

# 碳纳米管引入对钛酸钡/聚二甲基硅氧烷/碳基压电纳米发动机输出信号的影响

林 玮<sup>1</sup>, 陈 晨<sup>2</sup>, 陈 卓<sup>2</sup>, 史灵弛<sup>2</sup>, 韩 毅<sup>2</sup>, 朱立峰<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学材料国家级实验教学示范中心, 北京 100083; 2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘 要:** 在自然环境中, 机械振动能具有普遍性、多样性、无污染和易收集等优点, 在各种形式的能量中占有一席之地, 利用压电纳米发电机收集机械振动能可为智能化功能电子器件的供电问题提供一个可行的解决办法。本研究利用无铅钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )纳米颗粒、碳纳米管和聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行复合, 制备成  $\text{BaTiO}_3$ /PDMS 和  $\text{BaTiO}_3$ /PDMS/C 基压电纳米发动机。结果表明: 随着  $\text{BaTiO}_3$  含量的增加,  $\text{BaTiO}_3$ /PDMS 基压电纳米发动机输出信号呈现先增加后减少的现象, 且在  $\text{BaTiO}_3$  含量为 12% 时取得最优输出信号, 其输出电流为 42 nA、输出电压为 18 V。此外, 碳纳米管的引入有利提升  $\text{BaTiO}_3$ /PDMS 基压电纳米发动机的输出信号, 且在碳纳米管含量为 2% 时  $\text{BaTiO}_3$ /PDMS/C 基压电纳米发动机取得最优输出信号, 其输出电流为 73 nA、输出电压为 19 V。研究表明  $\text{BaTiO}_3$ /PDMS/C 基压电纳米发动机在自供电微电子可穿戴设备等领域具有较大的应用潜力。

**关键词:** 钛酸钡; 纳米发动机; 压电; 复合材料

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3052-07

网络出版时间: 2023-09-07



## Effect of Carbon Nanotubes on Output Signal of $\text{BaTiO}_3$ /Polydimethylsiloxane/C-Based Piezoelectric Nanogenerator

LIN Wei<sup>1</sup>, CHEN Chen<sup>2</sup>, CHEN Zhuo<sup>2</sup>, SHI Lingchi<sup>2</sup>, HAN Yi<sup>2</sup>, ZHU Lifeng<sup>2</sup>

(1. National Demonstration Center for Experimental Materials Education, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In our natural environment, mechanical energy has the advantages of universality, diversity, no pollution and easy collection, and occupies a place in various forms of energy. The use of piezoelectric nanogenerators to collect this mechanical energy can provide a feasible solution for the power supply of intelligent functional electronic devices. A  $\text{BaTiO}_3$ /PDMS and  $\text{BaTiO}_3$ /PDMS/C based composite nanogenerator was prepared with lead-free barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) nanoparticles, carbon nanotubes, and polydimethylsiloxane (PDMS). The results show that the output signal of  $\text{BaTiO}_3$ /PDMS based composite nanogenerator firstly increases, and then decreases with increasing  $\text{BaTiO}_3$  content. The optimal output signal is obtained at  $\text{BaTiO}_3$  content of 12%, and the output current and output voltage are 42 nA and 18 V, respectively. The output signal of  $\text{BaTiO}_3$ /PDMS based composite nanogenerator is further improved with introducing C nanotubes. The  $\text{BaTiO}_3$ /PDMS/C based piezoelectric nanogenerator has the optimal output signal when the content of C nanotubes is 2%, and the output current and output voltage are 73 nA and 19 V, respectively. The results indicate that  $\text{BaTiO}_3$ /PDMS/C based piezoelectric nanogenerator has a great application potential in self-powered microelectronic wearable devices.

**Keywords:** barium titanate; nanogenerator; piezoelectric; composite materials

压电材料是一种能够实现将机械能与电能相互转化的功能材料。由于其独特的性质, 压电材料常被

用来制备压电纳米发动机和压电能量收集器等能量生成装置, 通过收集环境中的机械振动及人体运动所

收稿日期: 2023-05-07。 修订日期: 2023-07-03。

基金项目: 北京科技大学教改项目(JG2020M08); 国家自然科学基金面上项目(52272104)。

第一作者: 林 玮(1987—), 男, 硕士, 工程师。

Received date: 2023-05-07. Revised date: 2023-07-03.

First author: LIN Wei (1987—), male, Master, Engineer.

