

采集人体能量的压电能量收集器研究进展

姜睿¹, 朵永超¹, 张曙林¹, 金欣², 钱晓明¹, 王闻宇^{1*}

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 采集人体能量的压电能量收集器具有可持续性、便携性、环保型和经济性等优势, 已引起了人们的广泛关注。该文综述了压电能量收集器在人体能量采集领域的最新研究进展, 包括用于人体能量采集的压电能量收集器的设计、更适用于穿戴或植入的压电材料的选择、以及新工艺对人体压电能量收集器性能的改善等。在传统能源日益匮乏的今天, 人们对能量收集器的环保性以及可自供能的穿戴设备提出了更高的要求, 未来的人体用压电能量收集器将面临更多的机遇与挑战, 应着眼于新材料、新技术、新工艺的开发, 推动压电能量收集器的发展, 使其能更好地适应不同的应用, 提高人体能量收集效率。

关键词: 压电; 悬臂梁; 微电子机械系统; 纳米; 3D 打印

中图分类号: TM619 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 11-2321-13

Research progress on piezoelectric energy collector for human energy harvesting

JIANG Rui¹, DUO Yongchao¹, ZHANG Shulin¹, JIN Xin²,
QIAN Xiaoming¹, WANG Wenyu^{1*}

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The piezoelectric energy collector for human energy harvesting has attracted wide attention due to its sustainability, portability, environmental protection and economy. The latest research progress on piezoelectric energy harvesters and their use in the field of human energy harvesting were summarized, including the design of piezoelectric energy collectors for human energy harvesting, the selection of piezoelectric materials more suitable for wearable or implantable applications, and the improvement on the performance of human piezoelectric energy harvesters by new processes. Nowadays, as traditional energy sources are becoming increasingly scarce, people have higher requirements for environmentally friendly energy harvesters and self-powered wearable devices, and future piezoelectric energy harvesters for the human body will face more opportunities and challenges. The development and progress of new materials, new technologies, and new processes should be focused on promoting the development of piezoelectric energy harvesters, so as to make them better adapted to different applications and to improve the energy harvesting efficiency from the human body.

Key words: piezoelectricity; cantilever beam; micro-electro-mechanical system; nano; 3D printing

压电材料是一类具有特殊物理性质的材料, 当受到外力作用时, 会产生电荷分布不均匀的现象, 从而产生电势差和电荷, 这种现象被称为压电效应。而压电收集器的工作原理正是利用压电材料的压电

效应将机械振动转化为电能。当压电材料受到机械振动时, 会产生交变的电荷和电势差, 这些信号可以通过负载传递到存储装置中进行存储或直接供给外部设备使用^[1]。压电材料具有广泛的应用前景,

收稿日期: 2023-10-30; 定用日期: 2023-12-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230923

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51573136); 天津市自然科学基金重点项目 (20JCZDJC00350)

作者简介: 姜睿 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: niyuanjr@163.com. 联系人: 王闻宇 (1972—), 男, 教授, E-mail: wwy-322@126.com.

在智能结构^[2]、医疗设备^[3]、无线传感器网络^[4]等领域都具有重要的应用。

近年来,人们对开发可将人体运动产生的机械能转化为电能能量采集技术越来越感兴趣。这类技术对于可穿戴和植入式设备尤为重要,因为它们都需要可持续的电源才能运行。压电能量采集是一种很有前景的方法,它利用压电效应,通过作用于压电材料上的机械应力或应变产生电能^[5]。利用压电能量收集装置来收集人体振动能量,相较于传统能量收集器,具有可持续性、便携性、环保性和经济性等优势。可持续性在于其采集的人体振动能量是一种可再生能源,避免了传统化石燃料产生的污染问题,更加环保^[6]。同时,这种能量收集器往往具有体积小,可塑性强等特点,应用于植入或穿戴设备的方式令该种收集器相较于传统生活生产中所用到的能量收集器更加便携。此外,利用压电能量收集器来收集人体振动能量,可以降低医疗设备、健康监测和可穿戴设备等领域的运营成本,提高经济效益。

该文将从压电能量收集器材料的选择、压电能量收集器的种类和制作工艺方面,重点介绍压电能量收集在人体能量收集方面的最新进展,以及人体压电能量收集器不同于其他能源的特点与面临的挑战。

1 压电能量收集器材料的选择

1.1 无机压电材料以及压电聚合物

根据结构和性质的不同,可将压电材料分为晶体型、聚合物型以及压电复合材料等。晶体型压电材料包括石英^[7]、锆钛酸铅(PZT)^[8]、铌镁钛酸铅(PMNT)^[9]等。这些材料具有较高的稳定性和压电系数,在传感器和执行器等领域中具有广泛的应用,但也存在不易弯折的缺点。

虽然压电性通常体现在陶瓷材料中,但在许多聚合物中也能观察到压电现象。尽管压电聚合物的

压电系数较低,但其具有柔韧性、易加工性和生物相容性,更适用于与人体相关的领域。

聚合物型压电材料包括聚偏氟乙烯(PVDF)^[10]、聚丙烯腈(PAN)^[11]等。这些材料具有较高的柔韧性和可塑性,可以制成各种形状和尺寸的压电元件,适用于柔性传感器和生物医学领域等,但受限于其较低的压电系数,目前应用尚不广泛。

1.2 压电复合材料

为了寻找在人体压电能量收集器领域能够替代传统材料的高性能材料,提高能量收集器的效率和稳定性,研究人员对新型压电材料进行了许多研究。首先,针对传统压电陶瓷材料进行了改进和优化。传统的压电陶瓷材料,如钛酸钡(BaTiO_3)和PZT具有出色的能量收集效率,但其成本高、易碎且难以加工^[12]。因此,研究合成新的陶瓷复合材料或改变材料的微观结构,以提高其机械强度和可加工性。LIU等^[7]利用溶胶-凝胶法,将具有高压电性的PZT薄膜沉积在柔性氧化锆带状陶瓷(ZRC)基底上,并由数字电极(IDE)辅助制备了PZT压电能量收集器(PZT PEHs),如图1a所示。基于柔性ZRC衬底制造的压电能量收集器表现出优异的灵活性、保形性和良好的开关性能。将IDE通过直流磁控溅射法溅射在PZT薄膜上,使压电能量收集器能与人体皮肤表面高度吻合,其在可穿戴设备中的应用潜力巨大。通过实验可知,该种能量收集器有约105 V的开路电压,约0.58 μA 的短路电流,8.4 mW的机械应变输出功率,压电常数(d_{33})值为271 pC/N。而且在15000次机械变形后仍能持续产生高稳定的输出电压以及出色的压电性。1个4 cm×4 cm的大面积柔性PZT压电能量收集器在不需要任何外部电源和电路的条件下,可以点亮8个商用发光二极管。该研究结果为设计和开发具有优良性能和广泛使用场景的柔性可穿戴压电设备提供了一个很有前途的方向。

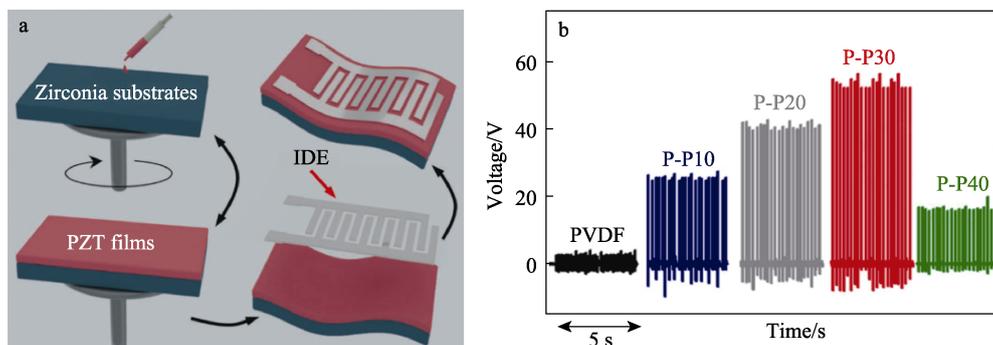


图 1 PZT PEHs 制造工艺示意图 (a)^[7]; 不同含量 PZT 纳米混合材料与纯 PVDF 在手指敲击时的输出电压 (b)^[15]
Fig. 1 Schematic diagram of PZT PEHs manufacturing process (a)^[7]; Output voltages of nanohybrids with different PZT content and pure PVDF during finger tapping (b)^[15]

针对复合材料应用过程中的组分间结构缺陷的问题, 可通过添加表面修饰剂改变 PVDF 的结构和处理条件, 提高其压电性能和稳定性^[13]。YANG 等^[14]引入聚多巴胺(PDA)作为表面修饰剂, 修饰 BaTiO₃ (BTO) 并与 PVDF 基体混合, 形成均匀的 PDA@BTO/PVDF 复合材料。这种 PDA 修饰策略可以改善 BTO 在 PVDF 基体中的分散性, 并减少 2 个组分之间的界面孔洞缺陷和裂纹。结果表明, 当 PDA@BTO 质量分数为 17% 时, PDA@BTO/PVDF 传感器的快速响应时间为 61 ms, 并且压电输出电压为 9.3 V, 相比于纯 PVDF 和 BTO/PVDF 复合材料有明显改善。此外, 作为人体能量收集器, 其即使在 70 MΩ 的高负载电阻下也能输出 0.122 μW/cm² 的最大功率。该种材料对各种人体运动都很敏感, 在可穿戴电子设备领域作为压电能量收集器有巨大的应用潜力。

