

## 柔性压电器件及其可穿戴应用

冒爱琴<sup>1</sup>, 陆文字<sup>1</sup>, 贾洋刚<sup>1</sup>, 王冉冉<sup>2,3</sup>, 孙静<sup>2</sup>

(1. 安徽工业大学 材料科学与工程学院, 马鞍山 243032; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 3. 中国科学院大学 杭州高等研究院, 化学与材料科学学院, 杭州 310024)

**摘要:** 可穿戴设备是能穿在身上, 实时获取人体或环境信息并进行传递和处理的功能设备, 在医疗健康、人工智能、运动娱乐等领域具有广阔的应用前景。随着可穿戴设备的发展, 各类柔性传感器应运而生。基于压电效应的柔性力学传感器因具有感应频率宽、响应快、线性好、自供电等优势而备受关注。然而传统的压电材料多为脆性陶瓷和晶体材料, 限制了其在柔性方面的应用。随着研究的深入, 越来越多的柔性压电材料和压电复合材料不断涌现, 给柔性可穿戴力学器件注入了新的发展活力。本文主要概括了柔性可穿戴压电器件的前沿进展, 包括压电原理、柔性压电材料的制备与性能提升方法。此外, 还详细总结了柔性可穿戴压电设备的主要应用方向, 包括医疗健康和人机交互, 以及遇到的挑战与机遇。

**关键词:** 力学传感器; 可穿戴器件; 压电效应; 制备方法; 柔性; 综述

中图分类号: TB381 文献标志码: A

## Flexible Piezoelectric Devices and Their Wearable Applications

MAO Aiqin<sup>1</sup>, LU Wenyu<sup>1</sup>, JIA Yanggang<sup>1</sup>, WANG Ranran<sup>2,3</sup>, SUN Jing<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China; 2. The State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. School of Chemistry and Materials Science, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, China)

**Abstract:** Wearable instruments are functional devices that can be worn on human body, sensing, transmitting and processing body or environmental information in real time, and show broad application prospects in medical health, especially artificial intelligence, sports and entertainment. With the development of wearable instruments, various flexible sensors have emerged. Flexible mechanical sensors based on piezoelectric effect have attracted much attention because of their advantages of wide sensing frequency, fast response, good linearity, and self-power supply. However, traditional piezoelectric materials are mostly brittle ceramics and crystalline materials, which limit their application in flexible devices. With the deepening of research, more and more flexible piezoelectric materials and piezoelectric composites continue to emerge, injecting new development vitality into flexible wearable mechanical devices. This article mainly summarizes the cutting-edge progress of flexible wearable piezoelectric devices,

收稿日期: 2022-09-19; 收到修改稿日期: 2022-11-02; 网络出版日期: 2023-01-20

基金项目: 中国科学院中奥国际合作项目(GJHZ2046)

Cooperative R&D Projects between Austria, FFG and China, CAS (GJHZ2046)

作者简介: 冒爱琴(1978-), 女, 副教授. E-mail: maoaiqin@ahut.edu.cn

MAO Aiqin (1978-), female, associate professor. E-mail: maoaiqin@ahut.edu.cn

通信作者: 王冉冉, 研究员. E-mail: wangranran@mail.sic.ac.cn

WANG Ranran, professor. E-mail: wangranran@mail.sic.ac.cn

including piezoelectric principle, preparation and performance improvement methods of flexible piezoelectric materials. In addition, the main application directions of flexible wearable piezoelectric devices, including medical health and human-computer interaction, as well as the challenges and opportunities encountered, are summarized.

**Key words:** mechanical sensor; wearable device; piezoelectric effect; preparation method; flexibility; review

柔性敏感材料和传感器是柔性可穿戴系统的重要组成部分,在精准医疗、先进作战、人工智能等领域具有广阔的应用前景。近年来,柔性敏感材料和相关器件获得了长足的发展,如柔性力敏、光敏、温敏、声敏、气敏以及生物传感器。其中,研究最为广泛的是柔性力敏材料和传感器,主要机制包括电阻式、电容式、压电式和摩擦电式。电阻式和电容式柔性应变/压力传感器因器件结构简单、灵敏度高优势,获得了国内外学者的高度关注,器件性能不断提升,并实现了初步的产业化和商品化。然而,这两类柔性力敏传感器为有源式传感器,即需要外部电源驱动,这不利于降低可穿戴设备的功耗。压电式和摩擦电式柔性力敏传感器无需外部电源激励,常被称为自供电传感器,成为柔性传感器研究领域的热门方向。压电式柔性压力传感器具有

优异的高频响应性、高线性和性能稳定性等特点,在穿戴式震动检测、声波检测等领域具有其它传感器无法比拟的优势。然而,传统压电材料多为硬脆的陶瓷材料,限制了柔性压电式传感器的发展。近年来,有机压电材料、生物压电材料以及柔性复合压电材料的发展为柔性压电式传感器的发展提供了新契机。本文总结近年来发展的柔性压电新材料,详细探讨提升柔性压电器件性能的方法,概述柔性可穿戴传感器在健康医疗、人机交互等领域的应用(如图 1 所示)。

## 1 压电效应的基本原理

压电效应是指当电介质在某一方向受力变形时,内部偶极偏移产生极化,在介质表面产生相反感应

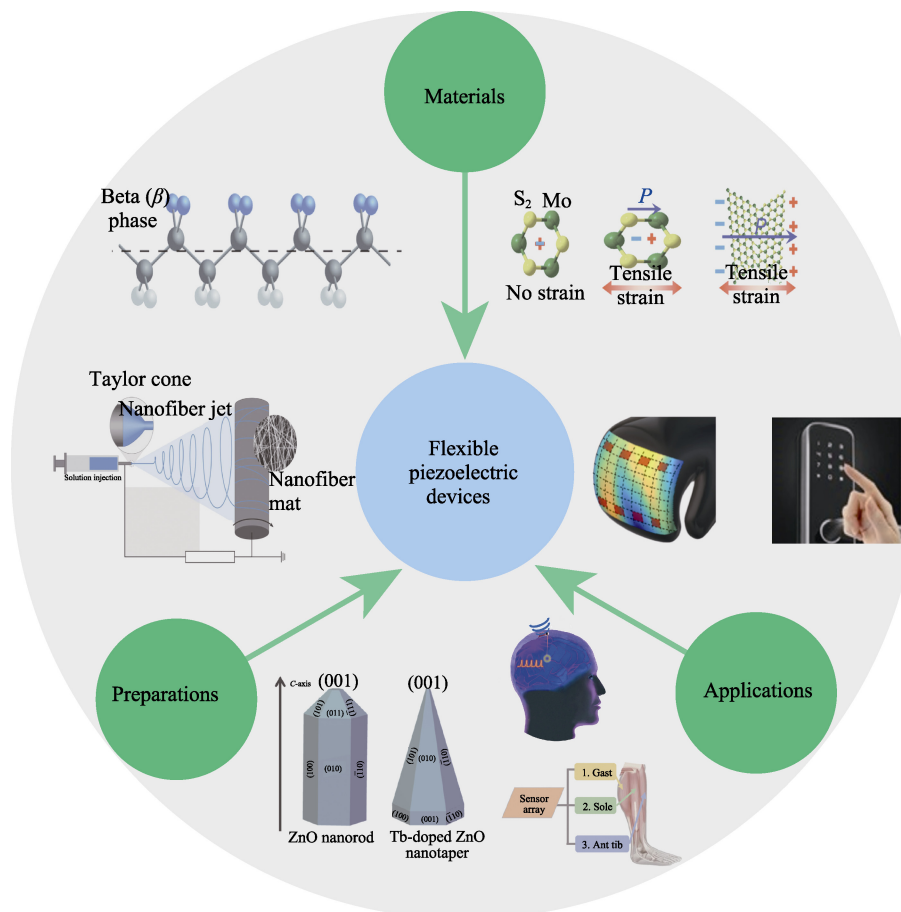


图 1 柔性压电器件的材料及其制备与应用

Fig. 1 Materials and their preparation and application for flexible piezoelectric devices

电荷的现象,图2(a)为压电效应示意图<sup>[1]</sup>。压电系数 $d_{ij}$ 是表征压电效应最主要的参数,是压电材料把机械能转变成电能的转变系数,其中 $i$ 表示电场方向, $j$ 表示应力或应变的方向。其常用横向压电系数 $d_{31}$ 和纵向压电系数 $d_{33}$ 来描述材料的压电性能。当应力/应变以平行于3轴的方式施加到压电材料时,如果产生的电压方向也是沿同一轴向(3轴),则称为 $d_{33}$ 模式。如果产生的电压方向垂直于施加的应力/应变方向(1轴),则称为 $d_{31}$ 模式。

## 2 柔性压电材料

### 2.1 无机压电材料

传统的压电陶瓷主要为钙钛矿结构,图2(b)为典型的钛酸钡<sup>[2]</sup>(BaTiO<sub>3</sub>, BTO)压电产生示意图。但陶瓷并不具有柔性<sup>[3-4]</sup>,限制了其在柔性穿戴方面的应用。通过材料低维化的方法如制备薄膜、纳米线、纳米棒等可实现一定的柔性。Li等<sup>[5]</sup>通过脉冲激光沉积技术,制成300~500 nm的锆钛酸铅(PZT)薄膜,具有一定的柔性,但弯曲半径仍然很大(1.5 cm)。

氧化锌(ZnO)<sup>[6-9]</sup>具有较大的压电系数( $d_{33}$ ),是一种很有前途的压电材料,如图2(c)所示<sup>[10]</sup>,其中Zn<sup>2+</sup>被四个O<sup>2-</sup>包围,反之亦然。这种四面体原子排列导致氧化锌晶体结构中的非中心对称。Zhu等<sup>[11]</sup>利用水热法在聚二甲基硅氧烷基底上生长ZnO纳米棒(ZnO NRs)成功制造了压电触觉传感器,结果表明,ZnO纳米棒纵横比是影响压电响应的重要因素,纵横比越大,压电响应越好,最后实现了524.5 mV/N的灵敏度。之后,Liu等<sup>[12]</sup>利用水热法生长金纳米颗粒催化的ZnO纳米棒用于制作触觉传感器,在小范围(0~1 N)内可实现线性响应,并能达到整体1.42 V/N的灵敏度,进一步提升柔性力学传感器的性能。

二维单晶材料作为高性能压电材料也引起了科研人员极大的关注。硫化钼(MoS<sub>2</sub>)预期压电效应很强,但由于相邻原子层的相反取向,在块状本体中相互抵消,导致压电性能无法显现,如图2(d)所示<sup>[13]</sup>。当这种材料减薄为单个或奇数原子层后表现出不同的对称性,从而整体可以在外力作用下显示出压电性能。Wu等<sup>[16]</sup>首次对二维MoS<sub>2</sub>的压电特性进行了实验研究,结果表明,具有奇数原子层的二硫化钼薄片的周期性拉伸和释放引起了振荡的压电电压和电流输出,而偶数层并没有输出。然而,层状材料 $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub><sup>[17]</sup>不仅在单层状态具有压电效应,且随着