E-mail: linwei@ustb.edu.cn

产生的机械能以便给智能穿戴等电子设备供电<sup>[1-2]</sup>。压电材料作为压电纳米发动机和压电能量收集器的核心材料,其压电性能的高低直接影响了可穿戴式的压电能量收集器的性能。目前已被广泛研究的压电材料主要有  $\text{ZnO}$ <sup>[3]</sup>,  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3(\text{PZT})$ <sup>[4-5]</sup>,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3(\text{PMN-PT})$ <sup>[6-7]</sup>,  $\text{BaTiO}_3$ <sup>[8-9]</sup>和  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3(\text{KNN})$ <sup>[10-11]</sup>等。然而,  $\text{ZnO}$  的压电性能偏低,  $\text{ZnO}$  型压电纳米发动机的压电输出性能也较低。PZT 和 PMN-PT 基压电材料具有高的压电系数,但是其中的铅是有毒元素, PZT 和 PMN-PT 基压电材料的制备、使用和处理均对环境 and 人类健康构成严重的危害。因此,无铅  $\text{BaTiO}_3$  和 KNN 基压电材料受到了研究者的关注,尤其是 BT 基压电材料压电系数  $d_{33}$  高达  $1\ 120\ \text{pC/N}$ <sup>[12]</sup>,成为压电纳米发动机的首选材料。如 Zhao 等<sup>[13]</sup>利用  $\text{BaTiO}_3$  NPs 结合 PVDF 制备了  $\text{BaTiO}_3$  NPs-PVDF 压电纳米发动机,其输出电压高达  $150\ \text{V}$ 。Luo 等利用  $\text{BaTiO}_3$  粉体结合 PDMS 和碳粉,制备了  $\text{BaTiO}_3/\text{PDMS}/\text{C}$  基压电纳米发动机,其输出电压为  $7.43\ \text{V}$  和输出功率为  $7.92\ \mu\text{W}$ <sup>[14]</sup>。上述结果表明了  $\text{BaTiO}_3$  在压电纳米发动机等领域有非常广泛的应用潜力。此外, Athira 等<sup>[15]</sup>采用静电纺丝的方法制备了

PVDF- $\text{BaTiO}_3$  压电纳米发动机,其开路电压和短路电流分别为  $50\ \text{V}$  和  $0.312\ \text{mA/m}^2$ 。Yang 等<sup>[16]</sup>采用 3D 打印法制备  $\text{PVDF}/\text{BaTiO}_3/\text{CNT}$  基压电纳米发动机,获得的其开路电压和短路电流分别为  $19.3\ \text{V}$  和  $415\ \text{nA}$ 。尽管进行了相关研究,但目前  $\text{BaTiO}_3$  基压电纳米发动机的输出电信号仍偏低。其主要原因有: 1) 所选取  $\text{BaTiO}_3$  粉体的电学性能偏低,较低的压电性能,使得  $\text{BaTiO}_3$  在压电纳米发动机的输出电信号较弱; 2) 聚合物的导电性能较差,无法有效地将  $\text{BaTiO}_3$  粉体产生的电信号传到至压电纳米发动机的表面。针对该问题,有研究者指出在压电纳米发动机中加入导电颗粒,如炭黑,铜纤维等。如 Xia 等<sup>[17]</sup>制备出 KNN/聚二甲基硅氧烷(PDMS)/炭黑复合柔性薄膜压电纳米发动机,与 KNN/PDMS 压电纳米发动机相比,其输出电压提高了 3.3 倍。

基于此,选取了性能优异的球形  $\text{BaTiO}_3$  粉体为原料,并在  $\text{BaTiO}_3/\text{PDMS}$  复合薄膜中引入碳纳米管增加复合薄膜的导电性能进而提升  $\text{BaTiO}_3/\text{PDMS}/\text{C}$  基压电纳米发动机的输出电信号。图 1 为  $\text{BaTiO}_3/\text{PDMS}/\text{C}$  基压电纳米发动机的模型图、实物图、SEM 照片及电流信号图。由图 1c 可