此外, 研究人员还在探索其他新型复合压电材料, 如压电纳米材料和有机-无机杂化材料。利用纳米杂化材料制作的人体压电能量收集器可以将人体不同运动中消耗的机械能转化为有用的电能。由于压电纳米材料具有较高的比表面积和尺寸效应, 可以有效地提高能量收集效率。有机-无机杂化材料结合了有机和无机材料的优点, 具有优异的压电性能和机械性能, 可调控杂化材料的组成和结构, 以实现更高的压电效率和稳定性。WANKHADE 等^[15]选择 PVDF 作为基质, 并添加不同量的 PZT 作为填充物, 制备了 PZT 质量分数分别为 0、10%、20%、30%、40% 的高压电系数的纳米杂化材料 (P-P10~40), 并以该种材料制成人体压电能量收集器。通过实验和测试, 该能量收集器能够从手指敲击、脚部敲击和弯曲等不同的人体运动中产生电压输出, 并且在使用含有质量分数 30% 的 PZT 纳米杂化材料 (P-P30) 时获得了最大输出电压 55 V、功率密度为 36 μW/cm² 的纳米杂化发电机, 如图 1b 所示, 证明了该纳米发电机在人体压电能量收集器领域的潜力。

压电复合材料的目标是在提高能量收集器的效率和稳定性的同时兼具聚合物压电材料的柔性、生物相容性等优点, 推动人体能量收集技术的发展和未来应用。未来的研究可进一步深入探索新材料, 以及优化制备方法, 为人体压电能量收集器的设计 and 应用提供更多的选择和可能性。

2 不同类型的压电能量收集器

2.1 基于悬臂梁的压电能量收集器

基于悬臂的能量收集器通常包括 1 个由柔性材料制成的悬臂梁, 并在其上附着压电材料。压电材料通常是以薄膜或压电层堆叠的形式存在。悬臂梁

的一端 (底座) 是固定的, 另一端 (尖端) 可以自由移动或振动^[16]。压电材料通常被放置在悬臂梁进行最大弯曲的一侧。因此, 当悬臂梁受到机械振动或机械运动时, 由于所受的力使其发生弯曲, 导致压电材料的应变通过压电效应产生电荷^[17], 如图 2 所示。

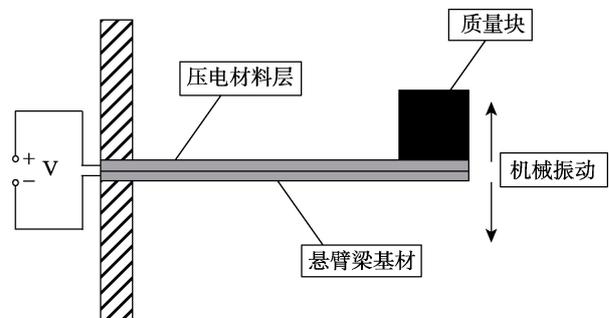


图 2 典型基于悬臂梁的压电能量收集器^[17]

Fig. 2 Typical cantilever beam based piezoelectric energy harvester^[17]

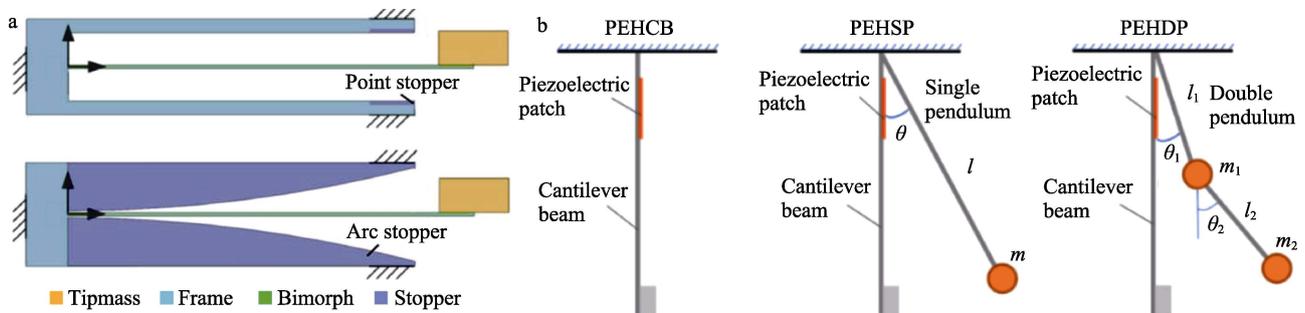
所产生的电荷由连接到压电材料的电极收集。这些电极与外部电路相连, 使收集的电能被储存或用于为各种电子设备供电。悬臂梁的缺点在于: (1) 由于收集器体积小, 导致其输出功率有限; (2) 随着时间的推移, 可能出现耐用性问题; (3) 能量收集器在人体上的位置可能会影响其性能和使用者的舒适度。

随着可穿戴设备的发展及其功能的增加, 能耗逐渐升高, 为了满足日益增长的能量需求, 提高压电收集装置的能量收集效率至关重要, 压电悬臂发电机是振动能量收集应用中常见的结构, WANG 等^[18]提出了 1 种弧形挡块的高性能压电振动能量收集器 (PVEH) 的设计, 以实现双向悬臂梁的最大均匀应力分布, 如图 3a 所示。通过计算 PZT 压电材料的最大应力和双向悬臂梁的最小曲率半径 (r_s), 采用非线性等效电路模型, 分析振动系统中的电机耦合, 最大限度地利用振动能量。这种 PVEH 设计制造简单、应力分布均匀、具有更高的效率。同时使用机械弧形止动器比传统机械止动器效果更好, 在较大的加速度水平下, 机械弧形止动器的 PVEH 可以产生更多的电压。随着效率的提高, 可从人体运动中获取更多的能量, 为小型电子设备供电, 减少对不可再生能源的依赖, 减少碳排放, 从而对环境产生积极的影响。此外, 效率的提高还能带来更实用、更灵活的可穿戴技术, 这些技术可由用户自身的运动提供动力。

LEE 等^[19]开发了 1 种使用交错数字电极 (IDE) 的单片压电悬臂发电机, 用于纵向驱动的振动能量收集器, 通过采用层压 PZT 厚膜, 显著提高了电容

量,从而增强了能量收集性能。通过优化设计,实现了高功率密度,为振动能量收集器提供了潜在的可能。交错电极、纵向驱动能量收集器可以优化,以匹配运动的频率和振幅,能更有效地收集人体能量;同时可以承受反复运动的压力,提高能量收集器的耐用性。这种 PZT 厚膜是由 10 张印有 Ag IDE 的薄片层压而成,随后将层压膜在 850 °C 下煅烧 2 h。与传统的 IDE PZT 厚膜相比,约 270 μm 厚的煅烧 IDE PZT 层压膜由于过渡区域的减少,使电容量显著提升。可见使用多层 IDE 可以提高压电悬臂发电机的能量收集效能。实验表明,在纵向振动模式下,尖端质量为 2.3 g 的单晶硅压电悬臂发电机的弯曲谐振频率为 78 Hz,在 80 k Ω 电阻负载下的输出功率为 18.5 mW,其功率密度为 26.7 mW/cm²,优于 YUE 等^[20]的 1.5 mW/cm²和 FU 等^[21]的 0.27 mW/cm²。这种高效悬臂梁能量收集装置在现实中用于为小型电子设备供电,如集成到智能手表或健身追踪器等可穿戴技术中,利用用户自身的运动为设备供电。它们还可用于工业环境,为无线传感器或其他低功耗设备供电。

IZADGOSHASB 等^[22]通过实验研究对比了 3 种压电能量收集器 (PEH) 配置,分别为传统的压电能量收集器悬臂梁 (PEHCB)、压电能量收集器单



其中, θ 为摆动角度; l 为臂长; m 为摆系统质量

图 3 带点挡块的悬臂结构以及带弧形挡块的悬臂结构 (a)^[18]; PEH 的 3 种配置: 传统的 PEH (PEHCB)、带单摆系统的 PEH (PEHSP) 和带双摆系统的 PEH (PEHDP) (b)^[22]

Fig. 3 Common cantilever configurations with stoppers and cantilever configurations with curved stoppers (a)^[18]; Three configurations of PEH: Conventional PEH (PEHCB), PEH with single pendulum system (PEHSP), PEH with double pendulum system (PEHDP) (b)^[22]

悬臂梁式压电能量收集器设计简单、坚固耐用,易于制造并集成到不同应用中。同时,悬臂梁压电能量收集器的优点在于内部结构高度可调,这使其在特定频率上产生共振,最大限度地提高能量转换效率。利用这些优势,悬臂梁压电能量收集器可以在可穿戴健康监测设备、智能服装和其他便携式电子产品中得到应用。

2.2 基于微电子机械系统 (MEMS) 的压电能量收集器

MEMS 是 1 种在单个芯片或基板上结合微型机

摆 (PEHSP) 和压电能量收集器双摆 (PEHDP),如图 3b 所示。结果表明,采用双摆系统可在每个运动周期中产生多次冲击,从而产生更高的电压和功率,并有效减少每个运动周期之间的空闲时间,从而显著提高 PEH 的效率。结果显示,PEHDP 系统产生的功率显著高于 PEHCB 和 PEHSP 系统。PEHDP 系统在振动台冲击周期内始终产生更高的功率,大部分功率峰值超过 500 μW ,最大峰值超过 1.7 mW。

这种双摆式悬臂梁提高了能量收集效率,为人体健康监测和可穿戴设备提供了更可靠的能量供给。以往能量收集器的研究主要集中在压电陶瓷、柔性压电传感器等材料上,但这些材料直接黏贴到人体皮肤或衣物上时难以实现较大的形变。GAO 等^[23]通过将压电宏观纤维复合材料 (MFC) 黏贴到弯曲梁上,利用行走时人体膝盖运动的变形产生电能。通过评估该收集器在不同行走环境下的输出性能,得到这种基于悬臂梁的压电能量收集器,当行走速度为平地行走速度时,平均输出功率为 12.79 mW,下楼梯 9.91 mW 和上楼梯 7.70 mW。这种用于从人体膝关节运动中捕获能量的压电能量收集器,可应用于智能手表和健康监测器等身体佩戴式的电子设备,以解决电子设备电池寿命短的问题,减少废旧电池的回收负担。

