

专题: 柔性电子

基于压电纳米发电机的柔性传感与能量存储器件

申茂良¹⁾ 张岩^{1)2)3)†}

1) (电子科技大学物理学院, 成都 610054)

2) (中国科学院北京纳米能源与系统研究所, 北京 100083)

3) (中国科学院大学纳米科学与技术学院, 北京 100049)

(2020年5月24日收到; 2020年6月28日收到修改稿)

柔性电子与柔性传感器件未来将广泛应用在物联网、可穿戴、可植入系统中, 例如人体健康监控、触觉感知人造感官以及智能机器人电子皮肤等. 柔性压电纳米发电机的能量转换特性, 使其不仅可以作为供能器件, 而且可以作为传感器件提供传感信号, 可以解决柔性电子与自驱动技术中存在供能与性能的限制. 纳米发电机利用调控界面与表面的极化电场可以获得高性能传感与能量存储, 提供自驱动特性, 同时具有与目前电子技术相媲美的高性能. 本文综述了柔性压电纳米发电机在柔性传感与能量存储领域的最新研究进展.

关键词: 柔性压电纳米发电机, 自驱动传感, 自充电能源包

PACS: 07.07.Df, 77.65.-j, 88.90.+t, 88.80.F-

DOI: 10.7498/aps.69.20200784

1 引言

1.1 柔性电子与传感器件

低成本和易部署的柔性电子与柔性传感器件, 将为物联网 (internet of things, IOT)、可穿戴、可植入技术的发展提供新的驱动力. IOT^[1] 为大数据与人工智能社会提供数据基础. 数量庞大的传感器件与数据处理系统获取、传输、处理各类信息, 互联互通的智能化传感网络将与互联网一起实现人机交互与物物泛连, 如图 1 所示^[2-5].

柔性电子与柔性传感技术的主要特点是柔性和可延展性, 涉及以下研究与技术领域. 1) 柔性高性能材料研究: 柔性电子器件的柔性和可延展性, 要求柔性电子材料不仅能够实现在一定的材料限度下进行拉伸、弯折等操作, 更为重要的是同时具有或超过目前电子器件的对应参数或性能; 2) 柔性电子器件封装与生产: 器件所需柔性基板、柔性电极、封装材料、封装工艺等作为核心技术支撑,

对封装带来的材料、工艺、生产制造的研究与技术开发提出了一系列新的问题; 3) 柔性电子器件部署与安装: 多样化的应用场景需要柔性电子器件的部署和安装与传统电子器件与系统相比具有更大的灵活性, 不是传统电子器件与系统的简单的柔性扩展, 例如柔性传感技术在人体健康监测传感领域, 诞生了电子皮肤 (electronic skin, E-skin) 等研究领域.

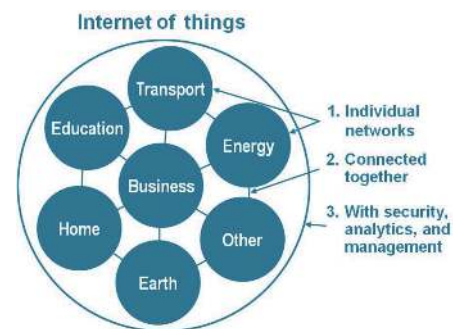


图 1 基于传感网络的 IOT^[1]

Fig. 1. Internet of things (IOT) based on sensor network^[1].

† 通信作者. E-mail: zhangyan@uestc.edu.cn

1.2 柔性自驱动技术

柔性电子应用带来新的机遇,甚至未来柔性电子器件进一步研究与应用的发展,将在一定程度上取代非柔性固态集成电路^[6].例如,以纺织物为载体平台实现其与电子设备的集成化结合,由此产生的智能电子纺织品 (electronic textile, E-textile) 因相互连接的固有材料属性而具有极强的物理灵活性、环境适应性和人机交互性,同时也促进可穿戴电子设备的发展,此类明显降低不适感的柔性电子系统具有潜在的市场^[7,8].此外,柔性仿生可植入器件 (包括人造耳蜗、人造皮肤、人造心脏、人造血管等) 和柔性传感器件也是目前的热点研究方向.柔性压电纳米发电机 (piezoelectric nanogenerator, PENG) 型自驱动传感器利用机械运动、振动等 (例如人体关节组织、鞋底、鞋垫等^[9,10]) 进行能量转换,同时提供能量与传感信号,具有低功耗、高灵敏度、高稳定性等特征.

供能模块是柔性电子和传感系统中的重要组成部分,是为柔性电子系统提供电源的能源器件或模块,例如电池 (包括一次电池和二次充电电池等)、交直流发电机等.从柔性电子的应用来看,供能模块目前存在明显的缺陷.心脏起搏器、脑起搏器以及电子皮肤等可穿戴或植入式器件与系统,传统的一次电池续航能力有限,锂离子电池 (lithium ion battery, LIB) 等二次电池可以在一定程度上减少电池更换频率,但是对此类应用更换电池都会对患者造成一定程度的伤害.核电池等可持续供能器件又存在规模生产和成本制约的问题.因此,采用自驱动供能模式的心脏起搏器才能根本上解决续航难题,实现一次植入、终生使用.此外用于人体监测的电子皮肤系统由于厚度限制、电池容量有限,也存在供能续航能力限制的问题.另外,物联网节点大规模应用,大部分基于电池供能的物联网电子设备不仅面临供能装置续航能力的制约,而且存在安装维护方面的成本挑战.

目前针对柔性电子系统存在的电源问题的解决方案存在以下限制: 1) 通过增大电池的容量、提高电池的能量密度、减小电池的内部损耗等方法,提高能源设备和供能装置续航能力的手段,在大多数柔性应用场景中作用有限,局限在不受体积限制可以直接增加电池数量或体积的应用场景; 2) 降低电子器件与系统能量消耗的低功耗器件存在性

能制约,目前器件性能如抗干扰能力等,相比对应的非低功耗版本,性能明显降低.

在无法直接增加电池容量的新型柔性应用中,电子器件与系统同时具有高性能和自驱动特性才能从根本上解决上述问题.环境能量收集与传感为一体的下一代传感器,以及环境能量收集与存储为一体的自充电电源包 (self-charging power cell, SCPC) 成为发展的典型代表.自驱动无线传感系统集成了无线传感系统与能量收集模块 (包含能量获取和能量转换等过程)、能量管理模块以及能量存储模块,其中能量收集模块将环境能量,如热能、水能、机械能 (特别是人体所产生的机械能量) 等外部环境能量转换为电能或化学能等能量形式.

2 基于压电纳米发电机的柔性传感系统

柔性压电纳米发电机 PENG 利用压电特性将机械能转换为电能,可以感知外界环境施加的应力变化.压电输出信号既可以作为电子设备的驱动电源,又可以作为感知外界应力应变动态变化的传感信号^[11,12].由于 PENG 内部的强压电极化电场和传感器件的微纳结构特点,机械能到电能的能量转化过程可以受到表面、界面、结区物理化学过程的影响. PENG 压电输出信号可以反映相应的物理化学过程的变化,从而具有多种新型传感功能.由此发展出基于压电表面耦合传感的多功能传感器件,例如下一代高灵敏度自驱动气体传感器等.具有良好的生物相容性和绿色环保性的柔性 PENG,还能够植入到人体皮肤表面或机体内部而不会对人体健康造成伤害,实现对呼吸、心跳、脉搏、血压等人体生命体征信号的实时监测.其中人造电子皮肤,可以应用到可穿戴式电子器件以及智能仿生机器人^[12,13].

2.1 气体传感器

压电材料表面的载流子密度能够显著影响柔性 PENG 的压电输出特性.气体分子在压电材料表面化学吸附状态变化,引起载流子密度变化,因此柔性 PENG 的压电输出对气体浓度敏感,能够根据压电输出信号的波动实时感应到气体浓度的变化情况,此外 PENG 产生的强压电电场可以调控和加速压电传感材料表面的化学吸附反应过程,

同时提供能量信号和传感信号,成为下一代高灵敏度、低功耗自驱动气体传感器的新传感机制。

不同于目前最常用的采用加热工作模式的金属氧化物半导体 (metal oxide semiconductor, MOS) 气体传感器,基于柔性 PENG 的自驱动气体传感器具有优异的室温免加热、高稳定性、高灵敏度、低功耗等特性,将加热模块的电能供应替换为外部机械能,在可利用外部机械能的应用场景下展现出独特优势,可植入到可穿戴设备或系统等新型柔性应用。1) 低功耗 (自供电): 传统 MOS 气体传感器必需的加热组件提供热能加大了器件功耗,制造成本增加导致商业化发展受限。压电式自驱动气体传感器的能量来源于外界环境中的机械能, PENG 的能量转换过程将外部机械能转化为电能,产生强极化电场直接驱动气体传感器,不需要提供额外电源和加热模块,器件功耗大幅降低。2) 室温免加热特性: 典型 MOS 气体传感器需要外部或内部加热元件提供高温工作环境,加速半导体材料表面的氧化还原化学反应过程,这种加热工作模式既增加了器件功耗 (包括热量耗散) 和响应-复原时间 (额外的升温 and 降温过程),又降低了器件的气体选择性和稳定性 (温度因素显著影响传感器内部的化学反应程度),限制了同时具有高灵敏度、低响应时间和复原时间、高稳定性、低功耗特征的气体传感器设计^[14,15]。PENG 内部的强压电极化电场与微纳器件结构可以降低气体分子吸附化学反应势垒,同样可以加速压电传感材料表面的气体分子吸附反应过程,对传统 MOS 气体传感器中的加热方法具有替代效应,使得目前需要加热才能正常工作的气体传感器,可以在室温无加热条件下保持较高的灵敏度,无需加热模块,从而大幅降低气体传感器功耗。3) 高传感灵敏度: MOS 气体传感器利用气体分子与金属半导体材料 (SnO₂, ZnO, CuO 及其复合材料等) 的氧化还原反应,依据电导率的改变来反映气体浓度的变化情况^[16]。器件传感灵敏度会受到加热温度的显著影响,因为加热电压过低引起的温度过低将导致化学反应不充分,电导率的非完全波动降低了器件灵敏度和稳定性。无加热模块的 PENG 自驱动气体传感器依据的压电输出信号响应快、波动大,此外,由于气体吸附导致的载流子浓度变化,进一步通过 PENG 的能量转换过程放大,器件灵敏度和稳定性大幅提高。4) 低响应-复原时间: MOS 气体传感器在加热工作模式的响

应-复原过程包含升温-降温过程,响应时间还取决于加热速度的快慢。由于 PENG 微纳结构和压电极化电场同时作用,气体吸附和解吸过程迅速完成,自驱动气体传感器的响应和复原时间明显降低。

表 1 对比分析了部分非自驱动 MOS 气体传感器和基于柔性 PENG 的自驱动气体传感器的输出性能,压电自驱动气体传感器具有优异的气体选择性、低功耗 (自供电) 和高灵敏度 (PENG 传感器的灵敏度 S 定义统一为 $S(\%) \approx |V - V_0|/V_0 \times 100$, 其中 V 和 V_0 分别表示气体传感器处于干燥空气、待测气体条件下的输出电压) 特征,特别是独特的室温免加热特性,可以使气体传感器在室温条件下正常工作,显著降低了温度对气体传感器内部 MOS 材料表面化学反应和器件稳定性的限制。在部分可利用外部机械能的应用场景,具有室温免加热优势的 PENG 自驱动气体传感器在一定程度上可以替代采用加热工作模式的传统 MOS 气体传感器, PENG 的柔性特性还可以使得压电式自驱动气体传感器广泛应用于可穿戴和可植入系统。

目前,基于柔性 PENG 的自驱动气体传感器能够有效监测 O₂^[22], H₂^[25], NH₃^[29], H₂S^[22,23,26,27], 乙醇^[28,30,31], 液化石油气^[24] 以及水蒸气^[22] 等气体。2013 年, Xue 等^[22] 提出首个 PENG 自驱动气体传感器 (图 2(a))。如图 2(b) 所示,处于相同测试条件 (应变 0.012%, 频率 0.4 Hz, 室温) 下的同一纳米发电机在干燥空气、氧气、H₂S 气体 (1000 ppm) 以及水蒸气 (85 RH%) 这四种气体环境中分别产生 0.450, 0.700, 0.198, 0.350 V 的压电输出,气体传感器在纯氧、H₂S 气体 (1000 ppm) 以及水蒸气 (85 RH%) 中的灵敏度 S 分别达到 -35.7%, 28.6% 和 127.3%, 对 H₂S 气体的敏感浓度可降低至 100 ppm, 具有非常高的传感灵敏度。2016 年,基于摩擦电/气敏耦合效应的 PANI/PTFE/PANI 三明治纳米结构-柔性气味电子皮肤首次提出“嗅觉电子皮肤” (图 2(c))^[28]。该电子皮肤的压电输出响应受到环境大气特别是空气中挥发性有机化合物的显著影响,因此可以作为嗅觉仿生气体传感器。图 2(d) 给出了嗅觉电子皮肤在不同乙醇气体浓度下的输出电压,检测极限为 30 ppm,且对 210 ppm 乙醇气体的相对变化高达 66.8%。

2016 年, Qu 等^[23] 提出基于 NiO/ZnO 异质结纳米线阵列 (NWs)-PENG 的自驱动便捷式

表 1 柔性 PENG-自驱动气体传感器与非自驱动 MOS 气体传感器的性能比较 (1 ppm = 1 mg/L)
Table 1. Comparison of different flexible PENGs-based self-driven gas sensors and MOS-based non-self-driven gas sensors (1 ppm = 1 mg/L).