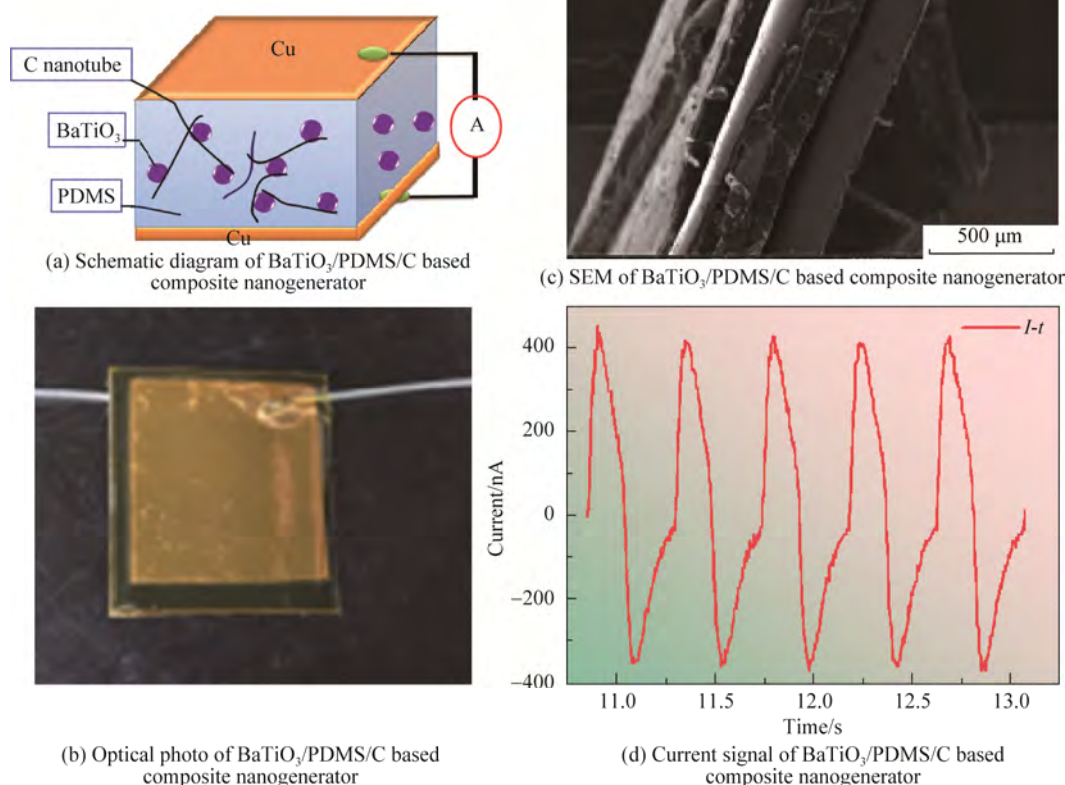


图 1  $\text{BaTiO}_3/\text{PDMS}/\text{C}$  基压电纳米发动机的示意图、光学照片、断面的 SEM 照片和电流信号

Fig. 1 Schematic diagram of  $\text{BaTiO}_3/\text{PDMS}/\text{C}$ -based composite nanogenerator, optical photo, SEM photo of section and current signal

见, BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机从左到右分别为塑料胶带、铜电极、BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机主体、铜电极和塑料胶带。由图 1d 可见, 该柔性压电纳米发动机的输出电压最高可达 17.0 V、输出电流为 420 nA, 输出稳定可靠。该结果表明采用高性能的 BaTiO<sub>3</sub> 粉体结合碳纳米管制备的 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机在自供电微电子可穿戴设备领域具有应用潜力。

## 1 实验

### 1.1 试剂与材料

材料包括: 纳米钛酸钡(BaTiO<sub>3</sub>, 纯度为 99%)、PDMS (Sylgard 184)、碳纳米管(SWCNTs, 纯度为 95%)。根据质量比 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS= $x/(1-x)$ , 其中  $x$  的含量分别为 8%、10%、12%、15%和 20%, 碳纳

米管/(12BaTiO<sub>3</sub>/88 PDMS)= $y/(1-y)$ , 其中  $y$  的含量分别为 0%, 0.5%, 1.0%, 1.5%和 2.0%, 配制凝胶。图 2 为 BaTiO<sub>3</sub> 纳米粉体的 SEM 照片, XRD 谱和 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的铁电性能。如图 2a~图 2b 所见, BaTiO<sub>3</sub> 粉体为球形纳米粉体。纳米级别的 BaTiO<sub>3</sub> 发生了团聚形成了微米级别的球形粉体, 但从微米级别的球形粉体中, 仍可以看到一颗颗纳米级别的 BaTiO<sub>3</sub>。此外, 该粉体的相结构为立方相。立方相结构不具有压电性能。因此, 为了使纳米 BaTiO<sub>3</sub> 粉体具有压电性能, 将粉体在 1 200 °C 的条件下煅烧保温 30 min, 使其相结构转变为四方相。此外, 为了掌握 BaTiO<sub>3</sub> 粉体的性能, 将纳米 BaTiO<sub>3</sub> 粉体进行压片、烧结(1 200 °C 烧结, 保温 2 h)、测试性能。陶瓷块体的压电性能  $d_{33}$  约为 340 pC/N。