械和电气元件的技术。MEMS 设备通常使用半导体制造技术制造,类似于生产集成电路 (IC) 的技术。MEMS 器件由小型化的机械结构组成,常与传感器、执行器或电路等电子元件集成。机械结构通常由硅、聚合物以及金属等材料制成,它们可以用蚀刻、沉积、光刻等技术制造。MEMS 器件的工作原理是基于机械和电气元件之间的相互作用,将机械结构的偏转通过集成的电气元件转换为电信号,这个电信号可以被进一步处理、放大或传输,应用于各种设备^[24]。MEMS 设备在尺寸方面的优势,使其在可穿

戴装置、生物医学设备或微流控系统等人体的能量收集领域的应用具有更广阔的前景^[25]。

传统的可穿戴生物医学诊断系统使用电池作为能源, 但存在质量大、寿命有限和缺乏生物相容性等问题, 限制了其在市场上的应用。为解决传统电池驱动的可穿戴系统的质量过大、寿命有限和缺乏生物相容性等问题, BALPANDE 等^[26]开发了 1 种应变能量收集器作为可穿戴生物医学诊断系统的替代电源, 使用氧化锌 (ZnO)、聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 基底和银 (Ag) 织物电极, 将人体运动能量转化为电能, 如图 4a 所示, 制作了具有低成本、高生物相容性、可变形和高适应性等优点的能量收集器。结果表明, 将设备放置在袜子和脚底之间时, 可以收集到 106 μW 的最大峰值功率以及 22 μW 的持续功

率, 证明了其作为替代电源的可行性。

铁电泡沫无论是在能量收集领域还是在传感领域, 都是性能优异的压电材料^[27]。然而, 现有的铁电泡沫材料弹性模量较低, 导致带电空隙在压缩时会发生较大变形, 从而降低铁电泡沫的偶极矩。因此, 为了优化铁电泡沫的内部结构, 提高铁电泡沫结构可控性, 增强其压电性能, 提高压电能量收集器的能量收集效率, 实现人体能量收集的目标, SHI 等^[28]通过优化基于 MEMS 的 PDMS 铁电泡沫结构, 实现了铁电泡沫在人体能量收集中的应用。通过有限元分析模型, 设计并制造了具有矩形和平行四边形空隙结构的 PDMS 铁电泡沫材料, 如图 4b 所示。并且通过模拟和实验多层 PDMS 铁电泡沫结构具有较高的压电系数和能量收集输出效率。

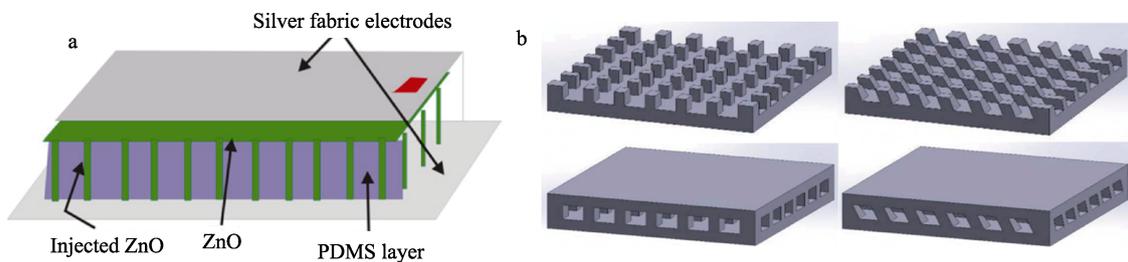


图 4 能量收集装置的 3D 结构 (a)^[26]; 矩形和平行四边形铁电泡沫的横截面 (b)^[28]

Fig. 4 3D structure of energy harvesting device (a)^[26]; Cross sections of rectangular and parallelogram ferroelectric foams (b)^[28]

多层铁电泡沫具有更高的有效面积比, 当堆叠更多的空隙层达到 4 层时, 可以观察到 d_{33} 的改善, 最大达到约 520 pC/N。在 65 M Ω 的负载电阻下, 最大输出功率达到 2.73 μW 。在正常行走模式下, 输出功率密度峰值为 0.68 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 相比传统材料显著提高。改性的铁电泡沫可以从人体采集能量, 使其成为可穿戴设备和电子织物 (e-textiles) 的潜在电源, 或者为传感器、医疗植入物和其他便携式电子设备等低功耗电子设备供电。

MEMS 技术的优势在于体积小、质量轻, 适合集成到可穿戴设备和其他具有紧凑轻便要求的能量收集器中。此外, MEMS 压电能量收集器可以使用标准的微细加工技术制造, 从而实现高产量和低成本生产。MEMS 压电能量收集器还可被设计成对低频振动高度敏感的装置, 而低频振动在人体运动中十分常见, 可用于产生大量电能。这些优势使 MEMS 压电能量收集器在可穿戴健康监测设备、智能服装和其他便携式电子产品等人体的能量收集装置中进行应用。

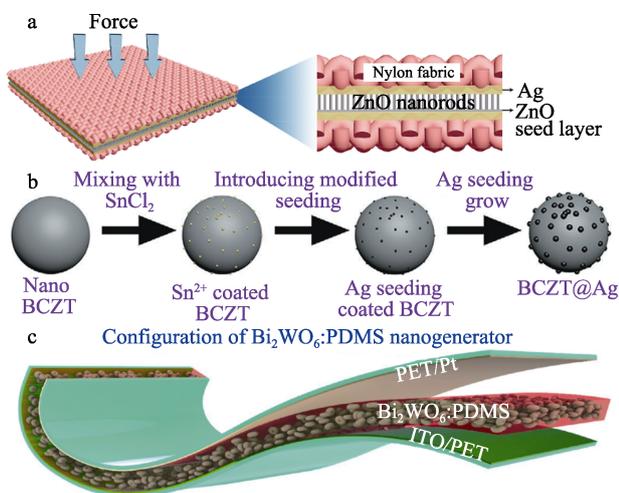
2.3 纳米结构的压电能量收集器

纳米结构材料是指具有纳米级结构特征的材料, 通常材料尺寸在 1~100 nm。在压电能量收集器方面, 纳米结构材料被用来增强设备的压电性能,

从而提高能量采集效率^[29]。这些材料包括纳米线、纳米纤维^[30]、薄膜或纳米颗粒。常见的纳米结构压电材料包括 ZnO 纳米薄膜、PZT 纳米管和 PVDF 纳米薄膜等^[31]。纳米结构材料通常被集成到柔性或刚性结构中, 如悬臂梁或膜, 以提高其机械响应能力。当结构发生机械变形时, 纳米结构压电材料在其表面产生电势差。这种电势差将通过的电路和电源收集并转化为可用的电能^[32]。总之, 纳米压电材料可通过人体运动产生的机械能转换为电能, 纳米结构采集器的小尺寸和高灵活性使它们适用于微型化和普遍性的应用, 如可穿戴电子设备或生物医学植入装置^[33]。

压电纳米发电机 (PENGs) 是 1 种能够将生活环境中的能量转化为电能的装置, 具有大规模供电的潜力。其中, 一维 ZnO 由于其非中心对称的晶体结构和压电特性而被广泛应用于设计制作 PENGs。然而, 目前常用的水热法合成 ZnO 纳米棒仍需要进一步改进, 而且制备的 ZnO 结构性能也需要进一步提高。ZHANG 等^[34]使用水热法制备了 1 种 ZnO 纳米棒图案化纺织品, 用于夹层结构的 PENGs, 当该装置连接到人的手指和手掌上时, 手掌拍击和手指弯曲产生的机械能会在 ZnO 纳米棒的压电效应作用下转化为电能。该装置可产生的输出电压高达 4 V,

输出电流为 20 nA, 可为微型电子设备供电, 实现了人体能量收集。通过垂直排列的 ZnO 纳米棒阵列及 2 层对称的 Ag 涂层织物, 构建了柔性、可穿戴的发电装置, 如图 5a 所示。原子力显微镜 (AFM) 分析证明, ZnO 纳米棒具有优异的机电耦合系数和半导体特性, 为 PENGs 提供了稳定的工作机制。通过将 PENGs 装置与测试仪器连接, 测得该装置能够从人体活动中收集能量, 输出电压为 4.0~0.8 V, 手掌拍击和手指弯曲时的输出电流分别为 20 和 5 nA。此外, ZnO 纳米棒图案化纺织品基压电纳米发电机 (ZnO-T-PENGs) 具有良好的稳定性, 可以为微型电子设备提供电力。这种 PENGs 具有出色的可变形性和可穿戴性, 可推动可穿戴电子产品的发展。



PET 为聚对苯二甲酸乙二醇酯; ITO 为氧化铟锡

图 5 PENGs 的结构及构成示意图 (a)^[34]; BCZT@Ag 的生长过程 (b)^[35]; Bi₂WO₆:PDMS 压电纳米发电机结构示意图 (c)^[37]

Fig. 5 Schematic diagram of structure and composition of PENGs (a)^[34]; Growth process of BCZT@Ag (b)^[35]; Schematic diagram of structure of Bi₂WO₆:PDMS nanogenerator (c)^[37]

