列)，因此，亦需要对压电材料的极化条件进行调控。合理的极化条件主要包括极化电场、极化温度和极化时间等。

3　压电型自充电电池

3.1　压电型自充电锂离子电池

压电型自充电电池首先是在锂离子电池体系中实现的。Xue 等[39]最先设计了基于商业化 PVDF 压电膜的扣式自充电锂离子电池。其将 PVDF 压电膜作为隔膜直接嵌入到电极之间。在外力的作用下，基于 PVDF 压电膜的压电纳米发电机沿其厚度方向产生电势差进而驱动 Li^+在电池内部进行迁移，实现了锂离子电池的自充电(图 4a)。电池的自充电电压可以在 45 N、2.3 Hz 的条件下于 240s 内从 0.327 V 提升至 0.395 V。为适应可穿戴的要求，Xue 等[40]将极化后的 PVDF 压电膜作为柔性隔膜，将涂覆在铝箔和铜箔上的电极铺设于聚酰亚胺(PI)基底上组装电池，获得了柔性的自充电锂离子电池(图 4b)。该工作实现了自充电锂离子电池从扣式到柔性的转变。电池的自充电电压可以在 34 N、1 Hz 的条件下于 500 s 内从 0.500 V 提升至 0.832 V。为克服 PVDF 压电膜因少孔而造成的低效的 Li^+的迁移，Kim 等[41]采用模板法制备多孔的压电隔膜，提高了自充电电池的离子传输性能(图 4c)。采用 282 mJ 的机械能和 1 Hz 的作用频率，电池的自充电电压可以于 200 s 的时间内从 1.2 V 升高至 1.4 V。此外，He 等[32]将电解液直接浸润到多孔 PVDF 压电膜的聚合物网络中，实现了“压电膜–隔膜–电解质”等组件功能的有效集成。该设计不需要单独滴加电解液，实现了自充电锂离子电池向准固态电池的转变，使电池使用的安全性得以大幅提高(图 4d)。电池充电电压在 30 N、1 Hz 的条件下可以于 240 s 内从 2.72 V 提升至 2.84 V。以上所构建的自充电锂离子电池在受到外力作用而进行自充电后，均能够通过多个电池串联的方式驱动一些小型的电子器件[如发光二极管(LED)灯珠、电子手表和计算器等]正常工作，展现了良好的应用潜力。



(a) Coin battery based on commercial PVDF piezoelectric film[39]　(b) Flexible battery based on PVDF piezoelectric film[40]

(c) Flexible battery based on porous PVDF piezoelectric film[41]　(d) Flexible battery based on integrated PVDF piezoelectric film, separator, and electrolyte[32]

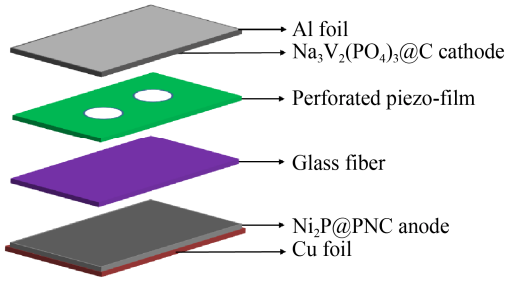
图 4　压电型自充电锂离子电池结构设计

Fig. 4　Structural design of the piezoelectric and self-chargeable lithium-ion batteries

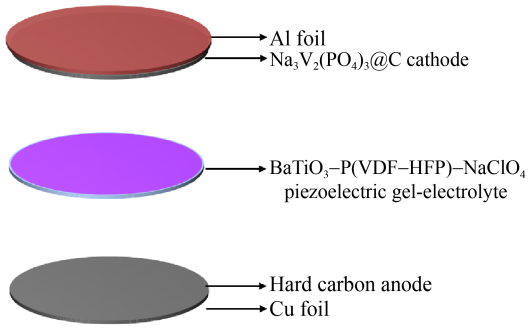
3.2　压电型自充电钠离子电池

在压电型自充电钠离子电池的设计方面，本团队曾将冲孔后的铌酸钠钾@苯乙烯–丁二烯–苯乙烯嵌段共聚物(KNN@SEBS)压电膜与玻璃纤维膜相叠加，整体插入到涂覆于普通钠离子电池的电极之间，组装了柔性的自充电钠离子电池(图 5a)。该电池除可以进行常规的充放电外，通过拍打 300 s 或者弯折 150 s 能够获得 0.65 V 左右的自充电电压[42]。此外，为减少额外部件对电池性能的影响，在制备钠离子电池凝胶电解质膜的基础上，通过掺杂压电陶瓷颗粒的方法，获得了一体化的钛酸钡–(聚偏氟乙烯–六氟丙烯共聚物)–高氯酸钠[$BaTiO_3$–P(VDF-HFP)–$NaClO_4$]压电凝胶电解质。基于此压电凝胶电解质所组装的柔性钠离子电池亦表现出了较好的自充电性能(图 5b)。其在拍打和弯折 300 s 后分别能够获得最高约 0.40 V 和 0.46 V 的自

