

柔性压电纳米发电机

徐奇, 顾陇, 秦勇*

兰州大学物理科学与技术学院, 纳米科学与技术研究所, 兰州 730000

* 联系人, E-mail: qinyong@lzu.edu.cn

2015-06-29 收稿, 2015-08-01 修回, 2015-08-06 接受, 2015-08-18 网络版发表

国家自然科学基金(51322203, 51472111)和中央高校基本科研业务费专项资金(lzujbky-2014-m02)资助

摘要 随着功能器件朝着小型化、低能耗方向的发展, 开发出与之适应的电源成为一个亟需解决的问题. 利用压电纳米线优越的力学性能与对微弱力具有高度敏感性的特点, 纳米发电机可以将自然界或日常生活环境中的无规则机械能转化为电能, 为功能器件供电问题提供了一个可能的解决方案. 本文从纳米发电机的工作原理出发, 探讨了直流纳米发电机、交流纳米发电机的工作机制, 随后就柔性纳米发电机的研究现状做了简要的概述.

关键词 柔性器件, 纳米发电机, 能量收集, 压电, 生物相容性

探求可再生、清洁能源是应对能源危机与环境污染的一个有效途径. 在大功率的能源需求方面, 目前人们试图通过水力发电、风力发电、太阳能、潮汐等清洁可再生能源逐步取代传统的石油、煤矿等不可再生传统能源. 目前, 随着纳米科技的发展, 便携式、嵌入式功能器件正朝着小尺度与低能耗方面发展. 功能器件只需要功率在微瓦至毫瓦级的电源就能工作^[1]. 为这些功能器件寻求可持续、清洁的能源来代替传统的电池, 可以解决废旧电池带来的污染. 另外, 随着功能器件尺寸的缩小, 传统电池在尺寸上也难以与之匹配, 比如说心脏起搏器, 目前医用的起搏器接近2/3的体积是电池. 因此在这个能量尺度下, 新的供能设备应同时具有能量来源清洁、可持续且体积小特点.

人体的日常活动如血液流动、行走、打字等, 所产生的机械能与功能化器件工作所需的能量在尺度上是匹配的^[1]. 这些能量所共有的特点是: 强度微弱、频率低且频谱广. 传统的压电换能器虽然能收集振动能, 但它们难以驱动而且只有在材料的共振频

率附近才会有很好的性能. 2006年, 王中林教授研究组^[2]发明了压电纳米发电机, 利用ZnO纳米线将机械能转换为电能. 压电纳米发电机所基于的纳米材料相对于块体材料具有优良的力学性能^[3,4], 且对外界微小的力具有很高的灵敏度, 因此它们能够有效地搜集人体活动与外界微弱的机械能, 从而有望解决大规模分散布置功能器件的供电问题. 截至目前, 为了提高发电机的性能, 材料的选取从ZnO^[5]扩展至ZnS^[6], GaN^[7], CdS^[8], InN^[9], PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃^[10], BaTiO₃^[11], PVDF^[12], 结构的设计从基于单根线^[9]到横向纳米线阵列集成^[13]、垂直纳米线阵列集成^[14], 而且实现了机械运动源与压电纳米线无需直接接触的非接触式机械能收集^[15]. 把纳米发电机与一些功能器件结合形成一个自供能系统, 靠收集环境中的机械能为功能器件如PH传感器^[16]、UV光传感器^[16]、气压传感器^[17]、环境监测传感器^[18]等供电也已实现. 目前随着压电纳米发电机的发展, 其中柔性纳米发电机更适合于收集人体活动所产生的机械能, 因此本文将介绍以柔性纳米发电机为主题, 分别介绍纳米发电

引用格式: 徐奇, 顾陇, 秦勇. 柔性压电纳米发电机. 科学通报, 2016, 61: 1288–1297

Xu Q, Gu L, Qin Y. Flexible piezoelectric nanogenerators (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 1288–1297, doi: 10.1360/N972015-00724

机的工作原理、类别和柔性纳米发电机的发展.

1 工作原理

首先给出压电本构方程, 接下来综述研究纳米发电机行为的2种不同方法. 第1种是基于静态分析, 它可对纳米发电机的工作原理给出一个详尽的解释. 第2种是动态分析, 给出纳米发电机的频率依赖性. 此部分针对的是不考虑具有内部自由载流子浓度的压电材料, 铁电压电材料即可归于这一类. 对于考虑了内部载流子浓度的, 由于载流子对压电势有一定屏蔽作用, 为了尽可能地削弱载流子对压电势的屏蔽, 在电极制备方面需要做肖特基接触, 对于这一部分将于下一节单独讨论.