为了进一步提高 PENGs 的输出性能, LU 等^[35]采用化学修饰和结构设计来改善压电填料的性能, 通过化学还原法在铋钛酸钡钙 (BCZT) 表面沉积了银纳米颗粒, 形成了特殊的 3D 结构的 BCZT@Ag 填料, 如图 5b 所示。将其与硅橡胶复合, 通过实验和多物理模拟证明了其电荷传输机制和应力传递效率的改善。改进后的 PENGs 输出性能显著提高, 比未经特殊设计的 PENGs 输出电压和电流分别提高了 3.3 和 3.5 倍。该 PENGs 可以更高效地通过人体关节弯曲收集生物力学能量, 从人体采集的能量可用于为传感器、医疗植入物和其他便携式电子设备等低功耗电子设备供电。

常见的 PENGs 基体材料生物相容性差, 限制了其在可穿戴应用设备中的使用。此外, 一些常用的压

电材料, 如 PZT 也存在毒性和不可回收的问题^[36], 限制了其在体内植入式纳米发电机的应用。VEERALINGAM 等^[37]研究了 1 种具有生物相容性、柔性的高性能无铅钨酸铋 (Bi₂WO₆) 基压电纳米发电机, 通过水热法合成了具有双凹形状的 Bi₂WO₆ 纳米颗粒, 并将其嵌入 PDMS 聚合物基质中, 制备了透明的 Bi₂WO₆:PDMS 压电纳米发电机, 其结构示意图 5c。该纳米发电机具有稳定的高输出电压和电流密度, 能够通过低垂直压缩力实现自供能, 并具有快速响应和高能量转换效率等优点。这项研究为无铅透明柔性压电纳米发电机在可穿戴生物相容性电子设备中的应用提供了候选方案。柔性压电纳米发电机可提供更为轻便灵活的能量采集解决方案, 并集成到可穿戴设备或植入式医疗设备中, 从而在人类能量采集领域发挥作用。这些纳米发电机可将人体运动产生的机械能转化为电能, 为自供电设备提供动力。

对于可穿戴应用来说, 过去的研究主要集中在提高压电纳米发电机的灵敏度和输出能力上, 而其实用性、舒适性和抗菌性等相关问题尚未得到很好的解决。FAN 等^[38]开发了 1 种具有透气性、超疏水性和抗菌性能的超薄压电纳米发电机。通过采用 3 层纳米纤维构成的三明治结构, 其中间静电纺丝的聚偏氟乙烯-六氟丙烯/氧化锌纳米纤维作为压电层, 上层和下层分别为静电直写的聚偏氟乙烯-六氟丙烯/氧化锌纳米纤维膜与使用真空镀膜技术镀上的 Ag 层作为电极层。通过采用特殊的纳米纤维结构和 ZnO 纳米颗粒掺杂剂, 该压电纳米发电机不仅具有高透气性和超薄的特性, 还具有良好的抗菌性能。结果表明, 该多功能压电纳米发电机对人体运动具有良好的灵敏度, 可收集机械能并将其高效地转化为电能, 在柔性自供电电子可穿戴设备和身体健康监测方面具有潜在的应用。

纳米结构压电能量收集器的优势在于高功率密度和可延展性等。纳米结构压电材料可提供更高的压电系数和机电耦合系数, 从而提高能量收集器的输出功率和效率。此外, 纳米结构材料可以使用低成本的技术制造, 以降低能量收集器的成本和复杂性; 另一个优势是, 纳米结构材料可以设计成柔性和适形的, 这样就可以将其集成到可穿戴设备和其他需要适形能量收集的应用中, 作为人体压电能量收集器, 为自供电健康检测等系统提供电源。纳米结构的压电能量收集器面对主要的挑战是纳米结构材料对温度、湿度等环境因素更加敏感, 这可能会影响其作为人体压电能量收集器的性能和可靠性。对此, 研究人员可以探索提高纳米结构能量收集器的环境稳定性和耐用性的新方法, 如使用新的封装

材料或开发新的封装技术。通过采取这些策略并在纳米结构压电能量收集领域不断创新, 以改善纳米结构压电能量收集器在人体能量收集领域的不足, 开发出更高效、更经济、更实用的新型能量收集技术, 用于人类运动能量收集应用。

2.4 摩擦电-压电混合收集器

摩擦电-压电能量收集器结合了摩擦电和压电技术的优点, 以提高能量收集能力。摩擦起电是通过 2 个电介质材料之间的摩擦产生电能, 而压电部分通过压电材料本身的变形产生电能^[39]。当这 2 个部件集成在一起时, 它们可以采集各种类型的机械能, 包括低频和低振幅的机械能^[40]。由此产生的混合摩擦电-压电纳米发电机 (TPNG) 可以实现高功率输出和低成本制备, 使其成为可再生能源采集和自供电传感器的一项有前景的技术^[41]。为人体压电能量收集器的设计 and 应用提供更多的选择和可能性。

随着智能和可穿戴电子设备的快速发展和普及, 对耐用和柔性的电源供应的需求不断增加。过去的能量收集方法存在结构复杂、刚性材料不可弯折不宜贴身穿戴等问题, 限制了其在可穿戴技术中的应用。HE 等^[42]开发了 1 种具有高可靠性、柔性的能量收集器, 以满足可穿戴设备的需求。通过结合压电和摩擦电效应, 提出了压电增强的摩擦电纳米发电机织物 (P-TNGF), 可以最大限度地捕获人体运动能量。P-TNGF 包含 3 个功能层: 摩擦电层、压电层和电极层。这 3 层功能层分别由硅橡胶和功能掺合料 (聚四氟乙烯粉末、PZT 粉末和 Ag 包覆微球) 通过混炼技术制成。在 20 MPa 下高温硫化处理, 3 层功能层整合为一体, 形成三明治状的结构。采用反向模具技术, 在上摩擦电层和下电极层上实现了锥形微结构。通过对不间断能量采集性能进行优化设计, P-TNGF 的最大开路电压和短路电流分

别达到 600 V 和 17 μ A, 在 20 M Ω 负载下实验, 获得最大输出功率密度 1.11 W/m²。

过去的混合能量收集器的结构通常体积庞大或使用刚性材料, 限制了在穿戴设备上的应用。而柔性结构通常使用多层基板, 限制了其稳固性和寿命。NAVAL 等^[43]提出了 1 种柔性的 V 型压电-摩擦电器件, 用于生物力学能量收集和感知。通过结合压电和摩擦电效应, 该器件能够从人体运动中获得较高的电能输出, 并具有区分不同身体运动的特性, 可应用于自供电触觉感知设备。如图 6a 所示, 该设备的结构由 1 个弯曲成 V 形的 PET 基板、2 个摩擦电发电机 (TEG) 单元和 1 个压电发电机 (PEG) 单元组成。由图 6b 所示, 首先, 用丙烯酸黏合剂将电极、压电层和摩擦电层黏合在 PET 基板上。在基板的顶端粘贴了一条黏合铜带作为摩擦电电极之一, 在靠近中间的位置粘贴了另一条铜带作为压电电极。在摩擦电极上安装聚酰亚胺薄膜 (Kapton) 作为摩擦电负极层, 在 PET 片上粘贴铝胶带作为摩擦电正极层。然后, 用丙烯酸黏合剂在压电电极上固定镀银 PVDF 带。最后, 将柔性基底弯曲到最佳角度, 这样当向独立的压电电极施加力时, 摩擦电层就会发生周期性接触和分离。TEG-1 以单电极模式运行, 而 TEG-2 以垂直接触分离模式运行。2 个 TEG 共享同一组电极。TEG 的排列方式使其在接触和释放周期中产生相反极性的信号, 使 TEG 的输出保持双向对称性, 更容易集成和整流。TEG 产生增强的对称输出, 即使进行微小的扰动, 也能观察到 PEG 输出。在各种生物力学刺激下都能观察到该装置的电输出。在高强度运动 (如跳跃) 期间, 可以观察到输出电压显著增加。该设备在织物附加贴片、设计鞋垫设备和驱动商业电子设备等方面具有实际应用, 在未来还有潜力应用于其他不同的场景中, 为收集人体能量提供了更多的可能性。

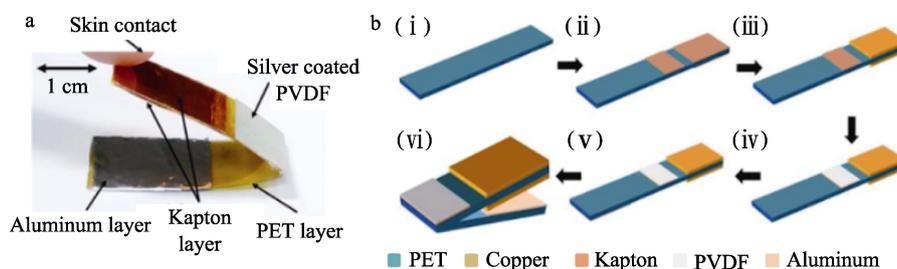


图 6 V 型压电-摩擦电器件图像 (a) 及其制造工艺流程示意图 (b)^[43]

Fig. 6 Image (a) and manufacturing process (b) of V-shaped piezoelectric-friction electrical components^[43]

摩擦电-压电混合压电能量收集器在人体能量收集领域的优势之一是它可以同时利用机械振动和摩擦来发电, 与传统的压电能量收集器相比, 显著地提高了其输出功率。此外, 混合设计还能减少温

度和湿度等环境因素的影响, 提高能量收集器的效率和稳定性。混合设计可使能量收集器集成到更广泛的可穿戴设备和应用中, 如智能手表、健身追踪器和医疗传感器。但是, 摩擦电-压电混合压电能量