充电电压[43]。以上设计的自充电钠离子电池在串联的方式下均可点亮 LED 灯珠和驱动计算器、湿度计和电子手表等工作，表现出一定的实际应用潜力。



(a) Flexible battery based on perforated KNN@SEBS piezoelectric film[42]



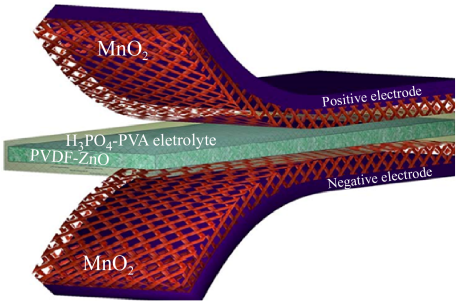
(b) Flexible battery based on $BaTiO_3$–P(VDF–HFP)–$NaClO_4$ piezoelectric gel-electrolyte[43]

图 5 压电型自充电钠离子电池结构设计

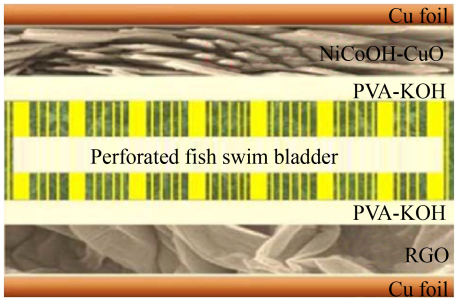
Fig. 5 Structural design of the piezoelectric and self-chargeable sodium-ion batteries

4 压电型自充电超级电容器

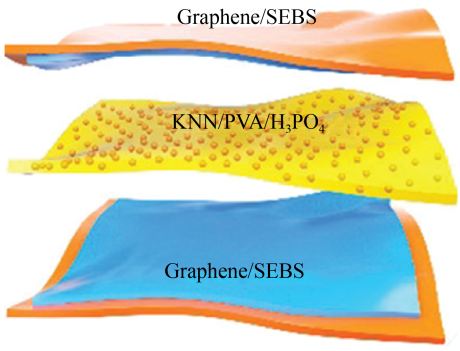
在构建压电型自充电超级电容器方面，亦取得了较好的进展。Ramadoss 等[44]采用聚偏氟乙烯–氧化锌(PVDF–ZnO)作为压电隔膜，聚乙烯醇–磷酸(PVA–H_3PO_4)作为凝胶电解质和具有良好电化学活性的二氧化锰(MnO_2)纳米线作为正、负电极，制备压电型自充电超级电容器(图 6a)。该超级电容器可以在拍打 300 s 的情况下实现 0.11 V 的自充电电压。采用多个超级电容器串联的方法可点亮绿色的 LED 灯珠。Maitra 等[45]将具有压电性能的鱼鳔浸没于聚乙烯醇–氢氧化钾(PVA–KOH)的凝胶电解质中，获得了生物质类型的压电电解质，然后分别用涂敷于铜箔上的氢氧化镍钴–氧化铜(NiCoOH–CuO)和氧化还原石墨烯作为正、负极，组装柔性的压电型自充电超级电容器(图 6b)。所获得的器件在不需要整流的情况下可通过手指触碰的方式(1.5 Hz)于 80 s 内从 130.1 mV 的开路电压充电到 281.3 mV。8 个超级电容器串联可以点亮 4 个 LED 灯和驱动多种常用的电子器件正常工作。为更好地适应可穿戴需求，本团队曾将 KNN 粉体掺杂于聚乙烯醇–磷酸(PVA–H_3PO_4)凝胶电解质中，获得了可拉伸的 KNN/PVA/H_3PO_4 压电电解质。将其插入到可拉伸的石墨烯/SEBS (Graphene/SEBS)电极内组装全拉伸的超级电容器(图 6c)[46]。该超级电容器可以在 2 Hz 下拍打 300 s 后得到 1 V 的自充电电压；在 1 Hz 的频率下反复拉伸 43 s，可获得约 0.8 V 的自充电电压。将 4 个超级电容器串联可以点亮 LED 灯珠和驱动计算器工作。