1.1 本构方程

$$D=dT+\varepsilon^T E, \quad (1)$$

$$S=s^E T+d' E, \quad (2)$$

其中, D 为电位移矢量, E 为电场, T 为应力张量, S 为应变张量, d 为压电应变常数, d' 为压电应变常数的转置, ε^T 为自由介电常数, s^E 为短路弹性顺应常量.

1.2 静态分析

2007年, Gao和Wang^[19]给出了压电纳米发电机的悬臂梁模型. 此文中, 应变 S 和电场 E 被选为自变量, 相应的压电本构方程如下:

$$D=eS+\varepsilon^S E, \quad (3)$$

$$T=c^E S-e' E, \quad (4)$$

其中, ε^S 为机械夹持介电常数, c^E 为短路劲度系数常量, e 为压电应力常数, e' 为压电应力常数的转置. 忽略n型ZnO内部的自由载流子浓度, 引入微扰参数 λ 且以 λe 代替 e 对式(3)和(4)做微扰处理. 微扰级数保持为一级, 且忽略压电场对材料力学性能的影响可得:

$$T=c^E S, \quad (5)$$

$$\rho_R=-\nabla \cdot (eS), \quad (6)$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon^S \nabla \varphi)=-\rho_R. \quad (7)$$

观察式(5)~(7), 可以采取3个步骤去解决一个压电问题. 首先忽略材料的压电性质, 解力学方程. 其次, 根据第1步得出的应变场得到等效载流子浓度. 最后借助于第2步得到的载流子浓度去解泊松方程进而得出材料内部的压电势. 从上面的分析可得出, 不同的应变对应于不同的等效载流子分布, 进而在材料内

部会产生不同的压电势分布. 如果逆向考虑这个问题, 原则上能根据所需要的压电势分布设计材料所应具备的应力分布情况. 压电势分布可由式(8)给出:

$$\varphi(r, \theta)=f_y[2(1+\nu)e_{15}+2\nu e_{31}-e_{33}][(3\kappa_{\perp}+\kappa_0)r/(\kappa_{\perp}a+\kappa_0a)-r^3/a^3]a^3 \sin\theta/(8\kappa_{\perp}I_{xx}E), \quad (8)$$

其中, κ_{\perp} 为ZnO纳米线的介电常数, κ_0 为真空介电常数, a 为纳米线的半径, r 和 θ 分别为柱坐标系的径向和角度分量. 把相关常数带入方程, 可得出压电势的分布. 当侧向力施加于ZnO纳米线的自由端时, 它的拉伸面和压缩面分别拥有正和负的压电势, 且基于一级微扰近似得出的解析结果与对耦合方程通过有限元法处理所得出的结果相差不大. 当探针电极与ZnO的具有正电势的拉伸面接触时如图1(a)所示, 电流沿逆时针流动, 当探针电极与具有负电势的压缩面接触时如图1(b)所示, 电流沿顺时针流动.

1.3 动态分析

在这个部分, 为了使分析尽可能的简单却不失其主要的物理意义, 把ZnO纳米线暂时当做1个平行板. 对式(1)的两端对时间 t 取导数, 可得:

$$\partial D/\partial t=d\partial T/\partial t+eT\partial E/\partial t, \quad (9)$$

$$\partial D/\partial t=i/A, \quad (10)$$

$$C=\varepsilon TA/h, \quad (11)$$

其中, i 为电流, A 为纳米线的截面积, h 为纳米线的高度, C 为纳米线的电容. 将式(10), (11)带入(9), 可以得出:

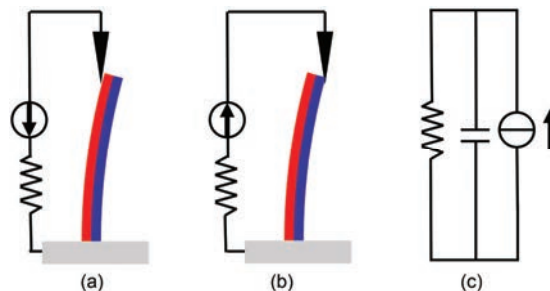


图1 (网络版彩色)纳米发电机的工作原理. (a) 当探针与ZnO带正电的拉伸面接触时, 电流的方向; (b) 当探针与ZnO带负电的压缩面接触时, 电流的方向; (c) 动态模式下发电机的等效电路图

Figure 1 (Color online) The working principle of nanogenerator. (a) The flow of current when the probe is in contact with the ZnO's positive charged tensile face; (b) the flow of current when the probe is in contact with the ZnO's negative charged compressive face; (c) the equivalent circuit when the nanogenerator works in the dynamic mode

$$i = d\delta F/\delta t + C\delta V/\delta t. \quad (12)$$

因此, 纳米发电机可以等效为1个理想电流源与1个电容的并联, 如图1(c)所示. 如果负载为纯电阻, 假定施加的外力 $F = F_0 \exp(-j\omega t)$ 其中 j 为虚数单位, ω 为外力的角频率, 则外电路中得到的平均功率为

$$P_{\text{平均值}} = \omega^2 d^2 F_0^2 R / [2(1 + \omega^2 R^2 C^2)]. \quad (13)$$