层数增加,压电效应逐渐增强,显示了其在能量收集和电子皮肤中的应用潜力。

### 2.2 有机压电材料

有机压电材料有很多种,比如:聚偏二氟乙烯<sup>[14]</sup>(PVDF)、左旋聚乳酸<sup>[18]</sup>(PLLA)、聚丙烯腈<sup>[19]</sup>(PAN)等。与无机压电材料相比,PVDF及其共聚物聚偏二氟乙烯-共三氟乙烯(PVDF-TrFE)<sup>[20]</sup>、聚偏二氟乙烯-共六氟丙烯(PVDF-HFP)<sup>[21-22]</sup>等压电聚合物具有优良的自然柔韧性、质轻、易于加工的特点,但其压电性能与无机压电材料相比存在较大的差距。到目前为止,已鉴定出五种PVDF晶型,并分别标记为 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 和 $\epsilon$ 。然而,一般主要为 $\alpha$ 和 $\beta$ 相,且只有 $\beta$ 相PVDF具有强压电性<sup>[23]</sup>。如图2(e)所示<sup>[14]</sup>, $\beta$ 相PVDF分子模型属于斜方晶系,分子链在平面内呈锯齿形。CF<sub>2</sub>偶极子朝向相同方向,分子链在 $c$ 轴方向上相互平行排列,有利于排列整齐的偶极子优先增强,导致内部极化压电势能在材料的表面产生感应电荷。因此, $\beta$ 相PVDF通常具有最大的自发极化特性。Pi等<sup>[20]</sup>报道了一种以PVDF-TrFE薄膜作为功能层的压电纳米发电机(PENG)。该器件实现了约7 V的开路电压( $V_{oc}$ )、58 nA的短路电流( $I_{sc}$ )和0.56  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。

### 2.3 复合压电材料

将无机压电材料与有机压电材料复合是获得优异的柔性同时保持较高的压电性能的有效途径,成为柔性压电材料的重要发展方向。压电复合材料有四种组合形式:压电填料和非压电聚合物;非压电填料和压电聚合物;压电填料和压电聚合物;压电填料与导电材料和压电聚合物。压电填料和非压电聚合物的组合主要是将无机压电纳米材料(BTO<sup>[24-25]</sup>、PZT<sup>[26]</sup>、铌酸钾钠(KNN)<sup>[27]</sup>等)填充到PDMS<sup>[28]</sup>等柔弹性基体中以降低无机材料的脆性。非压电填料和压电聚合物的组合主要是将导电材料(Ag纳米颗粒<sup>[29]</sup>、CNT<sup>[28]</sup>、石墨烯<sup>[30-31]</sup>、MWCNTs<sup>[32]</sup>、GO和rGO<sup>[33]</sup>、MXene<sup>[34-36]</sup>等)、金属氧化物(MgO<sup>[37]</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>[38-39]</sup>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[40-41]</sup>等)或其他材料(MoS<sub>2</sub><sup>[42]</sup>等)混合在PVDF及其共聚物中,增强聚合物的偶极极化和导电性,从而提高复合材料的压电输出性能。压电填料和压电聚合物组合,主要是将无机压电纳米材料(BTO<sup>[43]</sup>、PZT<sup>[3,44]</sup>、ZnO<sup>[45]</sup>、钛酸铋钠(BNT)<sup>[46]</sup>或KNN<sup>[47]</sup>等)添加到PVDF及其共聚物中,所得到的复合材料不仅可以提高机械柔韧性,还可以通过压电协同作用提高电输出性能。最后,压电填料、导电材料和压电聚合物的组合不仅提高了机械柔韧性,还能降低器件内阻,更进一步提高压电输出。

Hu 等<sup>[48]</sup>利用 PVDF-TrFE 和 BTO 纳米颗粒形成 BTO/PVDF-TrFE 复合纳米纤维, BTO 质量分数为 5% 的 BTO/PVDF-TrFE 纳米纤维表现出最高的  $\beta$  相含量( $F(\beta)=81\%$ )和压电性能。与原始 PVDF-TrFE ( $F(\beta)=65\%$ )相比, BTO/PVDF-TrFE 纳米纤维垫的压电输出显著提高。除此以外, Liu 等<sup>[49]</sup>将不同浓度的 ZnO 纳米颗粒(ZnO 的质量分数分别为 1% 和 10%) 分别添加到 PVDF-TrFE 聚合物用作成核剂和介电材料, 通过添加纳米 ZnO 和退火工艺的方式, 样品 PT10Zad 的最佳峰值电压响应为 1.788 V, 与原始 PT 相比提高了 75%。

## 2.4 天然压电材料

近来, 科研人员在许多天然材料中都发现了压

电性, 例如多糖(纤维素<sup>[50]</sup>, 甲壳素<sup>[51]</sup>等)、蚕丝蛋白<sup>[52]</sup>、病毒<sup>[53-54]</sup>、肽<sup>[55]</sup>和氨基酸<sup>[56]</sup>等。甲壳素纳米纤维(CNF)<sup>[15]</sup>具有无毒、可生物降解、生物相容、纤维强韧及可再生等环保特性, 引起了广泛关注。通常, 构成 CNF 的  $\alpha$ -和  $\beta$ -几丁质多晶型体的非中心对称晶体结构产生分子极化, 如图 2(f)所示<sup>[15]</sup>, CNF 显示出压电特性。Hoque 等<sup>[51]</sup>利用生物废料蟹壳作为原料提取甲壳素, 通过与 PVDF 浇注成压电薄膜制备了压电纳米发电机(PENG), 其开路电压高达 49 V, 短路电流也能达到 1.9  $\mu\text{A}$ , 明显高于纯 PVDF 制备的压电传感器产生的  $V_{oc}(22\text{ V})$  和  $I_{sc}(0.12\ \mu\text{A})$ 。CNF 掺杂不仅促进形成了 PVDF 压电  $\beta$  相且 CNF 本身的压电性协同增强了压电响应, 有效提高了 CNF/PVDF

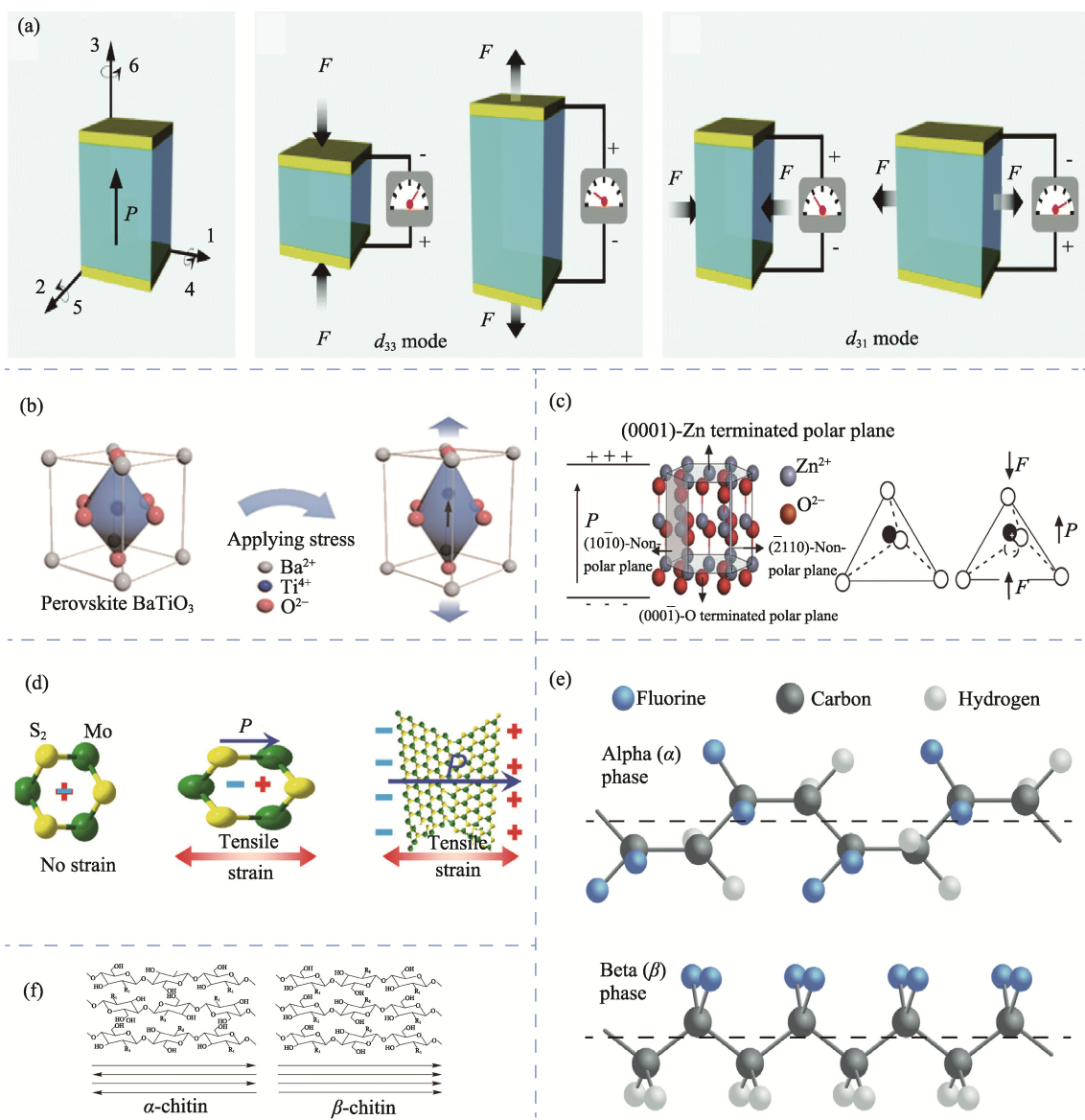


图 2 压电基础原理<sup>[1-2,10,13-15]</sup>

Fig. 2 Fundamental principles of piezoelectric effect<sup>[1-2,10,13-15]</sup>

(a) Schematic diagram of piezoelectric effect<sup>[1]</sup>; (b) Structure and piezoelectric effect of BTO<sup>[2]</sup>; (c) Structure and piezoelectric effect of ZnO<sup>[10]</sup>; (d) Structure and piezoelectric effect of monolayer  $\text{MoS}_2$ <sup>[13]</sup>; (e) Different crystalline phase structures of PVDF<sup>[14]</sup>; (f) Structure and piezoelectric effect of chitin<sup>[15]</sup>

复合薄膜的压电性能。

### 3 柔性压电材料的制备

柔性压电材料的制备方法目前以下几种: 旋涂法<sup>[20,63-65]</sup>、溶液浇注法<sup>[24,51,66]</sup>、热压法<sup>[67-68]</sup>和液态剥离法<sup>[69]</sup>等。

