

柔性压电材料及器件应用

刘 洋, 汪尧进

(南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094)

摘 要: 压电材料由于其独特的机电耦合特性而被广泛应用到传感器和制动器等设备中。柔性电子技术是未来智能技术的重要支撑, 然而, 压电材料难以同时兼具柔性和高压电性能, 这限制了压电材料在柔性电子领域的应用。总结了目前可用的柔性压电材料及其设计和制备方法, 随后系统的总结了柔性压电材料在压力传感、能量收集和生物医学等方面的应用, 最后评述了柔性压电材料发展的挑战和前景展望。

关键词: 压电材料; 柔性电子技术; 压力传感器; 能量收集

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0625-17

网络出版时间: 2022-01-24



Flexible Piezoelectric Materials and Device Application

LIU Yang, WANG Yaojin

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Piezoelectric materials are widely used in sensors and actuators due to their unique electromechanical coupling capability. However, the tradeoff between flexibility and high piezoelectric performance restrains their application into flexible electronic technology, which is an important underpinning for the future intelligent technology. In this review, we summarized the flexible piezoelectric materials currently available and their design and preparation strategies. Also, the application of flexible piezoelectric materials in pressure sensing, energy harvesting and biomedicine was outlined. Finally, we gave the challenges and perspectives of developing the flexible piezoelectric materials.

Keywords: piezoelectric materials; flexible electronic technology; pressure sensors; energy harvesting

压电材料是一种能够实现机械能与电能互相转换的材料^[1]。由于这种独特的机电耦合特性, 压电材料可以实现传感、驱动和控制功能的统一, 从而使压电材料被广泛地应用于智能材料与结构中, 并与人们的生活息息相关^[2-4]。压电效应可以由其本构方程给出:

$$\begin{bmatrix} \delta \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s^E & d^t \\ d & \varepsilon^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma \\ E \end{bmatrix} \quad (1)$$

式中: δ 、 D 、 s 、 d 、 ε 、 σ 和 E 分别为应变、电位移、弹性顺服常量、压电常数、介电常数、应力和电场。

压电常数 d 为用来描述压电晶体的应变和电位移之间耦合关系的物理量, 压电效应的强弱可以直接由压电系数的大小反映得到; 机电耦合系数(k)为衡量压电效应强弱的重要物理量; k 为压电材料的压电能密度和弹性能密度和介电能密度的几何平均值的比值, 可以用以下公式表示:

$$k = \frac{U_I}{\sqrt{U_M U_E}} \quad (2)$$

1880 年 Curie 兄弟在石英晶体中发现压电效应, 随后在二战中, Langevin 利用石英的压电性制

收稿日期: 2021-08-27。 修订日期: 2021-10-21。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(11874032, 52072178); 国家自然科学基金国际合作交流项目(中俄)(51911530120); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(30920041119)。

第一作者: 刘 洋(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 汪尧进(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-27. Revised date: 2021-10-21.

First author: LIU Yang (1994—), male, Ph.D., candidate.

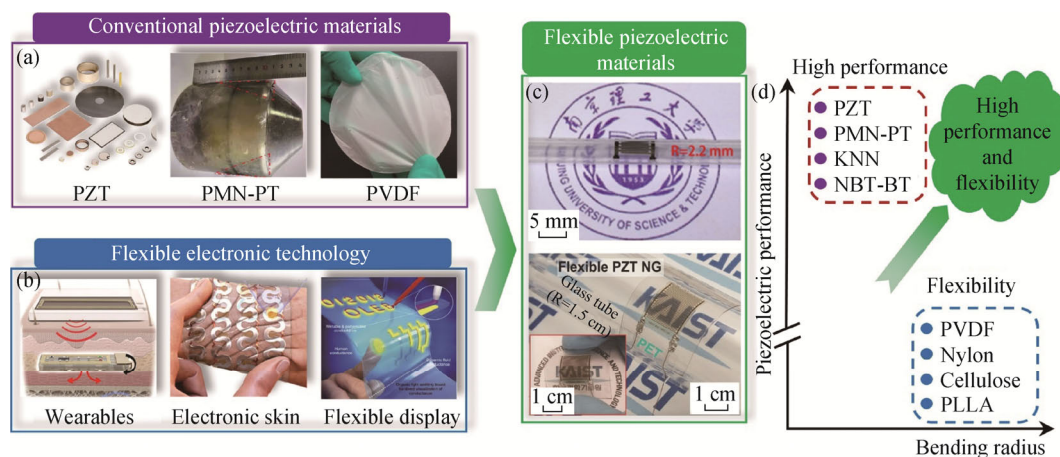
E-mail: yanggalaxy12@163.com

Correspondent author: WANG Yaojin (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yjwang@njust.edu.cn

造了世界上第 1 台主动声呐, 在战争中对舰船的定位, 自此, 压电材料迎来了蓬勃的发展, 各国的研究人员开始了对高性能压电材料的探索^[5]。一系列高性能的压电材料被开发出来, 如钛酸钡(BaTiO_3 , BTO)、锆钛酸铅($\text{Pb}(\text{PZT})$)、铌酸锂(LiNbO_3 , LNO)、铌酸钾钠($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, KNN)、氧化锌(ZnO)、三甲基氯甲基铵氯酸锰盐(TMCM- MnCl_3)、聚偏氟乙烯(PVDF)、尼龙(Nylon)等^[5–13], 如图 1a 所示。其中, PZT 是由锆酸铅(PbZrO_3)和钛酸铅(PbTiO_3)形成的固溶体, 并在两者摩尔比接近 52:48 时形成准同型相界(MPB), 从而表现出优异的压电性能^[14]。此外, PZT 还具有高 Curie 转变温度和极佳的稳定性。因此, PZT 被广泛应用于医用超声探头、船舶声呐、超声波损伤探测器、倒车雷达等设备中^[15]。总之, 压电材料在人类的工业生产和社会生活中扮演着重要的角色^[16–17]。

柔性电子技术正带来一场电子技术革命, 已经开辟出诸多创新性的可穿戴电子产品与医疗集成器件等新兴应用领域, 并且悄无声息地改变着人们的生活方式^[18–22], 如图 1b 所示。柔性电子技术区别于传统刚性电子技术的根本是结构柔性化, 基于柔性电子技术的器件从形态上表现出可弯曲或者可伸缩等特性。因此, 压电材料独特的机电耦合特性与柔性电子技术的交叉融合, 有望进一步丰富柔性电子材料的功能衍生。然而, 传统的压电材料一直存在着难以兼具柔性和高压电性能的问题。传统无机压电陶瓷具有高压电性能, 但柔性差且易碎, 而有机压电聚合物虽然具有较好的柔性, 但是压电性能较差。这 2 类压电材料要么“柔而不精”, 要么“精而不柔”, 无法直接应用于柔性电子领域^[23]。因此, 实现“精柔统一”的柔性压电材料成为了一个新兴的研究热点, 如图 1c~图 1d 所示。



(a) Conventional piezoelectric materials (b) Flexible electronic technology (c) Flexible piezoelectric materials (d) Piezoelectric materials unity flexible and high piezoelectric performances

图 1 压电材料走向精柔结合^[16–17,19–23]

Fig. 1 Piezoelectric materials tend to unity flexible and high piezoelectric performances^[16–17,19–23]

近年来, 材料加工和器件设计领域的研究进展为构建“精柔统一”的柔性压电材料提供了机会, 给柔性压电材料在柔性压力传感、柔性能量收集和生物医学等领域的应用提供了基础。

综述了近期柔性压电材料及器件应用的研究进展。首先总结了目前可用的柔性压电材料及其设计和制备方法, 随后系统的总结了柔性压电材料在压力传感、能量收集和生物医学等方面的应用, 最后评述了柔性压电材料发展的挑战和前景展望。

1 柔性压电材料制备

1.1 有机柔性压电材料

PVDF 及其共聚物 P(VDF-TrFE)是应用最广泛

的有机压电材料, 因为其本身就具有良好的柔性, 并且它在现有的压电聚合物中具有最高的压电性能。PVDF 具有 α 、 β 、 γ 、 δ 和 ϵ 相, 其中, β 相的 PVDF 具有最高的压电性^[24–25]。因此, 提高 β 相的含量能够有效提升 PVDF 的压电性能。静电纺丝^[26–27]、旋涂^[28]、溶液浇筑^[29]、机械拉伸^[30–31]、高电场下极化^[32]、高温热处理^[33]等工艺都可以有效的提升 PVDF 的压电性能。然而, 纯 PVDF 的压电性能较低, 无法满足许多实际要求, 因此需要进一步的研究来提升其压电性能^[34]。

1.2 有机无机复合柔性压电材料

结合具有良好柔性的聚合物基底(如 PVDF)与优异压电性能的填料可以有效的制备出具有高压电

性能的柔性压电复合材料, 这种方法称为方法 1^[35-44]。填料掺杂原则如下: 1) 添加具有高压电性能的陶瓷填料可以有效的提高复合材料的压电性能; 2) 填料可以作为形核质点来提高聚合物的结晶度, 从而提高压电性能; 3) 少量的导电填料可以提升复合物的导电性, 从而提升压电性能; 4) 复合材料中的硬质填料可作为应力集中点, 产生较大的局部变形, 从而提高压电性能。Jeong 等将合成的 BaTiO₃ 纳米线掺杂到 P(VDF-TrFE) 溶液中, 然后通过旋涂的方法将溶液旋涂到包覆有氧化铟锡(ITO) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET) 基底上, 制成柔性压电纳米能量收集器, 输出电压和电流分别为 14.0 V 和 4.0 μA ^[42]。为了解决填料在聚合物中难以避免的团聚问题, Tian 等通过采用非溶剂诱导相分离的方法将 PZT 纳米颗粒掺杂到 PVDF 中形成纳米复合材料, 制成柔性压电传感器, 该方法加快了相分离, 有助于 PZT 在 PVDF 基体中的均匀分散, 避免了无机颗粒的团聚, 制成的压力传感器的灵敏度达到 $6.4 \text{ mV} \cdot \text{N}^{-1}$, 输出电压和电流分别为 2.5 V 和 78.4 nA^[45]。Lee 等提出了将氨基功能化的 PZT 纳米颗粒(PZT-NH₂) 与热塑性三嵌段共聚物基体中的马来酸酐分子共价偶联, 不需要额外的分散增强剂, 就可以确保 PZT 颗粒在聚合物基体中均匀的分散, 从而提高了压电纳米能量收集器的输出表现, 其输出电压和电流分别达到了 65.0 V 和 1.6 μA ^[46]。Zhang 等以市售的普通海绵为模板蘸取 PZT 前驱体溶胶, 然后经过溶胶干燥和高温退火得到三维网状结构的 PZT 压电陶瓷, 随后在框架中灌注聚二甲基硅氧烷(PDMS), 经过固化得到三维网状结构的 PZT/PDMS 复合物^[47]。由于复合物具有三维连续结构, 因此具有良好的柔性, 此外, 三维连续结构能够有效提高机械应力传递效率, 应力传递效率为 0.6, 远高于传统的 0-3 型有机无机复合材料, 制成的柔性压电纳米能量收集器的输出电压和电流分别达到了 65.0 V 和 75.0 nA。在后续研究中, Zhang 等同样以市售的普通海绵为模板蘸取 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{ClO}_4$ 溶液中, 然后 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{ClO}_4$ 在溶液自然蒸发过程中结晶, 得到 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{ClO}_4$ -PU(聚氨酯) 有机无机复合压电传感器, 具有超高的灵敏度, 可以检测 3.0 Pa 压力和 1.0% 应变^[48]。Kim 等提出了基于 PZT/PDMS 的 1-3 型复合的柔性压电超声换能器, 柔性的银纳米线/PDMS 作为电极具有很高的应变稳定性, 因此可以在曲率半径小于 5.0 mm 的形变下保持稳定^[49]。Yan 等通过冷冻铸造制备了三维互连的多孔锆钛酸