组分材料	选择性	灵敏度	响应特性	工作条件	检测极限	检测范围
Au/SnO ₂ 厚膜 (非自驱动) ^[17]	CO	电阻比30.2 (4000 ppm, 210 °C)	响应时间8 s, 复原时间6 s (500 ppm, 210 °C)	83—210 °C	N/A	100—4000 ppm
SnO ₂ -CuO多层结构 (非自驱动) ^[18]	H ₂ S	电阻比 2.7×10^4 (20 ppm)	响应时间2 s	140 °C	N/A	2—20 ppm
p型CuO颗粒/n型 SnO ₂ 纳米线异质结构 (非自驱动) ^[19]	H ₂ S	电导比3250 (2 ppm)	响应时间2 min, 复原时间10 min	250 °C	N/A	1—10 ppm
氧化铜功能化SnO ₂ - ZnO核壳纳米线 (非自驱动) ^[20]	H ₂ S	约75% (12.5 ppm, 5 V, 50 °C)	N/A	室温 (材料的自热 效应提供能量)	N/A	N/A
单壁碳纳米管 (非自驱动) ^[21]	H ₂ S	71.91% (40 mV)	1.53—0.89 μA	能量窗口介于 ±0.02 eV	N/A	N/A
ZnO纳米线 ^[22]	O ₂ ; H ₂ S; 水蒸气	35.7%; 28.6%; 127.3%	0.7; 0.198; 0.35 V 压电输出	室温	100 ppm (H ₂ S)	100—1000 ppm (H ₂ S)
NiO/ZnO异质结 纳米线阵列 ^[23]	H ₂ S	536% (1000 ppm)	0.388 V (0 ppm)—0.061 V (1000 ppm)	室温	10—30 ppm	0—1000 ppm
ZnSnO ₃ /ZnO 纳米线 ^[24]	液化石油气	498.9% (8000 ppm)	0.533 V (0 ppm)—0.089 V (8000 ppm)	室温	600 ppm	1000—8000 ppm
SnO ₂ /ZnO纳米阵列 ^[25]	H ₂	471.4% (800 ppm)	0.80 V (0 ppm)— 0.14 V (800 ppm)	室温, 可由手指 弯曲驱动	10 ppm	0—800 ppm
CuO/ZnO PN结 纳米阵列 ^[26]	H ₂ S	约629.8% (800 ppm)	0.738 V (0 ppm)— 0.101 V (800 ppm); 响应时间250 s (200 ppm)	室温	N/A	0—800 ppm
CdS纳米棒阵列 ^[27]	H ₂ S	166.7% (600 ppm)	0.32 V (0 ppm)— 0.12 V (600 ppm)	室温, 可由手指 按压驱动	N/A	0—600 ppm
PANI/PTFE/PANI 三明治纳米结构 ^[28]	乙醇	66.8% (210 ppm)	响应时间 < 20 s, 复原时间 < 25 s	室温	30 ppm	0—210 ppm

H₂S 气体传感器. 如图 3(a) 和图 3(b) 所示的响应过程, 该 H₂S 气体传感器的核心传感机制为硫化反应, 当 NiO/ZnO NWs 暴露于 H₂S 气体时, 发生 NiO (s) + H₂S (g) → NiS (s) + H₂O (g) 反应, NiO/ZnO PN 结转化为 NiS/ZnO 欧姆接触, 导致纳米线阵列的表面电荷载流子密度发生明显变化. 如图 3(b) 所示, 随着 H₂S 气体在室温下的暴露浓度逐渐升高, 传感器的压电输出逐渐降低 ($F = 30$ N), 在 1000 ppm H₂S 浓度下的输出电压响应为 0.061 V, 在干燥空气中 (0 ppm) H₂S 浓度下则产生 0.388 V 的压电输出, 响应高达 536%. 该 H₂S 气体传感器在 10 和 30 ppm 的气体浓度下仍然会产生微小的电压峰值变化, 因此具有较低的检测极限 (10—30 ppm) 和响应时间. 图 3(c) 所示为实时复原过程, 当外界测试气体重新变为干燥空气后, H₂S 气体传感器开始进入复原过程, NiS 在室

温下被氧气缓慢氧化并重新生成 NiO, 即 NiS (s) + 3/2 O₂ (g) → NiO (s) + SO₂ (g). 但是, H₂S 气体传感器经过长达 3 h 的自然复原后, 其压电输出才达到 0.423 V, 自然复原时间过长. 为了提高复原速度, 可以采取两种有效的加速方法: 气体加热和太阳光照, 结果表明两种方法均能够使得 H₂S 气体传感器在 10 min 左右恢复至初始感应状态. 该 H₂S 气体传感器具有非常高的传感灵敏度.

湿度传感器是一类特殊的气体传感器, 因为该自驱动传感器是对气态水分子含量进行实时监测 [32,33]. 2016 年, Modaresinezhad 等 [33] 提出基于 ZnO 纳米片的室温自驱动湿度传感器/水分子气体传感器. 该传感器暴露在潮湿空气中时, ZnO 纳米片对水分子进行化学吸附, 形成 OH 和 H₃O⁺ 基团, 引起表面电荷的变化, 导致输出响应发生规律性变化. 水分子从 ZnO 纳米片表面缓慢的解吸过程导

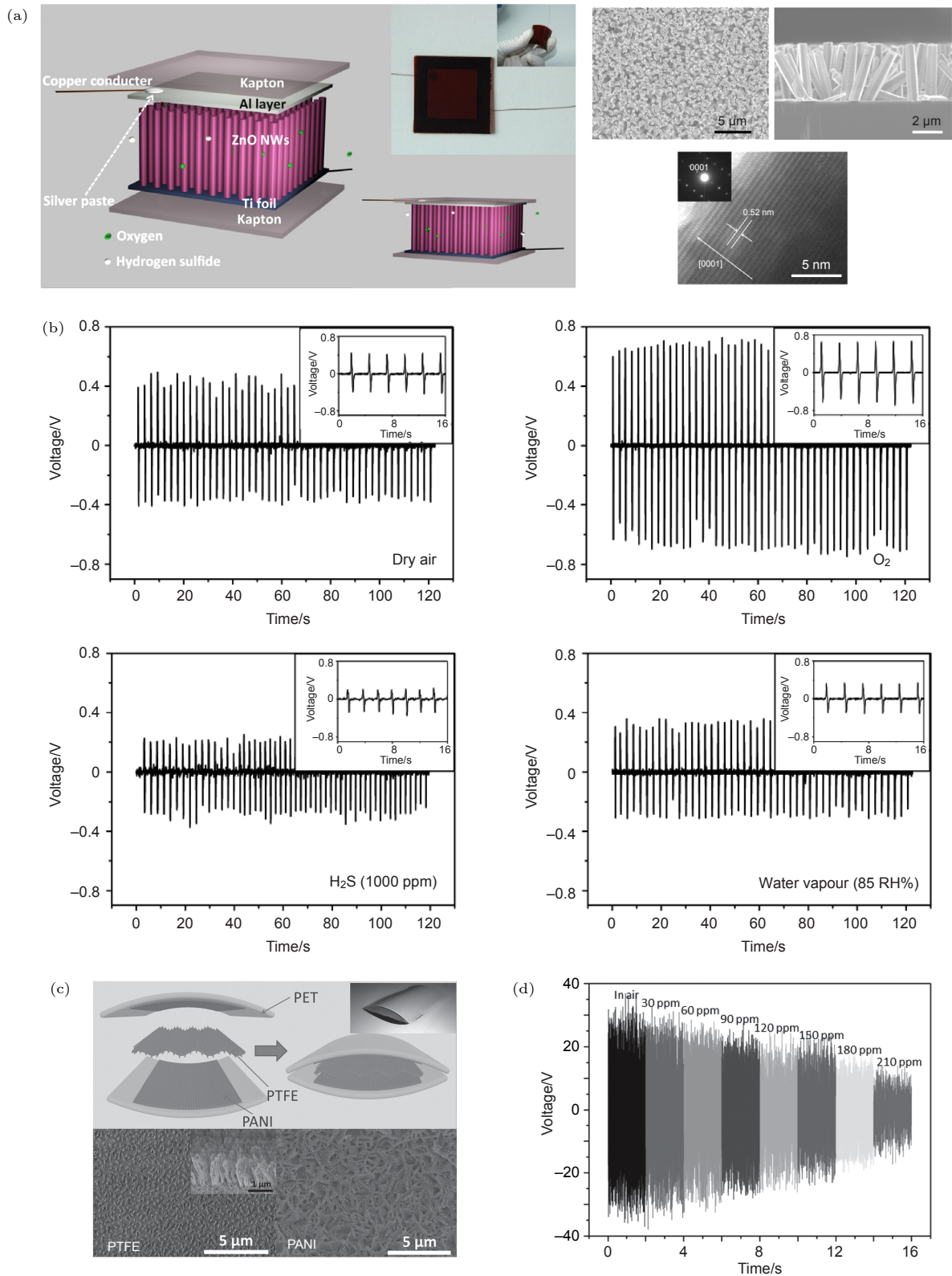


图2 ZnO NWs-PENG 基自驱动气体传感器的 (a) 结构示意图和 (b) 处于不同气体环境中的压电输出响应^[22]; PANI/PTFE/PANI 三明治纳米结构型嗅觉电子皮肤的 (c) 结构示意图和 (d) 在不同乙醇气体浓度下的输出电压^[28]

Fig. 2. (a) Schematic and (b) piezoelectric output response in different gas environments of ZnO NWs-PENG based self-driven gas sensor^[22]; (c) schematic and (d) output voltage at different concentrations of ethanol gas of olfactory electronic skin based on PANI/PTFE/PANI sandwich nanostructure^[28].