采集器的缺点之一是基于摩擦的机制会随着时间的推移对能量收集器造成磨损,从而降低其使用寿命和可靠性;另外,与其他能量收集系统相比,摩擦电-压电混合压电能量收集器可能需要更多的维护和校准,这对用户的使用体验来说可能是个挑战。可通过优化能量收集器的设计来减少摩擦机构的磨损,例如:使用更耐用的材料或改进润滑系统等方式,提高摩擦电-压电混合压电能量收集器在人体能量收集应用中的性能和可用性。通过在压电能量采集领域的不断创新,可克服摩擦电-压电混合压电能量采集器的缺点,为人体压电能量的采集开启新的机遇。

以上简单介绍了几类常用的压电材料以及它们在人体压电能量收集领域的应用,其中在压电材料的支撑结构上,悬臂梁形式与自由边界支撑、刚性支撑、简支支撑相比,对外力最敏感、发电量最大,适用于频率低、外力小的情况,且常用于人体压电;在人体应用领域,小尺寸和集成度也是重点考虑的问题, MEMS 技术与纳米结构的压电材料与传统压电材料相比,更适用于穿戴或者植入设备在人体压电能量的收集;摩擦电-压电混合收集的能量收集方案,是对传统压电能量收集器收集范围的补充,使这种混合能量收集器能全面、综合地针对人体各种运动产生的机械能进行转换,更加适合针对人体穿戴、植入设备的能量转换器,在人体能量收集领域具有更广阔的应用前景。

3 压电能量收集器的制造工艺

3.1 微细加工

微细加工是用于在基材上创建微纳尺度结构的技术。压电能量收集器可以使用微细加工技术制造,如光刻、蚀刻和沉积。该过程包括在基底上沉积压电材料的薄膜,如 PZT 或氮化铝(缩写为 AlN),并使用光刻和蚀刻将其制作成所需的形状^[44],然后使用溅射或蒸发等技术将电极沉积在基材上。微细加工过程能精确控制能量收集器的几何形状和性能,并可用于创建复杂的三维结构^[45]。

随着对可穿戴和植入式设备需求的增加,使用生物相容性材料和可满足连续从微小身体运动中收集电能的需求也逐渐引起人们的重视。过去的压电能量收集器通常使用钙钛矿或纤锌矿型晶体结构的压电材料,但存在制备过程复杂、转移过程困难等问题。ALGIERI 等^[46]开发了 1 种基于柔性聚酰亚胺基底,具有生物相容性的 AlN 薄膜压电能量收集器,通过简单低成本的微纳加工技术,实现薄膜的制备,并提供可调节厚度的高质量压电层,为可穿戴/植入式能量收集器的开发铺平道路。该器件是基于直接

溅射到软聚酰亚胺(PI)基底上的压电 AlN 薄膜,无需极化/退火工艺,并通过简单、低成本的微细加工技术进行图案化。在软衬底上生长的 AlN 活性层具有良好的形态和结构特性,其粗糙度为 6.35 nm,具有柱状纹理。同时,实验测得该种压电能量收集器 d_{33} 为 (4.93 ± 0.09) pC/N。柔性 AlN 能量收集器在周期性形变下可提供约 1.4 V 的输出峰值电压和高达 1.6 μ A 的峰值电流,对应的电流密度为 2.1 μ A/cm²,在最佳电阻负载下可提供 1.57 μ W 的瞬时功率。此外,AlN 能量收集器还具有高弹性和抗机械疲劳性的优点。上述结果表明,这种 AlN 能量收集器在可穿戴或植入式传感器和能量收集器中具有应用潜力。对于可穿戴应用来说,很好地解决了压电能量收集器在实用性、舒适性等方面的技术挑战,为收集人体运动能量的压电能量收集器的发展奠定了基础。

在紧凑、便携设备中,特别是在生物医学设备中,需要能量供给连续持久,因此,去电池化的压电能源研究十分必要。典型应用包括测量血压的生物医学微传感器、通过在鞋垫中集成压电能量收集器来实现能量收集等。ALEKSANDROVA 等^[47]采用射频溅射技术,在沉积在柔性基底上的共轭聚合物聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)上生长掺杂了镓(Ga)的氧化锌(GZO)压电薄膜。纳米结构化的 GZO 薄膜呈现出树枝状结构,因而具有更大的比表面积,从而产生更高的压电电压。聚合物电极上纳米结构化的 GZO 薄膜的开路电压为 398 mV,而金属电极上的薄膜为 231 mV。非结构化的 GZO 薄膜的输出功率为 2.05 μ W,而结构化的 GZO 薄膜为 3.34 μ W,因此,结构化的 GZO 薄膜在无铅压电能量收集器中具有较大的竞争力。PEDOT:PSS/GZO 压电系统在柔性基底上可用于收集机械能,并为低功耗设备供电。该研究表明,新型纳米结构化聚合物具有良好的压电性能,在医疗、穿戴设备等领域有较大的应用潜力。此研究为纳米材料科学和生物医学工程领域提供了新的研究方向和可能性,为医疗和穿戴设备领域的未来发展带来深远的影响。随着科技的进一步发展,期待这种新型纳米结构化聚合物在未来能被成功和广泛地应用。

压电能量收集器微细加工方法相较于传统方法的优势包括能够制造复杂而精确的结构,并具有高度的可重复性。微细加工方法为应用于人体能量采集领域的压电能量采集器提供了多种优势。此外,微细加工方法还能将压电材料与电子元件和传感器等其他元件集成在一起,从而制造出更复杂、功能更强的能量收集装置。当微细加工方法用于制造柔性和可穿戴的能量收集器时,可以使其符合人体形状,使用起来更加舒适和方便。但是微细加工设备

和工艺成本高昂, 限制了这些设备的商业可行性。此外, 使用微细加工方法可能会降低能量收集器的坚固性和可靠性, 这是应用在需要经常弯曲和拉伸的可穿戴设备中所需要考虑的问题。可优化能量收集器的设计来提高其压电性能, 如使用更灵活耐用的材料或加入保护涂层。通过应对这些挑战和开发新的解决方案, 可以提高压电能量收集器在人类能量收集应用中的性能和可用性。

3.2 3D 打印

3D 打印是一种增材制造技术, 该技术会逐层沉积材料以创建一个三维结构。压电能量收集器可以使用喷墨打印、丝网打印或气溶胶喷射打印等技术进行打印^[48]。用于 3D 打印的压电材料可以是聚合物复合材料或与黏合剂混合的压电陶瓷粉末。电极通常使用导电墨水或金属粉末打印。该技术允许创建复杂的几何形状和内部结构, 并可用于创建大面积的采集器^[49]。然而, 打印的分辨率和精度低于微细加工, 而且由于材料和界面的质量较低, 虽然打印出来的采集器的性能可能较低, 但是 3D 打印法所具有的高度可定制性仍引起研究者的兴趣^[50]。

可拉伸纳米发电机对于人体压电能量收集器等的应用十分重要。已有研究团队展示了 3D 打印的可拉伸摩擦纳米发电机, 但尚未实现完全 3D 打印的可拉伸压电纳米发电机, 这是由于目前缺乏可打印的可拉伸压电墨水以及压电弹性体系统极化设备。ZHOU 等^[51]通过合成氧化物-聚合物复合材料, 利用 3D 打印技术制备可拉伸的压电纳米发电机, 以实现自供电传感器的应用。首先将质量分数为 15% 钛酸钡纳米颗粒 (BaTiO₃ NPs) 与光固化低聚物环氧脂肪族丙烯酸酯 (EAA) 以及脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯 (AUD) 混合, 制备可拉伸压电复合材料。然后, 使用数字光处理 (DLP) 系统进行 3D 打印, 制备可拉伸压电纳米发电机。通过 SEM 成像显示, 打印的 BaTiO₃ NPs/EAA/AUD 复合材料表面呈现出褶皱结构, 增加了其弹性。对打印的复合材料样品进行拉伸测试, 其最大拉伸应变为 434%, 杨氏模量为 0.83 MPa。循环拉伸性能测试进一步确认了复合材料的可重复弹性形变。这种高度可拉伸能力可使压电能量收集器能更好地贴合皮肤, 在收集人体能量的同时, 也能提供优越的舒适性。该装置产生的功率密度为 57 nW/cm²。此外, 这种可拉伸压电纳米发电机的灵敏度为 59.8 mV/N, 并能实时监测脚步信号, 有望用作可拉伸或可穿戴电子系统的自供电身体运动或步态传感器。

PVDF 及其共聚物易于加工, 更适用于柔性传感和能量收集领域。因此, 为了优化 PVDF 的压电性能,

提高其中 β 相含量是重要的研究方向。机械拉伸、高温极化和溶剂铸造等方法可促进 PVDF 中 β 相的形成, 以提高 PVDF 薄膜的压电性能。TU 等^[52]通过 3D 打印技术制备了高 β 相的 PVDF, 并成功地制造了复杂和大型的三维压电能量收集器。3D 打印技术提高了 PVDF 的 β 相含量, 相较于溶剂铸造的 PVDF 薄膜, β 相含量提高了 200% 以上。印刷后热压缩的 PVDF 纵向压电系数 (d_{33}) 和横向压电横向系数 (d_{31}) 分别为 -6.42 和 1.95 pC/N。通过厚度方向的拉伸, 在直径方向产生的最大功率密度可达 717 μ W/cm²; 而在厚度方向上收集能量的全尺寸鞋垫在 3 min 内成功地将 32.2 μ J 能量储存到电容器中。综上, 3D 打印技术提供了 1 种用于制备具有高 β 相 PVDF 和大型压电能量收集器的新方法, 具有几何复杂性、制造简单性和低成本的优势, 在收集人体能量方面也具有不可替代的优势。