钡钙(BCZT)/PDMS 的 2-2 型柔性压电能量收集器, 展现出优于传统 0-3 型复合材料的应力传递效率和压电性能, 输出电压和电流分别达到了 30.2 V 和 13.8 μA ^[50]。Hao 等提出了通过冷冻铸造法制备的铌锆锆钛酸铅(PZN-PZT)/PDMS 的 2-2 型柔性压电能量收集器, 展现出较高的应力传递效率和传导系数, 在 40.0 M Ω 的最佳负载电阻下峰值功率密度达到 $2.8 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[51]。

1.3 全无机柔性压电材料

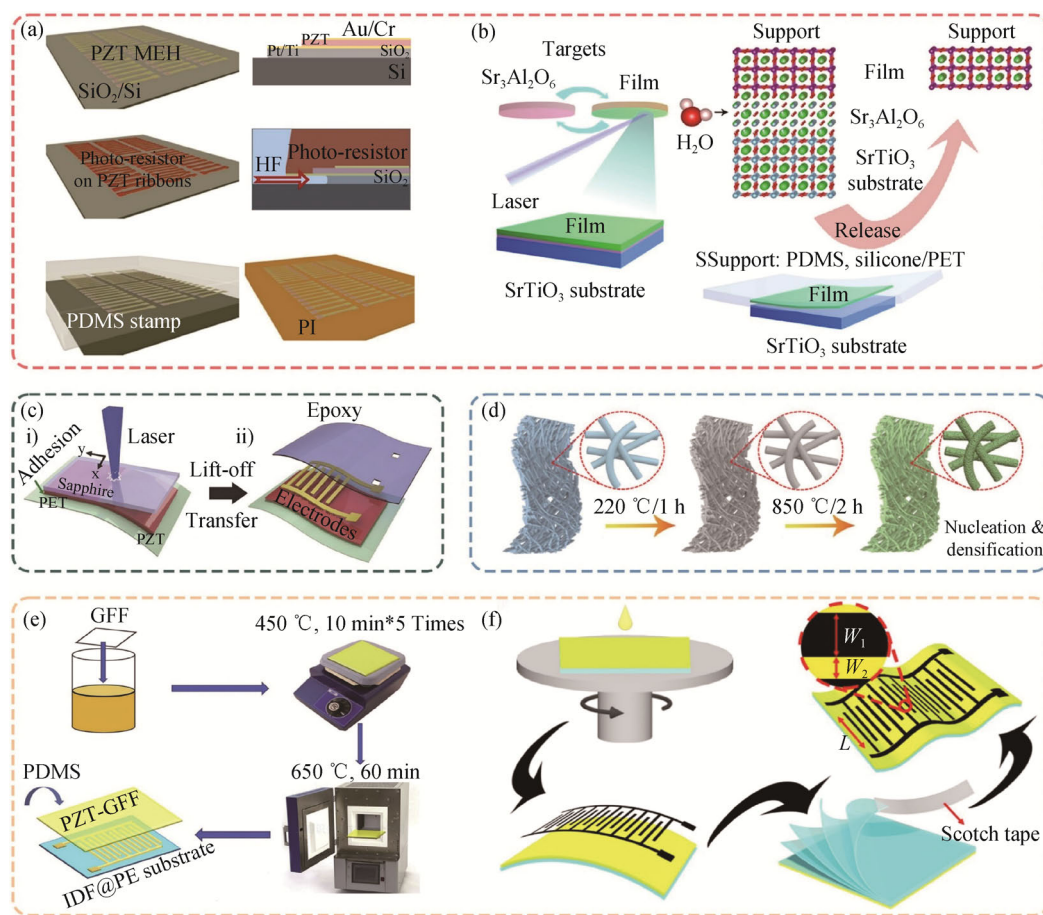
1.3.1 生长-腐蚀法 无机压电薄膜可以在硬质的硅衬底上生长, 通过刻蚀掉薄膜的硅衬底随后转移到有机聚合物衬底上可以制备柔性压电材料 2^[52-54]。如图 2a 所示, Dagdeviren 等通过刻蚀二氧化硅(SiO₂) 衬底的方法制备了柔性 PZT 丝带。首先, Au/Cr 顶电极通过电子束蒸发到硬质的 PZT/Pt/Ti/SiO₂/Si 上; 其次通过光刻法垂直刻蚀出丝带状的 Au/Cr 顶电极和 PZT 层以及底电极 Pt 层; 然后通过氢氟酸(HF)刻蚀掉 Si 和 SiO₂, 得到独立的 Au/Cr/PZT/Pt 结构, 再在 Au/Cr/PZT/Pt 薄膜上旋涂 1 层 PDMS 作为黏接剂, 随后将 PDMS/Au/Cr/PZT/Pt 薄膜转移到柔性聚酰亚胺(PI) 基底上, PDMS 层通过紫外光照的方式去除, 从而得到柔性 PZT 丝带。纤锌矿结构的 III-N 族材料, 如氮化铝(AlN)、氮化镓(GaN)和氮化铝镓等, 虽然是非铁电材料, 本身的压电系数相比于 PZT 小得多, 但是其具有较小的介电常数(ϵ_r)和适中的压电应变常数(e), 因此具有很高的压电电压常数(g), 可以用来制备压电纳米能量收集器。Chen 等通过生长-转移工艺将生长在 Si 衬底上包括 AlN 缓冲层、(Al, Ga)N 夹层和 GaN 顶层的薄膜转移到柔性衬底上, 制备了柔性压电纳米能量收集器, 其在 30 000 次剧烈的弯曲试验循环中表现出良好的耐久性和稳定的输出^[55]。

外延的无机氧化物薄膜可以通过脉冲激光沉积法(PLD)生长在硬质的钛酸锶(SrTiO₃) 衬底上, 然后通过刻蚀牺牲层的方法制备柔性压电材料^[56-57]。如图 2b 所示, 铝酸锶(Sr₃Al₂O₆) 由于可以直接被水溶解所以被选做牺牲层, 生长在 SrTiO₃ 衬底上, 随后再在牺牲层上生长氧化物薄膜, 然后, 将薄膜放入水中, 溶解牺牲层, 分离氧化物薄膜和衬底, 最终用 PDMS 将分离出来的薄膜黏贴到 PET 基底上。通过这种方法, 可以制备毫米尺寸的单晶薄膜, 并集成到任意衬底上。

1.3.2 激光剥离法 无机压电薄膜可以在硬质的蓝宝石衬底上生长, 然后通过激光剥离薄膜与基底

的方法来制备柔性压电材料, 这种方法称为方法 3^[58–60]。如图 2c 所示, Park 等通过溶胶凝胶法, 在双面抛光的蓝宝石基底上制备了 PZT 薄膜, 然后将 PZT/蓝宝石薄膜的 PZT 面放到包覆有 PU 黏接剂的 PET 柔性基底上, 随后用光子能量为 4.0 eV 的 XeCl 准分子激光照射蓝宝石衬底的背面, 使 PZT 层(禁带宽度为 3.2~3.6 eV)与蓝宝石衬底之间的表面蒸发, 然后将独立的 PZT 薄膜转移到 PET 基底上, 最终在 PZT 薄膜上溅射叉指电极并覆盖 1 层环氧树脂作为保护层制成柔性压电纳米能量收集器。

1.3.3 模板牺牲法 在聚合物模板上制备无机压电材料的前驱体, 然后通过高温退火使得无机压电材料结晶生长并保持聚合物模板的结构, 从而制备柔性压电材料, 这种方法称为方法 4^[61–65]。如图 2d 所示, Yan 等提出了通过溶胶凝胶静电纺丝法制备出附着有 BaTiO_3 前驱体溶胶的聚合物纤维膜, 随后经过高温退火得到 BaTiO_3 柔性纤维膜, 其具有 50.0 mN 的类聚合物的柔软度, 61.0 MPa 的大弹性模量和 0.9% 的弹性应变, 可以大规模的制备柔性压电传感器^[61]。



Schematic diagram of the fabrication process for flexible piezoelectric materials using (a) and (b) Grow-transfer method (c) Laser lift-off method (d) Sacrificial template method, and (e) and (f) One-step method.

图 2 柔性压电材料的制备方法^[17,23,52,61,69,72]

Fig 2 Preparation strategy of flexible piezoelectric materials^[17,23,52,61,69,72]

1.3.4 直接制备法 如果不需要额外的转移过程, 直接在耐高温的柔性衬底上生长压电薄膜, 则可以大规模和低成本的制备柔性压电材料, 这种方法称为方法 5^[66]。Lee 等在镍铬合金(Ni-Cr)箔材的基底上制备了 La 掺杂的 PbZrO_3 (PLZO)薄膜, 但是由于钙钛矿结构的 PLZO 与衬底之间的晶体结构差异导致的晶格失配以及两者之间的热膨胀系数差异, PLZO 薄膜表面产生微裂纹导致压电性能下

降^[67]。Won 等在 Ni-Cr 合金箔材表面先制备了 1 层镍酸镧(LNO)作为过渡层, 随后在 LNO 过渡层上旋涂 PZT 薄膜。LNO 过渡层有效的缓解了晶格失配, 提升了压电性能^[68]。玻璃纤维由于价格低廉、耐高温性和极佳的柔性可以作为柔性衬底^[69–70]。如图 2e 所示, He 等通过简单的一步蘸取法在玻璃纤维布基底上制备了 PZT 薄膜(PZT-GFF)。PZT-GFF 具有极佳的柔性, 可以大规模的制备柔性压电纳米

能量收集器^[69]。云母由于价格低廉、高透光性、机械柔性和耐高温性而适宜于作为柔性衬底^[71-73],此外,云母的 Van der Waals 力较低,对薄膜的束缚小,薄膜的内应力也较小,从而使得压电薄膜在弯曲模式下具有稳定的压电性^[66]。如图 2f 所示,Wang 等在氟晶云母衬底上通过旋涂法制备了 PZT 薄膜(PZT/Mica),随后通过机械减薄将云母衬底减薄至 20.0 μm ,然后在薄膜上溅射叉指电极并旋涂 1 层 PMMA 作为保护层制成柔性压电纳米能量收集器。PZT/Mica 展现出了极佳的柔性和机械稳定性,曲率半径低至 2.2 mm,在 40 000 次机械变形下仍能保持稳定^[23]。

1.3.5 机械减薄法 压电单晶如铌镁酸铅-钛酸铅(PMN-PT)和铌钽酸铅-铌镁酸铅-钛酸铅(PIN-PMN-PT)^[74-77]等,具有超高的压电性能,如果将单晶通过机械减薄的方法减薄到微米级别,则可以实现具有超高压电性能的柔性压电材料,这种

方法称为方法 6^[78-81]。Zeng 等选用[001]晶向生长的 PIN-PMN-PT 单晶,其 d_{33} 高达 2 700 $\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$,首先通过线切割得到一定尺寸的单晶片,然后将单晶抛光减薄至 50.0 μm ,随后在单晶正反面溅射电极,最后利用环氧树脂把单晶黏贴到 PI 基底上制成柔性压电纳米能量收集器。二维材料,如二硫化钼(MoS_2)和二硫化钨(WS_2),层间的弱 Van der Waals 力使其能够通过机械减薄制造出原子厚度的二维材料,这种材料足够柔韧,而且展现出层依赖的压电效应。Wang 等于 2014 年发现了机械减薄后的单层 MoS_2 具有压电性。通过将单层 MoS_2 转移到 PET 基底上制造了压电纳米能量收集器,并溅射 Pd 电极在 MoS_2 的锯齿形边缘形成肖特基接触。 MoS_2 压电纳米能量收集器在周期性拉伸和释放的过程中,产生稳定的压电输出^[82]。