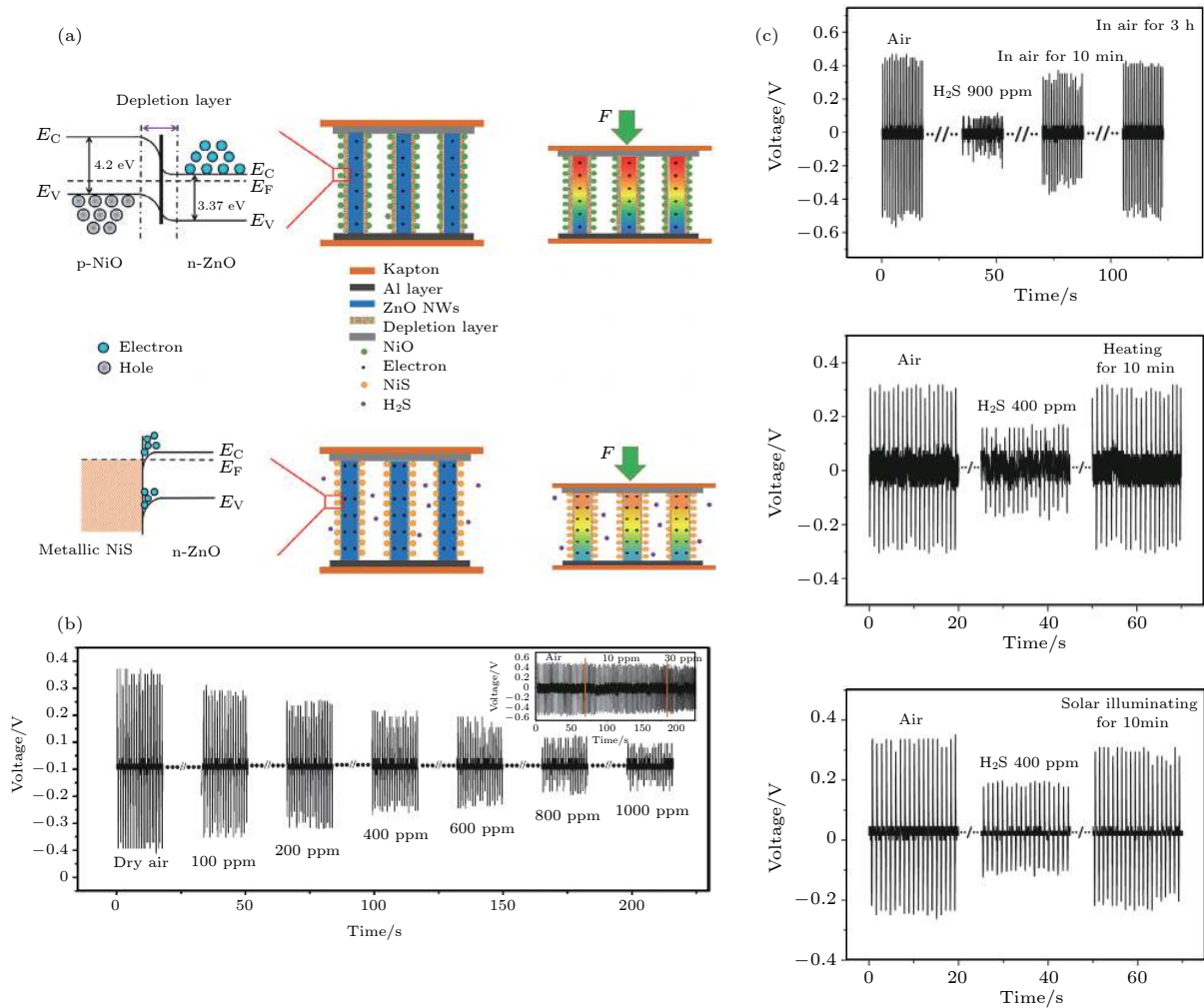


图 3 基于柔性 PENG 的自驱动 H₂S 气体传感器^[23] (a) 硫化反应的传感机制; (b) 响应过程; (c) 复原过程
 Fig. 3. Self-driven H₂S gas sensor based on flexible PENG^[23]: (a) The sensing mechanism of vulcanization reaction; (b) response process; (c) recovery process.

致复原时间过长, 而微型多孔电极作为顶部电极可以提升其复原速度和传感灵敏度。

近年来, 微机电系统 (microelectro mechanical systems, MEMS) 制造工艺使 MOS 气体传感器实现了批量化生产, CO 气体传感器、NH₃ 气体传感器、臭氧气体传感器等小体积、低成本、低功耗、易集成 MOS 气体传感器在石化工业、电力工业、食品行业等商用领域展现出广阔的应用潜力, 已经成功应用于有害气体的监测预警、汽车废气的含量检测、易腐败食物的保鲜分析、驾驶员呼气中酒精的浓度检测等商业用途。比如, 日本 Figaro TGS8100 型半导体气体传感器是目前体积最小 (0.99 mm × 2.50 mm × 3.2 mm) 和功耗最低 (15 mW 恒定电源下的能耗降低约 92%, 加热速度快, 散热效果好) 的室内空气传感器, 潜在应用于空调、空气净化器室内设备; 基于 SnO₂ 多晶体的 Dovelet TP-4M

型气体传感器可以有效检测乙醇气体 (加热电压约 3.3 V, 加热功耗约 35 mW, 检测浓度范围为 0—100 ppm, 25 ppm 乙醇浓度下的灵敏度/电阻比大于 6, 响应时间小于 15 s, 复原时间大于 60 s) 等。但是商用 MOS 气体传感器仍然在一定程度上受到功耗、稳定性、加热工作模式的限制^[18,19,21,34]。因此, 研制出一种兼具高灵敏度、高稳定性、快响应、低功耗、低成本的商用 MOS 气体传感器是有必要的。

基于锆钛酸铅压电陶瓷 (PZT) 压电纳米线阵列的自供电纳米系统用于商用激光二极管的有效性已经得到验证^[22,35], 从表 1 可以看出, 基于柔性 PENG 的自驱动气体传感器在高灵敏度、低功耗 (自供电)、室温免加热、稳定性等方面展现出显著优势, 特别在部分可利用机械能的应用场景中可以与 MOS 气体传感器相媲美, 小体积、低功耗、低成

本的物联网传感器节点得以大规模应用, 构建无线传感网络成为可能. 随着性价比更高的压电传感材料、电极材料、基板材料等新型组分材料成功应用于柔性高性能 PENG, 压电式自驱动气体传感器趋向于小型化、智能化、多功能化发展, 制造成本和维护成本不断降低, 促进了其未来的商业化开发、生产与应用. 特别是通过进一步提高压电材料的性能, 比如提高感应灵敏度、优化气体选择性、缩短响应时间和复原时间、增强结构稳定性等, 基于柔性 PENG 的自驱动气体传感器成为下一代气体传感器的重要发展方向之一.

2.2 压力传感器

柔性 PENG 能够作为自驱动压力/应变传感器, 其压电输出在材料受压限度内与外界施加应力幅值明显正相关, 因此可以根据压电输出信号的变化来实时反映压力传感器的应力变化情况. 另外, 柔性 PENG 具有较高的应变灵敏度, 因此其压电输出响应可以同时作为能量和应力感应信号. 2013 年, Kumar 等^[36]提出的基于导电聚异丁烯/异戊二烯 (IIR) /还原氧化石墨烯 (RGO)/膨胀石墨 (EG) 复合材料的薄型柔性自驱动压力传感器验证了利用压电复合材料电阻率变化反映外部应力变化的有效性. 2018 年, Maity 等^[37]提出聚二甲硅氧烷 (PDMS)-聚偏氟乙烯 (PVDF)-聚(3,4-乙撑二氧噻吩) (PEDOT) 基全有机型高性能压电纳米发电机 (all-organic piezoelectric nanogenerator, OPNG). 图 4(a) 所示的是基于 OPNG 的重量测量接触式传感器在 5 个不同体重的实验者步行情形下的压电输出响应, 结果证明该重量测量传感器能够顺利区分出人体不同的运动状态以及不同体重的实验者. 另外, 手机来电、人体抖动等振动过程所产生的机械力同样能够触发柔性 PENG 的压力传感特性. 如图 4(b) 所示, 基于 OPNG 的振动传感器在手机来电振动状态、家用型厨房搅拌机振动状态以及便携式小型缝纫机的探针振动状态下分别可以产生约 0.6, 1.0 和 12.0 V 的电压响应. 近年来, 越来越多的新型自驱动压力传感器被研制出来, 例如基于甘氨酸-壳聚糖压电薄膜的生物可降解压力传感器^[38]、基于 PDMS/ZnO 压电复合材料的一次性振动传感器^[39]以及用于移动车辆的自供电型轮胎压力传感器^[40]和速度检测器等^[41,42]. 虽然持续施加机械应力的大

小、方向具有不确定性和不稳定性, 可能导致自驱动压力传感器的传感灵敏度受到影响, 但是这部分影响同时作用在发电单元和传感单元, 可以通过简单的反差放大器来避免这类复杂情况对传感器性能的影响, 因此 PENG 压力传感器研究没有将此类不确定性与不稳定性的复杂因素作为主要矛盾进行研究.

柔性 PENG 自驱动压力传感器可以收集人体生理活动中产生的机械能, 利用传感特性对心跳、呼吸等人体生理活动及信号进行实时监测, 作为疾病诊断、医学治疗的重要判断依据. 2015 年, Chen 等^[43]提出基于垂直排列型 P(VDF-TrFE) 纳米线阵列的自驱动柔性压力传感器, 能够成功用于实时监测人体细微的生理活动, 比如呼吸、心跳、手指运动状态以及低强度的声波信号等. 特别是如图 4(c) 所示的声波信号测试, 声波所产生的压力不同于接触状态下的传统机械压力, 其与柔性 PENG 传感器采用非接触模式, 导致施加到传感器上的声压非常小. 但是即使在 85 dB 低输入功率的声波下, 该压力传感器依旧能够产生约 40 mV 的正负峰值电压输出. 类似于上述非接触模式下的声压感应, 柔性 PENG 同样能够用作自驱动气压传感器, 在非接触状态下实时检测气压或气体流量的变化情况. 2017 年, Chen 等^[44]又研制出基于垂直排列型 P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ 微柱阵列-柔性 PENG 的非接触式气压传感器, 因为接触式压力传感器的传感特性在很大程度上会受到低幅值和低频条件的限制. 如图 4(d) 所示, 随着试管内空气的压缩量从 5 mL 逐渐增加到 30 mL (试管内气压逐渐增大), 该气压传感器的输出电压响应逐渐从 0.15 V 增加到 1.15 V, 表明了柔性 PENG 式自驱动气压传感器检测气压变化的有效性. 柔性 PENG 作为压力传感器展现出在智能机器人、身体监测、体外诊断和智能电子等领域的应用潜力, 特别是基于柔性 PENG 的触觉生物传感器、电子皮肤等自供电感觉替代系统对人的触觉、听觉、嗅觉、味觉和视觉的仿生替代效应, 为多感知大脑感觉受体接收-替代系统和自供电人机交互系统的研究提供了新的方向^[45-47].