旋涂法(Spin-coating)是在平面基材上获得薄而均匀薄膜的首选方法, 通过将溶液滴在以一定转速旋转的水平基底上, 促进溶剂蒸发形成薄膜, 具有精准控制薄膜厚度、节能、低污染和操作简单等优势。而且在旋涂过程中, 薄膜受到相当于机械拉伸的剪切力作用, 对压电  $\beta$  的形成有所促进。

溶液浇注法(Solution casting)是将不同比例的聚合物与填料在溶剂中分散后, 浇注在干净基底表面, 并置于真空干燥箱中, 待溶剂完全蒸发后得到浇注的薄膜。这种方法更为简单, 薄膜形状可控, 但是制备的薄膜厚度不易控制, 均匀性差, 且压电性能不强。

热压法(Hot pressing)通过将填料与聚合物混匀后加热到聚合物熔点, 压制成设计的形状, 冷却后得到复合材料, 其工艺比较简单。且研究表明, 热压法比冷压法制备的压电材料有着更好的性能。这是因为热压能明显降低填料与聚合物之间的界面缺陷, 抑制材料孔隙率。

液态剥离法(Liquid exfoliation)是将层状材料分散在适当的溶剂或者表面活性剂中进行超声处理, 打破层状材料之间弱的范德瓦尔斯力, 由此制备单层片状材料。主要用于层间结合不紧密的层状材料, 比机械剥离法效率高, 均匀性强。

压电材料的制备工艺对器件性能有重大影响。近年来, 研究人员开发了各种制造技术, 旨在更充分地将压电材料应用在柔性可穿戴设备中, 并不断提高输出性能。传统的旋涂和浇注等方法虽然能制备薄膜, 但是额外需要对薄膜进行极化, 因此需要更为简单的制备方法。

静电纺丝是一种简单、低成本和多用途的技术<sup>[70]</sup>, 用于制造长而连续的纳米纤维(直径从纳米到微米量级)。如图 3(a)所示, 应用于制备 PVDF 纳米纤维时, 静电纺丝可以通过原位电极化和机械拉伸促进 PVDF 中偶极子( $\text{CH}_2/\text{CF}_2$  偶极子)沿电场和力的方向排列, 得到高  $\beta$  相含量的 PVDF 纳米纤维。静电纺丝可方便制备超薄、柔性且超轻的压电薄膜, 使其更适合柔性穿戴领域。Wang 等<sup>[71]</sup>利用静电纺丝技术制备 PVDF 纳米纤维, 从 XRD 和 FT-IR 结果中可以看出非极化纯  $\alpha$  相的粉末状原料 PVDF 经静

电纺丝以后成功转化成为极化  $\beta$  相纳米纤维, 并基于此纤维薄膜构筑了可实时检测人体动作的力学传感器。Zaarour 等<sup>[58]</sup>探索了静电纺丝前驱体浓度和环境参数(温度、湿度)对纤维形态和性能的影响。如图 3(b)所示, 结果表明, 高浓度和低湿度会产生褶皱纤维; 低浓度和低湿度会产生光滑纤维; 低浓度和高湿度会产生多孔纤维。这三种形态中, 褶皱形态有着最好的压电性能输出, 归因于它柱状褶皱表面、最高的  $\beta$  相含量( $F(\beta)=87.57\%$ )和内部孔隙。

Langmuir-Blodgett 膜(LB 膜)技术是指具有疏水和亲水官能团的分子可控地在气液界面聚集形成单分子膜然后转移到固体基材上制备薄膜的方法。如图 3(c)所示, LB 膜具有膜厚精确调节(几纳米到几百纳米)、膜层自主排列、成膜所需能量低等特点, 因此, 有很多单分子材料非常适合在气液界面形成 LB 膜, 包括纳米颗粒、高分子聚合物<sup>[72-73]</sup>、蛋白质和生物分子<sup>[74-75]</sup>。Chen 等<sup>[59]</sup>用 LB 膜法制备了 20 nm 厚偶极子高度定向的 PVDF 薄膜, 其  $d_{33}$  可以达到  $-49.4 \text{ pm/V}$ , 然而旋涂法制备的 400 nm 厚 PVDF 薄膜只有  $-20.7 \text{ pm/V}$ 。

### 4 压电性能的提升策略

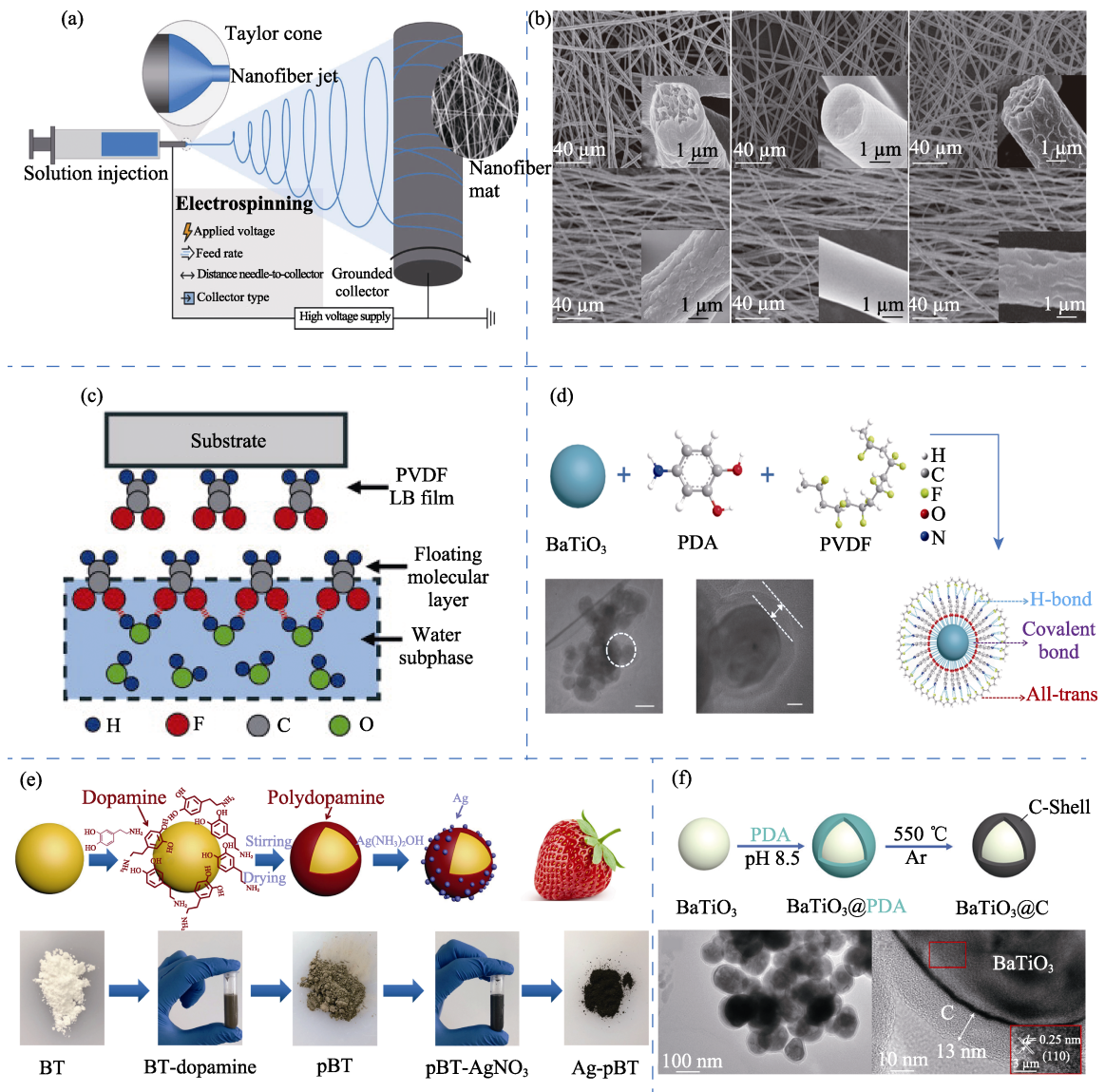
虽然柔性压电材料得到了快速发展, 但与传统压电陶瓷和晶体材料相比, 其输出性能仍有待提高。这一部分将总结近年来用于提升柔性压电材料和器件性能的方法和策略, 主要从后处理工艺和器件结构优化等几个方面进行展开。

#### 4.1 材料处理

对压电材料进行表面修饰、掺杂等处理也是提升其输出性能的重要策略。这一部分将介绍柔性压电材料的改性前沿进展。

##### 4.1.1 表面修饰

对于复合材料来说, 基体与增强体之间的界面作用是需要考虑的重要因素。特别是在纳米复合材料中, 极高的比表面积和表面能导致其很容易发生团聚现象, 无法充分体现优异的性能。因而需要对其进行表面改性, 缓解团聚现象, 改善不同组分的复合均匀性。多巴胺(DA)是一种具有邻苯二酚和胺基的小分子化合物, 对各种表面具有强界面黏合作用, 是一种坚固且有效的表面修饰剂。将聚多巴胺(PDA)包覆<sup>[76-77]</sup>在无机压电陶瓷表面, 通过活性表面官能团形成界面键, 提高了填料和聚合物基体之间的界面连接和锚定强度, 提高了重复外部冲击下的耐久性和拉伸性。Su 等<sup>[60]</sup>将多巴胺包覆的 BTO

图 3 制备方法与表面改性<sup>[57-62]</sup>Fig. 3 Preparation methods and surface modification<sup>[57-62]</sup>

(a) Schematic diagram of electrospinning<sup>[57]</sup>; (b) Electrospun PVDF fibers with different morphologies<sup>[58]</sup>; (c) Schematic diagram of the preparation of thin films by LB method<sup>[59]</sup>; (d) PDA-coated BTO<sup>[60]</sup>; (e) Ag-decorated BTO<sup>[61]</sup>; (f) Carbon-coated BTO<sup>[62]</sup>

添加到 PVDF 溶液中并利用静电纺丝方法制备了压电纤维薄膜。如图 3(d)所示, PDA 改性促进了复合纤维中无机填料与有机基体之间的物理接触和应力传递能力, 提高了无机填料在有机体中的分散性, 压电性能也有所提高, 制备的柔性压力传感器灵敏度可达到 3.95 V/N。Shuai 等<sup>[61]</sup>在多巴胺包覆的 BTO 的表面原位生长 Ag 纳米颗粒, 混合 PVDF 溶液后, 通过选区激光烧结 (SLS) 法制备了 PVDF/ $x$ Ag-pBT( $x$  为 Ag-pBT 含量)复合支架。如图 3(e)所示, PVDF/ $4x$ Ag-pBT 器件输出的开路电压能够达到 10 V, 输出性能是无 Ag 的 PVDF/pBT 器件的 1.4 倍。除了 PDA 包覆, 碳包覆也是一种常用的方法。如图 3(f)所示, Zhou 等<sup>[62]</sup>和 Li 等<sup>[78]</sup>分别用碳包覆 BTO 和 ZnO, 然后分别与 PVDF-TrFE 和 PVDF 相结合, 厚