对柔性压电材料的压电性能和柔性进行总结,结果见表 1。

表 1 柔性压电材料压电性能及柔性对比

Table 1 Comparison of piezoelectric properties and flexibility of flexible piezoelectric materials

Piezoelectric materials	Substrate	Method number	Output voltage /V	Output current / μA	Bending radius /mm	Reference
PZT	PET	3	200.0	1.5	16.1	[17]
PZT	Mica	5	120.0	0.3	2.2	[23]
PZT	Mica	5	2.0	0.3	10.0	[83]
PZT	Ni-Cr	5	0.7			[68]
BaTiO ₃ /P(VDF-TrFE)	PET	1	14.0	4.0	10.0	[42]
BaTiO ₃	PI	2	1.0	2.6×10^{-2}	10.0	[54]
BaTiO ₃ /PDMS	PI	1	3.2	0.3	8.0	[39]
NaNbO ₃ /PDMS	PI	1	3.2	7.2×10^{-2}		[43]
PMN-PT	PET	6	8.2	145.0	10.0	[79]
Mn-PMN-PT	PET	6	17.8	1.7	20.0	[84]
PIN-PMN-PT	PET	6	11	570.0	20.5	[78]
KNbO ₃ /PDMS	PDMS	1	2.5×10^{-3}	2.5×10^{-5}		[85]
MoS ₂	PET	6	1.5×10^{-3}	2.0×10^{-5}		[82]
$[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{ClO}_4\text{-PU}$	PU	1	About 0.3	About 0.2		[48]
PZT/GFF	PDMS	5	110.0	1.1		[72]
PZT/PDMS	PI	2	8.1	0.2	25.0	[52]

Method 1, 2, 3, 5, 6 represent organic-inorganic composite method, grow-transfer method, laser lift-off method, one-step method and mechanical polishing method, respectively.

2 柔性压电材料的应用

柔性压电材料结合了压电材料的功能特性和柔性电子技术,使其能够适应各种应用环境,扩展了压电材料的应用领域。柔性压电材料在外界刺激下

产生电信号,不仅可以感知环境变化,实现实时传感,而且可以收集机械能,成为供电组元,此外,还可以调节细胞的多种生理行为。因此,柔性压电材料的应用可以分为 3 类:柔性压力传感、柔性能量收集和柔性生物学。图 3 总结了这些应用。

图3 柔性压电材料的应用^[23,61,65,86–93]Fig 3 Application of flexible piezoelectric materials^[23,61,65,86–93]

2.1 柔性压力传感器

传感器的目标是在各种应用环境条件下，特别是在纳米尺度、苛刻和灵活性等要求下，检测被测量的物理量，并将信息按一定规律转换为易处理的信号形式。压力传感器能够检测压力信号，并按照一定规律转化为电信号。由于具有高灵敏度、快速响应、高压电系数和良好的环境适应性等特点，柔性压电材料在压力传感器中扮演着重要的角色，在应变传感、声音传感和振动传感等方面有着广泛的应用。

2.1.1 应变传感 人体运动，包括四肢、关节、手和脚的运动，可以通过柔性压电材料制备的压力传感器检测到。Guan 等提出了基于 $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ 薄膜的柔性压力传感器^[38]。如图 4a 所示，压力传感器集成到鞋垫内，受压产生应变，当运动形式改变时，产生不同大小和频率的应变，从而产生不同的

输出信号。而当人体行走或者奔跑时，压力传感器产生的输出信号可以显示出身体运动的步频和所施加的力的大小，如图 4b~图 4c 所示。通过输出信号的强度和频率变化，人体的运动状况可以被记录下来。压力传感器也可以用来检测关节移动产生的应变，如手指关节、颈关节和肩关节。Yu 等基于钛锡酸钡($\text{BaTi}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{O}_3$)薄膜制备了超高柔性的压力传感器，能够检测手指关节和肩关节的移动^[73]。如图 4d 所示，测试者将压力传感器放到手指上，当弯曲角度为 30° 时，压力传感器发生应变，产生的压电信号为 4.4 V ，随着弯曲角度增大到 90° ，手指与压力传感器的接触面积和接触力增大，输出信号也增大到 14.1 V ，因此，通过压电信号的变化可以记录手指的弯曲程度。如图 4e 所示，压力传感器可以放在测试者的颈部左侧来检测颈部移动。当测试者向左扭动颈部时，压力传感器产生输出电压信号为

正, 而向右扭动时, 压电信号也会反向, 因此, 颈部的活动也能够被记录下来。为了能够在检测关节活动的同时区分不同的运动模式, Hong 等提出了一种基于高度各向异性 PZT 框架的柔性压力传感器^[65]。利用各向异性的传感特性, 压力传感器能够检测到平面内任意方向应力的方向和大小。在此基础上, 测试者利用压力传感器来检测颈关节和肩关节的活动情况。如图 4f 所示, 颈关节的转动方向和力度会使压力传感器产生不同方向和大小的应变, 从而产生相应的压电信号。通过对压力传感器在不同大小和方向的应变作用下产生的压电信号的拟合, 压力传感器可以精确的识别并记录测试者颈关节的转动方向, 为颈椎疾病患者的康复提供指导。

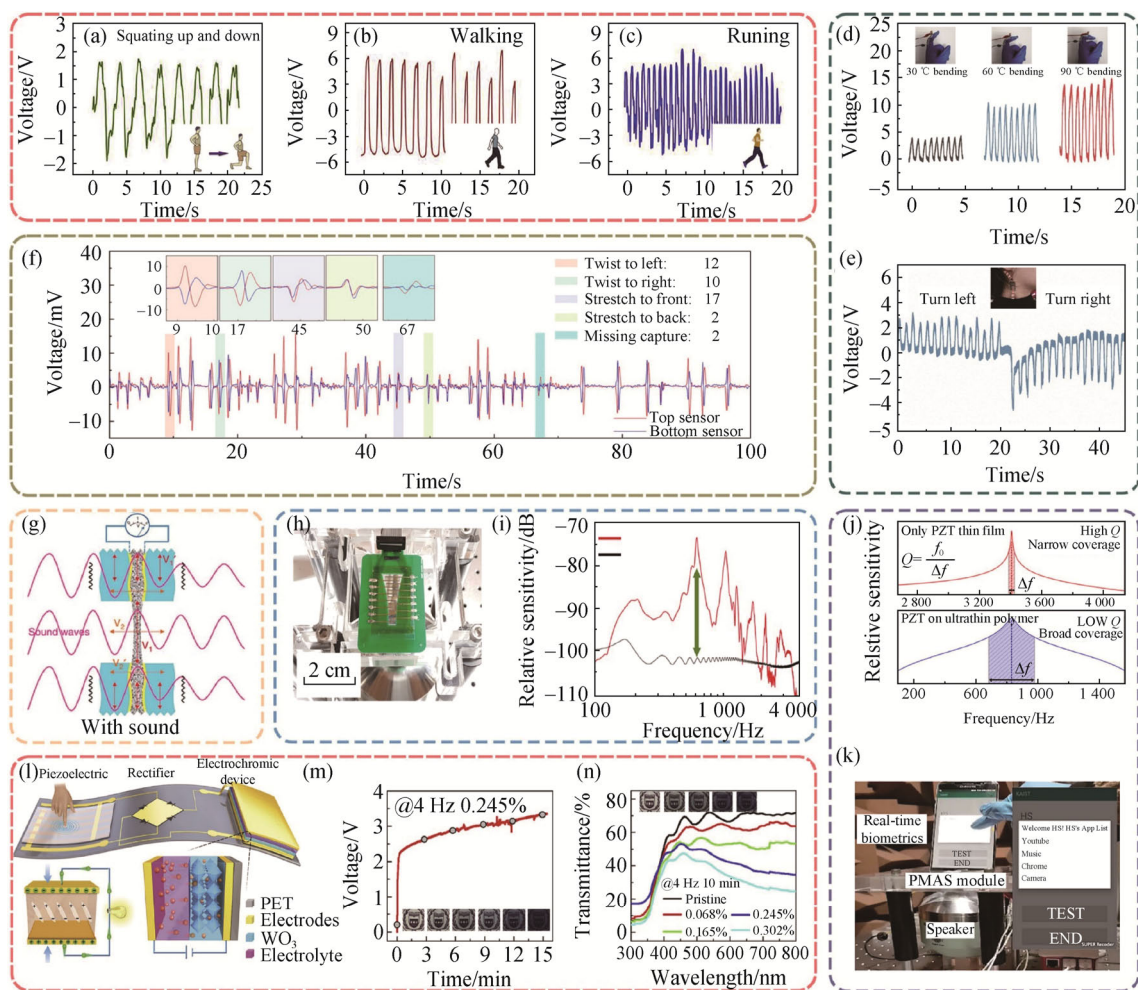
2.1.2 声音传感 智能声音传感器可以应用于语言识别、生物识别、个人智能秘书和智能家居等领域^[58]。柔性压电材料制备的声音传感器可以产生多种高灵敏度的声音信号, 从而改变了未来语言技术的发展趋势。基于声音传感器的语言识别在未来人工智能领域中扮演着重要的角色, 取代传统的接触式设备。近年来, 研究人员模拟人类耳蜗的基底膜制造了柔性压电声音传感器, 因为这种方式可以有效地提升灵敏度和语言识别的准确性。Lang 等报道了基于静电纺丝制备的 PVDF 压电纤维的高灵敏度声音传感器^[94]。如图 4g 所示, PVDF 压电纤维层覆盖到带有电极的 PET 基底上, 然后在基底中间裁剪出圆型孔洞来, 使得 PVDF 纤维直接接触到声音。当声音到达传感器时, 传感器会吸收声波产生振动。相比于覆盖有 PET 的 PVDF 纤维, 暴露在声波中的 PVDF 纤维在面内和面外方向会产生更加剧烈的振动。面外振动产生压电电荷, 而面内方向的振动引起声波在整个平面内振动, 这种不对称的振动会提升传感器的灵敏度。但是, 声音传感器在 220.0 Hz 时的产生的电压就开始急剧下降, 在声音频率超过 400.0 Hz 时电压接近于零, 这种频率响应范围不足以覆盖人声的范围。Lee 等为了提高声音传感器的频率响应范围, 提出了基于激光剥离工艺制备的 PZT 薄膜的柔性压电声音传感器(f-PAS)^[95]。3 个 PZT 声音传感器分别贴在人造的梯形硅基薄膜的顶端、中间和底端的位置。低频声音引起顶点处的传感器振动, 高频声音引起底端处的传感器振动。底端传感器在 1 000.0 Hz 时将 7.6 nm 的振动转化为 59.7 μV 的电压。这种结构的声音传感器在人声频率范围内都具有较好的传感能力。Han 等通过模仿弯曲的基膜结构, 制备了 1 个具有高灵敏度和可调多

频带的多频道柔性压电声音传感器^[96]。如图 4h 所示, 通过激光剥离工艺制备了 PZT 基柔性压电薄膜, 随后多通道的叉指电极覆盖在 PZT 薄膜上, 最终将 PZT 薄膜附着到中间为曲线孔洞的印刷电路板上。多频道柔性压电声音传感器能够对人声频率范围内的微小振动做出响应, 在 100 Hz 到 4 000 Hz 时具有高灵敏度。处于不同位置的每个通道具有不同的共振频率, 因此声音传感器具有可调的多谐振频率带。如图 4i 所示, 通过选取多通道内的最大输出电压计算相对灵敏度, 声音传感器在 650.0 Hz 测得的相对灵敏度是同等条件下电容式商用麦克风的 32 倍。Wang 等提出了基于超薄 PET 基底(4.8 μm)上的 PZT 薄膜的柔性移动声音传感器(PMAS), 这种传感器具有超过现有报道的超高灵敏度(52.0 $\text{mV}\cdot\text{Pa}^{-1}$)^[90]。如图 4j 所示, 有限元模拟表明, 超薄 PET 基底可以拓宽 PZT 薄膜的共振带宽, 这是声音传感器的 1 个重要参数。此外, 通过将声音传感器、机器学习处理器和无线电发射器集成到智能手机的声音传感模块中, 智能手机实现了生物识别认证的功能, 如图 4k 所示。经过进一步的机器学习算法优化, 声音传感模块的语言识别率达到了 90.0%, 相比于传统麦克风的错误率降低了 56.0%。