2.3 生物传感器

人体的生理信号和生命体征 (比如呼吸、心跳、血压、脉搏、眼动等) 是公共卫生保健、健康监

测方面的重要生理指标. 例如, 睡眠期间的呼吸频率可以反映出人体的睡眠质量, 对呼吸过程的实时

监测可以作为睡眠疾病的诊断依据^[48]. 但是, 如何以简单方便、成本低廉且精确有效的方式来实时监

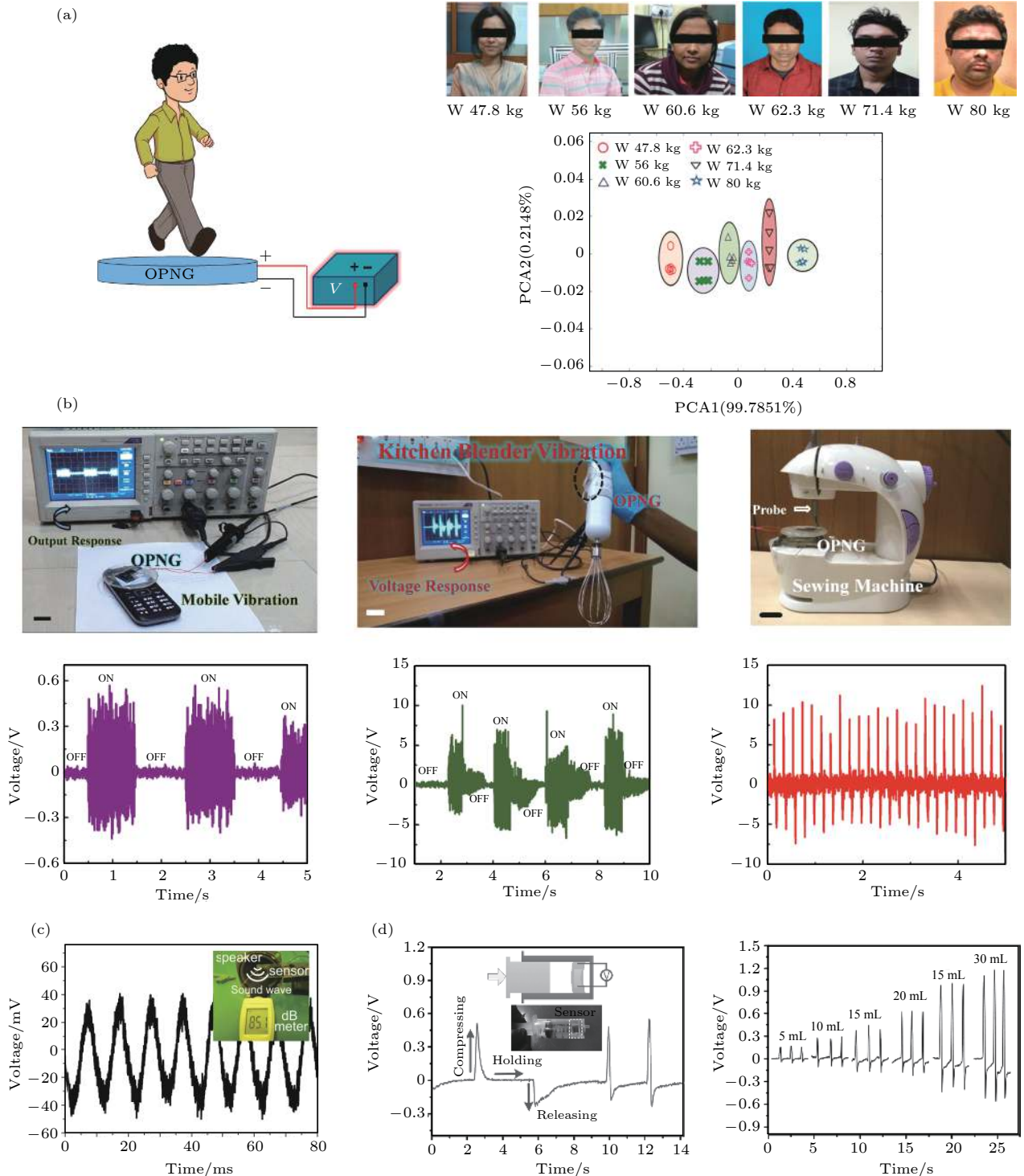
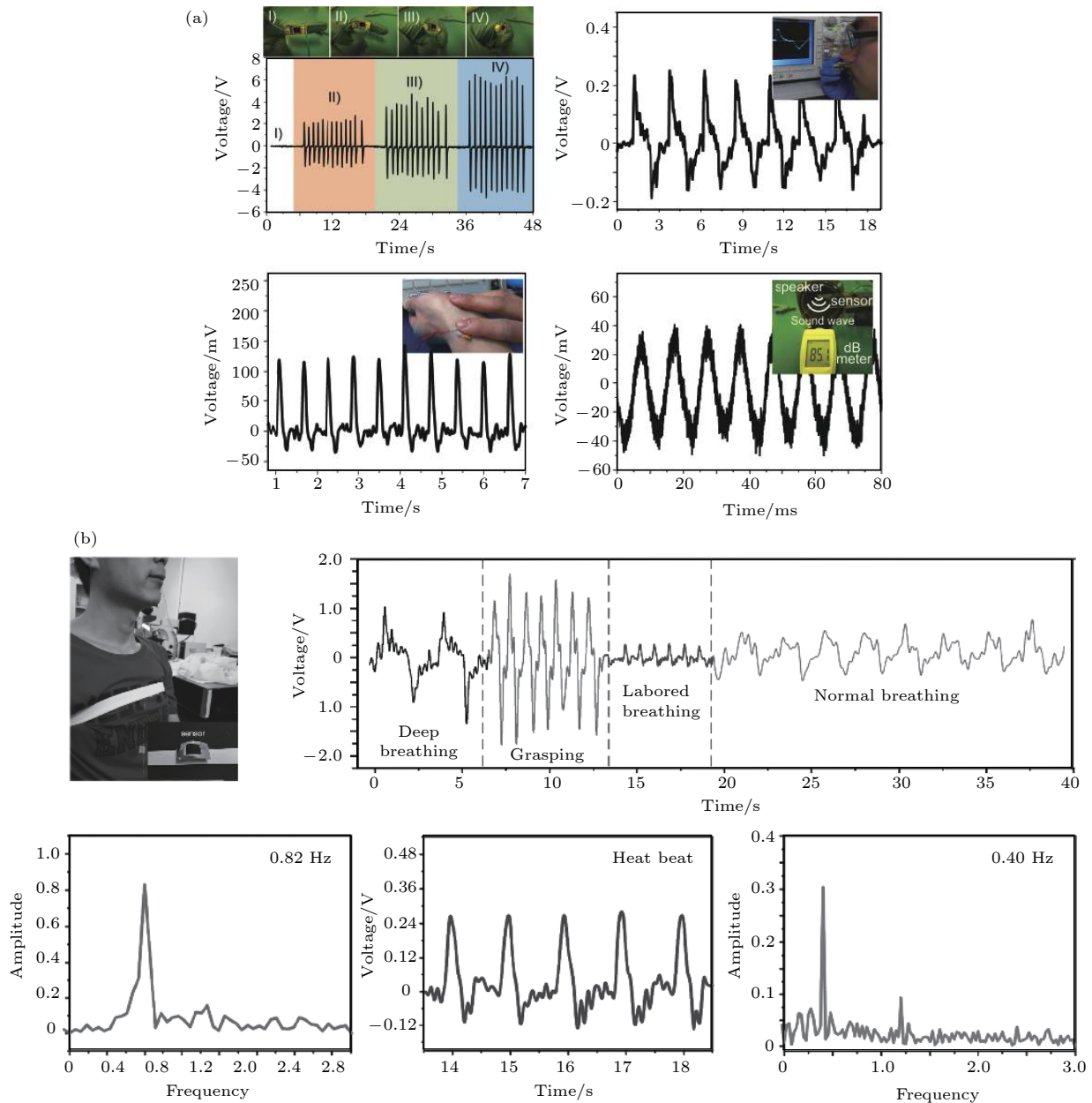


图 4 基于柔性 PENG 的自驱动压力传感器 (a) 基于 OPNG 的重量测量传感器能够成功区分出不同体重的实验者^[37]; (b) 基于 OPNG 的振动传感器在不同应用场景下的输出响应^[37]; (c) 基于 P(VDF-TrFE) 纳米线阵列的自供电柔性压力传感器用于声波检测^[43]; (d) 基于 P(VDF-TrFE)/钛酸钡 (BaTiO₃) 压电增强纳米复合微柱阵列的声压传感器用于监测声压变化^[44]

Fig. 4. Self-driven pressure sensors based on flexible PENG: (a) The weight sensor based on the OPNG can distinguish the subjects with different weights^[37]; (b) the output response of vibration sensor based on the OPNG in different application conditions^[37]; (c) self-powered flexible pressure sensor based on P(VDF-TrFE) nanowire arrays can be used for acoustic detection^[43]; (d) sound pressure sensor based on P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ piezoelectric reinforced nanocomposite microcolumn arrays can be used to monitor sound pressure changes^[44].

测这些微小、复杂的人体生理信号仍然是研制医疗保健设备的挑战^[43]. 而基于柔性 PENG 的生物类自驱动柔性传感器 (生物传感器) 能够利用上述部分生理信号自驱动传感装置, 监测人体生理信号的变化. 生物传感器可视为特殊的压力传感器, 它是压力传感器在生物医学领域的拓展应用, 其感测机制是压电效应和压电输出响应变化. 柔性 PENG 的自发电特性和受压感应特性使得生物传感器既可以将人体中的脉搏跳动、呼吸心跳以及器官运动等机械能量转换为电能进行自驱动, 又可以通过压电输出的电压响应来实时监测生理信号的变化情况, 特别是柔性、生物相容性的优势使得其能够嵌入到人体内部集成为植入式生物医学器件.

生物传感器能够监测的生理信号范围包括心跳、脉搏、血压、呼吸、眨眼/眼皮运动、发音/声带振动、手指运动、咳嗽动作以及吞咽过程中的喉咙运动等^[49-53]. 2015 年, Chen 等^[43] 提出的基于垂直排列型 P(VDF-TrFE) 纳米线阵列-柔性 PENG 的生物传感器, 实现对部分人体生理信号和微弱活动的监测. 如图 5(a) 所示, 由于 P(VDF-TrFE) 纳米线阵列在较小的压力作用下能够显示出非常高的灵敏度, 因此该生物传感器能够根据输出电压响应检测出手指肌肉运动状态、呼吸、心跳脉冲以及低强度声波的变化情况, 以此作为医学诊断的重要依据. 图 5(b) 所示的是基于压电 P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ 纳米复合微柱阵列的可穿戴式 PENG 生物



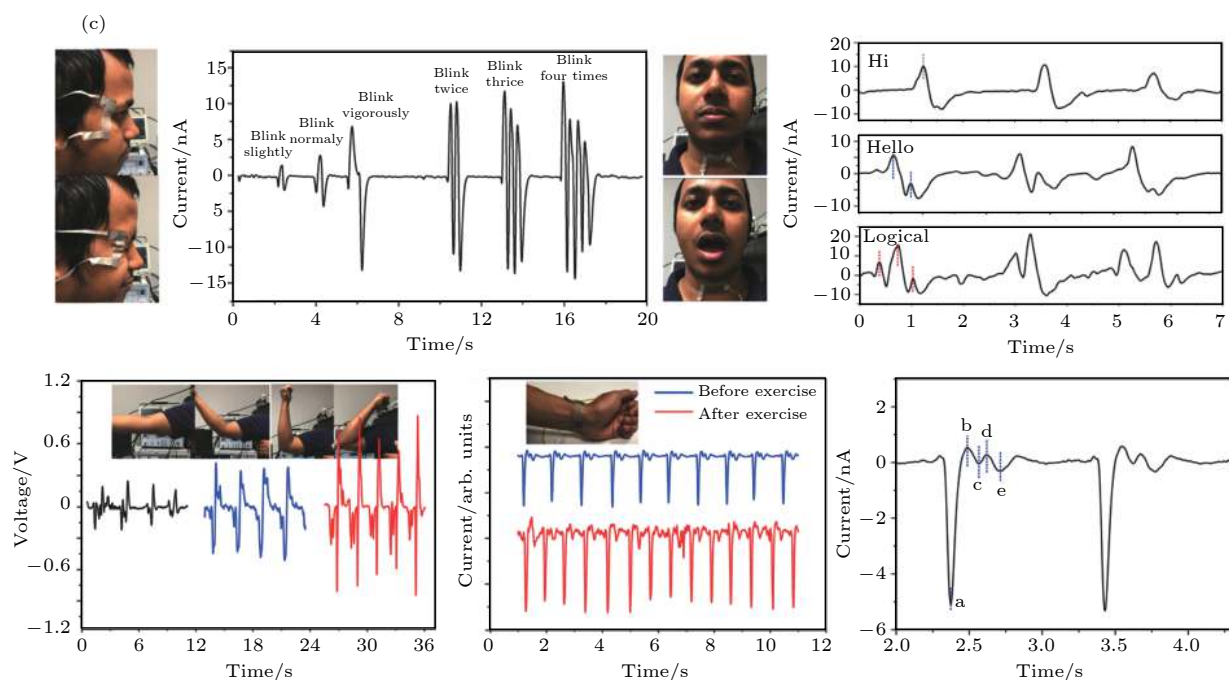


图 5 基于柔性 PENG 的自驱动生物传感器被用于监测 (a) 手指肌肉运动状态、呼吸、心跳脉冲以及低强度声波^[43], (b) 深呼吸、喘气、呼吸困难以及正常呼吸这四种不同的呼吸模式^[44], (c) 眨眼、发声、手臂弯曲、桡动脉脉搏跳动/心脏跳动等人体生理活动^[54]
 Fig. 5. Self-driven biosensors based on flexible PENG are used to monitor (a) finger muscle movement, breathing, heartbeat pulses, and low-intensity sound waves^[43], (b) four different breathing modes: deep breathing, gasping, dyspnea, and normal breathing^[44], (c) human physiological activities such as blinking, vocalization, arm bending, radial artery pulse / heart beating, etc.^[54].