度均匀的碳壳可以增加聚合物压电基底中极性  $\beta$  相的含量, 并在极化过程中显著增强无机填料与聚合物基体之间的界面极化, 由此制备的器件性能均有极大提升。

#### 4.1.2 化学掺杂

研究人员提出了一种通过化学掺杂压电材料来改变压电系数和介电常数的有效策略。以 ZnO 为例, 掺杂可分为 n 型和 p 型掺杂。n 型掺杂可以降低沿 ZnO 晶体极性  $c$  轴的晶格应变, 增加压电系数, 提高压电换能器的输出性能, 一般掺杂卤素离子<sup>[79-80]</sup>。p 型掺杂主要将多数载流子(电子)替换为空穴, 利用多余自由电子的收缩来抑制 ZnO 纳米棒内部的屏蔽影响, 一般掺杂锂(Li)<sup>[81]</sup>、镧(La)<sup>[82]</sup>、锑(Sb)<sup>[83]</sup>等。Batra 等<sup>[84]</sup>采用化学共沉淀技术制备了未掺杂和掺

杂 Tb 的 ZnO 纳米颗粒, 并研究了  $Tb^{3+}$  掺杂对 ZnO 纳米颗粒结构和电学性质的影响。如图 4(a)所示, 研究发现, 六边形结构的纯 ZnO 纳米颗粒在掺杂后转化为锥形纳米颗粒。与基于 Zn-O 键的压电特性相比, 增强的压电输出归因于更高极性的 Tb-O 键, 在施加的外场下表现出更高的取向。如图 4(b)所示, 在 2 kgf(19.6 N)的外部压力下, Tb 掺杂的 ZnO PENG 获得了高达 9.0 V 的稳定开路电压。Zhang 等

[85]证实了卤素元素(氟、氯、溴和碘)作为掺杂剂对 ZnO 基 PENG 输出性能的影响。如图 4(c, d)所示, 卤素离子对于 ZnO 的影响主要体现在沿 ZnO 极性 c 轴调节晶格应变方面。对于 F 掺杂的 ZnO 纳米线, 由于 F 的半径略小于  $O^{2-}$ , 晶体结构内的诱导压缩应变将抑制输出性能。相比之下, Cl、Br 和 I 的半径都大于  $O^{2-}$ , 掺杂这些卤素元素将诱导 ZnO 晶格沿 c 轴产生膨胀应变, 以增加应力应变并改

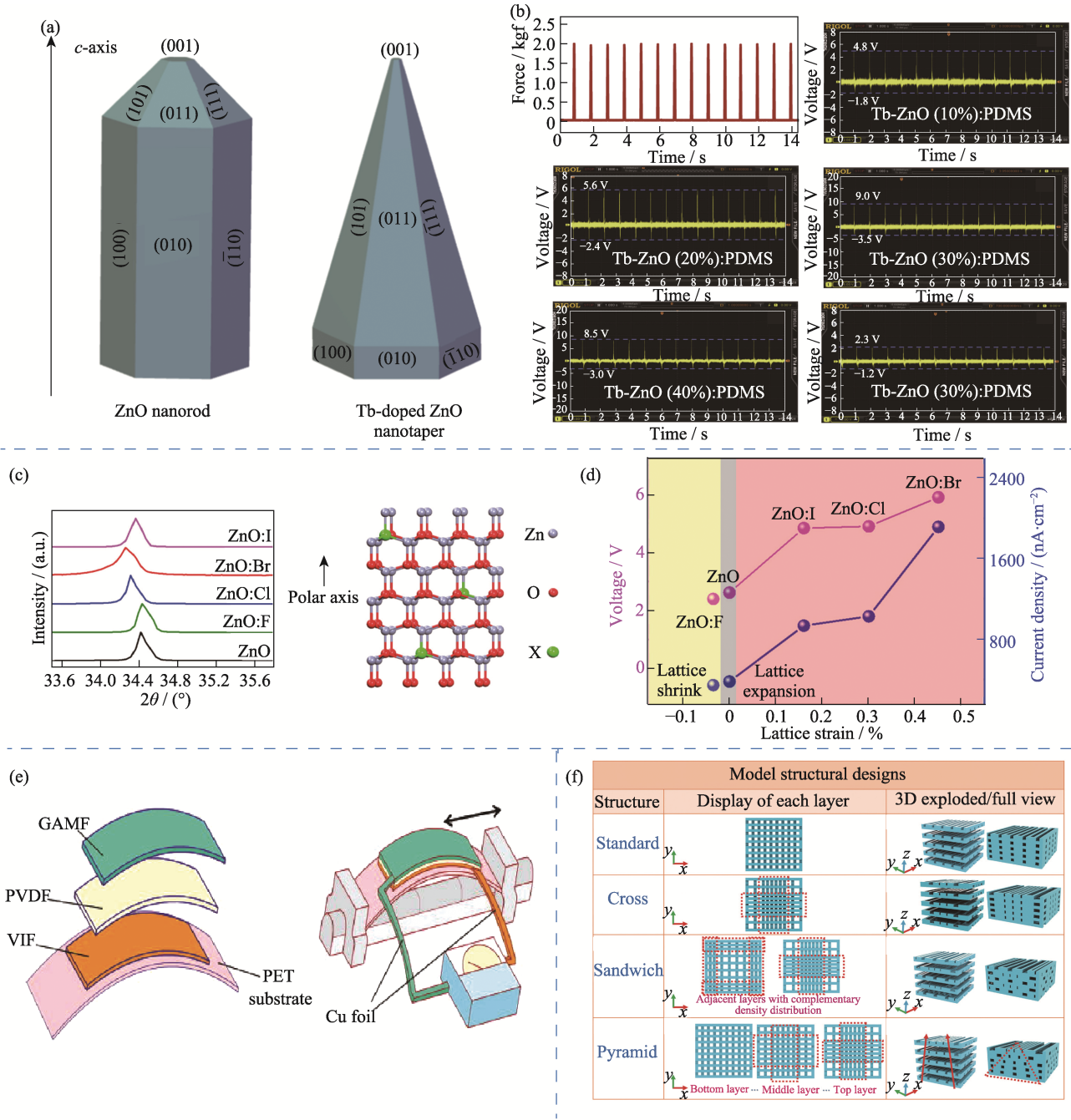


图 4 化学掺杂与结构改善<sup>[84-85, 87-88]</sup>

Fig. 4 Chemical doping and structural improvement<sup>[84-85, 87-88]</sup>

(a) Tb-doped ZnO<sup>[84]</sup>; (b) Output of modified ZnO with different concentrations<sup>[84]</sup>; (c) Effect of doping with different halogen elements on ZnO<sup>[85]</sup>; (d) Effect of doping with different halogen elements on the piezoelectric output of ZnO<sup>[85]</sup>; (e) Schematic diagram of the GAMF device<sup>[87]</sup>; (f) Piezoelectric active layers with different structures<sup>[88]</sup> (1 kgf=9.8 N)

善 PENG 的输出性能。将卤素元素 0.1% F, 0.2% Cl, 0.15% Br 和 0.08% I 分别掺杂在 ZnO 纳米棒中, 其中, Br 的增强效果最好, 将器件的输出电压从 5.9 V 提高到 8.1 V。不仅如此, 钙钛矿结构无机压电陶瓷也可通过化学掺杂来提升压电性能。以 PZT 为例, 掺杂可以分为施主掺杂、受主掺杂和等价掺杂。施主掺杂是用高价正离子取代低价正离子, 产生铅空位导致压电与介电性能都有所提升。受主掺杂是用低价正离子取代高价正离子, 产生阴离子空位导致晶格畸变, 机械品质提高, 压电性能降低。等价掺杂只有离子半径大小变化, 会导致晶格略微畸变, 主要影响居里温度和介电常数。Garg 等<sup>[86]</sup>研究了施主掺杂中  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂对 PZT 陶瓷压电性能的影响, 结果显示其  $d_{33}$  由 200 pC/N 提升至 415 pC/N。

## 4.2 结构改善

除了优化压电材料, 柔性压电传感器的器件结构优化也是提高输出性能的有效途径。通过适当的结构设计, 可以将施加的应力或应变放大并集中在压电材料上, 以提高其输出性能。

在柔性压电器件的制备过程中, 普遍选用的电极材料为金属箔片, 但其很不容易与压电层紧密贴合, 而且在施加应力或应变时, 也不能很好地与压电层进行共形变, 对器件性能造成一定的影响。Zhang 等<sup>[87]</sup>制备了一种石墨烯组装宏观薄膜 (Graphene assembled macro film, GAMF), GAMF 是一种具有优异柔韧性和高导电性的负泊松比材料, 被用作制造柔性压电传感器的电极。如图 4(e)所示, 与使用银电极的压电传感器相比, 由 GAMF 电极制成的传感器的负泊松比为 -0.39, 输出的开路电压提高了近 1.7 倍, 短路电流增大了 1.6 倍。

压电层的结构优化也是一个有趣的研究方向, Liu 等<sup>[88]</sup>利用 3D 打印技术打印了四种不同结构的 PVDF 压电层, 分别是标准型、交叉型、三明治型和金字塔型。如图 4(f)所示, 实验结果表明, 同等条件下, 三明治型的器件有着最高的压电输出, 其最高为 8.6 V 和 280 nA, 与标准结构(4.2 V 和 105 nA)相比有极大提升。其余两种结构与标准结构相比也有相应提升。不仅如此, 由此制成的三明治结构压力传感器也有最高的灵敏度(11.87 mV/kPa)。

## 5 柔性可穿戴压电设备的应用

柔性可穿戴设备可用于实时监测各类人体生命体征信号, 在健康、医疗、体育等领域具有广阔应

用前景。由于人体在活动过程中会产生大量的生物机械能, 将这些转化为电能有望使可穿戴设备摆脱传统电池的寿命及更换问题, 实现自供电的操作。特别是对于植入式设备, 可有效避免因更换电源产生的二次手术。压电效应是压电材料的固有效应, 可实现机械能与电能转换。基于此的 PENG 不仅可以用于能量收集, 还可以用于触觉传感、应力或应变感应、声学感应等。PENG 作为可穿戴器件还可以监测人体的微弱生理信号检测如脉搏、呼吸和血流等。除此之外, 收集的电能还可以用于原位电刺激、细胞活性调节和组织再生等方向。