为了人体压电能量收集器获得更好的生物相容性, 研究人员一直在广泛探索不同的途径, 包括材料改性、结构设计和新型加工技术。PEI 等^[53]提出结合固态剪切铣削 (S³M) 和熔丝制造 (FFF) 3D 打印技术, 用于制备高性能仿生可穿戴鱼鳞 PVDF 基压电能量收集器。通过 S³M 技术, 改善了 BaTiO₃ 亚微米颗粒的分散性和界面相容性, 提高了纳米复合材料的加工性能和压电性能。通过 FFF 3D 打印技术制备的能量收集器在 BaTiO₃ 质量分数为 30% 的条件下表现出最高的压电输出, 此时开路电压为 11.5 V, 短路电流为 220 nA, 足以驱动 9 个绿色 LED 正常工作。这种柔性仿生能量收集装置可以轻松佩戴在手腕上。通过敲击桌子, 最大短路电流可达 40 nA, 这表明压电能量收集器在可穿戴电子设备中的应用潜力巨大。此外, 基于该技术制备了 1 种仿生可穿戴能量收集器, 通过不同的运动收集能量, 安装在自行车轮胎上通过轮胎滚动来充电。这项研究为设计多样化和复杂几何结构的 3D 打印策略提供了方法, 并为柔性、可穿戴、自供电的机电能量收集器的进一步应用奠定了基础。

常见的压电纳米复合材料形状只有简单的纤维或薄膜, 为了解决单一形状难以适应人体结构, 不利于压电能量收集的问题, TAO 等^[54]利用多材料熔融丝制造技术, 开发 1 种可打印的、高性能的柔性压电纳米复合材料丝, 并利用该丝制造 3D 压电纳米复合结构, 如图 7a 所示。通过该法制作的八面体填充图案制造的多材料 3D 打印柔性压电纳米复合鞋底, 在标准的人体踩踏下可以产生的峰值电压约为 20 V。通过研究不同结构的压电纳米复合结构的电压输出, 以及制造的压电纳米复合鞋底能量器, 展示了该方法在人体能量收集应用中的潜力。这项

研究为设计和制造柔性压电器件用于人体能量收集应用开辟了新的途径。

近年来，具有压电性质的生物材料由于其优异的生物相容性而备受关注。纤维素是地球上最常见且完全可生物降解的生物聚合物，具有压电性质^[55]。然而，纤维素材料在实际应用中受结构的限制，特别是在实现三维柔性结构的复杂加工方面的限制。使用纤维素纳米晶等高纵横比纳米纤维结构材料制备的热压电纳米发电机在压电响应方面表现出色。

然而，这些方法在结构设计和加工步骤上存在一定的局限性。SAHA 等^[56]采用全 3D 打印技术，设计并制备了具有复杂结构的基于纤维素纳米晶的全 3D 打印热压电纳米发电机 (Py-PNG)，如图 7b 所示，用于多种能量收集的自供心肺监测，实现了压电纳米发电机在人机界面的应用。采用全 3D 打印技术，该纳米发电机具有出色的机械能收集性能和灵敏度，并使该心肺检测设备无需电池或外部电源供应便能准确检测心脏脉搏和呼吸。

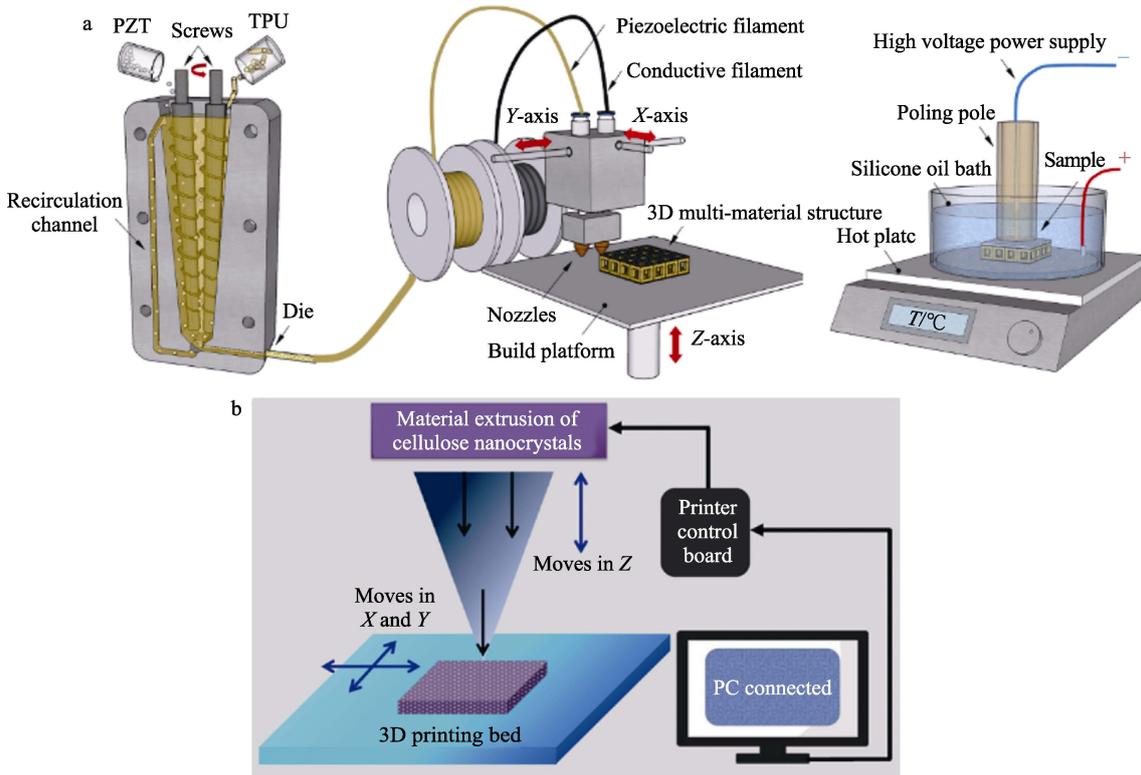


图 7 多材料三维打印柔性压电纳米复合材料晶格的制造过程示意图：(1) 压电纳米复合材料长丝的制造过程〔基体为热塑性聚氨酯 (TPU)、填料为锆钛酸铅 (PZT) 纳米颗粒〕；(2) 多材料三维打印过程 (黄色丝线为开发的热塑性聚氨酯/PZT 压电纳米复合材料丝线；黑色丝线为市售热塑性聚氨酯/炭黑导电纳米复合材料丝线)；(3) 使用定制极化站的极化过程 (a)^[54]；基于数控技术的油墨开发 3D 打印和表征示意图 (b)^[56]

Fig. 7 Schematic diagrams of fabrication process of multi-material 3D printed flexible piezoelectric nanocomposite lattice: (1) Fabrication process of piezoelectric nanocomposite filaments (matrix: thermoplastic polyurethane, filler: PZT nanoparticles); (2) Multi-material 3D printing process (yellow filament: developed TPU/PZT piezoelectric nanocomposite filament; black filament: commercially available TPU/carbon black conductive nanocomposite filament); (3) Polarization process using a custom polarization station (a)^[54]; Schematic diagram of 3D printing and characterization of CNC-based ink development (b)^[56]

3D 打印可以制造复杂的几何形状和结构，而传统的微细加工技术很难实现这些几何形状和结构。这样就能设计出针对特定应用进行优化的能量收集器，并提高其性能和效率。3D 打印还可实现能量收集器设计的快速原型制作和测试，从而加快新技术和新应用的开发。3D 打印还可为特定用户定制个性化的能量收集器，从而提高其舒适性和可用性。但是，3D 打印的压电能量收集器也存在一些问题，

如打印材料的压电特性可能低于传统制造材料，限制了能量收集器的能量转换效率和输出功率，影响其实际应用。此外，3D 打印会在打印材料中引入缺陷和瑕疵，影响成品的机械和电气性能。解决上述问题的方法是优化打印过程和参数，以提高打印材料的质量，例如：使用新的打印技术或开发新的打印材料；对印刷材料进行后处理，以增强其压电特性；对材料进行退火或极化处理等。解决上述问题，

3D 打印才有可能实现压电能量采集在可穿戴健康监测设备、智能服装和其他便携式电子产品中更广阔地应用。

3.3 自组装

自组装是材料在没有外部干预的条件下自发组成所需结构的过程。压电能量收集器可以使用自组装技术, 如自下而上的组装或模板辅助组装。自组装可以建立高度有序的均匀结构, 并可用于制造纳米级能量收集装置。然而, 与微细加工或 3D 打印相比, 此过程的可控性和可扩展性较差, 而且由于缺陷和杂质的存在, 自组装的采集器性能较低^[57]。

压电纳米线在电子学、光电子学、传感器和生物科学等领域具有广泛的应用。特别是基于 ZnO 等压电材料的纳米发电机, 可以将纳米尺度运动所产生的机械能转化为电能。这种方法有潜力将生物机械能或超声振动能和生物流液压能转化为电能, 对于人体自供电纳米系统所使用的纳米人体压电能量收集器的发展具有重要意义。ZHANG 等^[58]发明了 1 种无模板方法, 通过高压结晶制备富勒烯 C₆₀/PVDF 纳米复合材料, 实现了 β 相晶体 PVDF 纳米线阵列的制备, 这些纳米线具有中空结构。通过调节温度和压力, 成功制备了大规模垂直排列的压电纳米线阵列。这种方法利用高压下的物理相互作用, 通过碳 60 (C₆₀) 诱导聚合物的自组装, 实现了 PVDF 纳米线的可控生长。这种具有独特结构的 PVDF 纳米线阵列在人体自供电无线纳米器件和纳米系统的能量收集方面具有多样化的应用潜力。