传感器被特别用于对人体呼吸活动的健康监测^[44]。基于 BaTiO_3 -PDMS 压电传感层的可拉伸透明型纳米发电机 (stretchable and transparent nanocomposite generator, STNG) 被用于监测眨眼、发声、手臂弯曲、桡动脉脉搏跳动/心脏跳动等人体生理活动^[54]。从图 5(c) 所示的输出电压或电流响应图可以看出, 在眨眼活动监测中, 眼皮的上下运动和皮肤的动态起皱引起生物传感器产生弯曲变形, 使其可以感知到眨眼活动的发生, 并且能够准确区分眨眼的力度 (包括轻微眨眼、正常眨眼、大力眨眼) 和次数/频率。在发音过程监测中, 附着在喉咙皮肤上的生物传感器会感知到声带的持续振动, 从而根据输出电流的数值变化和峰值电流的数量差异来初步识别不同的字母发音 (包括“Hi”, “Hello”, “Logical”), 为开发出人机交互设备或保密通信设备提供了设计思路。由于该 STNG 生物传感器具有较高的灵敏度和较快速的输出响应, 因此能够从多峰波形中区分出不同的刺激动作, 为健康评估和医学诊断提供更多的帮助。

附着或固定在人体皮肤表面的“电子皮肤”(E-skin) 可以监测人体生理信号或生命体征。基于柔性压电纳米发电机的电子皮肤, 利用压电信号来

监测人体生理活动, 比如用于模拟味蕾的自供电可穿戴式味觉电子皮肤等^[55,56]。还可将电子皮肤集成到智能仿“触觉”机器人, 通过对天然皮肤的机械感应特性的模仿, 能够帮助其实时收集外界环境中的物体软硬程度、物理位置等关键信息^[36,57,58]。

近年来, 电子皮肤传感器在医疗保健、健康监测、触觉感知、感测定位以及智能仿生技术等方面展现出巨大的发展潜力^[59,60]。如图 6(a)—图 6(c) 所示, 基于 $\text{NiO}@\text{SiO}_2/\text{PVDF}$ 纳米复合材料的自驱动型电子皮肤触觉传感器具有非常高的受压灵敏度, 可以用于检测可变的静态、动态压力刺激以及压力的空间分布状态, 为实时监测卧床患者的生理信号或生命体征提供了可能性^[57]。多个电子皮肤传感器集成的感测矩阵, 可以根据矩阵的输出响应信号来感应其上的压力变化情况, 以此判断物体的具体形状, 如图 6(c) 所示的两指按压和“O”形物体 (质量约为 2.87 g) 静态放置情况下的电压分布图和电容分布图, 这验证了电子皮肤在感测定位方面的实际应用^[61]。另外, 基于柔性 PENG 的自驱动生物传感器还可以植入到人体体液中以实时监测血糖浓度、血压值、电解质平衡等各种生理指标。2016 年, Xue 等^[11] 提出基于压电效应-表面酶反应

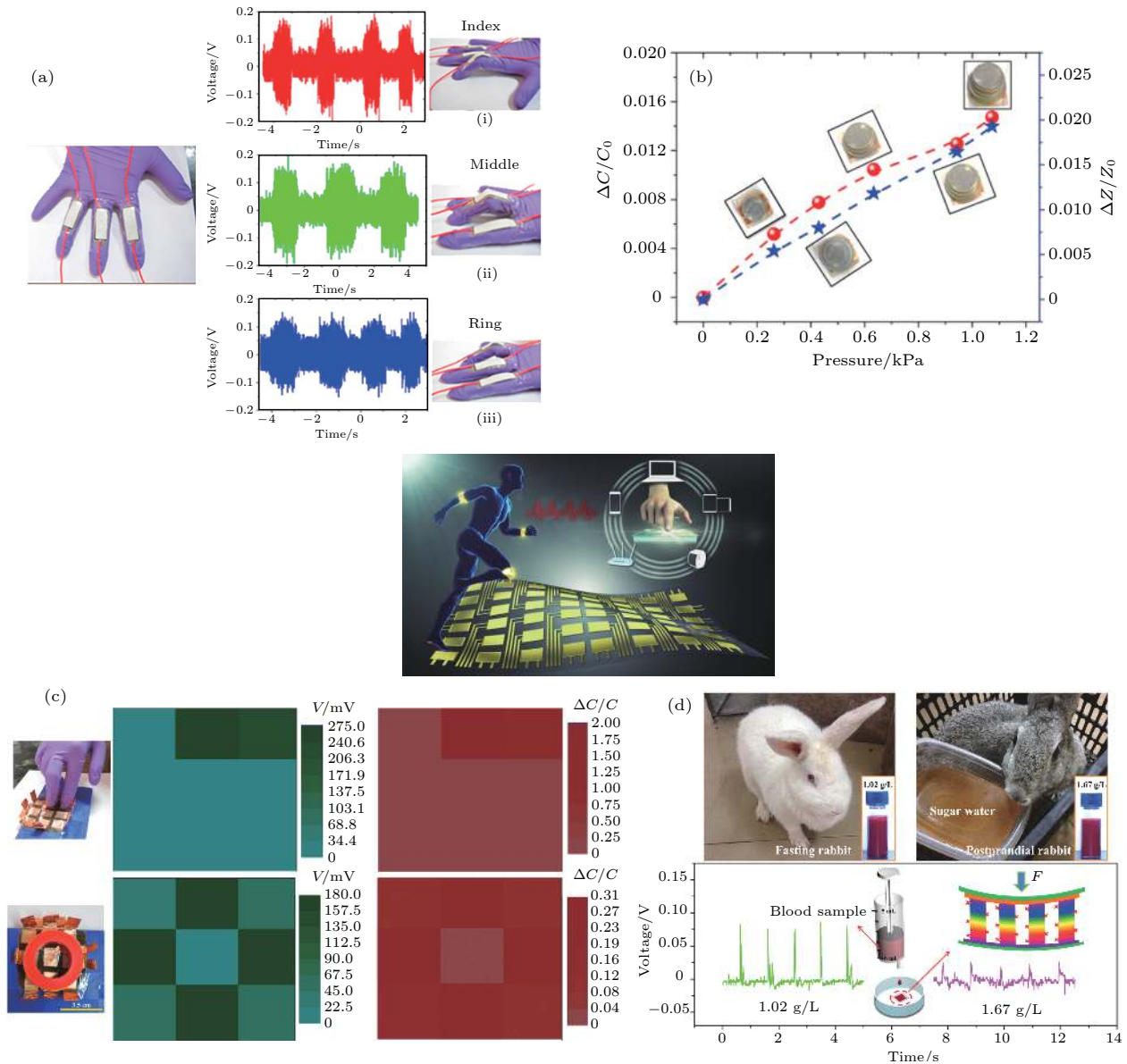


图 6 基于柔性 PENG 的电子皮肤 (生物) 传感器^[59] (a)–(c) 基于 NiO @ SiO₂/PVDF 纳米复合膜的电子皮肤触觉传感器^[57]; (d) 用于体液中葡萄糖水平检测的基于压电-酶反应耦合过程的自供电电子皮肤^[11]
 Fig. 6. E-skin (biological) sensors based on flexible PENG: (a)–(c) E-skin tactile sensor based on NiO@SiO₂/PVDF nanocomposite film^[57]; (d) self-powered E-skin based on the coupled process of piezoelectric-enzyme reaction can be used to detect glucose levels in body fluids^[11].

耦合过程的自供电电子皮肤传感器, 成功实现对家兔体液内血糖浓度的体外实时检测, 并用来模拟泪液、唾液、尿液以及血液等真实的人体体液环境, 如图 6(d) 所示. 该电子皮肤传感器具有体积小、生理伤害小等优势, 可以作为纳米血样仪来实时检测人体不同体液中的血糖浓度. 2019 年, Lei 等^[62] 提出一种用于实时血液分析的自供电生物传感电子皮肤, 该压电生物传感器以 GaN 纳米线的压电-生物传感耦合效应作为感测机制, 压电输出响应既可以作为整个传感器件的驱动电源, 又可以作为检测

血液中 C 反应蛋白 (CRP) 含量的压电生物传感信号, 对 0.624 mg/mL 蛋白浓度的响应高达 78.2%, 成功应用于家兔血液样本的实时分析检测.

3 基于自充电能源包的柔性能量存储器件

压电效应与电化学效应相耦合, 利用强压电极化电场对电极化学反应的调制作用, 同样能够将外界环境中的机械能转化为电能进而转化为化学能,

由此发展出集环境能量收集与存储为一体的自充电电源包 (SCPC). 基于压电-电化学耦合效应的 SCPC 能够显著提升电池充电效率, 是理想的能量存储器件, 特别是在柔性应用场景下, 能够作为供能模块使得柔性电子设备实现自驱动功能, 适合心脏起搏器、脑起搏器等植入式生物医学仿生器件.

用于柔性电子系统的自充电电源包主要涉及能量收集、能量管理以及能量存储三个方面. SCPC 由环境能量收集、管理、存储一体式内部集成器件、单元和系统组成^[9,63]. 其中环境能量收集单元可以利用压电特性将环境中的机械能通过集成在内部的能量转换单元转换为电能^[64], 再由内部存储单元存储, 采用压电材料作为电池隔膜, 无需额外的整流单元和储能器件. 部分 SCPC 由于组分材料特征, 具有柔性和可延展性^[65].

如图 7 所示, 内部集成式 SCPC 采用“三明治

式”的多层平行结构, 通常包括顶部外壳基板、阴极电极、压电核心层、阳极电极、底部外壳基板, 此外还要借助于电解质和粘连剂等组分材料完成封装^[9,66-70]. 其中, 外壳基板起到保护支撑、外部缓冲和电池封装的作用, 柔性基板是柔性 SCPC 中关键的组件单元. 阴极和阳极电极分别发生还原反应和氧化反应, 二者共同完成可逆的氧化还原反应. SCPC 可视作新型压电式 LIB, 但是其双电极之间的中心区域填充有压电材料, 其产生的压电形变导致 SCPC 内部建立起强压电极化电场, 调控电解质中离子等通过压电材料中的孔洞结构的迁移过程.

在宏观层面上, SCPC 的工作机制可以概括为: 当外部应力作用到 SCPC 上, SCPC 开始处于“应力状态”, 应力由外部向内部传递, 导致内部压电材料产生形变, 双电极之间建立起压电极化电场, 调控离子在电极之间的迁移运动, 并且调控电

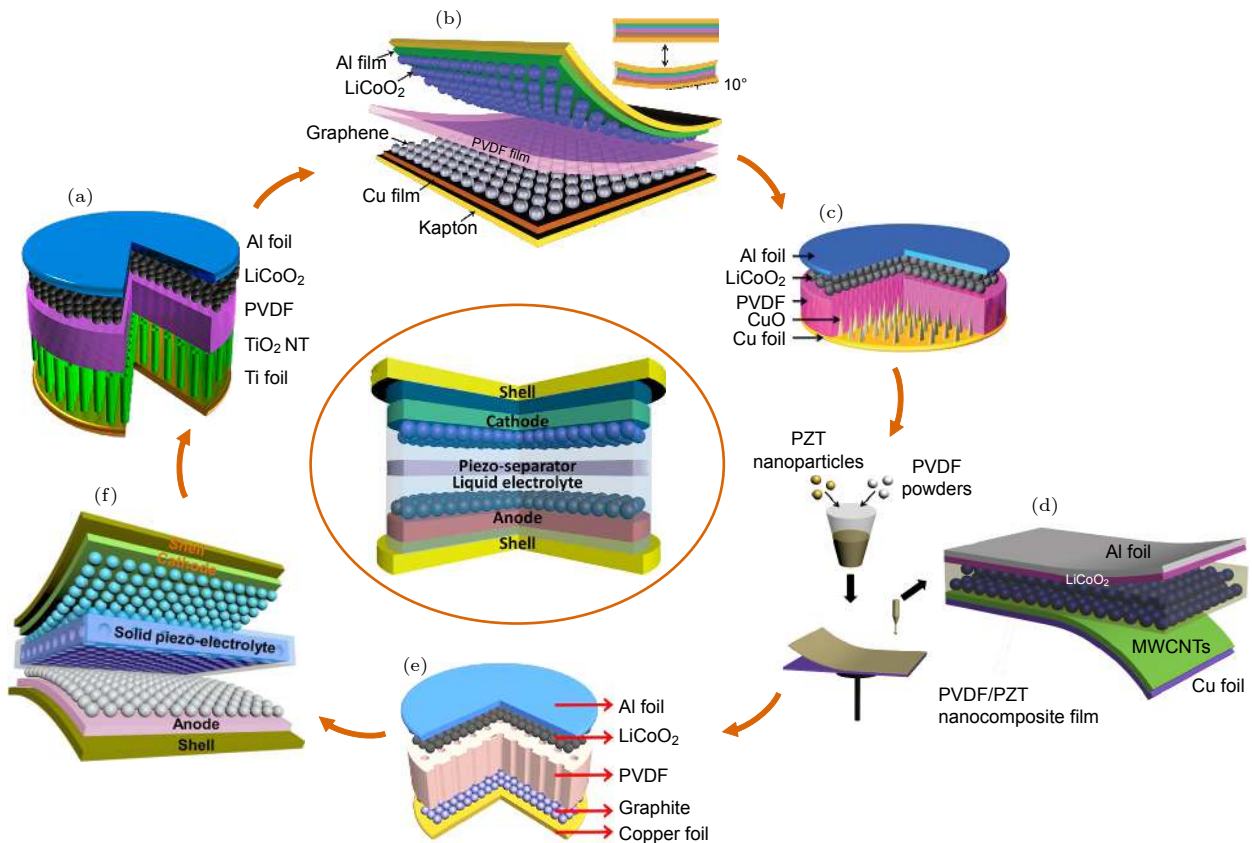


图 7 采用“三明治”结构的内部集成式自充电电源包 (a) 基于 PVDF 纳米薄膜的一体式自充电电源包^[9]; (b) 基于 PVDF-石墨烯纳米片的柔性自充电电源包^[66]; (c) 基于 CuO / PVDF 纳米复合薄膜的自充电电源包^[67]; (d) 基于 PVDF-PZT 纳米复合薄膜的自充电电源包^[68]; (e) 介孔 PVDF 纳米薄膜作为自充电电源包的压电分离器^[69]; (f) 基于介孔 PVDF-LiPF₆ 膜的全固态柔性自充电电源包^[70]