### 5.1 医疗健康

柔性压电力学传感器可以检测由呼吸、心跳等引起的微小应力, 因而在医疗监测领域展现出应用潜力。Yi 等<sup>[89]</sup>利用极化的 PZT 压电薄膜制备了一种可以用于连续血压监测的无线可穿戴系统, 便携性优于以往报道的脉搏波基血压测试系统。脉搏波速度(脉搏波在动脉中的传播速度, PWV)是连续、可穿戴和无创血压测量的基础, 如图 5(a)所示, 可以通过两个动脉脉搏波之间的时间差来计算。将得到的 PWV 代入已知的经验公式, 就可以得到对应的血压。不仅如此, 如图 5(b)所示, 通过一阶导数的相关性, 滤波、积分和校准得到一个新的测试方法, 可以通过单传感器进行测量, 也有相当的准确性。Yang 等<sup>[45]</sup>制备了一种三维分级互锁的 PVDF/ZnO 纳米纤维。如图 5(c)所示, 当柔性 PVDF/ZnO 纳米纤维器件受压时, ZnO 纳米棒的分级互锁结构将产生丰富的变形和更强的压电势。如图 5(d)所示, 通过安装在胸部的压电传感器可以检测到人体呼吸。当安装在手腕上时, 可以检测手腕脉搏。除此之外, 传感器还可以紧密附着在腓肠肌(GAST)、比目鱼肌(SOLE)和胫骨前肌(ANT TIB)小腿肌肉上构成步态识别系统。该步态识别系统可以通过收集传感器阵列的电输出并传输到计算机进行数据记录和分析来实现。这种步态识别可以帮助分析人类步行和诊断帕金森病。

适当的电刺激对伤口的愈合有着一定的促进作用, 因此, 用模拟内源电场促进伤口愈合的电刺激已成为一种新颖而快速的治疗方法。具体做法就是将纳米发电机附着在伤口上, 两个电极之间产生穿透真皮的电场, 模拟内源性电场, 用来促进伤口愈合。Wang 等<sup>[90]</sup>通过电纺 PVDF-TrFE 并热压制成纳米纤维支架(Nanofiber scaffold, NFS), 将这些纳米纤维支架作为植入式能量收集器用于大鼠中起到促进细胞增殖和细胞排列生长的作用。如图 6(a)



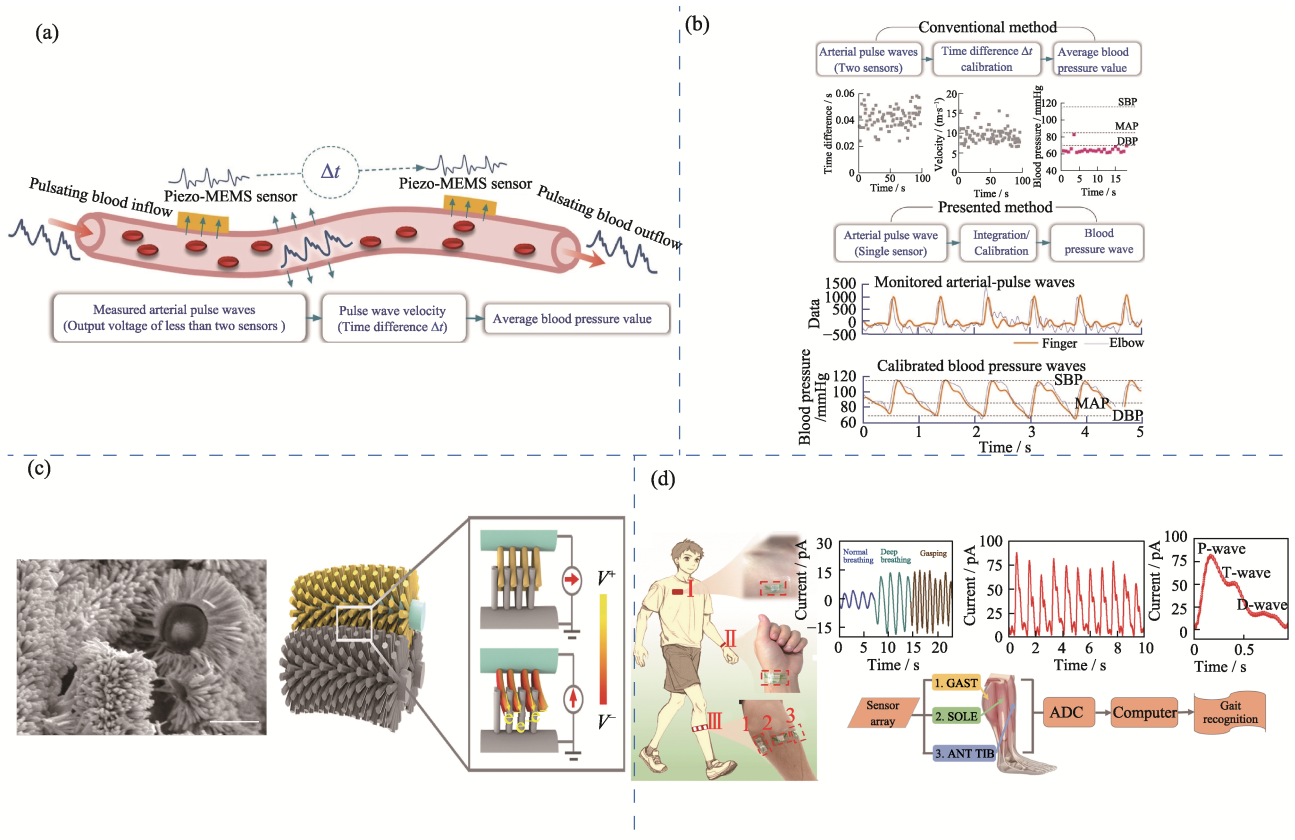


图 5 可穿戴器件的生理监测应用<sup>[45, 89]</sup>

Fig. 5 Physiological monitoring applications of flexible wearable devices<sup>[45, 89]</sup>

(a) Principle of blood pressure monitoring with dual-sensor<sup>[89]</sup>; (b) Principle of blood pressure monitoring with single-sensor<sup>[89]</sup>; (c) Schematic diagram of interlocking ZnO NRs<sup>[45]</sup>; (d) Interlocking ZnO structure for monitoring breathing, heartbeat and leg muscle movement<sup>[45]</sup>

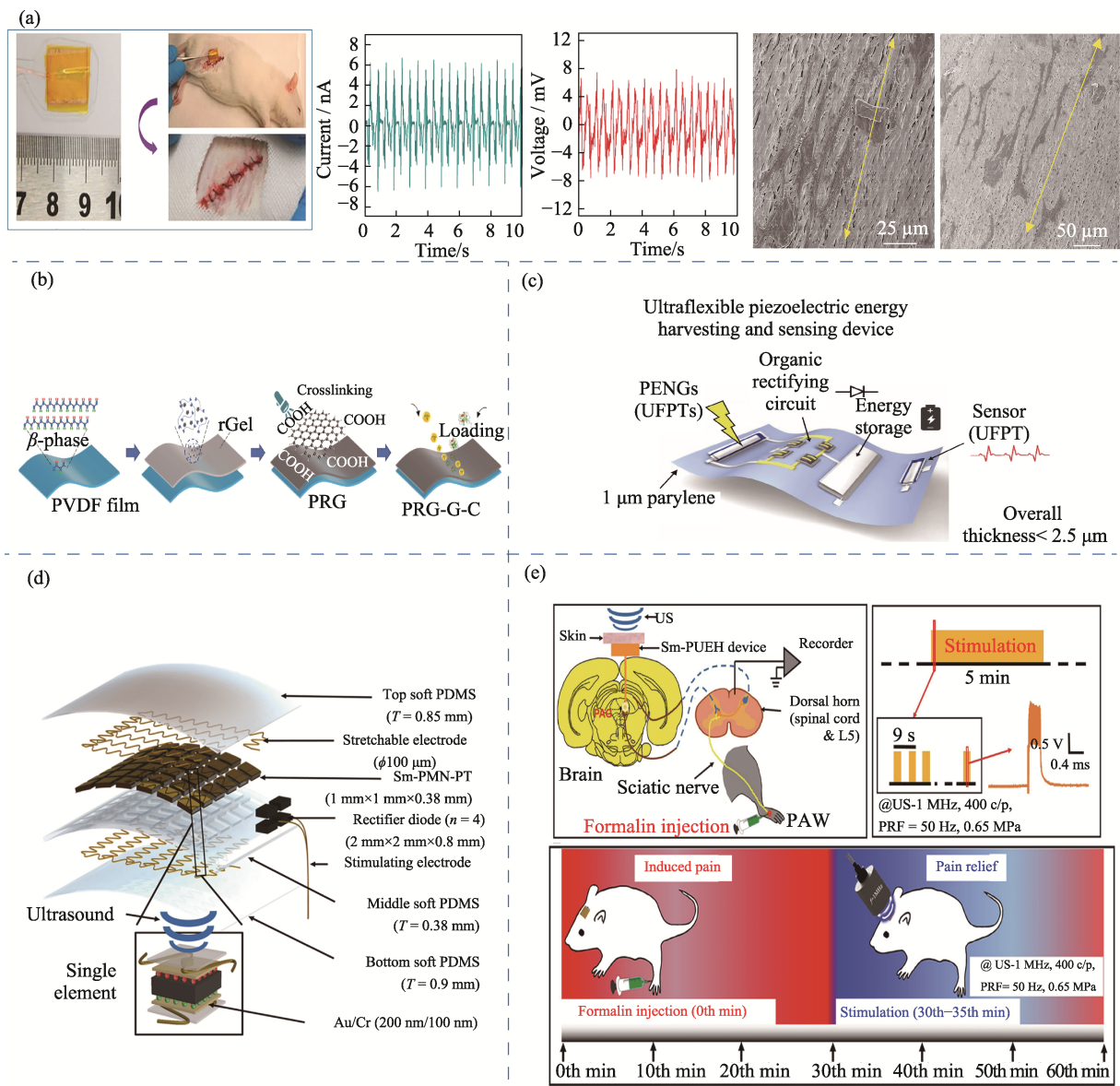
所示, 在轻微拉动大鼠植入部位的过程中, 植入的 PVDF-TrFE NFS 分别产生了 6 mV 和 6 nA 的最大电压和电流。由于具有较大的压电效应和良好的细胞相容性, 纤维细胞沿静电纺丝的 PVDF-TrFE 纳米纤维方向完美生长和排列, 细胞增殖率提高 1.6 倍。也充分证明了该器件具有相当好的生物相容性。

伤口治疗不仅旨在加速愈合, 还可以通过神经再生恢复兴奋功能。但目前大多数治疗系统通常先执行愈合过程, 导致同一时间内神经再生有限。Tan 等<sup>[91]</sup>构建了一个智能贴片, 包括由改性 PVDF 薄膜作为 PENG 的压电活性层, 掺杂导电 rGO 以及负载趋化因子 CXCL12 和 G-Exos 的甲基丙烯酸明胶凝胶(rGel)作为电极, 此复合贴片称为 PRG-G-C。如图 6(b)所示, 在 1% 的弯曲形变就能产生 35 mV 的电压输出, 而在 4% 拉伸下更可以达到 650 mV, 可有效对伤口进行电刺激, 再加上缓慢释放趋化因子 CXCL12 和 G-Exos, 可在 23 d 内快速再生伤口部位神经和恢复感觉。