肽纳米管是一种有潜力的能量收集材料。过去的研究主要集中在垂直排列的肽纳米管上, 而水平排列的肽纳米管在能量收集方面的应用较少。ALMOHAMMED 等^[59]利用在柔性基底上制备的掺杂氧化石墨烯 (GO) 和未掺杂的水平排列压电二苯丙氨酸肽纳米管 (PNTs) 进行能量收集, 该种工艺制成的肽-氧化石墨烯复合材料纳米管拥有更好的稳定性和导电性, 使其开路电压达到 (6.6 ± 0.5) V, 输出电流达到 (63.8 ± 1.4) nA, 比单独的 PNTs 更高。这为水平排列的肽纳米管作为柔性能量收集器在人体上的应用提供了可能性。与垂直排列的 PNTs 相比, 使用水平排列的 PNTs 的优势在于它们更容易集成到可穿戴设备和其他柔性应用中。因为水平排列的 PNTs 可通过润湿差和外加电场沉积到柔性基底上, 从而可以更方便地在柔性基底上排列 PNTs 以及制作基于 PNTs 的复合材料。相比之下, 垂直排列的 PNTs 是由基底上的种子层生长出来的, 种子层倒置并漂浮在饱和二苯丙氨酸溶液上, 随着溶液蒸发沉积到柔性基底上, 相对来讲这种工艺更难控制, 而且可能与柔性基底不兼容。

用于人体能量收集的佩戴式或植入式设备需要具备高性能和低感官干扰等特点。然而, 目前的技术仍存在一些限制, 如设备的厚度、重量和穿戴舒适度等问题。曾有学者提出: 将超薄、超轻、透气的薄膜作为佩戴在皮肤上的设备。然而, 由于当前电纺技术的限制, 这些薄膜的功能表面通常是平面。鉴于现有技术的局限性, 研究人员希望开发同时具有几何梯度并且具有透气、超薄、超轻结构的新型三维微结构阵列, 为各种需要低感官干扰的设备提供能量。ZHANG 等^[60]通过自组装技术, 开发了多功能的电纺微金字塔阵列 (EMPA), 结合超薄、超轻、透气的结构, 为各种在皮肤上佩戴的设备赋予了卓越的性能。这些设备在压力感知和人体能量收集等应用中展现出优异的性能。通过 EMPA 可以在较宽的频率范围内对自然手指操作时的超弱指尖脉冲进行检测, 并具有 19 kPa^{-1} 的高灵敏度、 0.05 Pa 的超低检测限和 $\leq 0.8 \text{ ms}$ 的超快响应。此外, EMPA 纳米发电机通过高压电输出实现了可靠的生物力学能量收集。基于 EMPA 的灵活自组装在个体保健和人机交互方面展现出巨大的潜力, 具有无干扰且佩戴舒适的优点。

自组装技术使结构设计更加灵活, 可以制造出所需尺寸和形状的 EMPA。基于 EMPA 的压电纳米发电机具有较高的压电输出, 可实现对人体所产生的能量进行高效收集。使用 EMPA 制作的人体压电能量收集器在医疗保健、行为监测、个人保护、自供电电子设备和人机交互等领域的应用潜力巨大。此外, 自组装还能将多种材料和组件集成到单个设备中, 从而简化制造过程, 并减小能量收集器的整体尺寸和重量; 自组装还可以实现能量收集器的高产量和低成本制造, 从而加速新技术的开发和商业化。自组装也可以制造出具有高度灵活性和适形性的能量收集器, 从而提高其在可穿戴和植入设备中的舒适性。利用这些优势, 自组装使压电能量采集在人体能量采集领域实现更多的应用。

4 结束语与展望

压电材料从被发现至今应用已有百年历史, 从最初只是简单利用压电石英材料制作超声探测器追踪潜艇, 到如今对压电材料的进一步探索, 其广泛应用于压电滤波器、微位移器、驱动器和传感器等电子器件中, 在卫星广播、电子设备、生物以及航空航天等高新技术领域具有重要地位。随着材料、工艺以及微观结构等技术的突破, 应用于人体领域压电材料的研究也越发深入。本文所综述的人体用压电能量收集器在医疗、健康监测、可穿戴技术和环境监测等领域具有广阔的应用前景。随着压电材

料和能量收集器技术的不断发展, 压电能量收集器将成为这些领域中的重要组成部分, 为人们的生活和健康提供更多的便利和保障。

压电材料行业具有较高的技术门槛。目前, 中国压电材料行业是以较为简单的陶瓷和晶体材料为主, 由于材料技术相较于国外顶尖水平尚有差距, 落实在产业产品上的动力也稍显不足。虽然中国压电材料的需求较高, 但是国内一定规模的压电材料生产企业较少, 进口厂商占据高端产品领域, 国内企业主要集中在中低产品领域, 而且同质化较严重。随着国内电子行业等新兴产业的发展, 压电陶瓷相关生产企业的规模持续增长, 陶瓷工艺成熟壁垒相对较低, 产业化程度高, 广泛应用于医疗、电子、物联网等领域。目前, 纳米压电陶瓷复合材料是适合中国行业发展和技术储备的人体压电能量收集器的最佳选择, 其兼具陶瓷压电材料的压电性能和复合材料的柔性以及生物相容性, 应该立足于成熟技术, 提高市场产品的自主化程度, 立足于产业发展, 扩大市场规模, 来推进高端产品技术的成熟和应用。

要解决已发现的不足, 关键是要提高研发能力, 促进学术界、工业界和政府之间的合作, 并投资于先进的制造工艺。通过加强基础研究设施、促进跨学科合作、提供充足的资金和激励措施, 克服当前的局限性, 加快压电材料和能量收集器技术的产业化进程。此外, 促进国际合作和知识交流也有助于缩小国内研究与全球标准之间的差距。

未来的人体用压电能量收集器的研究方向和重点将主要集中在以下几个方面: (1) 材料和结构的优化, 提高能量转换效率和输出水平; (2) 多能量源的采集, 增加总体的输出电压和电流水平; (3) 提高柔性和可穿戴性能; (4) 自供能系统的实现; (5) 环境友好和可持续性。这些研究将有助于推动压电能量收集器的发展, 使其能够更好地适应不同的应用场景, 为医疗、健康监测、可穿戴技术和环境监测等领域提供更多的便利和保障。同时, 也有助于推动能源技术的创新和可持续发展。

参考文献:

- [1] CALIO R, RONGALA U B, CAMBONI D, *et al.* Piezoelectric energy harvesting solutions[J]. *Sensors*, 2014, 14(3): 4755-4790.
- [2] CHAI B, SHI K M, WANG Y L, *et al.* Modulus-modulated all-organic core-shell nanofiber with remarkable piezoelectricity for energy harvesting and condition monitoring[J]. *Nano Letters*, 2023, 23(5): 1810-1819.
- [3] TAKAHASHI K, ONO K, ARAI H, *et al.* Detection of pathologic heart murmurs using a piezoelectric sensor[J]. *Sensors*, 2021, 21(4): 1376.
- [4] LE SCORNEC J, GUIFFARD B, SEVENO R, *et al.* Self-powered communicating wireless sensor with flexible aero-piezoelectric energy harvester[J]. *Renewable Energy*, 2022, 184: 551-563.
- [5] FUKADA E. History and recent progress in piezoelectric polymers[J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, 2000, 47(6): 1277-1290.
- [6] CHEN R M, JIANG L M, ZHANG T F, *et al.* Eco-friendly highly sensitive transducers based on a new KNN-NTK-FM lead-free piezoelectric ceramic for high-frequency biomedical ultrasonic imaging applications[J]. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 2019, 66(6): 1580-1587.
- [7] LIU Y, DING L B, DAI L, *et al.* All-ceramic flexible piezoelectric energy harvester[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(52): 2209297.
- [8] GAMBOA B, BHALLA A, GUO R. Assessment of PZT (soft/hard) composites for energy harvesting[J]. *Ferroelectrics*, 2020, 555(1): 118-123.
- [9] PROMSAWAT N, PROMSAWAT M, JANPHUANG P, *et al.* CNTs-added PMNT/PDMS flexible piezoelectric nanocomposite for energy harvesting application[J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2018, 187(1): 70-79.
- [10] SUKUMARAN S, CHATBOURI S, ROUXEL D, *et al.* Recent advances in flexible PVDF based piezoelectric polymer devices for energy harvesting applications[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2021, 32(7): 746-780.
- [11] YU H L (俞红鲤), LIU Q (刘茜), XU T T (徐婷婷). Research progress of macro fiber composites[J]. *Micronanoelectronic Technology (微纳电子技术)*, 2022, 59(10): 975-982, 1003.
- [12] HABIB M, LANTGIOS I, HORNBOSTEL K. A review of ceramic, polymer and composite piezoelectric materials[J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2022, 55(42): 423002.
- [13] ZHANG X F, XIA W M, LIU J J, *et al.* PVDF-based and its copolymer-based piezoelectric composites: Preparation methods and applications[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2022, 51(10): 5528-5549.
- [14] YANG Y, PAN H, XIE G Z, *et al.* Flexible piezoelectric pressure sensor based on polydopamine-modified BaTiO₃/PVDF composite film for human motion monitoring[J]. *Sensors and Actuators A-Physical*, 2020, 301: 111789.
- [15] WANKHADE S H, TIWARI S, GAUR A, *et al.* PVDF-PZT nanohybrid based nanogenerator for energy harvesting applications[J]. *Energy Reports*, 2020, 6: 358-364.
- [16] LUSCHI L, IANNACCONE G, PIERI F. A critical review of reduced one-dimensional beam models of piezoelectric composite beams[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2019, 30(8): 1148-1162.
- [17] BATRA N, DEOL R S, SINGH M, *et al.* Mechanically coupled cantilever beam structure for piezoelectric energy harvesting[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2023, 33(3): 034001.
- [18] WANG L, WU Z T, LIU S, *et al.* Uniform stress distribution of bimorph by arc mechanical stopper for maximum piezoelectric vibration energy harvesting[J]. *Energies*, 2022, 15(9): 3268.
- [19] LEE M S, KIM C I, PARK W I, *et al.* Energy harvesting performance of unimorph piezoelectric cantilever generator using interdigitated electrode lead zirconate titanate laminate[J]. *Energy*, 2019, 179: 373-382.
- [20] YUE Y G, HOU Y D, ZHENG M P, *et al.* High power density in a piezoelectric energy harvesting ceramic by optimizing the sintering temperature of nanocrystalline powders[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(15): 4625-4630.
- [21] FU J, HOU Y D, GAO X, *et al.* Highly durable piezoelectric energy harvester based on a PVDF flexible nanocomposite filled with oriented BaTi₂O₅ nanorods with high power density[J]. *Nano Energy*, 2018, 52: 391-401.
- [22] IZADGOSHAB I, LIM Y Y, TANG L, *et al.* Improving efficiency of piezoelectric based energy harvesting from human motions using double pendulum system[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 184: 559-570.
- [23] GAO F, LIU G Y, FU X L, *et al.* Lightweight piezoelectric bending beam-based energy harvester for capturing energy from human knee motion[J]. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, 2022, 27(3): 1256-1266.
- [24] NABAHI S, ZHANG L H. Frequency tuning and efficiency improvement