Fig. 7. Internal integrated SCPC with "sandwich" structure: (a) An integrated SCPC based on PVDF nano-film^[9]; (b) flexible SCPC based on PVDF-graphene nanosheets^[66]; (c) CuO / PVDF nanocomposite film based novel SCPC^[67]; (d) SCPC based on PVDF-PZT nanocomposite film^[68]; (e) mesoporous PVDF nano-film can be used as piezoelectric separator of SCPC^[69]; (f) all-solid-state flexible SCPC based on mesoporous PVDF-LiPF₆ film^[70].

极材料上的氧化还原反应, 将外界环境中的机械能转换为化学能存储在 SCPC 中, 直至达到化学平衡. 之后应力释放使得 SCPC 开始处于“释放状态”, 内部压电材料形变减小, 但此时氧化还原反应逆向进行相比储能过程不容易进行. 如此循环进行, SCPC 内部的电荷和能量逐渐积累, 完成能量收集、能量管理与能量存储过程. SCPC 的输出性能会受到外界应力的幅值和频率两种因素的显著影响, 即输出电压和短路电流在材料受压限度内均会随着机械力幅值和频率的增加而增加. 另外, SCPC 还展现出非常优异的输出循环稳定性, 进一步展现出其超强的续航能力和广阔的应用前景.

在微观层面上, SCPC 的内部微观机制类似于 LIB 中的电化学反应, 区别在于其内部驱动力来源于压电材料产生的压电电场, 如图 8 所示的基于多孔 PVDF 纳米薄膜的 SCPC^[69]. 如图 8(a) 所示, 在初始状态下, SCPC 未产生任何形变, 内部

处于动态平衡, 液态电解质 LiPF_6 均匀稳定地分布在整个内部空间, 电极附近的离子浓度基本保持不变, 此时的电压和电流输出均为 0. 如图 8(b)—图 8(d) 所示, 当外界按压力 F 施加在 SCPC, 电极之间的电势差推动 Li^+ 经由 PVDF 纳米薄膜材料中的孔洞结构从 LiCoO_2 阴极传导到石墨阳极, 分别在 LiCoO_2 , C 电极上引发氧化还原半反应: $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$, $y\text{C} + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_y$, SCPC 持续充电, 一直持续到内部达到新的动态平衡. 如图 8(e) 和图 8(f) 所示, 当外界按压力 F 释放后, 压电电场消失, 动态平衡被破坏, 部分 Li^+ 和电子再次从石墨阳极回流至 LiCoO_2 阴极区域, 但此时逆反应进行比例非常少, 与电池中的漏电相类似, 再次达到新的动态平衡. 至此, 一个完整的充电周期完成, 等待按压力的再次施加以进入新的充电周期. 由于充电过程能量积累与电池中自然放电过程能量释放的不对等性, 如此往复,

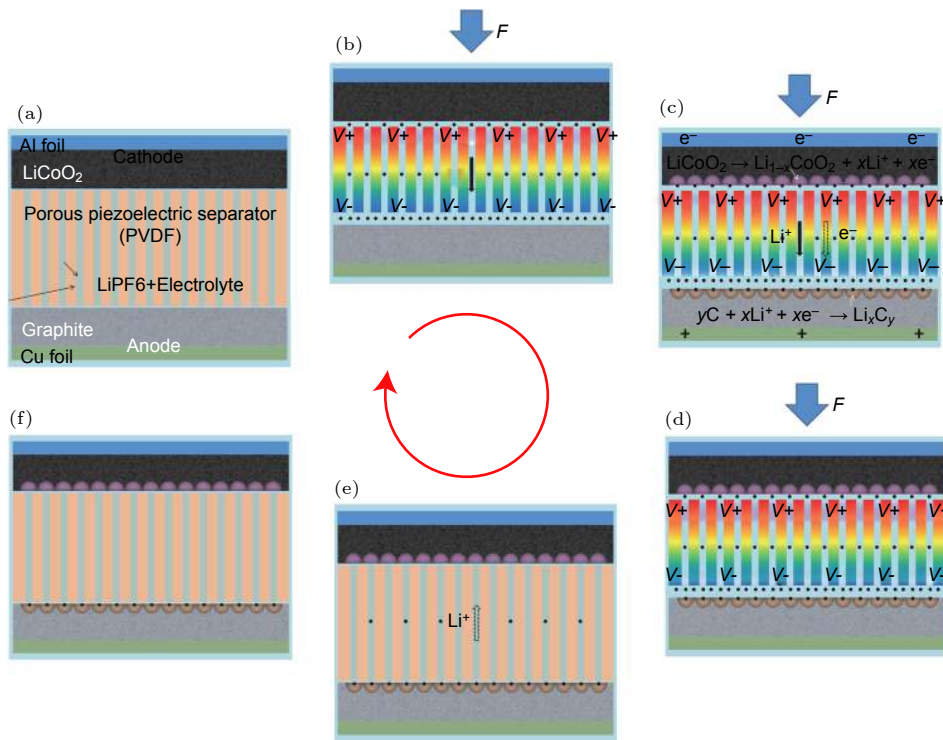


图 8 多孔 PVDF 纳米薄膜基自充电电源包的微观电化学反应过程^[69]: (a) 在初始阶段, 电解质中的锂离子浓度处于动态平衡; (b) 当外力 F 施加到 SCPC 上时, 压电材料产生形变, 自充电电源包内部产生电势差; (c) 压电电场驱动 Li^+ 和电子在电极之间进行传导, 促进电极发生氧化还原反应; (d) 自充电电源包的内部再次逐渐达到动态平衡; (e) 当释放外力 F 时, Li^+ 和电子反向传导; (f) 自充电电源包的内部趋于稳定并最终达到动态平衡状态

Fig. 8. Microscopic electrochemical process of porous PVDF nano-film based SCPC^[69]: (a) In the initial stage, the lithium ion concentration in the electrolyte is in dynamic equilibrium; (b) when the external force F is applied to SCPC, the piezoelectric material deforms and a potential difference is generated inside the SCPC; (c) the piezoelectric electric field drives Li^+ and electrons to conduct between the electrodes, promoting the electrode to undergo REDOX reaction; (d) the interior of SCPC gradually reaches dynamic equilibrium again; (e) when the external force F is released, Li^+ and electrons conduct in reverse; (f) the interior of SCPC tends to be stable and eventually reaches a dynamic equilibrium state.

SCPC 实现内部能量的持续积累. SCPC 内部的离子浓度和电极电位的变化情况可以由能斯特方程进行描述.

压电电场由内部集成的柔性压电材料提供, 并且此柔性压电材料同时提供离子传输通道, 柔性压电材料的多功能使得 SCPC 实现了能量收集 (包括能量转换)、能量管理 (包括内部化学整流)、能量存储过程的一体化集成. 由于减少了整流器件与辅助的阻容器件等的能量损耗, SCPC 能量转化效率显著提升.

柔性 SCPC 将会在柔性应用场景下发挥出重要作用. 近年来, 柔性基板、柔性电极以及柔性压电材料的涌现为柔性 SCPC 带来了新的发展机遇. 表 2—表 4 分别从柔性基板、柔性电极 (包括阴极和阳极)、柔性压电材料 (核心层) 这三个方面归纳整理出适用于柔性 SCPC 的组分材料, 这为进一步优化设计柔性 SCPC 提供了借鉴与参考. 其中, 柔性聚酰亚胺外壳基板、LiCoO₂ 电极、Al-Cu 电极、介孔 PVDF 及其掺杂型复合压电纳米薄膜等是常用的组分材料. 特别是具有非中心对称结构的极化 PVDF 压电材料可以展现出优异的压电特性, 其压电效应主要来源于材料内部的 β 晶相极化. 相比于其他四种晶相 ($\alpha, \gamma, \delta, \epsilon$), β 晶相具有更高的

压电特性, 能够显著提高压电材料的输出响应. 掺杂 PZT, ZnO 等纳米粒子的 β 晶相极化增强型 PVDF 复合压电纳米薄膜具有更高的 β 晶相含量和更强的几何应变约束效应, 因此同样可以提升柔性 SCPC 的压电输出. 比如, PZT 具有较高的压电势系数 (500—600 pC/N), 使得 PVDF-PZT 基压电纳米复合薄膜的压电势明显增强 [68]. 表 5 列举了部分柔性 SCPC 的组分材料构成和输出性能分析. 2019 年以来, 无铅压电纳米复合薄膜可以避免柔性 PENG 中含铅、含汞等组分材料的化学污染问题, 例如 Bi₄Ti₃O₁₂ 纳米颗粒/聚二甲硅氧烷 (BiTO NPs/PDMS) 无铅型复合膜 [41]、K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ (KNN)/PDMS/C 基无铅压电复合薄膜 [71]、无铅 (1-x)KNaNbO₃-xBaTiO₃ 纳米颗粒 (KNN-xBTO NPs)/PDMS 基掺杂增强型纳米复合薄膜 [48] 以及钽/钛掺杂的多孔 BiFeO₃ (Sm/Ti doped-BFO) 压电陶瓷基压电复合膜 [72] 等.

目前 SCPC 应用还需要解决应力作用下结构的稳定性问题, 这主要来源于“三明治式”多层平行结构. 虽然组分材料的物理尺寸已经达到了纳米级别且具有较高的粘合度, 但是当外界压力持续反复施加在外部基板上, SCPC 的内部材料层可能会出现滑动现象, 导致压电材料发生非垂直漂移变形,

表 2 柔性外壳基板材料汇总
Table 2. Summary of flexible substrate materials in SCPC.

组分名称	主要功能	材料举例
外壳基板	保护支撑,	聚酰亚胺板/PI ^[11,23,25,41,43,44,50,66,70,73-79] ; 塑料基板 ^[80] ; PDMS基板 ^[11,29,37,40,78,81-87] ;
	避免泄露,	玻璃基板 ^[33,50,88,89] ; PET基板 ^[29,48,61,71,72,84,90-95] ;
	封装缓冲	萘二甲酸乙二酯/PEN ^[96,97] ; 聚氯乙烯/PVC ^[98,99] ; 尼龙织物 ^[100]

表 3 柔性电极材料汇总
Table 3. Summary of flexible electrode materials in SCPC.

组分名称	主要功能	材料举例
电池电极	为电极的氧化还原反应提供反应场所和反应物质	Cu ^[32,66,70,71,73,78,80,92,98,99,101] ; Al ^[11,23,25,33,41,66,70,73,79,85,95,97,102-105] ; LiCoO ₂ ^[66,70] ; 石墨 ^[57,58,70,81,86] ; 石墨烯 ^[66] ; ITO ^[48,61,72,90,95,96,106] ; Au ^[29,40,43,44,50,74-76,82-84,87,96,97,103,107-109] ; Cr ^[40,74,75,107] ; Ag ^[49,54,94,100,107,110] ; 碳纳米管 ^[44,82,91] ; Ti ^[11,23,25,55] ; Ni ^[33,93] ; MnO ₂ ^[111]

表 4 柔性压电核心材料汇总
Table 4. Summary of flexible piezoelectric materials in SCPC.