随着生物微电子技术的快速发展, 植入式生物医学设备应运而生并引起了广泛关注。这些设备在改善患者生活质量或延长患者寿命方面表现出许多

优势, 但是为这些设备供电仍然是一项技术挑战。Zhang 等<sup>[93]</sup>制备了一种结构如图 6(d)所示的微型阵列压电超声能量收集器(PUEH), 通过将该设备植入大鼠体内, 如图 6(e)所示, 作用于导水管周围灰质(PAG), 给大鼠皮下注射福尔马林(产生痛觉), 观察超声开启前后大鼠的神经信号和行为模式变化, 发现可以成功达到镇痛的目的。这项作为解决植入式器件的供电问题提供了新的思路, 且在工作中证明了该器件有着很好的生物相容性。复合压电材料提升了压电材料性能的同时也要考虑填料对生物安全性的影响。选择合适的封装材料也是提高生物安全性的方法。

目前, 能量采集器有可能通过利用人体的生物机械能及时提供电能。然而, 运动时间的随机性和运动幅度的不确定性会使 PENG 的输出出现波动, 因此利用 PENG 进行持续稳定的能量供应仍然是一个挑战。常见的解决方案是通过独立的储能装置(如电池或电容)储存产生的电能, 然后由储能装置提供稳定的电力输出。例如, Petritz 等<sup>[92]</sup>将 PENG 和有机二极管集成在超薄(1 μm)基板上(图 6(c)), 从而使其具有良好的柔韧性。将多层器件佩戴在关节、膝盖和肘部, 就可以从生物运动中获取能量。

图 6 可穿戴器件的伤口愈合与植入式应用<sup>[90-93]</sup>Fig. 6 Flexible wearable devices for wound healing and implantable applications<sup>[90-93]</sup>

(a) PVDF device for promoting wound healing<sup>[90]</sup>; (b) PVDF device with composite electrodes for wound healing and nerve cell restored<sup>[91]</sup>; (c) Ultraflexible piezoelectric energy harvesting and sensing integrated devices<sup>[92]</sup>; (d) Schematic diagram of implantable ultrasonic piezoelectric device<sup>[93]</sup>; (e) Analgesic effects of wireless ultrasound-driven implantable devices

## 5.2 人机交互

在人工智能(AI)和物联网(IoT)繁荣发展的当代,人机交互变得越来越重要。Lü 等<sup>[94]</sup>利用 Sm:PMN-PT 薄膜制造的器件表现出出色的能量收集性能(输出电压为 6 V, 电流密度为  $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )和较高的压力灵敏度( $5.86 \text{ V}/\text{N}$ ), 可以作为触觉传感器记录手指解锁智能手机的过程。如图 7(a)所示, 一个由六个独立的传感器单元组成的压电传感器阵列, 由于阵列各基本单元相互独立, 互不干扰, 通过多路信号采集器读取输出电压信号即可分别识别不同按键输入的数字。Su 等<sup>[60]</sup>将制备的压电薄膜器件覆盖在键盘按键上, 不同人按键的间隔及力的大小都有所不同,

导致压电薄膜器件输出特征不同, 从而智能识别用户。因此, 此触觉传感器在平板电脑、智能手机、笔记本电脑等带有触摸屏的电子设备中具有巨大的应用潜力。

物理量的可视化也是人机交互的一个研究方向。Yao 等<sup>[95]</sup>使用三烷氧基硅烷-甲基丙烯酸酯对 PZT 进行表面修饰, 然后添加到紫外固化胶中, 并以此 3D 打印了可以插入拳击手套的柔性压电晶格, 如图 7(b)所示, 然后结合配套的数据采集和无线数据传输模块, 将来自晶格的感应电压无线传输到用户界面的数据接收设备(手机)以读取力的各项数据, 最后在自定义用户界面上显示力大小分布。通

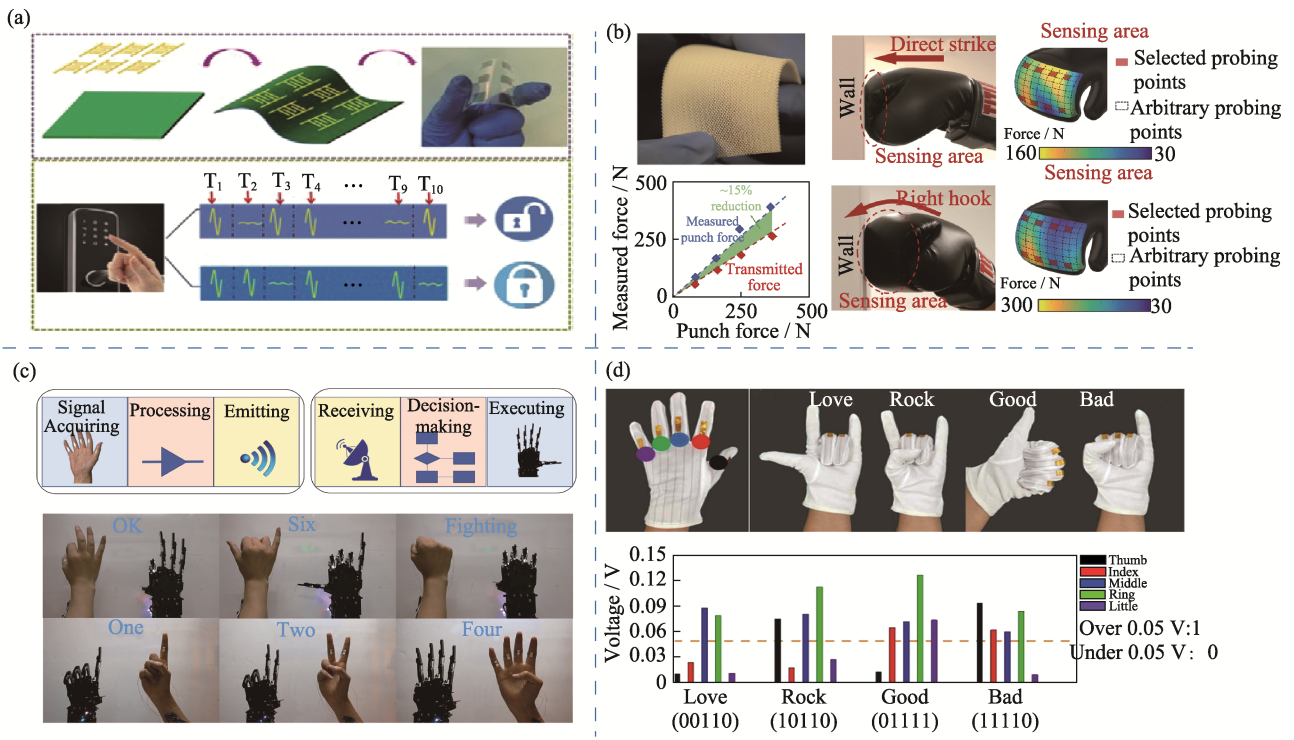


图 7 柔性可穿戴器件的人机交互<sup>[94-97]</sup>

Fig. 7 Flexible wearable devices for human-computer interaction<sup>[94-97]</sup>

(a) Intelligent piezoelectric tactile sensor<sup>[94]</sup>; (b) Visualized force glove and its structure<sup>[95]</sup>; (c) Wireless controlled manipulator<sup>[96]</sup>; (d) Gesture recognition glove<sup>[97]</sup>

过力的分布图, 教练可以针对拳击运动员的不规范动作进行指导。Liu 等<sup>[98]</sup>制备了一种柔性可穿戴压电传感器, 除了能感应声音震动等轻微动作外还可以贴附在手肘及手指处进行排球动作的识别, 对纠正不规范的姿势及发力方式有指导性意义。这是可穿戴压电学传感器的一个实用的发展方向。

交互式人机界面(iHMI)使人能够控制硬件并收集反馈信息, 是人与机器之间的桥梁, 近年来受到广泛关注并迅速发展。在 iHMI 中, 柔性压力和弯曲角度传感器是软机器人和手势识别等应用中最重要组件。Deng 等<sup>[96]</sup>利用静电纺丝技术制备了具有豇豆结构的 PVDF/ZnO 纳米纤维(CPZNs), 并基于 CPZNs 的柔性自供电电压电传感器(PES)测量了弯曲角度。如图 7(c)所示, 在 44°到 122°范围内可以获得 4.4 mV/(°)的最佳弯曲灵敏度和 76 ms 的较短响应时间。基于此优异的性能, PES 可以监测人类手指的运动, 从而实现机械手掌的远程控制。贴在指节内侧的传感器可以感知人手指的弯曲运动, 能够实现机器人手掌的无线控制, 做出相同的手势。这种远程操作的无线控制方式有着极为广阔的应用前景。Gao 等<sup>[97]</sup>借由一种四足结构的 ZnO 与 PVDF 结合制备了一种压电薄膜, 对弯曲也有很好的响应。如图 7(d)所示, 将其集成到手套上的指关节处, 通过数据处

理模块, 将做出不同手势的手指弯曲转化成二进制数据, 再由终端将二进制数据解码, 从而表达不同手势包含的完整信息。这将对一些残疾人士有所帮助。

## 6 总结与展望

柔性压电器件具有多功能性、灵活性、稳定性、易加工性和低成本等特点, 在智能可穿戴传感设备方面具有巨大的应用潜力。本文从新颖的压电原理、柔性压电材料、压电性能增强方法、新型应用等几个方面总结了柔性压电器件的最新进展。尽管这个新兴的领域取得了长足的进步, 但未来发展仍然存在许多挑战和机遇。

**1)材料方面:** 现有的柔性压电材料与传统压电材料(压电陶瓷、压电晶体等)相比压电性能仍有不小的差距。未来的主要发展方向仍是寻求探索更高性能的柔性压电材料。

**2)器件方面:** 柔性化会导致压电材料原有的一些优异特性难以充分展现出来, 如高频响应特性等。如何在保证柔性的前提下, 使压电器件的这些优势得以充分发挥仍是个难题。此外, 器件的阵列化是许多应用的前提, 因而, 发展便捷的柔性压电

传感器阵列集成方法十分必要。

**3)应用方面:** 与压阻式和压容式传感器相比, 压电传感器具有无源的优势, 因而在构建自供电传感系统方面更具有优势。此外, 压电传感器具有高频响应的特点, 因而在震动检测、超声成像等方向更具应用优势, 亟待开展深入而系统的研究。

**4)安全方面:** 对于柔性可穿戴及植入器件来说生物相容性是至关重要的一环, 因此对材料和封装提出了更高的要求。其次, 植入式器件多采用超声波驱动, 然而超声波也会对周围组织产生作用。因此超声波的中心频率、输出功率和时间等对设备性能的影响值得研究。最后, 植入式器件的工作寿命要足够长, 以避免二次手术的伤害。