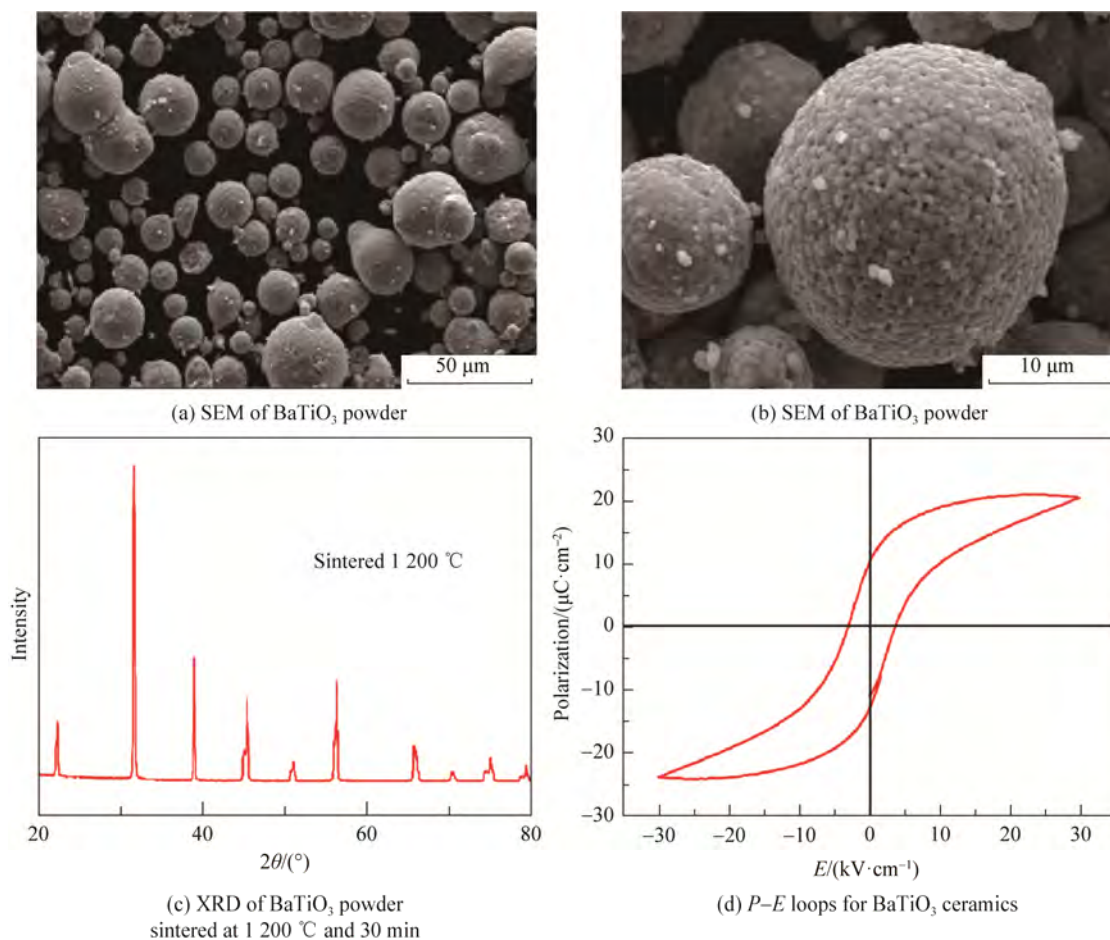


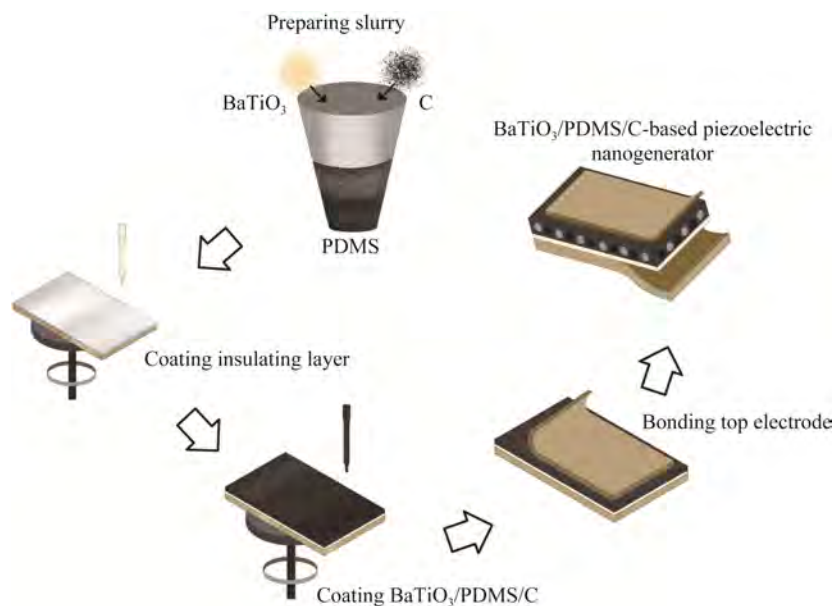
图 2 BaTiO<sub>3</sub> 纳米粉体的 SEM 照片, XRD 谱和 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的铁电性能

Fig. 2 SEM images, XRD spectra of BaTiO<sub>3</sub> nanopowders and ferroelectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics

### 1.2 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机的制备

图 3 为 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机的制作过程图。由图 3 可见, 制备过程包括复合胶体的制备、旋涂、湿膜固化、薄膜剥离、薄膜极化和电

极封装等。首先配制 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 浆料, 然后采用旋涂法在铜电极上涂覆 PDMS 绝缘层和 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 发电层, 最后贴上铜电极, 得到 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机。

图 3 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机的制作流程图Fig. 3 Production flow chart of BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C-based piezoelectric nanogenerator

### 1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(Bruker D8)对 BaTiO<sub>3</sub> 粉体的物相结构进行分析, 测试条件为 Cu 靶 K<sub>α</sub> (波长  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ), 扫描范围为  $20^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速率为  $5^\circ/\text{min}$ 。用场发射扫描电子显微镜(FESEM, SUPRATM 55 型)观察 BaTiO<sub>3</sub> 粉体和 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机的微观形貌。采用自制的击打设备为压电纳米发动机提供动力。图 4 为压电纳米发动机的测试装置原理图。由图 4 可见, 通过改变设备中动杆的加速度可以改变力的大小。采用数字示波器(TBS 1102B)测量 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机的开路电压。用铁电分析仪(RT66)测试 BaTiO<sub>3</sub> 的电滞回线。采用斯坦福 SR570 低噪声电流前置放大器测试 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机的短路电流。