2.1.3 振动传感 机械振动是工程结构损伤的主要来源, 如在桥梁、水坝、飞机和风力涡轮机等结构中。监测结构振动可以为结构健康评估和预警维护提供定量信息, 现有的结构振动监测技术包括位移传感器、压电传感器和光纤传感器等^[97]。压电振动传感器具有无损传感、高灵敏度和无疲劳性能等优点, 是目前应用广泛的技术。Pan 等通过静电纺丝工艺制备了柔性 PVDF 振动传感器, 静电纺丝过程诱导了 PVDF 中的 β 相的生成, 从而大大增强了 PVDF 的压电性能, 其输出电压与应变的幅度和频率呈线性相关^[98]。在 1.5 Hz 的固定频率下, 输出电压与应变幅度呈线性相关, 应变灵敏度高达 0.9 $\text{V}\cdot\text{rad}^{-1}$ 和 0.6 $\text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$ 。此外, 由于在某些条件下, 传感器无法及时的将信息传递到数据采集模块中, 因此需要传感器设备本身可以记录并保存压力信号。Chen 等基于机械减薄后 PIN-PMN-PT 单晶与整流电路和氧化钨(WO_3)电致变色薄膜(ECD)集成制备了柔性振动可视化传感器^[89], 如图 4l 所示。如图 4m 所示, 在 4.0 Hz 和 0.2%的应变的振动条件下, ECD 两端产生的电压在初始阶段很快增加到 2.2 V, 达到变色阈值开始变成蓝色。随后随着电压的逐渐增大, 颜色也就越深, 在时间延长到 15 min 时, 也能观察

到明显的颜色变化。如图 4n 所示, 随着应变幅度的增加, 振动可视化传感器在可见光范围内透射率曲线降低, 在波长为 633.0 nm 处透射率分别为 62.0%、

53.0%、41.0%和 31.0%, 表现在传感器的颜色逐渐加深, 这表明传感器能够灵敏的探测振动幅度的变化, 并将振动转换为直观的颜色变化。



Application of BaTiO₃/PVDF-based sensor in detecting (a) Squat up and down, (b) Walk and (c) run The application of BaTi_{0.88}Sn_{0.12}O₃-based sensor in detecting (d) finger bend and (e) Turn head (f) The application of HAPNC sensor in detecting neck move (g) The mechanism of piezoelectric conversion for the PVDF nanofiber acoustic sensors (h) A photograph of the multichannel f-PAS sensors (i) Relative sensitivity of the f-PAS and reference microphone (j) Comparison of resonant bandwidth between only PZT thin film and PZT on ultrathin polymer (k) Real-time mobile biometric authentication demonstrated by PMAS module (l) Illustration of the flexible passive vibration-visualization sensor framework (m) The real-time voltage of the ECD while colored by PIN-PMN-PT piezoelectric generator (n) Transmittance spectra and corresponding optical images of the vibration visualization sensor obtained at different bending strains.

图 4 柔性压电材料在压力传感中的应用^[38,65,73,89–90,94,96]

Fig. 4 Application of flexible piezoelectric materials in pressure sensing^[38,65,73,89–90,94,96]

2.2 柔性压电能量收集

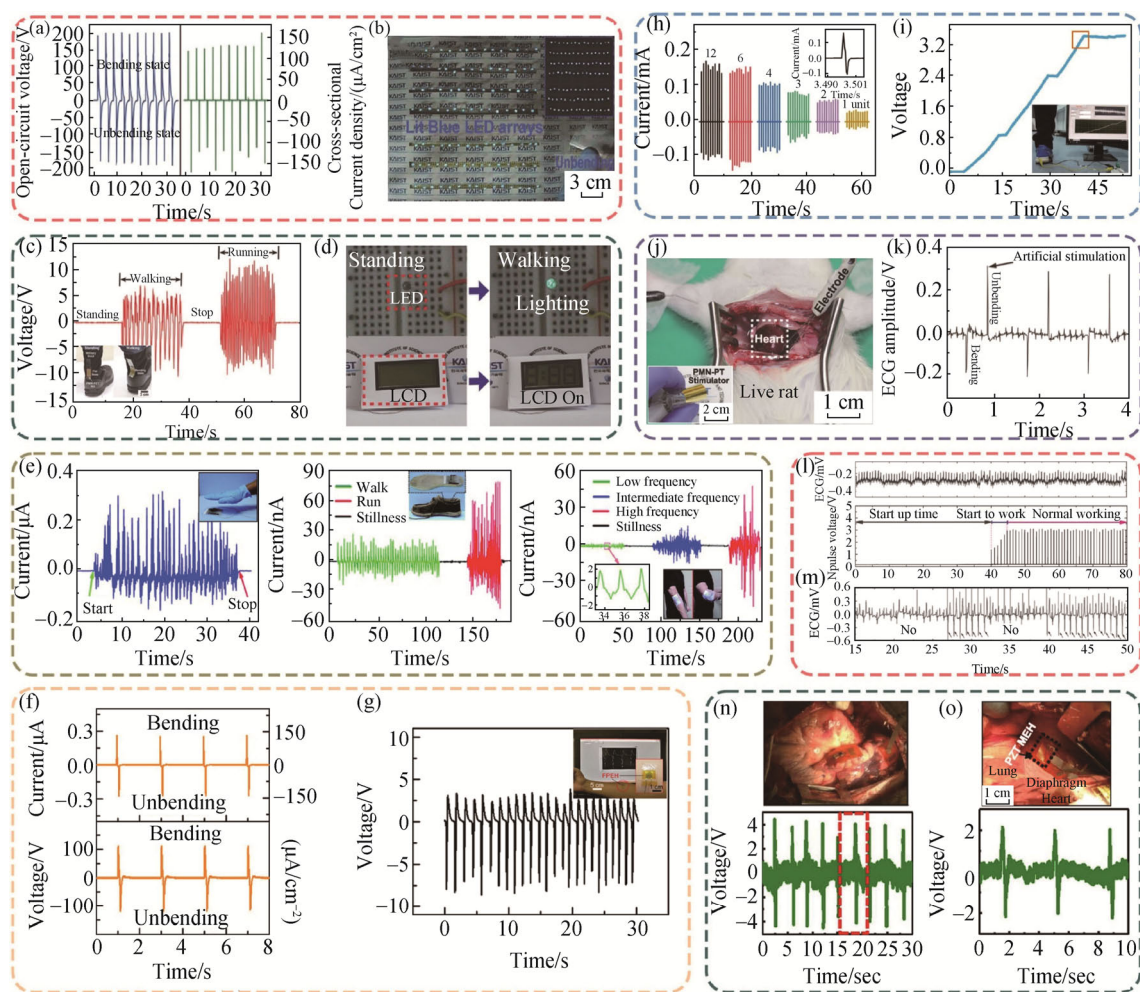
压电能量收集是将振动能、动能和变形能通过压电材料转化为电能的过程。从人体到野生动物, 从工业机械到车辆, 从大型建筑到桥梁, 从水流到风, 有各种各样的能源可供压电能量收集器使用^[2,99–100]。压电能量收集器可以作为低消耗的电子设备的独立供电单元, 为无线传感器、可穿戴设备和可植入设备可持续的提供能量。此外, 为保证持续、稳定并有效的在人体活动和工业环境的应

用场景下收集能量, 压电能量收集器需要具备良好的柔性和高压电性能。因此, 世界各国的研究人员在柔性压电能量收集领域展开了大量的研究。

2.2.1 人体活动能量收集 Lee 等在 2012 年提出了利用 ZnO 纳米线阵列作为压电能量收集器, 收集人的手臂弯曲或伸展等动作产生的能量^[101]。虽然输出功率比较低, 但此后压电能量收集器的研究迅速发展起来。Park 等利用激光剥离工艺制备了柔性 PZT 基压电能量收集器^[17], 在 0.4% 的弯曲应变下, 输出电压

和电流密度分别达到了 200.0 V 和 $150.0\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 如图 5a 所示。大面积的 PZT 压电能量收集器($3.5\times 3.5\text{ cm}$)可以放在手指上, 收集手指弯曲的能量, 输出电流达到 $8.7\text{ }\mu\text{A}$, 并且可以直接点亮 105 盏串联的灯泡, 如图 5b 所示。Hwang 等通过机械减薄工艺制备了柔性铈锆酸铅-锆钛酸铅(PMN-PZT)基压电能量收集器^[102]。由于 PMN-PZT 单晶的高压电性能, 压电能量收集器在手指弯曲的过程中产生的开路电压和短路电流分别为 100.0 V 和 $20.0\text{ }\mu\text{A}$ 。此外, 通过集成可重构的整流电路, 压电能量收集器的输出能量损耗显著下降, 能量转换效率有效提升。压电能量收集器可以安装在军靴脚跟上, 作为军靴的

供电电源, 在行走和奔跑的过程中产生 12.0 V 的输出电压, 可以直接点亮 1 个发光二极管和液晶显示器, 如图 5c~图 5d 所示。静电纺丝工艺可以将原本为刚性的材料转变柔性, 提高材料的机械稳定性和柔性。此外, 电纺工艺得到的 PVDF 纤维可以不需极化直接作为压电层, 因此, You 等提出了全电纺材料组成的能量收集器。能量收集器的基底为电纺得到的热塑性聚氨酯(TPU)纤维组成, 导电层为聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)纤维^[103]。如图 5e 所示, PVDF 基压电能量收集器能够在被手击打、行走、奔跑和摆动手臂时产生电信号, 随着人体活动频率的增加, 产生的输出电压



(a) Measured output voltage and current generated from PZT nanogenerator (b) Generated energy light up the LED (c) Measured output voltage generated from PMN-PZT nanogenerator under normal human walking and running motions (d) The PMN-PZT nanogenerator simultaneously lighted a commercial LED and LCD with the action of human walking (e) Schematic diagrams and output voltages generated from PVDF nanogenerator under hand struck, walking and running and arm swinging (f) Measured output voltage and current generated from PZT nanogenerator (g) Measured voltage generated by the PZT nanogenerator during periodic motions of pronator teres muscles (h) Output performance of IENGs with different units (i) The charging curve for a $1\text{ }\mu\text{F}$ capacitor (j) A photograph of the medical experiment on a living rat. (k) The remarkable artificial peaks on the ECG (l) The acquired output signal of pacemaker in 80 s (m) The enlarged ECG signals Arrows indicate stimulated QRS complexes (n) Measured output voltage for PZT film on the bovine lung and (o) diaphragm.