## 参考文献:

- [1] DENG W, ZHOU Y, LIBANORI A, *et al.* Piezoelectric nanogenerators for personalized healthcare. *Chemical Society Reviews*, 2022, **51(9)**: 3380.
- [2] XU Q, GAO X, ZHAO S, *et al.* Construction of bio-piezoelectric platforms: from structures and synthesis to applications. *Advanced Materials*, 2021, **33(27)**: 2008452.
- [3] DU X, ZHOU Z, ZHANG Z, *et al.* Porous, multi-layered piezoelectric composites based on highly oriented PZT/PVDF electrospinning fibers for high-performance piezoelectric nanogenerators. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11(2)**: 331.
- [4] SU Y, LI W, CHENG X, *et al.* High-performance piezoelectric composites via  $\beta$  phase programming. *Nature Communications*, 2022, **13**: 4867.
- [5] LI M, SHI X N, ZHANG Z L, *et al.* Ferroelectricity of flexible  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  thin film at high temperature. *Acta Physica Sinica*, 2019, **68(8)**: 087302.
- [6] CAO X, XIONG Y, SUN J, *et al.* Piezoelectric nanogenerators derived self-powered sensors for multifunctional applications and artificial intelligence. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(33)**: 2102983.
- [7] MAHANTY B, GHOSH S K, JANA S, *et al.* ZnO nanoparticle confined stress amplified all-fiber piezoelectric nanogenerator for self-powered healthcare monitoring. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, **5(17)**: 4389.
- [8] PARK J, GHOSH R, SONG M S, *et al.* Individually addressable and flexible pressure sensor matrixes with ZnO nanotube arrays on graphene. *NPG Asia Materials*, 2022, **14(1)**: 40.
- [9] KIM M, WU Y S, KAN E C, *et al.* Breathable and flexible piezoelectric ZnO@PVDF fibrous nanogenerator for wearable applications. *Polymers*, 2018, **10(7)**: 745.
- [10] LE A T, AHMADIPOUR M, PUNG S Y. A review on ZnO-based piezoelectric nanogenerators: synthesis, characterization techniques, performance enhancement and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **844**: 156172.
- [11] ZHU L, XIANG Y, LIU Y, *et al.* Comparison of piezoelectric responses of flexible tactile sensors based on hydrothermally-grown ZnO nanorods on ZnO seed layers with different thicknesses. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2022, **341**: 113552.
- [12] LIU Y, ZHU L, XIANG Y, *et al.* Sensitivity enhancement of the tactile sensor based on hydrothermally grown ZnO nanorods modified by catalytic Au nanoparticles. *Materials Research Express*, 2022, **9(4)**: 045004.
- [13] DAI M, ZHENG W, ZHANG X, *et al.* Enhanced piezoelectric effect derived from grain boundary in  $\text{MoS}_2$  monolayers. *Nano Letters*, 2020, **20(1)**: 201.
- [14] SHEPELIN N A, GLUSHENKOV A M, LUSSINI V C, *et al.* New developments in composites, copolymer technologies and processing techniques for flexible fluoropolymer piezoelectric generators for efficient energy harvesting. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12(4)**: 1143.
- [15] YANG X, LIU J, PEI Y, *et al.* Recent progress in preparation and application of nano-chitin materials. *Energy & Environmental Materials*, 2020, **3(4)**: 492.
- [16] WU W, WANG L, LI Y, *et al.* Piezoelectricity of single-atomic-layer  $\text{MoS}_2$  for energy conversion and piezotronics. *Nature*, 2014, **514(7523)**: 470.
- [17] XUE F, ZHANG J, HU W, *et al.* Multidirection piezoelectricity in mono- and multilayered hexagonal  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ . *ACS Nano*, 2018, **12(5)**: 4976.
- [18] NIKBAKHTNASRABADI F, HOSSEINI E S, DERVIN S, *et al.* Smart bandage with inductor-capacitor resonant tank based printed wireless pressure sensor on electrospun poly-L-lactide nanofibers. *Advanced Electronic Materials*, 2022, **8(7)**: 2101348.
- [19] STREET R M, MINAGAWA M, VENGRENKYUK A, *et al.* Piezoelectric electrospun polyacrylonitrile with various tacticities. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, **136(20)**: 47530.
- [20] PI Z, ZHANG J, WEN C, *et al.* Flexible piezoelectric nanogenerator made of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE) thin film. *Nano Energy*, 2014, **7**: 33.
- [21] SONG H, LI H, LIM S. Fast 3D digital light process printing of PVDF-HFP composite with electric *in situ* poling system for piezoelectric applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, **306(10)**: 2100266.
- [22] LI H, LIAN W, CHENG T, *et al.* Highly tunable piezoelectricity of flexible nanogenerators based on 3D porously architected membranes for versatile energy harvesting and self-powered multistimulus sensing. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, **9(50)**: 17128.
- [23] LOVINGER A J. Ferroelectric polymers. *Science*, 1983, **220(4602)**: 1115.
- [24] SAHU M, HAJRA S, LEE K, *et al.* Piezoelectric nanogenerator based on lead-free flexible PVDF-barium titanate composite films for driving low power electronics. *Crystals*, 2021, **11(2)**: 85.
- [25] ZHANG M, GAO T, WANG J, *et al.* Single  $\text{BaTiO}_3$  nanowires-polymer fiber based nanogenerator. *Nano Energy*, 2015, **11**: 510.
- [26] NIU X, JIA W, QIAN S, *et al.* High-performance PZT-based stretchable piezoelectric nanogenerator. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7(1)**: 979.
- [27] XIA M, LUO C, SU X, *et al.* KNN/PDMS/C-based lead-free piezoelectric composite film for flexible nanogenerator. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, **30(8)**: 7558.
- [28] PROMSAWAT N, PROMSAWAT M, JANPHUANG P, *et al.* CNTs-added PMNT/PDMS flexible piezoelectric nanocomposite for energy harvesting application. *Integrated Ferroelectrics*, 2018, **187(1)**: 70.
- [29] ISSA A A, AL-MAADEED M A, LUYT A S, *et al.* Physico-mechanical, dielectric, and piezoelectric properties of PVDF electrospun mats containing silver nanoparticles. *C-Journal of Carbon Research*, 2017, **3(4)**: 30.
- [30] GARAIN S, JANA S, SINHA T K, *et al.* Design of *in situ* poled  $\text{Ce}^{3+}$ -doped electrospun PVDF/graphene composite nanofibers for fabrication of nanopressure sensor and ultrasensitive acoustic nanogenerator. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(7)**: 4532.

- [31] ADHIKARY P, BISWAS A, MANDAL D. Improved sensitivity of wearable nanogenerators made of electrospun  $\text{Eu}^{3+}$  doped P(VDF-HFP)/graphene composite nanofibers for self-powered voice recognition. *Nanotechnology*, 2016, **27(49)**: 495501.
- [32] ZHAO C, NIU J, ZHANG Y, *et al.* Coaxially aligned MWCNTs improve performance of electrospun P(VDF-TrFE)-based fibrous membrane applied in wearable piezoelectric nanogenerator. *Composites Part B: Engineering*, 2019, **178**: 107447.
- [33] ZEYREK ONGUN M, OGUZLAR S, DOLUEL E C, *et al.* Enhancement of piezoelectric energy-harvesting capacity of electrospun  $\beta$ -PVDF nanogenerators by adding GO and rGO. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, **31(3)**: 1960.
- [34] WANG S, SHAO H Q, LIU Y, *et al.* Boosting piezoelectric response of PVDF-TrFE via MXene for self-powered linear pressure sensor. *Composites Science and Technology*, 2021, **202**: 108600.
- [35] KIM J, JANG M, JEONG G, *et al.* MXene-enhanced  $\beta$ -phase crystallization in ferroelectric porous composites for highly-sensitive dynamic force sensors. *Nano Energy*, 2021, **89**: 106409.
- [36] YANG Y N, WANG R R, SUN J. MXenes in flexible force sensitive sensors: a review. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **35(1)**: 8.
- [37] SINGH D, CHOUDHARY A, GARG A. Flexible and robust piezoelectric polymer nanocomposites based energy harvesters. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(3)**: 2793.
- [38] AN N, LIU H, DING Y, *et al.* Preparation and electroactive properties of a PVDF/nano-TiO<sub>2</sub> composite film. *Applied Surface Science*, 2011, **257(9)**: 3831.
- [39] ALAM M M, SULTANA A, MANDAL D. Biomechanical and acoustic energy harvesting from TiO<sub>2</sub> nanoparticle modulated PVDF nanofiber made high performance nanogenerator. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, **1(7)**: 3103.
- [40] SEBASTIAN M S, LARREA A, GONÇALVES R, *et al.* Understanding nucleation of the electroactive  $\beta$ -phase of poly(vinylidene fluoride) by nanostructures. *RSC Advances*, 2016, **6(114)**: 113007.
- [41] SAMADI A, HOSSEINI S M, MOHSENI M. Investigation of the electromagnetic microwaves absorption and piezoelectric properties of electrospun Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO/PVDF hybrid nanocomposites. *Organic Electronics*, 2018, **59**: 149.
- [42] NARDEKAR S S, KRISHNAMOORTHY K, PAZHAMALAI P, *et al.* MoS<sub>2</sub> quantum sheets-PVDF nanocomposite film based self-poled piezoelectric nanogenerators and photovoltaically self-charging power cell. *Nano Energy*, 2022, **93**: 106869.
- [43] 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. *Applied Energy*, 2018, **230**: 865.
- [44] KOÇ M, PARALı L, ŞAN O. Fabrication and vibrational energy harvesting characterization of flexible piezoelectric nanogenerator (PEN) based on PVDF/PZT. *Polymer Testing*, 2020, **90**: 106695.
- [45] YANG T, PAN H, TIAN G, *et al.* Hierarchically structured PVDF/ZnO core-shell nanofibers for self-powered physiological monitoring electronics. *Nano Energy*, 2020, **72**: 104706.
- [46] MARIA JOSEPH RAJ N P, KS A, KHANDELWAL G, *et al.* A lead-free ferroelectric Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> based flexible, lightweight nanogenerator for motion monitoring applications. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, **4(11)**: 5636.
- [47] NAIR K S, VARGHESE H, CHANDRAN A, *et al.* Synthesis of KNN nanoblocks through surfactant-assisted hot injection method and fabrication of flexible piezoelectric nanogenerator based on KNN-PVDF nanocomposite. *Materials Today Communications*, 2022, **31**: 103291.
- [48] HU X, YAN X, GONG L, *et al.* Improved piezoelectric sensing performance of P(VDF-TrFE) nanofibers by utilizing BTO nanoparticles and penetrated electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(7)**: 7379.
- [49] LIU M, LIU Y, ZHOU L. Novel flexible PVDF-TrFE and PVDF-TrFE/ZnO pressure sensor: fabrication, characterization and investigation. *Micromachines*, 2021, **12(6)**: 602.
- [50] SONG Y, WU T, BAO J, *et al.* Porous cellulose composite aerogel films with super piezoelectric properties for energy harvesting. *Carbohydrate Polymers*, 2022, **288**: 119407.
- [51] HOQUE N A, THAKUR P, BISWAS P, *et al.* Biowaste crab shell-extracted chitin nanofiber-based superior piezoelectric nanogenerator. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(28)**: 13848.
- [52] KIM K N, CHUN J, CHAE S A, *et al.* Silk fibroin-based biodegradable piezoelectric composite nanogenerators using lead-free ferroelectric nanoparticles. *Nano Energy*, 2015, **14**: 87.
- [53] HEO K, JIN H E, KIM H, *et al.* Transient self-templating assembly of M13 bacteriophage for enhanced biopiezoelectric devices. *Nano Energy*, 2019, **56**: 716.
- [54] SHIN D M, HAN H J, KIM W G, *et al.* Bioinspired piezoelectric nanogenerators based on vertically aligned phage nanopillars. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8(11)**: 3198.
- [55] KAPAT K, SHUBHRA Q T H, ZHOU M, *et al.* Piezoelectric nano-biomaterials for biomedicine and tissue regeneration. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30(44)**: 1909045.
- [56] GUERIN S, STAPLETON A, CHOVAN D, *et al.* Control of piezoelectricity in amino acids by supramolecular packing. *Nature Materials*, 2018, **17(2)**: 180.
- [57] YU S, TAI Y, MILAM-GUERRERO J, *et al.* Electrospun organic piezoelectric nanofibers and their energy and bio applications. *Nano Energy*, 2022, **97**: 107174.
- [58] ZAAROUR B, ZHU L, HUANG C, *et al.* Enhanced piezoelectric properties of randomly oriented and aligned electrospun PVDF fibers by regulating the surface morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, **136(6)**: 47049.
- [59] CHEN S, LI X, YAO K, *et al.* Self-polarized ferroelectric PVDF homopolymer ultra-thin films derived from Langmuir-Blodgett deposition. *Polymer*, 2012, **53(6)**: 1404.
- [60] SU Y, LI W, YUAN L, *et al.* Piezoelectric fiber composites with polydopamine interfacial layer for self-powered wearable biomonitoring. *Nano Energy*, 2021, **89**: 106321.
- [61] SHUAI C, LIU G, YANG Y, *et al.* A strawberry-like Ag-decorated barium titanate enhances piezoelectric and antibacterial activities of polymer scaffold. *Nano Energy*, 2020, **74**: 104825.
- [62] ZHOU Z, ZHANG Z, ZHANG Q, *et al.* Controllable core-shell BaTiO<sub>3</sub>@carbon nanoparticle-enabled P(VDF-TrFE) composites: a cost-effective approach to high-performance piezoelectric nanogenerators. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(1)**: 1567.
- [63] JELLA V, IPPILI S, EOM J H, *et al.* Enhanced output performance of a flexible piezoelectric energy harvester based on stable MAPbI<sub>3</sub>-PVDF composite films. *Nano Energy*, 2018, **53**: 46.
- [64] SHIN S H, KIM Y H, LEE M H, *et al.* Hemispherically aggregated BaTiO<sub>3</sub> nanoparticle composite thin film for high-performance flexible piezoelectric nanogenerator. *ACS Nano*, 2014, **8(3)**: 2766.
- [65] CHO Y, JEONG J, CHOI M, *et al.* BaTiO<sub>3</sub>@PVDF-TrFE nanocomposites with efficient orientation prepared via phase separation nano-coating method for piezoelectric performance improvement and application to 3D-PENG. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **427**: 131030.
- [66] JANA S, GARAIN S, GHOSH S K, *et al.* The preparation of  $\gamma$ -crystalline non-electrically poled photoluminescent ZnO-PVDF nanocomposite film for wearable nanogenerators. *Nanotechnology*, 2016, **27(44)**: 445403.