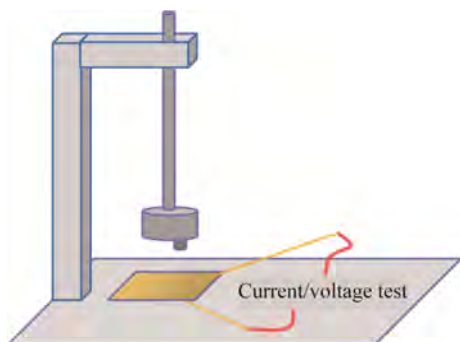


图 4 压电纳米发动机的测试装置原理图

Fig. 4 Schematic diagram of the test device of the piezoelectric nanogenerator

## 2 结果与讨论

图 5 为不同 BaTiO<sub>3</sub> 含量的 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS 基压电

纳米发动机的电流和电压曲线。当 BaTiO<sub>3</sub> 含量为 8% 时其输出电流为 11 nA; 随着 x 含量的增加, 其输出电流呈现先增加后减少的趋势, 且在 BaTiO<sub>3</sub> 含量为 12% 时取得最大值, 其最大输出电流为 42 nA。输出电流随 x 含量的增加而增加是由于增加的 BaTiO<sub>3</sub> 压电颗粒为压电纳米发动机提供了更多的电荷生成源。进一步增加 BaTiO<sub>3</sub> 含量至 20% 时, 其输出电流降至 8 nA。这可能是由于过多的 BaTiO<sub>3</sub> 颗粒使得 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS 界面之间存在着孔隙, 使得受力生成的电荷无法有效传递至表面, 进而引起输出电流下降。与电流变化类似, BaTiO<sub>3</sub>/PDMS 基压电纳米发动机的开路电压也呈现先增加后减少的趋势。当 BaTiO<sub>3</sub> 含量为 8% 时, BaTiO<sub>3</sub>/PDMS 基压电纳米发动机的开路电压约为 5 V。而当 BaTiO<sub>3</sub> 含量增加至 12% 时, 其开路电压增加至 18 V。进一步增加 BaTiO<sub>3</sub> 含量至 15% 和 20% 时, 其开路电压相应地减少至 12 V 和 8 V。

为了进一步揭示 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS 基压电纳米发动机的输出信号, 图 6 是 BaTiO<sub>3</sub> 含量为 10% 的 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS 基压电纳米发动机在不同作用力下的输出电流曲线。由图 6 可见, 随着作用力的增大, BaTiO<sub>3</sub>/PDMS 基压电纳米发动机的输出电流信号增强, 在作用力为 11.04 N 时, 其输出电流为 53 nA。

由于 PDMS 的聚合物的高绝缘性, 无法有效地将 BaTiO<sub>3</sub> 产生的电荷进行输出。基于此, 为了提升 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS 压电纳米发动机的输出信号, 在该器件中引入碳纳米管, 设计了 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机(见图 1a)。

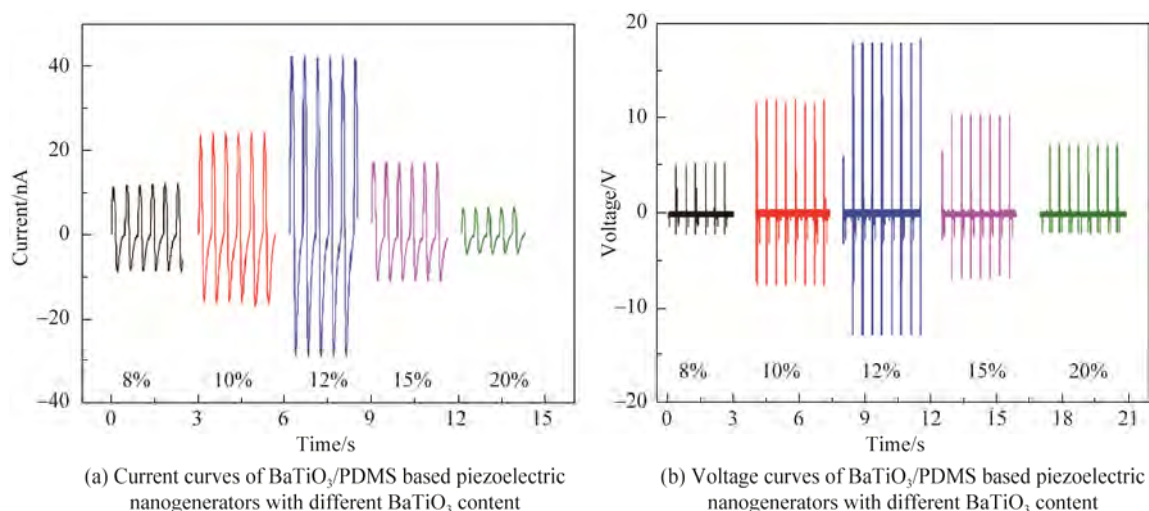
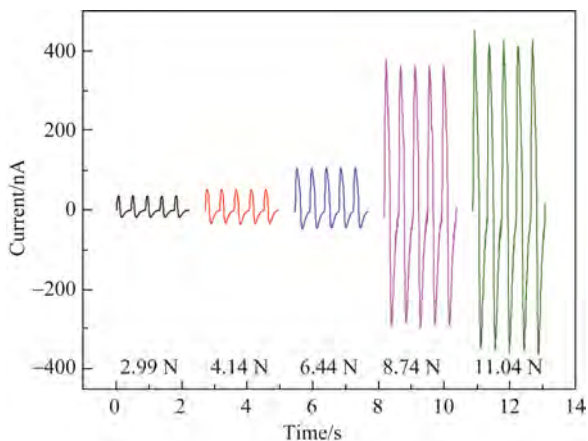
图 5 不同 BaTiO<sub>3</sub> 含量的 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS 基压电纳米发动机的电流和电压曲线Fig. 5 Current and voltage curves of BaTiO<sub>3</sub>/PDMS based piezoelectric nanogenerators with different BaTiO<sub>3</sub> content.图 6 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS 基压电纳米发动机在不同作用力下的输出电流曲线Fig. 6 Output current curve of BaTiO<sub>3</sub>/PDMS-based piezoelectric nanogenerator under different forces