(a) Flexible supercapacitor based on PVDF–ZnO separator



(b) Flexible supercapacitor based on piezoelectric fish swim bladder



(c) Stretchable supercapacitor based on KNN/PVA/H_3PO_4 piezoelectric electrolyte film

图 6 压电型自充电超级电容器结构设计

Fig. 6 Structural design of the piezoelectric and self-chargeable supercapacitors

5　构建压电型自充电储能器件需关注的问题

压电型储能器件是对压电材料和储能器件的有效结合，从而可以通过“力–电转换”的方式驱动电化学离子在储能器件内部的迁移和进行电化学反应，实现储能器件从机械能到电化学能的一体化转换和存储。尽管在构建压电型自充电储能器件上已取得了较大的进展，但仍需要看到，目前的压电型自充电储能器件还存在一系列问题亟待解决。在设计和研究压电型自充电储能器件时，仍需致力于对以下几个方面的持续关注。

5.1　压电型组件的设计

构建压电型自充电储能器件，其核心是将压电材料引入到储能器件的组件(如隔膜、电解质等)内部，使相关组件获得压电性能，从而集成压电材料和储能组件的多种功能。这就需要明确相关组件内在组分、微观结构和使用性能之间的科学联系。从材料组分、添加比例和合成参数等多方面着手，通过控制关键条件，并结合各种表征手段，观察压电型组件的微观结构，揭示相关因素对压电输出性能、离子扩散性能和力学性能等的影响规律，以此明确达到最佳使用性能的组分构成和关键技术，进而有针对性地综合考虑，获得成熟、高效、可控的充电储能器件用压电型组件的设计方法。

5.2　压电型组件的极化调控

压电材料在无外加电场时，内部晶粒的铁电畴杂乱分布，自极化相互抵消，不表现出压电性能。在外加电场下，电畴极化方向发生转动并趋于与电场方向一致。去掉电场后，电畴极化基本不再发生变化，压电材料表现出宏观压电性。压电材料的极化与所施加的电场强度、极化时间和极化温度等密切相关[27]。为使储能器件获得较大的自充电电压，需要对所制备的压电型组件进行整体极化并调控所施加的极化电场强度、极化时间和极化温度等参数。

5.3　动态力学条件下储能器件内部电化学稳定性及自充电储能机理

压电型自充电储能器件本身是一个复杂的化学反应系统，需要考虑到不同载荷下应力和应变对器件的影响。因此，器件内部与压电型组件相关的界面化学和电化学稳定性、自充电储能机理等成为亟待关注的科学问题。需要考察和明确压电型组件在复杂力学条件下化学和电化学反应动态过程中与界面相关的组分、微观形貌和结构演化规律，揭示相关的电化学性能、自充电性能、力学性能及其相互之间的内在关联，并进一步探讨和建立与离子迁移、自充电储能和材料服役等之间的理论机制，从而采用相应措施来提升器件的使用性能。

6　总结与展望

要构建压电型自充电储能器件，关键是设计压电型的储能组件，进而一体化集成基于压电材料的压电纳米发电机于储能器件内部，从而持续高效转换环境中的机械能为可存储的电化学能。压电型自充电储能器件的研究需重点关注压电型组件的材料设计、极化以及动态力学条件下储能器件内部电化学稳定性及自充电储能机理等科学和应用问题，从而获得“力–电转换”性能更加优良、可穿戴适配性更好的自充电储能器件。需要指出的是，由于压电型储能器件结合了基于压电材料的压电纳米发电机和储能器件的特点，在器件的整合方面亦需要较多的进行研究。此外，尽管常规的接线充电方式仍将在一定时期内发挥重要作用，但压电型自充电储能器件的发展可为可穿戴电子在无电或无充电条件等特殊场合下的持续正常工作提供辅助(应急)性供能方案，大大拓展了可穿戴电子使用的空间和场合。

参考文献:

[1] CIMA M J. Next-generation wearable electronics[J]. Nat Biotechnol, 2014, 32(7): 642–643.