- [67] FU J, HOU Y, GAO X, *et al.* Highly durable piezoelectric energy harvester based on a PVDF flexible nanocomposite filled with oriented BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorods with high power density. *Nano Energy*, 2018, **52**: 391.
- [68] PATRA A, PAL A, SEN S. Polyvinylpyrrolidone modified barium zirconate titanate/polyvinylidene fluoride nanocomposites as self-powered sensor. *Ceramics International*, 2018, **44(10)**: 11196.
- [69] WU C, KIM T W, PARK J H, *et al.* Enhanced triboelectric nanogenerators based on MoS<sub>2</sub> monolayer nanocomposites acting as electron-acceptor layers. *ACS Nano*, 2017, **11(8)**: 8356.
- [70] ZHANG S T, AN Q. Progress on the design and fabrication of high performance piezoelectric flexible materials based on polyvinylidene fluoride. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2021, **42(4)**: 1114.
- [71] WANG G, LIU T, SUN X C, *et al.* Flexible pressure sensor based on PVDF nanofiber. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, **280**: 319.
- [72] HE S, GUO M, DAN Z, *et al.* Large-area atomic-smooth polyvinylidene fluoride Langmuir-Blodgett film exhibiting significantly improved ferroelectric and piezoelectric responses. *Science Bulletin*, 2021, **66(11)**: 1080.
- [73] AJRAVAT K, BRAR L K. Topographical evolution of multilayer PVDF thin films deposited using Langmuir-Blodgett technique. *AIP Conference Proceedings*, 2020, **2265(1)**: 030317.
- [74] PAUL R, BANIK H, ALZAID M, *et al.* Interaction of a phospholipid and a coagulating protein: potential candidate for bioelectronic applications. *ACS Omega*, 2022, **7(21)**: 17583.
- [75] TRAMONTI V L, MARTINA C, RAULUCCHESI M, *et al.* Graphene oxide/silver nanoparticles platforms for the detection and discrimination of native and fibrillar lysozyme: a combined QCM and SERS approach. *Nanomaterials*, 2022, **12(4)**: 600.
- [76] YANG Y, PAN H, XIE G, *et al.* Flexible piezoelectric pressure sensor based on polydopamine-modified BaTiO<sub>3</sub>/PVDF composite film for human motion monitoring. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, **301**: 111789.
- [77] SU Y, CHEN C, PAN H, *et al.* Muscle fibers inspired high-performance piezoelectric textiles for wearable physiological monitoring. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(19)**: 2010962.
- [78] LI X, JI D, YU B, *et al.* Boosting piezoelectric and triboelectric effects of PVDF nanofiber through carbon-coated piezoelectric nanoparticles for highly sensitive wearable sensors. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **426**: 130345.
- [79] GOEL S, KUMAR B. A review on piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse ZnO nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **816**: 152491.
- [80] LIU C, YU A, PENG M, *et al.* Improvement in the piezoelectric performance of a ZnO nanogenerator by a combination of chemical doping and interfacial modification. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120(13)**: 6971.
- [81] CAO V A, KIM M, LEE S, *et al.* Enhanced output performance of a flexible piezoelectric nanogenerator realized by lithium-doped zinc oxide nanowires decorated on MXene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(23)**: 26824.
- [82] KANG L, AN H, PARK J Y, *et al.* La-doped p-type ZnO nanowire with enhanced piezoelectric performance for flexible nanogenerators. *Applied Surface Science*, 2019, **475**: 969.
- [83] LAURENTI M, CANAVESE G, SACCO A, *et al.* Nanobranched ZnO structure: p-type doping induces piezoelectric voltage generation and ferroelectric-photovoltaic effect. *Advanced Materials*, 2015, **27(28)**: 4218.
- [84] BATRA K, SINHA N, KUMAR B. Tb-doped ZnO:PDMS based flexible nanogenerator with enhanced piezoelectric output performance by optimizing nanofiller concentration. *Ceramics International*, 2020, **46(15)**: 24120.
- [85] ZHANG Y, LIU C, LIU J, *et al.* Lattice strain induced remarkable enhancement in piezoelectric performance of ZnO-based flexible nanogenerators. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(2)**: 1381.
- [86] GARG A, AGRAWAL D C. Effect of rare earth (Er, Gd, Eu, Nd and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 2001, **86(2)**: 134.
- [87] ZHANG H, WEN P, LI P, *et al.* Enhanced output performance of flexible piezoelectric energy harvester by using auxetic graphene films as electrodes. *Applied Physics Letters*, 2020, **117(10)**: 103901.
- [88] LIU X, LIU J, HE L, *et al.* 3D printed piezoelectric-regulable cells with customized electromechanical response distribution for intelligent sensing. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(26)**: 2201274.
- [89] YI Z, LIU Z, LI W, *et al.* Piezoelectric dynamics of arterial pulse for wearable continuous blood pressure monitoring. *Advanced Materials*, 2022, **34(16)**: 2110291.
- [90] 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. *Nano Energy*, 2018, **43**: 63.
- [91] TAN M H, XU X H, YUAN T J, *et al.* Self-powered smart patch promotes skin nerve regeneration and sensation restoration by delivering biological-electrical signals in program. *Biomaterials*, 2022, **283**: 121413.
- [92] PETRITZ A, KARNER-PETRITZ E, UEMURA T, *et al.* Imperceptible energy harvesting device and biomedical sensor based on ultraflexible ferroelectric transducers and organic diodes. *Nature Communications*, 2021, **12(1)**: 2399.
- [93] ZHANG T, LIANG H, WANG Z, *et al.* Piezoelectric ultrasound energy-harvesting device for deep brain stimulation and analgesia applications. *Science Advances*, 2022, **8(15)**: eabk0159.
- [94] LÜ P, QIAN J, YANG C, *et al.* Flexible all-inorganic Sm-doped PMN-PT film with ultrahigh piezoelectric coefficient for mechanical energy harvesting, motion sensing, and human-machine interaction. *Nano Energy*, 2022, **97**: 107182.
- [95] YAO D, CUI H, HENSLEIGH R, *et al.* Achieving the upper bound of piezoelectric response in tunable, wearable 3D printed nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29(42)**: 1903866.
- [96] DENG W, YANG T, JIN L, *et al.* Cowpea-structured PVDF/ZnO nanofibers based flexible self-powered piezoelectric bending motion sensor towards remote control of gestures. *Nano Energy*, 2019, **55**: 516.
- [97] GAO C, LONG Z, ZHONG T, *et al.* A self-powered intelligent glove for real-time human-machine gesture interaction based on piezoelectric effect of T-ZnO/PVDF film. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022, **55(19)**: 194004.
- [98] LIU W, LONG Z, YANG G, *et al.* A self-powered wearable motion sensor for monitoring volleyball skill and building big sports data. *Biosensors*, 2022, **12(2)**: 60.