图 7 为碳纳米管含量对 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机输出电流和电压的影响，其中 BaTiO<sub>3</sub> 的含量为 12%。由图 7a 可见，随着碳纳米管含量的增加，BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机输出电流和输出电压增加，碳纳米管含量为 2.0% 时，BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机取得最大输出电流和电压信号，分别为 73 nA 和 19 V。主要原因为碳纳米管增加了 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机内部的导电性能，有效地将 BaTiO<sub>3</sub> 颗粒产生的电荷传导至表面。如表 1 所示，该值远高于其他压电纳米发动机。然而，进一步增加碳纳米管含量，将引起器件内部完全导通，使得器件不能被施加电场进行极化，从而无法测得输出电流和电压信号。

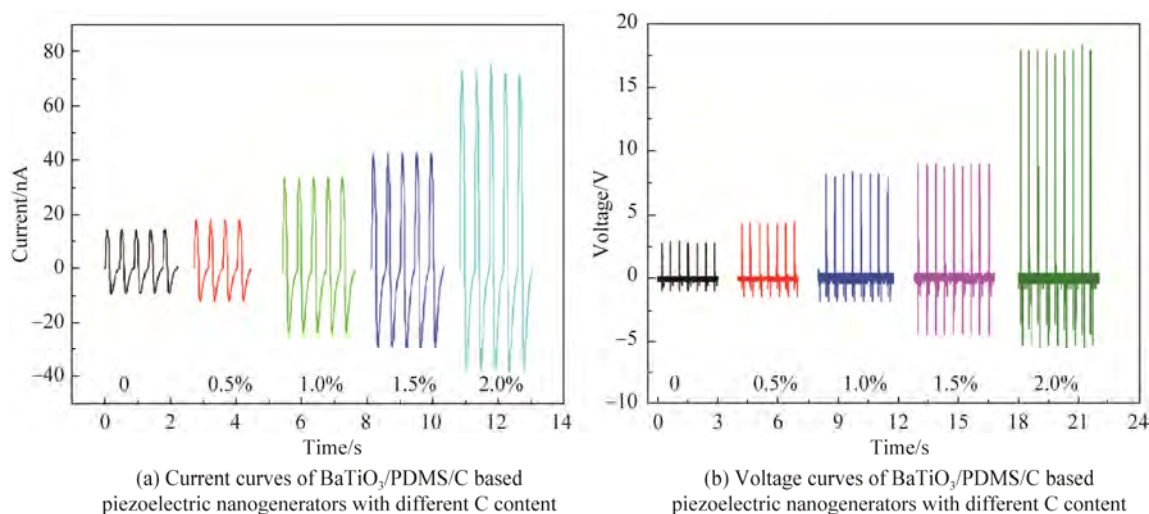
图 7 不同碳含量的 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机的输出电流和电压曲线Fig. 7 Output current and voltage curves of BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C-based piezoelectric nanogenerators with different C content where BaTiO<sub>3</sub> content is 12%