图 5 柔性压电材料在人体活动能量收集中的应用^[17,19,23,52,79,101-105]

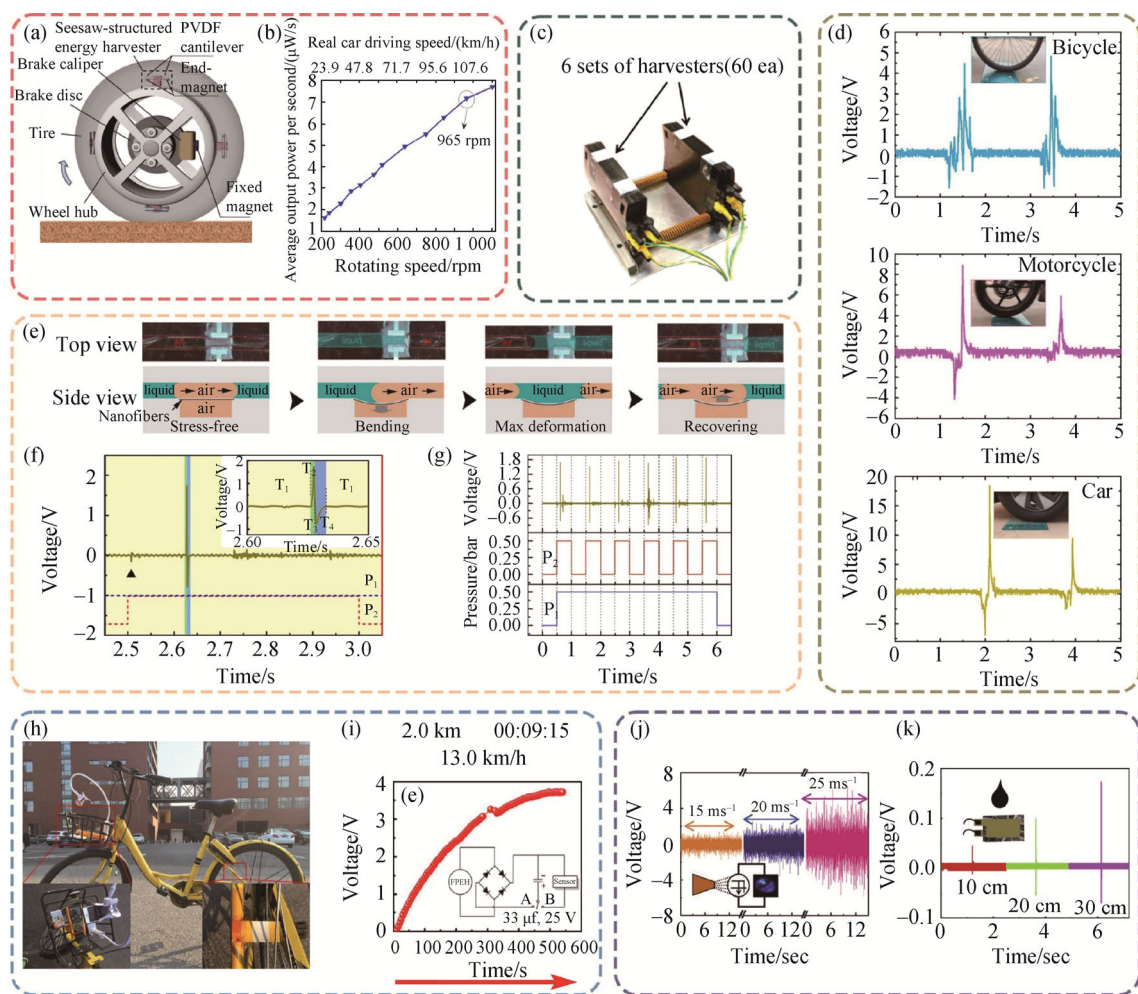
Fig. 5 Application of flexible piezoelectric materials in human motion energy harvesting^[17,19,23,52,79,101-105]

也会增加。Karan 等报道了以柔性的编织钢丝网作为 PVDF 压电能量收集器的电极, 避免了电极层和压电层之间的应力失配, 提高了电极层的机械稳定性^[104]。Wang 等通过一步法直接在云母衬底上制备了 PZT 柔性压电能量收集器^[23]。云母基底的弱夹持效应有利于 PZT 薄膜压电性能的提升, 因此, PZT 柔性压电能量收集器在弯曲应变下具有极好的输出性能, 输出电压和电流密度分别为 120.0 V 和 150.0 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 并且可以收集上臂肌肉运动时产生的能量, 如图 5f~图 5g 所示。以上工作表明, 压电能量收集器的输出电压通常可以达到上百伏, 足以驱动日常生活中的大部分电子设备, 但是输出电流较低, 这成为压电能量收集器的瓶颈。Gu 等提出了利用三维叉指电极提升 PVDF 基压电能量收集器的输出电流^[19]。通过在 PVDF 薄膜中创造多层电极界面, 表面电荷的数量得到提升, 因此导致了输出电流密度的提升。如图 5h 所示, 压电能量收集器在弯曲应变下, 输出电流和电流密度分别达到了 320.0 μA 和 290.0 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 并且可以有效收集行走时产生的能量, 为电容器充电, 如图 5i 所示。收集器官活动时产生的机械能为可植入设备供电是压电能量收集器极为重要的应用。Hwang 等通过机械减薄 PMN-PT 单晶的方法制备了高性能的柔性压电能量收集器^[79]。由于 PMN-PT 单晶的高压电性能, 压电能量收集器的输出电流增加了 1 个数量级, 克服内部阻抗大导致的连接到后端负载不足的缺点, 不仅可以满足商用电池充电的标准, 也可以在没有外部电源的情况下刺激小鼠心脏工作。如图 5j~图 5k 所示, 压电能量收集器在心脏搏动时产生的电能足以达到小鼠心脏工作时的阈值能量, 从而电刺激小鼠心脏。Yi 等同样通过机械减薄 PMN-PT 单晶的方法制备了高性能的柔性压电能量收集器, 成功驱动了心脏起搏器工作^[105]。如图 5l 所示, 压电能量收集器可以在植入后 45 s 内开始正常驱动心脏起搏器, 在起搏器连接到心脏后, 每个起搏信号都伴随着起搏 QRS 波群的产生, 验证了原位心外起搏策略是可行的, 如图 5m 所示。Dagdeviren 等通过生长-转移法制备了柔性 PZT 压电能量收集器, 收集心脏、肺和隔膜等器官活动时产生的能量^[52]。如图 5n~图 5o 所示, 由于转移到 PI 基底后的 PZT 丝带具有良好的共形性, 柔性 PZT 压电能量收集器能够很好的贴合到牛的肺和隔膜上, 收集呼吸时肺和隔膜产生的能量。Guido 等通过直接在 PI 基底上沉积 AlN 得到了柔性压电纳米能量收集器, 可以从极低的频率下的人

体活动中收集能量, 最大的输出电压为 0.7 V^[106]。

2.2.2 工业环境能量收集 Wu 等报道了跷跷板结构的 PVDF 基的轮胎转动能量收集器^[107], 如图 6a 所示。放置在跷跷板两端的磁铁在外部非接触磁斥力的作用下在轮胎旋转时发生摆动, 随后 2 端不平衡的跷跷板结构会导致 PVDF 悬臂梁发生摆动, 从而收集车辆行驶过程中产生的能量。在车轮转速为 750 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ (对应车速约为 90 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$), 压电能量收集器的平均功率为 5.6 $\mu\text{W}\cdot\text{s}^{-1}$, 可以持续的为轮胎压力监测传感器供电, 如图 6b 所示。Jung 等提出了 1 种 PVDF 基的道路能量收集器^[108]。道路能量收集器由 60 片 PVDF 薄膜堆积而成, 当受到径向负载挤压时, PVDF 薄膜发生形变, 产生输出信号, 内部结构如图 6c 所示。在轮胎转动速率和负载分别为 8 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 10.9 MPa 的条件下, 道路能量收集器产生的最大输出功率为 200.0 mW, 对应的功率密度为 8.9 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ 。Dudem 等提出了 PVDF 基的道路能量收集器^[109], 银纳米线作为导电填料掺杂到 PVDF 中, 提升了能量收集器的输出性能, 如图 6d 所示, 封装后的能量收集器可以将自行车、摩托车和汽车运动施加的机械能有效地转换为电能。Wang 等提出了 1 种基于 PVDF 的流动液滴压电能量收集器^[110], 将 PVDF 纤维与微流控芯片结合, 可以收集流体的机械能并同时监测其特性。工作原理如图 6e 所示, 液滴在流过 PVDF 纤维的上表面时, 压电层将受压向下弯曲, 然后恢复到自由状态, 导致压电层的机械负载发生变化, 从而产生输出信号, 这个过程中产生的输出电压达到了 1.8 V, 并且可以在多个工作周期内保持稳定的输出, 如图 6f~图 6g 所示。Fu 等提出了基于 PVDF 薄膜的车轮转动机械能收集器^[40]。BaTi₂O₅ 纳米线掺杂到 PVDF 中, 提升了能量收集器的输出性能。如图 6h 所示, 压电能量收集器安装在自行车车轮的侧面, 收集车轮转动时产生的机械能。在骑行 9 min 后, 收集到的能量可以为 33.0 μF 的电容器充电至 3.7 V, 如图 6i 所示。能量收集器可以为共享单车的 GPS 定位模块、电子密码锁和骑行状况检测器等小型设备供电。收集自然环境中广泛存在的风能、声能和雨滴能是压电能量收集器的 1 个重要应用, Sultana 等提出了 1 种可以同时收集多种环境能量的 PVDF 基压电能量收集器 (HPNG)^[111]。由于电纺得到的 PVDF 薄膜具有极佳的柔性, HPNG 可以在环境驱动的机械应变下产生变形, 将机械能转化电能。如图 6j 所示, HPNG 可以收集风能, 输出电压随着风速的增大而增加。此

外, 装置还可以固定在雨伞上, 收集雨滴下落时产生的机械能, 如图 6k 所示。



(a) Schematic of symmetrically arranged seesaw-structured energy harvesters; (b) Average output power density at different rotating speeds (c) The interior of PVDF-based energy harvester module; (d) Application of the PVDF film for harvesting the energy from bicycle, motorcycle and car; (e) Schematic diagram of the motion of PVDF nanogenerator with flowing droplets; (f) Output voltage signal and input pressures curve; (g) Output voltage signal within one period; (h) System configuration of a rotational energy harvester; (i) Schematic circuit diagram of the capacitor charging; (j) Open circuit voltage from HPNG by air blowing with different velocity; (k) Response of falling single water drop from different heights.

图 6 柔性压电材料在环境能量收集中的应用^[40,107-111]

Fig. 6 Application of flexible piezoelectric materials in environmental energy harvesting^[40,107-111]

2.3 柔性生物医学

压电材料由于独特的机电耦合特性, 可以感知环境的变化, 实现实时生物传感。此外, 正如前文提到的压电材料可用于能量收集, 压电材料可以为可植入医学器件持续稳定的供电, 避免了为患者更换电池带来的额外的手术风险, 并且压电材料产生的电信号可以增强细胞迁移、生长和分化, 从而促进组织的修复, 对疾病治疗产生帮助。因此, 柔性压电材料在生物医学领域有着巨大的应用潜力。

2.3.1 健康监测 传统可植入式健康监测设备需要额外的电源供电, 导致需要频繁的更换电源, 并且制约了设备的结构灵活性。而压电健康监测

设备可以检测各种生理信号, 并且可以实现自供电, 不需额外的电源。此外, 基于高性能柔性压电材料的健康监测设备具有良好的柔性和共形性, 能够轻松的黏附到人体软组织和器官上, 即使在低频下也可以感知到微小的压力变化, 具有很高的灵敏度。

Park 等提出了基于激光剥离法制备的 PZT 薄膜的自供电柔性脉搏传感器, 用于实时医疗监测系统^[86]。由于 PZT 附着在塑料薄膜上, 传感器可以与皮肤的复杂纹理保持共形接触, 从而对皮肤表面产生的微小脉搏变化做出响应, 产生的电信号可以无线传输到智能设备中, 实现实时脉搏监测。如图