[2] LEE J, ZAMBRANO B L, WOO J, et al. Recent advances in 1D stretchable electrodes and devices for textile and wearable electronics: materials, fabrications, and applications[J]. Adv Mater, 2020, 32(5): 1902532.

[3] PARK J, KIM J, KIM S Y, et al. Soft, smart contact lenses with integrations of wireless circuits, glucose sensors, and displays[J]. Sci Adv, 2018, 4: eaap9841.

[4] BARIYA M, NYEIN H Y Y, JAVEY A. Wearable sweat sensors[J]. Nat Electron, 2018, 1(3): 160–171.

[5] KIM J, CAMPBELL A S, DE ÁVILA B E F, et al. Wearable biosensors for healthcare monitoring[J]. Nat Biotechnol, 2019, 37(4): 389–406.

[6] SOMEYA T, AMAGAI M. Toward a new generation of smart skins[J]. Nat Biotechnol, 2019, 37(4): 382–388.

[7] LUO B, YE D L, WANG L Z. Recent progress on integrated energy conversion and storage systems[J]. Adv Sci, 2017, 4(9): 1700104.

[8] ZHANG Y, XIE M Y, ADAMAKI V, et al. Control of electro-chemical processes using energy harvesting materials and devices[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(24): 7757–7786.

[9] PU X, WANG Z L. Self-charging power system for distributed energy: beyond the energy storage unit[J]. Chem Sci, 2021, 12(1): 34–49.

[10] GURUNG A, CHEN K, KHAN R, et al. Highly efficient perovskite solar cell photocharging of lithium ion battery using DC–DC booster[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(11): 1602105.

[11] GAO T T, ZHAO K, LIU X, et al. Implanting a solid Li-ion battery

into a triboelectric nanogenerator for simultaneously scavenging and storing wind energy[J]. Nano Energy, 2017, 41: 210–216.

[12] SONG R B, JIN H Y, LI X, et al. A rectification-free piezo-supercapacitor with a polyvinylidene fluoride separator and functionalized carbon cloth electrodes[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(29): 14963–14970.

[13] ZHOU G M, LI F, CHENG H M. Progress in flexible lithium batteries and future prospects[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(4): 1307–1338.

[14] SUN C W, LIU J, GONG Y D, et al. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries[J]. Nano Energy, 2017, 33: 363–386.

[15] LI L L, PENG S J, LEE J K Y, et al. Electrospun hollow nanofibers for advanced secondary batteries[J]. Nano Energy 2017, 39: 111–139.

[16] HWANG J Y, MYUNG S T, SUN Y K. Sodium-ion batteries: present and future[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(12): 3529–3614.

[17] LIU T F, ZHANG Y P, JIANG Z G, et al. Exploring competitive features of stationary sodium ion batteries for electrochemical energy storage[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(5): 1512–1533.

[18] NAYAK P K, YANG L T, BREHM W, et al. From lithium-ion to sodium-ion batteries: advantages, challenges, and surprises[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(1): 102–120.

[19] WU Y, YU Y. 2D material as anode for sodium ion batteries: recent progress and perspectives[J]. Energy Storage Mater, 2019, 16: 323–343.

[20] LU P, SUN Y, XIANG H, et al. 3D amorphous carbon with controlled porous and disordered structures as a high-rate anode material for sodium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(8): 1702434.

[21] WANG P F, YAO H R, LIU X Y, et al. Na^+/vacancy disordering promises high-rate Na-ion batteries[J]. Sci Adv, 2018, 4(3): eaar6018.

[22] 孟锦涛, 周良毅, 钟芸, 等. 柔性钠离子电池研究进展[J]. 材料导报，2020, 34(1): 1169–1176.
MENG Jintao, ZHOU Liangyi, ZHONG Yun, et al. Mater Rep (in Chinese), 2020, 34(1): 1169–1176.

[23] ZHANG C, FAN Y J, LI H Y, et al. Fully rollable lead-free poly(vinylidene fluoride)-niobate-based nanogenerator with ultra-flexible nano-network electrodes[J]. ACS Nano, 2018, 12(5): 4803–4811.

[24] ZHENG Q, SHI B J, LI Z, et al. Recent progress on piezoelectric and triboelectric energy harvesters in biomedical systems[J]. Adv Sci, 2017, 4(7): 1700029.

[25] LEE E J, KIM T Y, KIM S W, et al. High-performance piezoelectric nanogenerators based on chemically-reinforced composites[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(6): 1425–1430.