组分名称	主要功能	材料举例
压电分离层	压电效应; 为离子传导提供动力等	ZnO纳米线/棒 ^[11,40,55,80,97,100,109] ; (介孔) PVDF纳米薄膜 ^[8,37,66,70,73,79,87,110] ; PVDF-ZnO复合薄膜 ^[50,74,75,81,103,111] ; P(VDF-TrFE)复合薄膜 ^[43,44,61,76,78,82,83,86,89,91,92,94-96,107,108] ; PVDF-BaTiO ₃ 复合薄膜 ^[10,44,90] ; PVDF-BiVO ₄ 复合薄膜 ^[88] ; PVDF-KNN复合薄膜 ^[102,104] ; PVDF-rGO-Ag复合薄膜 ^[85] ; PVDF-ZrO ₂ 复合薄膜 ^[98] ; PVDF-NiO-SiO ₂ 复合薄膜 ^[57] ; ZnPc纳米棒 ^[105] ; 单层MoS ₂ 薄片 ^[29]

表 5 部分柔性 SCPC 的组分材料和输出性能举例
Table 5. Examples of component materials and output properties of flexible SCPC.

组分材料	电解质类型	峰值输出电压/电流	能量存储容量/ $\mu\text{A}\cdot\text{h}$	稳定性	主要特性
PVDF薄膜/ $\text{LiCoO}_2\text{-TiO}_2$ 电极/ Al-Ti基板 ^[9]	液态 LiPF_6	327—395 mV (2.3 Hz, 45 N)	约0.036	约8000周期	PVDF-SCPC的锥形
PVDF纳米薄膜/ LiCoO_2 -石墨烯电极/ Al-Cu箔-聚酰亚胺基板 ^[66]	液态 LiPF_6	500—850 mV (1.0 Hz, 34 N, 弯曲角度 10°)	约0.266	约450 min	石墨烯电极和聚酰亚胺基板被首次应用于柔性SCPC
介孔PVDF薄膜/ LiCoO_2 -石墨烯电极/ Al-Cu基板 ^[70]	固态 LiPF_6	25—473 mV (1.0 Hz, 30 N)	约0.118	约160 min	全固态可弯折SCPC
PVDF-PZT纳米复合薄膜/ LiCoO_2 -多壁碳纳米管电极/Al-Cu基板 ^[68]	液态 LiPF_6	210—297.6 mV (1.5 Hz, 10 N)	约0.010	N/A	PZT具有较高的压电系数 (500—600 pC/N)
定向P(VDF-TrFE) 纳米纤维/平行Cu电极/PI基板 ^[78]	N/A	12 V, 150 nA (1.6 Hz, 2 kPa)	N/A	N/A	高 β 晶相含量
PVDF-ZnO纳米复合薄膜/Al-Au电极/PTFE基板 ^[103]	N/A	约600 mV (6.0 Hz, 21 N)	N/A	N/A	ZnO和PVDF材料的极化方向相同, 杂化结构具有协同的压电特性

影响电极材料, 可能造成 SCPC 无法正常充放电, 特别是液态电解质和受力不均匀的状态更会加剧这种非稳定滑动状态. 近年来, 研究者们致力于从多个角度提升 SCPC 的性能稳定性, 目前主要有以下两种有效的解决方案. 其一是研制出性能更加优异稳定的纳米复合/掺杂型压电材料, 比如小型卡套结构的 PVDF-CuO 纳米复合薄膜^[67]、介孔纳米结构的 PVDF 薄膜^[70]、PVDF-ZnO 纳米复合薄膜^[74,75,81]、P(VDF-TrFE) 纳米复合材料等^[58,76,82,88-91,96,101,112]. 其二是采用凝胶电解质或固态电解质替换传统的液态电解质掺杂来降低其流动性, 比如将介孔 PVDF 薄膜-固态 LiPF_6 电解质作为压电层-电解质材料等^[70].

4 总结与展望

小型化、智能化、集成化仍然是柔性电子与传感器件的未来发展趋势, 其在续航能力、供能需求、灵活部署、安全封装等方面的要求越来越高. 柔性压电纳米发电机技术能够调控界面与表面的压电极化电场以获得高性能传感与能量存储特性, 是实现柔性自驱动电子与传感技术的关键, 特别体现在: 1) 基于压电-气体分子屏蔽耦合效应的自供电气体传感器在传感灵敏度、稳定性 (室温免加热模式) 方面显著提升; 2) 基于压电-电化学反应耦合效应的自充电能源包展现出优异的充电效率和能量

存储性能, 为新一代传感器和高性能能量存储器件的研发提供了思路. 集能量收集与传感于一体的新一代传感器、集能量收集与存储于一体的自充电能源包将成为物联网中自驱动技术的主要发展方向.

柔性 PENG 的独特优势主要体现在以下方面:

1) 柔性 PENG 具有优异的柔性和可延展性, 不仅能够应用于传统的非柔性机械环境, 而且能够应用于诸如弯曲、拉伸、压缩等形变工作条件, 应用场景更加多样化, 为柔性自驱动电子与传感技术提供了可能性; 2) 柔性 PENG 不仅可以作为柔性传感器件的供能模块, 而且可以集成为自驱动气体传感器、压力传感器、生物传感器等传感器件, 利用传感特性实时监测人体生理信号或外界环境信号, 在医疗保健、环境监测、触觉感知、感测定位以及智能仿生机器人技术等方面发挥出巨大的应用潜力; 3) 基于柔性 PENG 的自充电能源包以压电效应为核心机制, 具有较高的能量转换效率和能量存储效率, 可以作为高性能的能量存储器件, 使柔性电子设备实现自驱动功能.

柔性 PENG 的发展与应用还需要进一步发展以下方面: 1) 提高柔性 PENG 的压电输出功率, 以适应驱动大功率的柔性电子器件与系统; 2) 继续降低柔性 PENG 自驱动传感器件的响应和复原时间, 扩展可检测气体种类, 改善气体选择性, 拓展可监测人体生理信号范围、增强传感灵敏度; 3) 进一步研究发展提升柔性 PENG-SCPC 的结构稳定性.

参考文献

- [1] Miraz M H, Ali M, Excell P S, Picking R 2015 *Internet Technologies and Application (ITA)* Wrexham, UK, September 8–11, 2015 p219
- [2] Ahmed A, Hassan I, El Kady M F, Radhi A, Jeong C K, Selvaganapathy P R, Zu J, Ren S Q, Wang Q, Kaner R B 2019 *Adv. Sci. (Weinh)* **6** 1802230
- [3] Hinchet R, Seung W, Kim S W 2015 *ChemSusChem* **8** 2327
- [4] Niu S M, Wang X F, Yi F, Zhou Y S, Wang Z L 2015 *Nat. Commun.* **6** 8975
- [5] Wang Z L, Jiang T, Xu L 2017 *Nano Energy* **39** 9
- [6] Nathan A, Ahnood A, Cole M T, Sungsik L, Suzuki Y, Hiralal P, Bonaccorso F, Hasan T, Garcia Gancedo L, Dyadyusha A, Haque S, Andrew P, Hofmann S, Moultrie J, Daping C, Flewitt A J, Ferrari A C, Kelly M J, Robertson J, Amaratunga G A J, Milne W I 2012 *Proc. IEEE* **100** 1486
- [7] Stoppa M, Chiolerio A 2014 *Sensors* **14** 11957
- [8] Gao H P, Ashghali D, Yadavalli N S, Pham M T, Nguyen T D, Minko S, Sharma S 2019 *J. Text. Inst.* **111** 906
- [9] Xue X Y, Wang S H, Guo W X, Zhang Y, Wang Z L 2012 *Nano Lett.* **12** 5048
- [10] Yang Y, Pan H, Xie G Z, Jiang Y D, Chen C X, Su Y J, Wang Y, Tai H L 2020 *Sens. Actuators, A* **301** 111789
- [11] Xue X Y, Qu Z, Fu Y M, Yu B W, Xing L L, Zhang Y 2016 *Nano Energy* **26** 148
- [12] Hu Y F, Wang Z L 2015 *Nano Energy* **14** 3
- [13] Jung Y H, Hong S K, Wang H S, Han J H, Pham T X, Park H, Kim J, Kang S, Yoo C D, Lee K J 2019 *Adv. Mater.* e1904020
- [14] Al Ahmadi N A 2020 *Mater. Res. Express* **7** 032001
- [15] Mahajan S, Jagtap S 2020 *Appl. Mater. Today* **18** 100483
- [16] Fine G F, Cavanagh L M, Afonja A, Binions R 2010 *Sensors (Basel)* **10** 5469
- [17] Wang S R, Zhao Y Q, Huang J, Wang Y, Ren H X, Wu S H, Zhang S M, Huang W P 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 3057
- [18] Verma M K, Gupta V 2012 *Sens. Actuators, B* **166–167** 378
- [19] Shao F, Hoffmann M W G, Prades J D, Zamani R, Arbiol J, Morante J R, Varechkina E, Rumyantseva M, Gaskov A, Giebelhaus I, Fischer T, Mathur S, Hernández Ramírez F 2013 *Sens. Actuators, B* **181** 130
- [20] Kim J H, Mirzaei A, Bang J H, Kim H W, Kim S S 2019 *Sens. Actuators, B* **300** 126981
- [21] Bagherzadeh Nobari S, Hosseini Istadeh K, Kalantarinejad R, Elahi S M, Shokri A A 2018 *Int. Nano Lett.* **8** 9
- [22] Xue X Y, Nie Y X, He B, Xing L L, Zhang Y, Wang Z L 2013 *Nanotechnol.* **24** 225501
- [23] Qu Z, Fu Y M, Yu B W, Deng P, Xing L L, Xue X Y 2016 *Sens. Actuators, B* **222** 78
- [24] Fu Y M, Nie Y X, Zhao Y Y, Wang P L, Xing L L, Zhang Y, Xue X Y 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 10482
- [25] Fu Y M, Zang W L, Wang P L, Xing L L, Xue X Y, Zhang Y 2014 *Nano Energy* **8** 34
- [26] Nie Y X, Deng P, Zhao Y Y, Wang P L, Xing L L, Zhang Y, Xue X Y 2014 *Nanotechnol.* **25** 265501
- [27] Wang P L, Deng P, Nie Y X, Zhao Y Y, Zhang Y, Xing L L, Xue X Y 2014 *Nanotechnol.* **25** 075501
- [28] Xue X Y, Fu Y M, Wang Q, Xing L L, Zhang Y 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 3128
- [29] Zhang D Z, Yang Z M, Li P, Pang M S, Xue Q Z 2019 *Nano Energy* **65** 103974
- [30] Lin Y J, Deng P, Nie Y X, Hu Y F, Xing L L, Zhang Y, Xue X Y 2014 *Nanoscale* **6** 4604
- [31] Zhao Y Y, Lai X, Deng P, Nie Y X, Zhang Y, Xing L L, Xue X Y 2014 *Nanotechnol.* **25** 115502
- [32] Ojha S, Paria S, Karan S K, Si S K, Maitra A, Das A K, Halder L, Bera A, De A, Khatua B B 2019 *Nanoscale* **11** 22989
- [33] Modaresinezhad E, Darbari S 2016 *Sens. Actuators, B* **237** 358
- [34] Aleixandre M, Gerboles M 2012 *Chem. Eng. Trans.* **30** 169
- [35] Xu S, Hansen B J, Wang Z L 2010 *Nat. Commun.* **1** 93
- [36] Kumar S K, Castro M, Saiter A, Delbreilh L, Feller J F, Thomas S, Grohens Y 2013 *Mater. Lett.* **96** 109
- [37] Maity K, Mandal D 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 18257
- [38] Hosseini E S, Manjakkal L, Shakthivel D, Dahiya R 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 9008
- [39] Sinar D, Knopf G K 2020 *Sens. Actuators, A* **302** 111800
- [40] Hu Y F, Xu C, Zhang Y, Lin L, Snyder R L, Wang Z L 2011 *Adv. Mater.* **23** 4068
- [41] Maria Joseph Raj N P, Alluri N R, Khandelwal G, Kim S J 2019 *Compos. B Eng.* **161** 608
- [42] Singh R K, Lye S W, Miao J M 2019 *Sensors (Basel)* **19** 3739
- [43] Chen X L, Shao J Y, An N L, Li X M, Tian H M, Xu C, Ding Y C 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 11806
- [44] Chen X L, Li X M, Shao J Y, An N L, Tian H M, Wang C, Han T Y, Wang L, Lu B H 2017 *Small* **13** 1604245
- [45] Fu Y M, Zhang M Y, Dai Y T, Zeng H, Sun C, Han Y C, Xing L L, Wang S, Xue X Y, Zhan Y, Zhang Y 2018 *Nano Energy* **44** 43
- [46] Han W X, He H X, Zhang L L, Dong C Y, Zeng H, Dai Y T, Xing L L, Zhang Y, Xue X Y 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 29526
- [47] Liao Z P, Liu W H, Wu Y, Zhang C, Zhang Y, Wang X L, Li X 2015 *Nanoscale* **7** 10801
- [48] Vivekananthan V, Chandrasekhar A, Alluri N R, Purusothaman Y, Joong Kim W, Kang C N, Kim S J 2019 *Mater. Lett.* **249** 73
- [49] Zhu J, Qian J C, Hou X J, He J, Niu X S, Geng W P, Mu J L, Zhang W D, Chou X J 2019 *Smart Mater. Struct.* **28** 095014
- [50] Jin C R, Hao N J, Xu Z, Trase I, Nie Y, Dong L, Closson A, Chen Z, Zhang J X J 2020 *Sens. Actuators, A* **305** 111912
- [51] Cao Y Q, Li W, Sepulveda N 2019 *IEEE Sens. J.* **19** 10327
- [52] Jin L, Zheng Y, Liu Z K, Li J S, Zhai H, Chen Z D, Li Y 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 1359
- [53] Maity K, Garain S, Henkel K, Schmeißer D, Mandal D 2020 *ACS Appl. Polym. Mater.* **2** 862
- [54] Chen X L, Parida K, Wang J X, Xiong J Q, Lin M F, Shao J Y, Lee P S 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 42200
- [55] Zhao T M, Fu Y M, He H X, Dong C Y, Zhang L L, Zeng H, Xing L L, Xue X Y 2018 *Nanotechnol.* **29** 075501
- [56] Niu X S, Jia W, Qian S, Zhu J, Zhang J, Hou X J, Mu J L, Geng W P, Cho J D, He J, Chou X J 2018 *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7** 979
- [57] Dutta B, Kar E, Bose N, Mukherjee S 2018 *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6** 10505
- [58] Karan S K, Mandal D, Khatua B B 2015 *Nanoscale* **7** 10655
- [59] Zhu M M, Lou M N, Abdalla I, Yu J Y, Li Z L, Ding B 2020 *Nano Energy* **69** 104429
- [60] Li M, Wang Y M, Yu Z H, Fu Y, Zheng J Q, Liu Y, Cui J Q, Zhou H M, Li D Q 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 13165
- [61] Jeong C K, Hyeon D Y, Hwang G T, Lee G J, Lee M K,