表 1 压电纳米发动机的输出性能比较  
Table 1 Comparison of output performance of piezoelectric nanogenerators

| Piezoelectric filler               | Matrix | Output performance |                    | Current density                | Reference |
|------------------------------------|--------|--------------------|--------------------|--------------------------------|-----------|
|                                    |        | Voltage/V          | Current            |                                |           |
| PZT nanowires                      | PDMS   | 6.00               | 50.00 nA           |                                | [18]      |
| PZT microsphere                    | PDMS   | 6.00               |                    | 0.20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | [19]      |
| BaTiO <sub>3</sub> nanowires       | PVC    | 1.90               | 24.00 nA           |                                | [20]      |
| BaTiO <sub>3</sub> nanowires+CNT   | PDMS   | 3.00               | 0.30 $\mu\text{A}$ |                                | [21]      |
| NaNbO <sub>3</sub> nanowires       | PDMS   | 3.20               |                    | 16.00 nA/cm <sup>2</sup>       | [22]      |
| LiNbO <sub>3</sub> nanowires       | PDMS   | 0.46               | 9.11 nA            | 4.64 nA/cm <sup>2</sup>        | [23]      |
| BiFeO <sub>3</sub> nanoparticles   | PDMS   | 3.00               | 0.25 $\mu\text{A}$ | 0.12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | [24]      |
| BaTiO <sub>3</sub> nano-powder+CNT | PDMS   | 19.00              | 73.00 nA           |                                | This work |

图 8 是 BaTiO<sub>3</sub> 和碳纳米管含量分别为 12% 和 2% 的 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机在不同作用力下的输出电流曲线。类似于 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS 基压电纳米发动机, BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机的输出电流信号随着作用力的增大而增加, 即在作用力为 11.04 N 时, BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机的输出电流为 420 nA。该结果表明了 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机在自供电微电子可穿戴设备等领域具有较大的应用潜力。

图 9 为 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机在手指触碰示意图和其产生的电流信号曲线。由图 9b 可见, 在手指轻轻触碰下, 该 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机输出约 10 nA 的电流信号。该结果也表明了 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机在智能传感等领域也具有显著的应用前景。

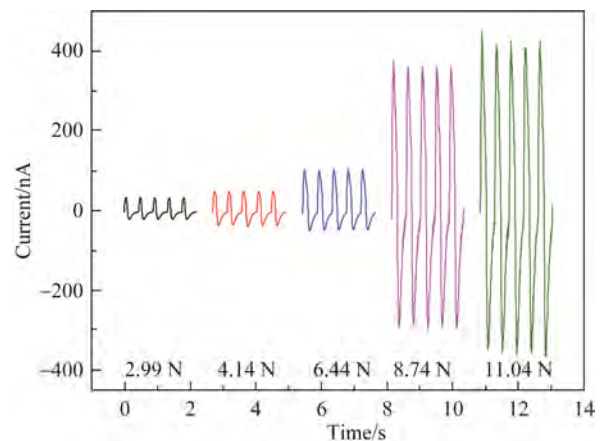
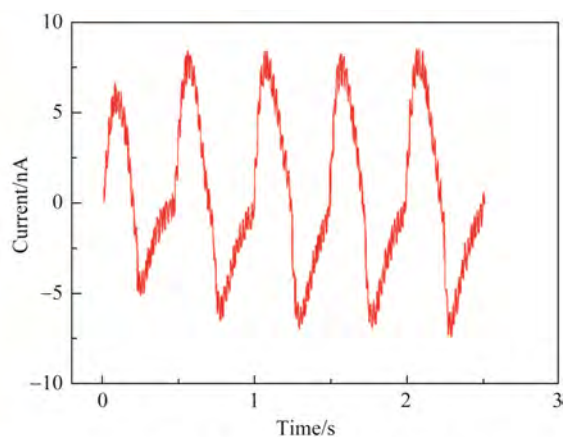


图 8 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机在不同作用力下的输出电流曲线

Fig. 8 Output current curve of BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C-based piezoelectric nanogenerator under different forces Where the content of BaTiO<sub>3</sub> and C nanotube is 12% and 2%, respectively.



(a) Schematic diagram of BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C-based piezoelectric nanogenerator under finger pressure



(b) Current curve of BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C-based piezoelectric nanogenerators under finger pressure

图 9 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机在手指碰压情况下的示意图和电流曲线

Fig. 9 Schematic diagram and current curve of BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C-based piezoelectric nanogenerator under finger pressure Where the content of BaTiO<sub>3</sub> and C nanotube is 12% and 2%, respectively

### 3 结论

本实验制备了 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS 和 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机, 研究了 BaTiO<sub>3</sub> 和碳纳米管的含量分别对 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS 和 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机输出信号的影响。随着 BaTiO<sub>3</sub> 含量的增加, BaTiO<sub>3</sub>/PDMS 基压电纳米发动机输出信号呈现先增加后减少的趋势, 在 BaTiO<sub>3</sub> 含量为 12% 时取得最优输出信号, 其中输出电流为 42 nA、输出电压为 18 V。碳纳米管的引入利于提升 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS 基压电纳米发动机的输出信号。在碳纳米管含量为 2% 时, BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机取得最优输出信号, 其输出电流为 73 nA、输出电压为 19 V。结果表明了 BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C 基压电纳米发动机在自供电微电子可穿戴设备等领域具有较大的应用潜力。