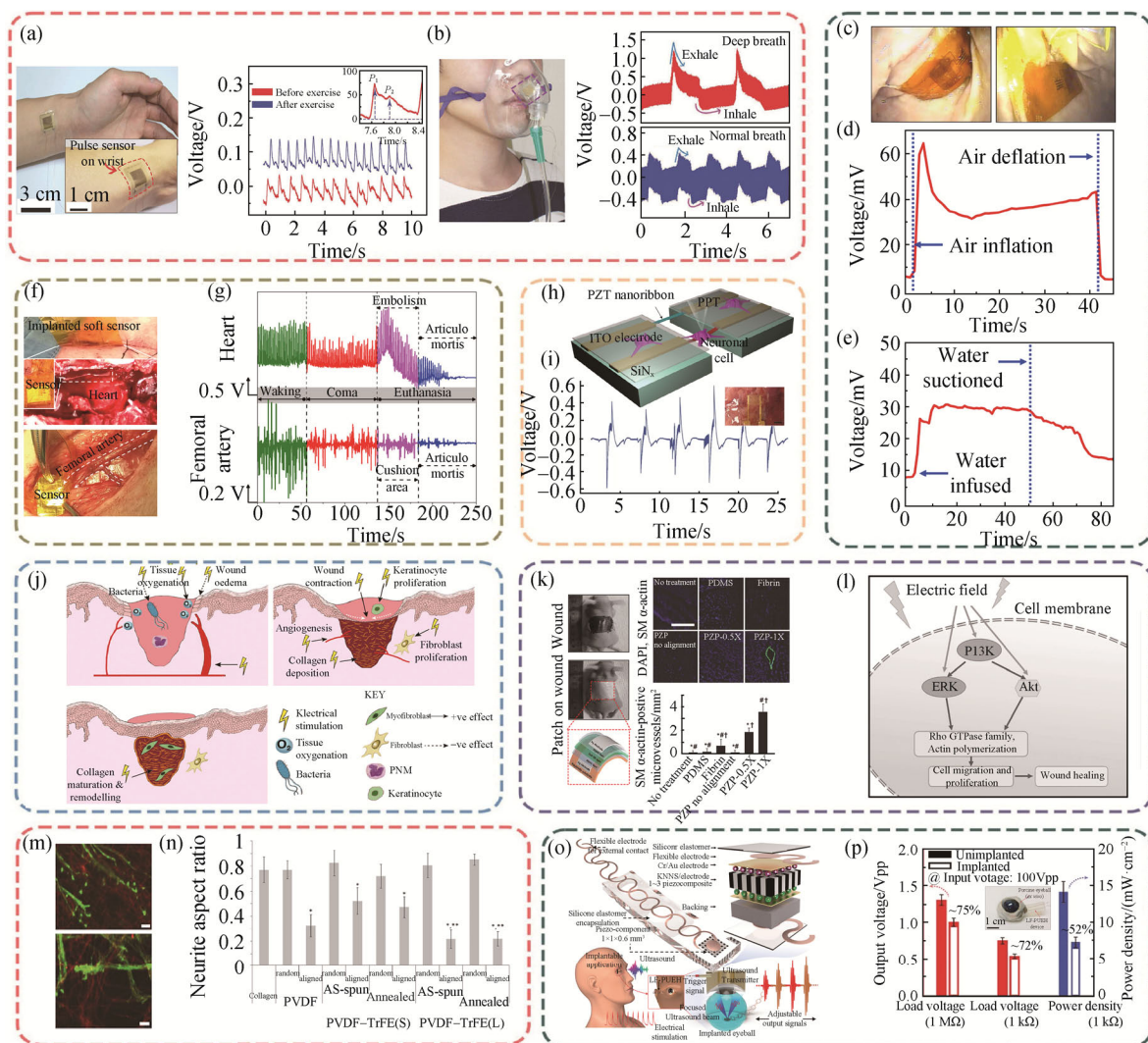
7a 所示, 压电脉搏传感器可以放在手腕上, 感知运动前后测试者的心率变化, 随着心率的加快, 传感器输出电压频率加快。此外, 传感器还可以放置在呼吸面罩上, 感知呼吸频率和力度的变化, 如图 7b 所示。Dagdeviren 等设计了基于生长-转移法制备的柔性 PZT 丝带的柔性压电传感器(PZT GI-S), 用于监测胃肠道的生理状态^[112]。PZT GI-S 足够灵活, 可以折叠到胶囊内以供递送, 当胶囊溶解在猪的胃腔液体中时, PZT GI-S 自然展开并固定在猪胃壁上, 如图 7c 所示。在猪胃的体外实验中, PZT GI-S 可以感知猪胃内的气体摄入变化, 因此可以指导评估和治疗导致过量气体产生的疾病, 如图 7d 所示。此外, PZT GI-S 还可以感知猪胃内的水分摄入和残留的变化, 为评估和治疗肥胖症提供了 1 种新模式, 如图 7e 所示。Li 等基于静电纺丝制备的具有良好自取向的 PVDF/HHE(盐酸羟胺)纳米纤维的心血管压力传感器^[113]。HHE 可以诱导 PVDF 产生高 β 相含量和沿纤维方向取向的偶极子, 使得 PVDF/HHE 具有高压电性能以及良好的柔性和生物相容性。因此, 传感器能够灵敏的捕捉心血管壁外的微小压力变化。如图 7f~图 7g 所示, 压力传感器在植入到猪的心血管壁和股动脉后, 输出的压电信号准确的对应猪的不同状态下心血管压力变化。这表明传感器可以准确快速的检测和区分猪处于不同生理状态时外周动脉壁力学特性的变化, 在早期心血管疾病诊断和预防上展现出巨大的潜力。Nguyen 等设计了基于生长-转移法制备的柔性 PZT 纳米丝带的细胞形变传感器^[114], 装置的示意图如图 7h 所示。PZT 纳米带传感器可以作为细胞外探针, 具有极高的灵敏度。如图 7i 所示, 当在神经元细胞的细胞膜上施加 120.0 mV 电压时, 传感器检测到神经元细胞偏转了 1.0 nm, 这表明传感器可用于对细胞和神经网络的多重测量。此外, 传感器还可以轻松的贴合到其他器官组织上, 探测生物界面上产生的微小应变。

2.3.2 组织再生 伤口愈合是一个组织再生的过程, 目前的伤口愈合疗法主要是被动疗法, 如减少伤口的感染^[115], 而压电材料可以将伤口处活动产生的机械能转化为内建电场, 从而主动加速伤口愈合^[116]。Ashrafi 等研究表明, 电刺激能够在发炎、增殖和重构阶段对伤口的愈合产生影响^[116]。原理如图 7j 所示, 在发炎阶段, 电刺激可以增加血液和氧分供应量, 以抑制细菌生长并最大限度的减少伤口

水肿。在增殖期, 电刺激加速伤口收缩、成纤维细胞增殖、血管生成和胶原沉积。在重构阶段, 电刺激促进胶原蛋白的成熟和重构, 从而加速伤口收缩^[1]。Bhang 等提出了 1 种基于水热法生长的柔性 ZnO 纳米棒的皮肤敷料, 可以贴合在皮肤伤口处, 促进伤口愈合^[115]。压电敷料在动物运动时产生压电信号, 在伤口处诱发电场, 电刺激加速了伤口的愈合。如图 7k~图 7l 所示, 压电敷料加速了细胞增殖, 提高损伤响应而产生的重要蛋白质和细胞因子的活性, 这些蛋白质和细胞因子能够促进伤口的自溶清创与愈合, 并且随着敷料压电性能的提升, 这一效应也得到了增强。Wang 等提出了基于静电纺丝的 P(VDF-TrFE)纤维的压电敷料, 促进伤口愈合中成纤维细胞的排列和增殖^[117]。在体外实验中, 成纤维细胞沿着纤维的方向生长和排列, 细胞增殖率提高了 1.6 倍。

生理电位在维持骨体积和质量上起着不可或缺的作用, 因此, 柔性压电材料可以用于骨骼的修复和再生。Zhang 等构建出具有仿生电位效应的 BaTiO₃/P(VDF-TrFE)复合薄膜, 体外细胞实验和体内骨植入实验均证实了压电材料对干细胞成骨分化及骨修复的有效性^[118]。

2.3.3 疾病治疗 压电材料产生的电刺激可以增强神经的再生, 用于神经退行性疾病的治疗。Lee 等研究表明, 静电纺丝得到的定向排列的 P(VDF-TrFE)纤维支架可以促进神经突出的延伸, 神经突触倾向于沿着纤维的方向生长, 并且纤维压电性的增强对神经元的行为产生有益的影响^[119], 如图 7m~图 7n 所示。这表明压电纤维支架有望用于神经修复, 治疗神经退行性疾病。构建可植入的神经假体也是 1 种治疗神经退行性疾病的重要方法, 假体可以通过电子等形式向神经传递信息。Jiang 等提出了基于柔性高性能无铅压电陶瓷阵列的压电贴片(LF-PUEH)。如图 7o 所示, LF-PUEH 具有良好的柔性和生物相容性, 可以植入到眼球中并与组织安全和良好的共面接触, 感知几厘米外施加的超声信号, 并将其转换为压电信号^[120]。如图 7p 所示, 尽管植入眼球后 LF-PUEH 产生的压电信号略有降低, 但是输出电流和电流密度分别为 72.0 μA 和 9.2 $\text{nA}\cdot\mu\text{m}^{-2}$, 这高于视网膜神经所需的电刺激电流的平均阈值。研究表明: LF-PUEH 有望用于对神经退行性疾病患者的视网膜神经施加电刺激, 帮助患者恢复视力。



(a) Application of pulse sensor in detecting (a) radial artery pulse and (b) breath signal; (c) PZT GI-S on the wall of the stomach during inflation and deflation. The application of PZT GI-S in detecting: (d) inflation and deflation and (e) water infusion and suction; (f) Implanted soft sensors attached onto the cardiovascular wall of the heart and femoral artery; (g) Output signals of the implanted sensor induced by the cardiovascular elasticity changes of pig at different physiological states; (h) Schematic of the nanoribbon device with cultured neuronal cells; (i) Measured voltage associated with deformation of the cow lung during the respiration process; (j) Effect of electrical stimulation on wound healing; (k) Immunohistochemical staining and quantification of CD31-positive (l) electric field induced intracellular signaling pathways for cell migration and proliferation during wound healing; (m) Confocal fluorescent images of DRG neurite (n) DRG neurite aspect ratio on various fibrous scaffolds; (o) Schematic and design of the flexible LF-PUEH device (p) Comparison of output voltages and power densities in the case of implantation and non-implantation.