- Park J J, Park K I 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 25481
- [62] Lei Y Z, Zhao T M, He H X, Zhong T Y, Guan H Y, Xing L L, Liu B D, Xue X Y 2019 *Smart Mater. Struct.* **28** 105001
- [63] Wang Z L, Wu W Z 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 11700
- [64] Wang Z L, Song J H 2006 *Science* **312** 242
- [65] Fan F R, Tian Z Q, Wang Z L 2012 *Nano Energy* **1** 328
- [66] Xue X Y, Deng P, He B, Nie Y X, Xing L L, Zhang Y, Wang Z L 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1301329
- [67] Xue X Y, Deng P, Yuan S, Nie Y X, He B, Xing L L, Zhang Y 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 2615
- [68] Zhang Y, Zhang Y J, Xue X Y, Cui C X, He B, Nie Y X, Deng P, Wang Z L 2014 *Nanotechnol.* **25** 105401
- [69] Xing L L, Nie Y X, Xue X Y, Zhang Y 2014 *Nano Energy* **10** 44
- [70] He H X, Fu Y M, Zhao T M, Gao X C, Xing L L, Zhang Y, Xue X Y 2017 *Nano Energy* **39** 590
- [71] Xia M J, Luo C X, Su X X, Li Y H, Li P W, Hu J, Li G, Jiang H B, Zhang W D 2019 *J. Mater. Sci.- Mater. Electron.* **30** 7558
- [72] Zhang Y Z, Wu M J, Zhu Q Y, Wang F Y, Su H X, Li H, Diao C L, Zheng H W, Wu Y H, Wang Z L 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1904259
- [73] Zhang H, Zhang X S, Cheng X L, Liu Y, Han M D, Xue X, Wang S F, Yang F, A S S, Zhang H X, Xu Z Y 2015 *Nano Energy* **12** 296
- [74] Lee M, Chen C Y, Wang S H, Cha S N, Park Y J, Kim J M, Chou L J, Wang Z L 2012 *Adv. Mater.* **24** 1759
- [75] Choi M, Murillo G, Hwang S, Kim J W, Jung J H, Chen C Y, Lee M 2017 *Nano Energy* **33** 462
- [76] Pi Z Y, Zhang J W, Wen C Y, Zhang Z B, Wu D P 2014 *Nano Energy* **7** 33
- [77] Anton S R, Erturk A, Inman D J 2010 *Smart Mater. Struct.* **19** 115021
- [78] You S J, Zhang L L, Gui J Z, Cui H, Guo S S 2019 *Micromachines* **10** 302
- [79] Guo R, Zhang H L, Cao S L, Cui X J, Yan Z C, Sang S B 2019 *Mater. Des.* **182** 108025
- [80] Gao P X, Song J H, Liu J, Wang Z L 2007 *Adv. Mater.* **19** 67
- [81] Jana S, Garain S, Ghosh S K, Sen S, Mandal D 2016 *Nanotechnol.* **27** 445403
- [82] Parida K, Bhavanasri V, Kumar V, Wang J X, Lee P S 2017 *J. Power Sources* **342** 70
- [83] Zhang L L, Gui J Z, Wu Z Z, Li R, Wang Y, Gong Z Y, Zhao X Z, Sun C L, Guo S S 2019 *Nano Energy* **65** 103924
- [84] Waseem A, Johar M A, Hassan M A, Bagal I V, Ha J S, Lee J K, Ryu S W 2020 *Nanotechnol.* **31** 075401
- [85] Pusty M, Sinha L, Shirage P M 2019 *New J. Chem.* **43** 284
- [86] Siddiqui S, Lee H B, Kim D I, Duy L T, Hanif A, Lee N E 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1701520
- [87] Yang L, Zhao Q Y, Chen K N, Ma Y Z, Wu Y P, Ji H L, Qiu J H 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 11045
- [88] Sarkar S, Garain S, Mandal D, Chattopadhyay K K 2014 *RSC Adv.* **4** 48220
- [89] Zhang Y, Zhu W L, Jeong C K, Sun H J, Yang G, Chen W, Wang Q 2017 *RSC Adv.* **7** 32502
- [90] Zhao Y L, Liao Q L, Zhang G J, Zhang Z, Liang Q J, Liao X Q, Zhang Y 2015 *Nano Energy* **11** 719
- [91] Gilshteyn E P, Amanbaev D, Silibin M V, Sysa A, Kondrashov V A, Anisimov A S, Kallio T, Nasibulin A G 2018 *Nanotechnol.* **29** 325501
- [92] Zhao C X, Niu J, Zhang Y Y, Li C, Hu P H 2019 *Compos. B Eng.* **178** 107447
- [93] Peng M Z, Liu Y D, Yu A F, Zhang Y, Liu C H, Liu J Y, Wu W, Zhang K, Shi X Q, Kou J Z, Zhai J Y, Wang Z L 2016 *ACS Nano* **10** 1572
- [94] Zhou Z, Zhang Z, Zhang Q L, Yang H, Zhu Y L, Wang Y Y, Chen L 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 1567
- [95] Kim S R, Yoo J H, Cho Y S, Park J W 2019 *Mater. Res. Express* **6** 086311
- [96] Li J, Zhao C M, Xia K, Liu X, Li D, Han J 2019 *Appl. Surf. Sci.* **463** 626
- [97] Lee Y, Kim S, Kim D, Lee C, Park H, Lee J H 2020 *Appl. Surf. Sci.* **509** 145328
- [98] Naik R, T S R 2019 *Mater. Res. Express* **6** 115330
- [99] Khalifa M, Mahendran A, Anandhan S 2019 *J. Polym. Res.* **26** 73
- [100] Zhang Z, Chen Y, Guo J S 2019 *Physica E* **105** 212
- [101] Khalifa M, Mahendran A, Anandhan S 2018 *Polym. Compos.* **40** 1663
- [102] Bairagi S, Ali S W 2019 *Eur. Polym. J.* **116** 554
- [103] Fakhri P, Amini B, Bagherzadeh R, Kashfi M, Latifi M, Yavari N, Asadi Kani S, Kong L X 2019 *RSC Adv.* **9** 10117
- [104] Bairagi S, Ali S W 2020 *Org. Electron.* **78** 105547
- [105] Godfrey D, Nirmal D, Arivazhagan L, Rathes Kannan R, Issac Nelson P, Rajesh S, Vidhya B, Mohankumar N 2020 *Physica E* **118** 113931
- [106] Chen J Y, Qiu Y, Yang D C, She J, Wang Z Y 2020 *J. Mater. Sci.- Mater. Electron.* **31** 5584
- [107] Ye S B, Cheng C, Chen X M, Chen X L, Shao J Y, Zhang J, Hu H W, Tian H M, Li X M, Ma L, Jia W B 2019 *Nano Energy* **60** 701
- [108] Wang A C, Hu M, Zhou L W, Qiang X Y 2019 *Nanomaterials (Basel)* **9** 349
- [109] He P, Chen W L, Li J P, Zhang H, Li Y W, Wang E B 2020 *Sci. Bull.* **65** 35
- [110] Khadtare S, Ko E J, Kim Y H, Lee H S, Moon D K 2019 *Sens. Actuators, A Phys.* **299** 111575
- [111] Ramadoss A, Saravanakumar B, Lee S W, Kim Y S, Kim S J, Wang Z L 2015 *ACS Nano* **9** 4337
- [112] Mandal D, Henkel K, Schmeisser D 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 10403

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Flexible sensor and energy storage device based on piezoelectric nanogenerator

Shen Mao-Liang¹⁾ Zhang Yan^{1)2)3)†}

1) (*School of Physics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

2) (*Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

3) (*College of Nanoscience and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 24 May 2020; revised manuscript received 28 June 2020)

Abstract

Low-cost, easy-to-deploy and self-driven flexible electronic devices and flexible sensors will bring new opportunities for developing the internet of things, wearable, and implantable technologies, especially human health monitoring, tactile perception and intelligent robot electronic skin. Therefore, it is necessary to provide high-performance and continuous energy supply modules for flexible electronic devices and flexible sensors. Nanogenerator can achieve high-performance sensing and energy storage characteristics by regulating the polarization electric field at the interface and surface, which is indeed an ideal adaptation choice. In particular, flexible piezoelectric nanogenerator can convert mechanical energy into electrical energy by piezoelectric properties, and can be applied to various deformation conditions such as bending, stretching and compression, which provides a novel solution to the problems of limited energy supply and insufficient performance in flexible electronic and self-driven technology. The piezoelectric output response of piezoelectric nanogenerator can be used not only as an energy signal to self-drive flexible electronic devices, but also as a sensing signal that can be integrated into the self-driven flexible sensors such as gas sensor, pressure sensor and biological sensor. Predictably, self-powered gas sensor with energy harvesting and high-sensitivity sensing, and self-charging power cell with energy harvesting and efficient storage will become hot topics. In this paper, we review the recent developments of flexible piezoelectric nanogenerators in flexible sensors and energy storage devices.

Keywords: flexible piezoelectric nanogenerator, self-driven sensing, self-charging power cell

PACS: 07.07.Df, 77.65.-j, 88.90.+t, 88.80.F-

DOI: 10.7498/aps.69.20200784

† Corresponding author. E-mail: zhangyan@uestc.edu.cn