#### 参考文献:

- [1] HU D W, YAO M G, FAN Y, et al. Strategies to achieve high performance piezoelectric nanogenerators[J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 288–304.
- [2] WANG Z L. Nanogenerators, self-powered systems, blue energy, piezotronics and piezo-phototronics - A recall on the original thoughts for coining these fields[J]. *Nano Energy*, 2018, 54: 477–483.
- [3] HU Y F, WANG Z L. Recent progress in piezoelectric nanogenerators as a sustainable power source in self-powered systems and active sensors[J]. *Nano Energy*, 2015, 14: 3–14.
- [4] ZHU J E, QIAN J C, HOU X J, et al. High-performance stretchable PZT particles/Cu@Ag branch nanofibers composite piezoelectric nanogenerator for self-powered body motion monitoring[J]. *Smart Mater Struct*, 2019, 28(9): 095014.
- [5] 肖海英, 张书野, 杜勿默, 等. PZT 压电陶瓷与 TC4 合金钎焊连接界面结构设计[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(9): 2430–2438.  
XIAO Haiying, ZHANG Shuye, DU Wumo, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(9): 2430–2438.
- [6] GU L, LIU J M, CUI N Y, et al. Enhancing the current density of a piezoelectric nanogenerator using a three-dimensional intercalation electrode[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1030.
- [7] 包国翠, 李坤, 杨光, 等. 镧掺杂 PMN-PT 陶瓷在准同型相界处的相组成调控[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(10): 3647–3657.  
BAO Guocui, LI Kun, YANG Guang, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2022, 41(10): 3647–3657.
- [8] HAN J K, SONG D S, LIM Y R, et al. In-depth exploration of the synergistic interplay between perovskite Barium titanate nanoparticles and two-dimensional graphene oxide for flexible piezoelectric nanogenerators[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 538: 147962.
- [9] 冷森林, 刘强, 曹珍珠, 等. 超快速高温烧结钛酸钡压电陶瓷的制备及性能[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(3): 698–705.  
LENG Senlin, LIU Qiang, CAO Zhenzhu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(3): 698–705.
- [10] LI L Y, HU X K, JIN L, et al. Atomic scale study of the oxygen annealing effect on piezoelectricity enhancement of (K, Na)NbO<sub>3</sub> nanorods[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(44): 15830–15838.
- [11] 姚方周, 吴超峰, 李敬峰, 等. 面向应用的(K, Na)NbO<sub>3</sub> 基无铅压电陶瓷研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(3): 587–597.  
YAO Fangzhou, WU Chaofeng, LI Jingfeng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(3): 587–597.
- [12] WANG D W, FAN Z M, RAO G H, et al. Ultrahigh piezoelectricity in lead-free piezoceramics by synergistic design[J]. *Nano Energy*, 2020, 76: 104944.
- [13] ZHAO Y L, LIAO Q L, ZHANG G J, et al. High output piezoelectric nanocomposite generators composed of oriented BaTiO<sub>3</sub> NPs@PVDF[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 719–727.
- [14] LUO C X, HU S H, XIA M J, et al. A flexible lead-free BaTiO<sub>3</sub>/PDMS/C composite nanogenerator as a piezoelectric energy harvester[J]. *Energy Technol*, 2018, 6(5): 922–927.
- [15] ATHIRA B S, GEORGE A, VAISHNA PRIYA K, et al. High-performance flexible piezoelectric nanogenerator based on electrospun PVDF–BaTiO<sub>3</sub> nanofibers for self-powered vibration sensing applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(39): 44239–44250.
- [16] YANG C, SONG S P, CHEN F, et al. Fabrication of PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/CNT piezoelectric energy harvesters with bionic balsa wood structures through 3D printing and supercritical carbon dioxide foaming[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(35): 41723–41734.
- [17] XIA M J, LUO C X, SU X X, et al. KNN/PDMS/C-based lead-free piezoelectric composite film for flexible nanogenerator[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2019, 30(8): 7558–7566.
- [18] WU W W, BAI S, YUAN M M, et al. Lead zirconate titanate nanowire textile nanogenerator for wearable energy-harvesting and self-powered devices[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(7): 6231–6235.
- [19] CHUN J, KANG N R, KIM J Y, et al. Highly anisotropic power generation in piezoelectric hemispheres composed stretchable composite film for self-powered motion sensor[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 1–10.
- [20] ZHANG M, GAO T, WANG J S, et al. A hybrid fibers based wearable fabric piezoelectric nanogenerator for energy harvesting application[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 298–305.
- [21] PARK K I, LEE M, LIU Y, et al. Flexible nanocomposite generator made of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles and graphitic carbons[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(22): 2999–3004, 2937.
- [22] JUNG J H, LEE M, HONG J I, et al. Lead-free NaNbO<sub>3</sub> nanowires for a high output piezoelectric nanogenerator[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(12): 10041–10046.
- [23] YUN B K, PARK Y K, LEE M, et al. Lead-free LiNbO<sub>3</sub> nanowire-based nanocomposite for piezoelectric power generation[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9(1): 4.
- [24] REN X H, FAN H Q, ZHAO Y W, et al. Flexible lead-free BiFeO<sub>3</sub>/PDMS-based nanogenerator as piezoelectric energy harvester[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(39): 26190–26197.