图 7 柔性压电材料在生物医学中的应用^[86,112-116,119-120]

Fig. 7 Applications of flexible piezoelectric materials in biomedicine^[86,112-116,119-120]

3 总结与展望

压电材料的功能特性与柔性电子技术的交叉结合衍生出了柔性压电材料这一领域,材料加工和器件设计领域的进展为构建“精系统一”的柔性压电材料提供了机会,给柔性压电材料在柔性压力传感、柔性能量收集和生物医学等领域的应用提供了基础。

本工作首先总结了目前可用的柔性压电材料及其制备方法,随后总结了柔性压电材料在压力传感、

能量收集和生物医学等方面的应用。虽然世界各国的研究人员在柔性压电材料与器件中取得了巨大的进展,但柔性压电材料与器件的开发仍面临诸多挑战,这使得研究人员需要在这个领域做出更深入和更有效的研究。

目前的有机柔性压电材料仍然面临着“柔而不精”的问题,压电性能相对有限,而无机柔性压电材料虽然具有很高压电性能,但是仍面临制备成本高,实现柔性化的工艺复杂,很难大规模制备的问题。

要解决这个问题, 实现“精柔结合”可以从以下 2 个方面着手。1) 探索更先进的材料制备和加工工艺, 材料的结构和几何构型对材料的柔性至关重要。第 2) 开发新型的高性能柔性压电材料。目前, 使用高通量和机器学习方法在发现新型材料方面有着巨大的潜力。

目前, 柔性压电材料的应用重点是可穿戴和可植入电子设备, 然而, 大部分压电材料的存在生物相容性的问题。因此, 使用无毒性的压电材料并且选择稳定的封装材料至关重要。此外, 可穿戴和可植入电子设备在应用时将面临复杂的环境, 提高材料的稳定性是实现压电可穿戴和可植入设备商业化道路上重要的问题之一。

参考文献:

- [1] XU Q, GAO X, ZHAO S, et al. Construction of bio-piezoelectric platforms: from structures and synthesis to applications[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(27): 2008452.
- [2] DAGDEVIREN C, JOE P, TUZMAN O L, et al. Recent progress in flexible and stretchable piezoelectric devices for mechanical energy harvesting, sensing and actuation[J]. *Extreme Mech Lett*, 2016, 9: 269–281.
- [3] SAFAEI M, SODANO H A, ANTON S R. A review of energy harvesting using piezoelectric materials: state-of-the-art a decade later (2008–2018)[J]. *Smart Mater Struct*, 2019, 28(11): 113001.
- [4] ALI F, RAZA W, LI X, et al. Piezoelectric energy harvesters for biomedical applications[J]. *Nano Energy*, 2019, 57: 879–902.
- [5] LI F, LIN D, CHEN Z, et al. Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design[J]. *Nat Mater*, 2018, 17(4): 349–354.
- [6] MA N, ZHANG B P, YANG W G, et al. Phase structure and nano-domain in high performance of BaTiO₃ piezoelectric ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32(5): 1059–1066.
- [7] ZHANG S, LI F. High performance ferroelectric relaxor-PbTiO₃ single crystals: status and perspective[J]. *J Appl Phys*, 2012, 111(3): 031301.
- [8] WANG Z L, SONG J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays[J]. *Science*, 2006, 312(5771): 242–246.
- [9] YOU Y M, LIAO W Q, ZHAO D, et al. An organic–inorganic perovskite ferroelectric with large piezoelectric response[J]. *Science*, 2017, 357(6348): 306–309.
- [10] LIU Y, AZIGULI H, ZHANG B, et al. Ferroelectric polymers exhibiting behaviour reminiscent of a morphotropic phase boundary[J]. *Nature*, 2018, 562(7725): 96–100.
- [11] ANWAR S, AMIRI M H, JIANG S, et al. Piezoelectric nylon-11 fibers for electronic textiles, energy harvesting and sensing[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(4): 2004326.
- [12] 翟继卫, 刘百慧, 刘星, 等. 钙钛矿结构织构化无铅压电陶瓷的研究[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(9): 1220–1230.
ZHAI Jiwei, LIU Baihui, LIU Xing, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(9): 1220–1230.
- [13] 李德东, 江民红, 李林, 等. 降温速率对无籽固相法生长铌酸钾钠基单晶结构和性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(9): 1446–1454.
LI Dedong, JIANG Minhong, LI Lin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(9): 1446–1454.
- [14] GUO R, CROSS L E, PARK S E, et al. Origin of the high piezoelectric response in PbZr_{1-x}Ti_xO₃ [J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(23): 5423–5426.
- [15] CHEN Z, WANG Z, LI X, et al. Flexible piezoelectric-induced pressure sensors for static measurements based on nanowires/graphene heterostructures[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(5): 4507–4513.
- [16] SONG K, LI Q, GUO H, et al. Composition and electrical properties characterization of a 5” diameter PIN–PMN–PT single crystal by the modified bridgman method[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 851: 156145.
- [17] PARK K I, SON J H, HWANG G T, et al. Highly-efficient, flexible piezoelectric PZT thin film nanogenerator on plastic substrates[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(16): 2514–2520.
- [18] 冯雪. 柔性电子技术[M]. 北京: 科学出版社, 2021: 4–9.
- [19] GU L, LIU J, CUI N, et al. Enhancing the current density of a piezoelectric nanogenerator using a three-dimensional intercalation electrode[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1030.
- [20] JOO H, LEE Y, KIM J, et al. Soft implantable drug delivery device integrated wirelessly with wearable devices to treat fatal seizures[J]. *Sci Adv*, 2021, 7(1): eabd4639.
- [21] KIM E H, CHO S H, LEE J H, et al. Organic light emitting board for dynamic interactive display[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 14964.
- [22] BYUN S H, SIM J Y, ZHOU Z, et al. Mechanically transformative electronics, sensors, and implantable devices[J]. *Sci Adv*, 2019, 5(11): eaay0418.
- [23] WANG D, YUAN G, HAO G, et al. All-inorganic flexible piezoelectric energy harvester enabled by two-dimensional mica[J]. *Nano Energy*, 2018, 43: 351–358.
- [24] LIU H, ZHONG J, LEE C, et al. A comprehensive review on piezoelectric energy harvesting technology: materials, mechanisms, and applications[J]. *Appl Phys Rev*, 2018, 5(4): 041306.
- [25] ZHANG Q M, BHARTI V, ZHAO X. Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer[J]. *Science*, 1998, 280(5372): 2101–2104.
- [26] MAITY K, GARAIN S, HENKEL K, et al. Self-powered human-health monitoring through aligned PVDF nanofibers interfaced skin-interactive piezoelectric sensor[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2020, 2(2): 862–878.
- [27] GUO Y, ZHANG X S, WANG Y, et al. All-fiber hybrid piezoelectric-enhanced triboelectric nanogenerator for wearable gesture monitoring[J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 152–160.
- [28] PI Z, ZHANG J, WEN C, et al. Flexible piezoelectric nanogenerator made of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (PVDF–TrFE) thin film[J]. *Nano Energy*, 2014, 7: 33–41.
- [29] KIM J, LEE J H, RYU H, et al. High-performance piezoelectric, pyroelectric, and triboelectric nanogenerators based on P(VDF–TrFE) with controlled crystallinity and dipole alignment[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(22): 1700702.
- [30] SENCADAS V, JR R G, LANCEROS MÉNDEZ S. α to β phase transformation and microstructural changes of PVDF films induced by uniaxial stretch[J]. *J Macromol Sci Part B*, 2009, 48(3): 514–525.
- [31] LI L, ZHANG M, RONG M, et al. Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching[J]. *RSC Adv*, 2013, 4(8): 3938–3943.
- [32] PERSANO L, DAGDEVIREN C, SU Y, et al. High performance piezoelectric devices based on aligned arrays of nanofibers of

- poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)[J]. *Nat Commun*, 2013, 4(1): 1633.
- [33] PAN H, NA B, LV R, et al. Polar phase formation in poly(vinylidene fluoride) induced by melt annealing[J]. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2012, 50(20): 1433–1437.
- [34] LU L, DING W, LIU J, et al. Flexible PVDF based piezoelectric nanogenerators[J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105251.
- [35] JELLA V, IPPILI S, EOM J H, et al. Enhanced output performance of a flexible piezoelectric energy harvester based on stable MAPbI₃-PVDF composite films[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 46–56.
- [36] KOKA A, ZHOU Z, SODANO H A. Vertically aligned BaTiO₃ nanowire arrays for energy harvesting[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(1): 288–296.
- [37] KOKA A, SODANO H A. High-sensitivity accelerometer composed of ultra-long vertically aligned barium titanate nanowire arrays[J]. *Nat Commun*, 2013, 4(1): 2682.
- [38] GUAN X, XU B, GONG J. Hierarchically architected polydopamine modified BaTiO₃@P(VDF-TrFE) nanocomposite fiber mats for flexible piezoelectric nanogenerators and self-powered sensors[J]. *Nano Energy*, 2020, 70: 104516.
- [39] PARK K I, LEE M, LIU Y, et al. Flexible nanocomposite generator made of BaTiO₃ nanoparticles and graphitic carbons[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(22): 2999–3004.
- [40] FU J, HOU Y, GAO X, et al. Highly durable piezoelectric energy harvester based on a PVDF flexible nanocomposite filled with oriented BaTiO₃ nanorods with high power density[J]. *Nano Energy*, 2018, 52: 391–401.
- [41] SHIN S H, KIM Y H, LEE M H, et al. Hemispherically aggregated BaTiO₃ nanoparticle composite thin film for high-performance flexible piezoelectric nanogenerator[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3): 2766–2773.
- [42] JEONG C K, BAEK C, KINGON A I, et al. Lead-free perovskite nanowire-employed piezopolymer for highly efficient flexible nanocomposite energy harvester[J]. *Small*, 2018, 14(19): 1704022.
- [43] JUNG J H, LEE M, HONG J I, et al. Lead-free NaNbO₃ nanowires for a high output piezoelectric nanogenerator[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(12): 10041–10046.
- [44] IPPILI S, JELLA V, EOM J H, et al. An eco-friendly flexible piezoelectric energy harvester that delivers high output performance is based on lead-free MASnI₃ films and MASnI₃-PVDF composite films[J]. *Nano Energy*, 2019, 57: 911–923.
- [45] TIAN G, DENG W, GAO Y, et al. Rich lamellar crystal baklava-structured PZT/PVDF piezoelectric sensor toward individual table tennis training[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 574–581.
- [46] 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.
- [47] ZHANG G, ZHAO P, ZHANG X, 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.
- [48] LI W, LI C, ZHANG G, et al. Molecular ferroelectric-based flexible sensors exhibiting supersensitivity and multimodal capability for detection[J]. *Adv Mater*, 2021, 33: 2104107.
- [49] KIM T, CUI Z, CHANG W Y, et al. Flexible 1–3 composite ultrasound transducers with silver-nanowire-based stretchable electrodes[J]. *IEEE Trans Ind Electron*, 2020, 67(8): 6955–6962.
- [50] YAN M, ZHONG J, LIU S, et al. Flexible pillar-base structured piezocomposite with aligned porosity for piezoelectric energy harvesting[J]. *Nano Energy*, 2021, 88: 106278.
- [51] HAO Y, HOU Y, FU J, et al. Flexible piezoelectric energy harvester with an ultrahigh transduction coefficient by the interconnected skeleton design strategy[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(24): 13001–13009.
- [52] DAGDEVIREN C, YANG B D, SU Y, et al. Conformal piezoelectric energy harvesting and storage from motions of the heart, lung, and diaphragm[J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2014, 111(5): 1927–1932.
- [53] QI Y, KIM J, NGUYEN T D, et al. Enhanced piezoelectricity and stretchability in energy harvesting devices fabricated from buckled PZT ribbons[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(3): 1331–1336.
- [54] PARK K I, XU S, LIU Y, et al. Piezoelectric BaTiO₃ thin film nanogenerator on plastic substrates[J]. *Nano Lett*, 2010, 10(12): 4939–4943.
- [55] CHEN J, OH S K, NABULSI N, et al. Biocompatible and sustainable power supply for self-powered wearable and implantable electronics using III-nitride thin-film-based flexible piezoelectric generator[J]. *Nano Energy*, 2019, 57: 670–679.
- [56] BAKAUL S R, SERRAO C R, LEE M, et al. Single crystal functional oxides on silicon[J]. *Nat Commun*, 2016, 7(1): 10547.
- [57] BAKAUL S R, SERRAO C R, LEE O, et al. High speed epitaxial perovskite memory on flexible substrates[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(11): 1605699.
- [58] JUNG Y H, HONG S K, WANG H S, et al. Flexible piezoelectric acoustic sensors and machine learning for speech processing[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(35): 1904020.
- [59] PEDDIGARI M, PARK J H, HAN J H, et al. Flexible self-charging, ultrafast, high-power-density ceramic capacitor system[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(4): 1383–1391.
- [60] HWANG G T, ANNAPUREDDY V, HAN J H, et al. Self-powered wireless sensor node enabled by an aerosol-deposited PZT flexible energy harvester[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(13): 1600237.
- [61] YAN J, HAN Y, XIA S, et al. Polymer template synthesis of flexible BaTiO₃ crystal nanofibers[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(51): 1907919.
- [62] ZHANG Y, JEONG C K, YANG T, et al. Bioinspired elastic piezoelectric composites for high-performance mechanical energy harvesting[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(30): 14546–14552.
- [63] ZHANG Y, SUN H, JEONG C K. Biomimetic porifera skeletal structure of lead-free piezocomposite energy harvesters[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(41): 35539–35546.
- [64] HONG Y, WANG B, LONG Z, et al. Hierarchically interconnected piezoceramic textile with a balanced performance in piezoelectricity, flexibility, toughness, and air permeability[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(42): 2104737.
- [65] HONG Y, WANG B, LIN W, et al. Highly anisotropic and flexible piezoceramic kirigami for preventing joint disorders[J]. *Sci Adv*, 2021, 7(11): eabf0795.
- [66] GAO W, YOU L, WANG Y, et al. Flexible PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ capacitors with giant piezoelectric response and dielectric tunability[J]. *Adv Electron Mater*, 2017, 3(8): 1600542.
- [67] LEE H J, WON S S, CHO K H, et al. Flexible high energy density capacitors using La-doped PbZrO₃ anti-ferroelectric thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2018, 112(9): 092901.
- [68] WON S S, SEO H, KAWAHARA M, et al. Flexible vibrational energy harvesting devices using strain-engineered perovskite