[26] ZHANG Y, JEONG C K, WANG J J, et al. Flexible energy harvesting polymer composites based on biofibril-templated 3-dimensional interconnected piezoceramics[J]. Nano Energy, 2018, 50: 35–42.

[27] ZHANG G Z, ZHAO P, ZHANG X S, et al. Flexible three-dimensional interconnected piezoelectric ceramic foam based composites for highly efficient concurrent mechanical and thermal energy harvesting[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(8): 2046–2056.

[28] YUAN H, LEI T M, QIN Y, et al. Flexible electronic skins based on piezoelectric nanogenerators and piezotronics[J]. Nano Energy, 2019, 59: 84–90.

[29] WANG N, DOU W, HAO S F, et al. Tactile sensor from self-chargeable piezoelectric supercapacitor[J]. Nano Energy, 2019, 56: 868–874.

[30] 王中林. 新兴尖端技术—纳米发电机和纳米压电电子学[J]. 光学与光电技术, 2009, 7(6): 1–6.
WANG Zhonglin. Optics & Optoelectron Technol (in Chinese), 2009, 7(6): 1–6.

[31] 谭耀红, 刘呈坤, 毛雪, 等. 压电式纳米发电机及其混合器件的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(10): 10–21.
TAN Yaohong, LIU Chengkun, MAO Xue, et al. J Mater Eng (in Chinese), 2019, 47(10): 10–21.

[32] HE H X, FU Y M, ZHAO T M, et al. All-solid-state flexible self-charging power cell basing on piezo-electrolyte for harvesting/storing body-motion energy and powering wearable electronics[J]. Nano Energy, 2017, 39: 590–600.

[33] ZHANG W, LIU Y T, CHEN C J, et al. Flexible and binder-free electrodes of Sb/rGO and $Na_3V_2(PO_4)_3$/rGO nanocomposites for sodium-ion batteries[J]. Small, 2015, 11(31): 3822–3829.

[34] GUO Z W, ZHAO Y, DING Y X, et al. Multi-functional flexible aqueous sodium-ion batteries with high safety[J]. Chem, 2017, 3(2): 348–362.

[35] LIU W, CHEN J, CHEN Z, et al. Stretchable lithium-ion batteries enabled by device-scaled wavy structure and elastic-sticky separator[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(21): 1701076.

[36] LI H S, DING Y, HA H, et al. An all-stretchable-component sodium-ion full battery [J]. Adv Mater, 2017, 29(23): 1700898.

[37] BOWEN C R, KIM H A, WEAVER P M, et al. Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(1): 25–44.

[38] GAUR A, TIWARI S, KUMAR C, et al. Flexible, lead-free nanogenerators using poly(vinylidene fluoride) nanocomposites[J]. Energy Fuels, 2020, 34: 6239−6244

[39] XUE X Y, WANG S H, GUO W X, et al. Hybridizing energy conversion and storage in a mechanical-to- electrochemical process for self-charging power cell[J]. Nano Lett, 2012, 12(9): 5048–5054.

[40] XUE X Y, DENG P, HE B, et al. Flexible self-charging power cell for one-step energy conversion and storage[J]. Adv Energy Mater, 2014, 4(5): 1301329.

[41] KIM Y S, XIE Y N, WEN X N, et al. Highly porous piezoelectric PVDF membrane as effective lithium ion transfer channels for enhanced self-charging power cell[J]. Nano Energy, 2015, 14: 77–86.

[42] ZHOU D, XUE L P, WANG L, et al. Self-chargeable sodium-ion battery for soft electronics[J]. Nano Energy, 2019, 61: 435–441.

[43] ZHOU D, YANG T T, YANG J Q, et al. A flexible self-charging sodium-ion full battery for self-powered wearable electronics[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(26): 13267–13276.

[44] RAMADOSS A, SARAVANAKUMAR B, LEE S W, et al. Piezoelectric-driven self-charging supercapacitor power cell[J]. ACS Nano, 2015, 9(4): 4337–4345.

[45] MAITRA A, KARANS S K, PARIS S, et al. Fast charging self-powered wearable and flexible asymmetric supercapacitor power cell with fish swim bladder as an efficient natural bio-piezoelectric separator[J]. Nano Energy, 2017, 40: 633–645.

[46] ZHOU D, WANG N, YANG T T, et al. A piezoelectric nanogenerator promotes highly stretchable and self-chargeable supercapacitors[J]. Mater Horiz, 2020, 7(8): 2158–2167.