- of piezoelectric MEMS vibration energy harvesters[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2019, 28(1): 77-87.
- [25] SUKUMARAN S, CHATBOURI S, ROUXEL D, *et al.* Recent advances in flexible PVDF based piezoelectric polymer devices for energy harvesting applications[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2021, 32(7): 746-780.
- [26] BALPANDE S S, KALAMBE J P, PANDE R S. Development of strain energy harvester as an alternative power source for the wearable biomedical diagnostic system[J]. *Micro & Nano Letters*, 2019, 14(7): 777-781.
- [27] BEYAZ M I, TAT F, OZKAYA K Y, *et al.* Hybrid magnetic-piezoelectric energy harvester for power generation around waistline during gait[J]. *Journal of Electrical Engineering & Technology*, 2020, 15(1): 227-233.
- [28] SHI J J, LUO Z H, ZHU D B, *et al.* Optimization a structure of MEMS based PDMS ferroelectret for human body energy harvesting and sensing[J]. *Smart Materials and Structures*, 2019, 28(7): 075010.
- [29] LEE C, PARK H, LEE J H. Recent structure development of poly(vinylidene fluoride)-based piezoelectric nanogenerator for self-powered sensor[J]. *Actuators*, 2020, 9(3): 57.
- [30] SHI C D (施成东), YU S Y (于淑艳), LI C J (李从举). Influence of electrospun nanofiber orientation on its properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(12): 2426-2434.
- [31] AL-SUHAIMI E A, ALJAFARY M A, ALFAREED T M, *et al.* Nanogenerator-based sensors for energy harvesting from cardiac contraction[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2022, 10: 900534.
- [32] KAPAT K, SHUBHRA Q T H, ZHOU M, *et al.* Piezoelectric nanobiomaterials for biomedicine and tissue regeneration[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(44): 1909045.
- [33] SALIM M, SALIM D, CHANDRAN D, *et al.* Review of nano piezoelectric devices in biomedicine applications[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2018, 29(10): 2105-2121.
- [34] ZHANG Z, CHEN Y, GUO J S. ZnO nanorods patterned-textile using a novel hydrothermal method for sandwich structured-piezoelectric nanogenerator for human energy harvesting[J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, 2019, 105: 212-218.
- [35] LU H W, SHI H J, CHEN G R, *et al.* High-performance flexible piezoelectric nanogenerator based on specific 3D nano BCZT@Ag hetero-structure design for the application of self-powered wireless sensor system[J]. *Small*, 2021, 17(37): 2101333.
- [36] CHANG S S, CHEN C, JIANG X P, *et al.* Improved chemical defects, domain structure and electrical properties of BiFeO₃-BaTiO₃ lead-free ceramics by simultaneous Na/Bi codoping and quenching process[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(10): 16191-16198.
- [37] VEERALINGAM S, BADHULIKA S. Lead-free transparent flexible piezoelectric nanogenerator for self-powered wearable electronic sensors and energy harvesting through rainwater[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(10): 12884-12896.
- [38] FAN W, ZHANG C, LIU Y, *et al.* An ultra-thin piezoelectric nanogenerator with breathable, superhydrophobic, and antibacterial properties for human motion monitoring[J]. *Nano Research*, 2023, 16(9): 11612-11620.
- [39] NAZAR A M, EGBE K J I, JIAO P. Hybrid piezoelectric and triboelectric nanogenerators for energy harvesting and walking sensing[J]. *Energy Technology*, 2022, 10(6): 2200063.
- [40] BEIGH N T, SINGH S, GOSWAMI A, *et al.* Dual piezoelectric/triboelectric behavior of BTO/SU-8 photopatternable nanocomposites for highly efficient mechanical energy harvesting[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2022, 8(10): 2200338.
- [41] DONG K, PENG X, WANG Z L. Fiber/fabric-based piezoelectric and triboelectric nanogenerators for flexible/stretchable and wearable electronics and artificial intelligence[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(5): 1902549.
- [42] HE J, QIAN S, NIU X S, *et al.* Piezoelectric-enhanced triboelectric nanogenerator fabric for biomechanical energy harvesting[J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103933.
- [43] NAVAL S, BEIGH N T, MUKHERJEE D, *et al.* Flexible V-shaped piezoelectric-triboelectric device for biomechanical energy harvesting and sensing[J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2022, 55(36): 365501.
- [44] FENG H Z, BU L, LI Z S H, *et al.* Multimodal MEMS vibration energy harvester with cascaded flexible and silicon beams for ultralow frequency response[J]. *Microsystems & Nanoengineering*, 2023, 9(1): 33.
- [45] GULER Z, VAZQUEZ I R, JACKSON N. Multi-functional 0-3 composite polyimide films for microsystem applications[J]. *Smart Materials and Structures*, 2023, 32(7): 075015.
- [46] ALGIERI L, TODARO M T, GUIDO F, *et al.* Flexible piezoelectric energy-harvesting exploiting biocompatible AlN thin films grown onto spin-coated polyimide layers[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(10): 5203-5210.
- [47] ALEKSANDROVA M. Polymeric seed layer as a simple approach for nanostructuring of Ga-doped ZnO films for flexible piezoelectric energy harvesting[J]. *Microelectronic Engineering*, 2020, 233: 111434.
- [48] ARADOAEI M, CIOBANU R C C, SCHREINER C, *et al.* Three-dimensional printable flexible piezoelectric composites with energy harvesting features[J]. *Polymers*, 2023, 15(11): 2548.
- [49] LI H, SONG Y S, KIM T W, *et al.* Fully printed flexible piezoelectric nanogenerators with triethoxyvinylsilane (TEVS) coated barium titanate (BTO) nanoparticles for energy harvesting and self-powered sensing[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2022, 307(9): 2200235.
- [50] KOROGLU L, AYAS E, AY N. 3D printing of polyvinylidene fluoride based piezoelectric nanocomposites: An overview[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(10): 2100277.
- [51] ZHOU X, PARIDA K, HALEVI O, *et al.* All 3D printed stretchable piezoelectric nanogenerator for self-powered sensor application[J]. *Sensors*, 2020, 20(23): 6748.
- [52] TU R, SPRAGUE E, SODANO H A. Precipitation-printed high-beta phase poly(vinylidene fluoride) for energy harvesting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(52): 58072-58081.
- [53] PEI H R, SHI S H, CHEN Y H, *et al.* Combining solid-state shear milling and FFF 3D-printing strategy to fabricate high-performance biomimetic wearable fish-scale PVDF-based piezoelectric energy harvesters[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(13): 15346-15359.
- [54] TAO R, SHI J H, GRANIER F, *et al.* Multi-material fused filament fabrication of flexible 3D piezoelectric nanocomposite lattices for pressure sensing and energy harvesting applications[J]. *Applied Materials Today*, 2022, 29(SC): 101596.
- [55] CHEN Q, TAN K, HUANG X H, *et al.* High-sensitivity chitin nanofiber-coated series piezoelectric quartz crystal humidity sensors[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2023, 23(10): 10316-10323.
- [56] SAHA M C, MAITY K, MONDAL A. Cellulose nanocrystal-based all-3D-printed pyro-piezoelectric nanogenerator for hybrid energy harvesting and self-powered cardiorespiratory monitoring toward the human-machine interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(11): 13956-13970.
- [57] SONG E P (宋恩鹏), JIN Q (靳权), LIU Z (刘钊), *et al.* Study on the effect and application scope of controllably synthesizing the barium titanate micro-nano ceramics by the self-assembly and sintering method[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2023, 37(17): 111-116.
- [58] ZHANG D P, TIAN P F, CHEN X, *et al.* Fullerene C₆₀-induced growth of hollow piezoelectric nanowire arrays of poly(vinylidene fluoride) at high pressure[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 77: 29-36.
- [59] ALMOHAMMED S, THAMPI A, BAZAID A, *et al.* Energy harvesting with peptide nanotube-graphene oxide flexible substrates prepared with electric field and wettability assisted self-assembly[J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 128(11): 115101.
- [60] ZHANG J H, LI Z T, XU J, *et al.* Versatile self-assembled electrospun micro-pyramid arrays for high-performance on-skin devices with minimal sensory interference[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5839.