- piezoelectric thin films[J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 182–192.
- [69] HE S, DONG W, GUO Y, et al. Piezoelectric thin film on glass fiber fabric with structural hierarchy: an approach to high-performance, superflexible, cost-effective, and large-scale nanogenerators[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 745–753.
- [70] YU D, ZHENG Z, LIU J, et al. Superflexible and lead-free piezoelectric nanogenerator as a highly sensitive self-powered sensor for human motion monitoring[J]. *Nano-Micro Lett*, 2021, 13(1): 117.
- [71] JIANG J, BITLA Y, HUANG C W, et al. Flexible ferroelectric element based on van der waals heteroepitaxy[J]. *Sci Adv*, 2017, 3(6): e1700121.
- [72] ZHANG X, HE Y, LI R, et al. 2D mica crystal as electret in organic field-effect transistors for multistate memory[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(19): 3755–3760.
- [73] YANG Y, YUAN G, YAN Z, et al. Flexible, semitransparent, and inorganic resistive memory based on $\text{BaTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ film[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(26): 1700425.69
- [74] LI F, CABRAL M J, XU B, et al. Giant piezoelectricity of Sm-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystals[J]. *Science*, 2019, 364(6437): 264–268.
- [75] LI F, ZHANG S, XU Z, et al. Electromechanical properties of tetragonal $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ferroelectric crystals[J]. *J Appl Phys*, 2010, 107(5): 054107.
- [76] 许桂生, 罗豪甦, 王评初, 等. 新型弛豫型铁电单晶 PMNT 的铁电与压电性能[J]. *科学通报*, 1999(20): 2157–2161.
XU Guisheng, LUO Haosu, WANG Chuping, et al. *Chin Sci Bull (in Chinese)*, 1999(20): 2157–2161.
- [77] WANG W, LIU D, ZHANG Q, et al. Shear-mode piezoelectric properties of ternary $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystals[J]. *J Appl Phys*, 2010, 107(8): 084101.
- [78] HWANG G T, KIM Y, LEE J H, et al. Self-powered deep brain stimulation via a flexible PIMNT energy harvester[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(9): 2677–2684.
- [79] HWANG G T, PARK H, LEE J H, et al. Self-powered cardiac pacemaker enabled by flexible single crystalline PMN–PT piezoelectric energy harvester[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(28): 4880–4887.
- [80] ZENG Z, GAI L, PETITPAS A, et al. A flexible, sandwich structure piezoelectric energy harvester using PIN–PMN–PT/epoxy 2–2 composite flake for wearable application[J]. *Sens Actuators Phys*, 2017, 265: 62–69.
- [81] ZENG Z, GAI L, WANG X, et al. A plastic-composite-plastic structure high performance flexible energy harvester based on PIN–PMN–PT single crystal/epoxy 2–2 composite[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 110(10): 103501.
- [82] WU W, WANG L, LI Y, et al. Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS_2 for energy conversion and piezotronics[J]. *Nature*, 2014, 514(7523): 470–474.
- [83] ZOU D, LIU S, ZHANG C, et al. Flexible and translucent PZT films enhanced by the compositionally graded heterostructure for human body monitoring[J]. *Nano Energy*, 2021, 85: 105984.
- [84] KIM D H, SHIN H J, LEE H, et al. In vivo self-powered wireless transmission using biocompatible flexible energy harvesters[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(25): 1700341.
- [85] YANG Y, JUNG J H, YUN B K, et al. Flexible pyroelectric nanogenerators using a composite structure of lead-free KNO_3 nanowires[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(39): 5357–5362.
- [86] PARK D Y, JOE D J, KIM D H, et al. Self-powered real-time arterial pulse monitoring using ultrathin epidermal piezoelectric sensors[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(37): 1702308.
- [87] LEE D W, JEONG D G, KIM J H, et al. Polarization-controlled PVDF-based hybrid nanogenerator for an effective vibrational energy harvesting from human foot[J]. *Nano Energy*, 2020, 76: 105066.
- [88] TANG M, GUAN Q, WU X, et al. A high-efficiency multidirectional wind energy harvester based on impact effect for self-powered wireless sensors in the grid[J]. *Smart Mater Struct*, 2019, 28(11): 115022.
- [89] CHEN X, LUO L, ZENG Z, et al. Bio-inspired flexible vibration visualization sensor based on piezo-electrochromic effect[J]. *J Materomics*, 2020, 6(4): 643–650.
- [90] WANG H S, HONG S K, HAN J H, et al. Biomimetic and flexible piezoelectric mobile acoustic sensors with multiresonant ultrathin structures for machine learning biometrics[J]. *Sci Adv*, 2021, 7(7): eabe5683.
- [91] TSIRITEAS Z M, ROSCOW J I, BOWEN C R, et al. Flexible ferroelectric wearable devices for medical applications[J]. *iScience*, 2021, 24(1): 101987.
- [92] LIU Y, ZHANG X, CAO C, et al. Built-in electric fields dramatically induce enhancement of osseointegration[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(47): 1703771.
- [93] QIAN Y, CHENG Y, SONG J, et al. Mechano-informed biomimetic polymer scaffolds by incorporating self-powered zinc oxide nanogenerators enhance motor recovery and neural function[J]. *Small*, 2020, 16(32): 2000796.
- [94] LANG C, FANG J, SHAO H, et al. High-sensitivity acoustic sensors from nanofibre webs[J]. *Nat Commun*, 2016, 7(1): 11108.
- [95] LEE H S, CHUNG J, HWANG G T, et al. Flexible inorganic piezoelectric acoustic nanosensors for biomimetic artificial hair cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(44): 6914–6921.
- [96] HAN J H, KWAK J H, JOE D J, et al. Basilar membrane-inspired self-powered acoustic sensor enabled by highly sensitive multi tunable frequency band[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 198–205.
- [97] SONY S, LAVENTURE S, SADHU A. A literature review of next-generation smart sensing technology in structural health monitoring[J]. *Struct Control Health Monit*, 2019, 26(3): e2321.
- [98] PAN X, WANG Z, CAO Z, et al. A self-powered vibration sensor based on electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofibres with enhanced piezoelectric response[J]. *Smart Mater Struct*, 2016, 25(10): 105010.
- [99] YANG Z, ZHOU S, ZU J, et al. High-performance piezoelectric energy harvesters and their applications[J]. *Joule*, 2018, 2(4): 642–697.
- [100] WANG Z L. Towards self-powered nanosystems: from nanogenerators to nanopiezotronics[J]. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(22): 3553–3567.
- [101] LEE M, CHEN C Y, WANG S, et al. A hybrid piezoelectric structure for wearable nanogenerators[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(13): 1759–1764.
- [102] HWANG G T, YANG J, YANG S H, et al. A reconfigurable rectified flexible energy harvester via solid-state single crystal grown PMN–PZT[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(10): 1500051.
- [103] CHEN X, SHAO J, AN N, et al. Self-powered flexible pressure sensors with vertically well-aligned piezoelectric nanowire arrays for monitoring vital signs[J]. *J Mater Chem C*, 2015, 3(45): 11806–11814.
- [104] KARAN S K, BERA R, PARIA S, et al. An approach to design highly

- durable piezoelectric nanogenerator based on self-poled PVDF/AIO-rGO flexible nanocomposite with high power density and energy conversion efficiency[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(20): 1601016.
- [105] YI Z, XIE F, TIAN Y, et al. A battery-and leadless heart-worn pacemaker strategy[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(25): 2000477.
- [106] GUIDO F, QUALTIERI A, ALGIERI L, et al. AlN-based flexible piezoelectric skin for energy harvesting from human motion[J]. *Microelectron Eng*, 2016, 159: 174–178.
- [107] WU X, PARMAR M, LEE D W. A seesaw-structured energy harvester with superwide bandwidth for TPMS application[J]. *IEEEASME Trans Mechatron*, 2014, 19(5): 1514–1522.
- [108] JUNG I, SHIN Y H, KIM S, et al. Flexible piezoelectric polymer-based energy harvesting system for roadway applications[J]. *Appl Energy*, 2017, 197: 222–229.
- [109] DUDEM B, KIM D H, BHARAT L K, et al. Highly-flexible piezoelectric nanogenerators with silver nanowires and barium titanate embedded composite films for mechanical energy harvesting[J]. *Appl Energy*, 2018, 230: 865–874.
- [110] WANG Z, TAN L, PAN X, et al. Self-powered viscosity and pressure sensing in microfluidic systems based on the piezoelectric energy harvesting of flowing droplets[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(34): 28586–28595.
- [111] SULTANA A, ALAM Md M, GHOSH S K, et al. Energy harvesting and self-powered microphone application on multifunctional inorganic-organic hybrid nanogenerator[J]. *Energy*, 2019, 166: 963–971.
- [112] DAGDEVIREN C, JAVID F, JOE P, et al. Flexible piezoelectric devices for gastrointestinal motility sensing[J]. *Nat Biomed Eng*, 2017, 1(10): 807–817.
- [113] LI T, FENG Z Q, QU M, et al. Core/shell piezoelectric nanofibers with spatial self-orientated β -Phase nanocrystals for real-time micropressure monitoring of cardiovascular walls[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10062–10073.
- [114] NGUYEN T D, DESHMUKH N, NAGARAH J M, et al. Piezoelectric nanoribbons for monitoring cellular deformations[J]. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7(9): 587–593.
- [115] BHANG S H, JANG W S, HAN J, et al. Zinc oxide nanorod-based piezoelectric dermal patch for wound healing[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(1): 1603497.
- [116] ASHRAFI M, ALONSO RASGADO T, BAGUNEID M, et al. The efficacy of electrical stimulation in experimentally induced cutaneous wounds in animals[J]. *Vet Dermatol*, 2016, 27(4): 235–e57.
- [117] WANG A, LIU Z, HU M, et al. Piezoelectric nanofibrous scaffolds as in vivo energy harvesters for modifying fibroblast alignment and proliferation in wound healing[J]. *Nano Energy*, 2018, 43: 63–71.
- [118] ZHANG X, ZHANG C, LIN Y, et al. Nanocomposite membranes enhance bone regeneration through restoring physiological electric microenvironment[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(8): 7279–7286.
- [119] LEE Y S, COLLINS G, LIVINGSTON ARINZEH T. Neurite extension of primary neurons on electrospun piezoelectric scaffolds[J]. *Acta Biomater*, 2011, 7(11): 3877–3886.
- [120] JIANG L, YANG Y, CHEN R, et al. Ultrasound-induced wireless energy harvesting for potential retinal electrical stimulation application[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(33): 1902522.