2 基于ZnO的纳米发电机工作模式

2.1 直流纳米发电机

最初的纳米发电机由一台探针包裹了Pt的原子力显微镜 (AFM)^[2], n型ZnO纳米线阵列组成. 由于Pt的高功函数, 在Pt与ZnO的接触面上会形成1个肖特基结. 探针与ZnO从接触到离开过程中, 在外电路上将会监测到1个瞬态的电压信号(图2). 这个过程可以分为3个步骤. 第1个过程起于探针与ZnO刚接触, 止于纳米线达到最大形变. 在这个过程中, 由于压电效应其拉伸面会产生正电势, 压缩面会产生负电势, 电子从底电极通过外电路流向AFM的探针. 此时, 肖特基结反向偏置, 电子会积累在这个界面处, 与此同时保证纳米线内部的压电势不会被屏蔽. 这个过程进行得非常缓慢以至于在外电路中探测不到电信号. 第2个过程起于探针从拉伸面滑至纳米线横截面的中部电势为零处. 由于局部电势由负的降为零, 在界面处积累的电子将会通过外电路回流至底电极, 尽管这个过程比第1个过程略快, 但是它的信号仍旧非常小. 第3个过程发生在当探针接触到纳米线的压缩面时. 此时, 肖特基结处于正向偏置, 纳米线靠近探针的部分能带上升, 电子由ZnO流向探针直至压电势被完全屏蔽. 这个过程远快于前面两个过程, 因此在外电路中产生一个可探测的信号. 上述过程可由图2(d)证实, 电压信号只有在纳米线过了最大形变之后才被探测出来.

由上述分析可知在信号的产生过程中, ZnO内部的自由载流子浓度和探针与ZnO接触面的肖特基势垒会对纳米发电机的性能产生很大的影响. 降低肖特基势垒或增加ZnO内部的载流子浓度均会导致输出电信号变小. 这一点在实验与理论上都得到了证实^[20-22].

2.2 交流纳米发电机

对直流纳米发电机的分析可以得出, 3个过程中,

只有1个过程能产生可探测电信号, 这大大降低了纳米发电机的效率. 2008年Yang等人^[23]设计了一种新型的交流纳米发电机. ZnO细线两端固定于1个较厚的基底上, 且两端的电极至少有一处形成肖特基接触, 周期性地弯曲-释放基底在外电路中将会得到1个交流的电信号. 这种设计可以增强器件的耐用性, 且易于集成、便于封装. 除此之外, 它们的输出约是直流发电机的15~100倍. 具体的工作原理如下: 纳米线的左端具有肖特基势垒, 其右端为欧姆接触. 当基底被弯曲时, 正和负的压电势会在纳米线的两端产生, 至于哪端为正哪端为负这取决于ZnO纳米线c轴的朝向. 假定压电势在肖特基结处是正的, 欧姆接触端的压电势相对于左端将会上升. 电子将会从左端通过外电路流向右端, 直到两端的费米能级达到平衡. 由于反向偏置肖特基结的存在, 电子将会在界面处积累. 这能防止压电势被屏蔽. 当基底从弯曲状态被释放为自由状态时, 左边的费米能级将会降低, 肖特基界面处积累的电子将会通过外电路回流至左端, 直至两边的费米能级重新达到平衡. 当肖特基端的电势为负时, 情况会稍有不同. 在这个过程中, 电子会从右端流向左端并且进入到纳米线内部去部分屏蔽压电势, 这时产生的电流将会较前者小.

由上面的分析可知, 交流纳米发电机由于具有快速的形变率, 充分利用了直流纳米发电机的前两个过程, 在外电路中产生了可观测的电信号. 相对于直流纳米发电机充分利用了机械能, 因此发电效率也更高.

3 柔性纳米发电机

柔性纳米发电机的制备方案有2种: (1) 将压电材料附着于柔性基底上; (2) 将压电材料与聚合物材料复合, 使它兼具压电材料的高压电系数与聚合物材料优异的力学性能. 接下来分别对通过以上2种方式来实现的柔性纳米发电机的制备过程及相关性质做简要概述.

3.1 基于纤维的编织型纳米发电机

2008年, 第1个基于纤维-纳米线复合结构的而且是低频、微弱机械运动驱动的压电纳米发电机(图3(a))诞生^[24]. 制备发电机的第1步是利用湿化学法在纤维表面生长均匀的纳米线阵列(图3(c)). 先在纤维表面溅射一层氧化锌种子层, 然后以水热法生长氧

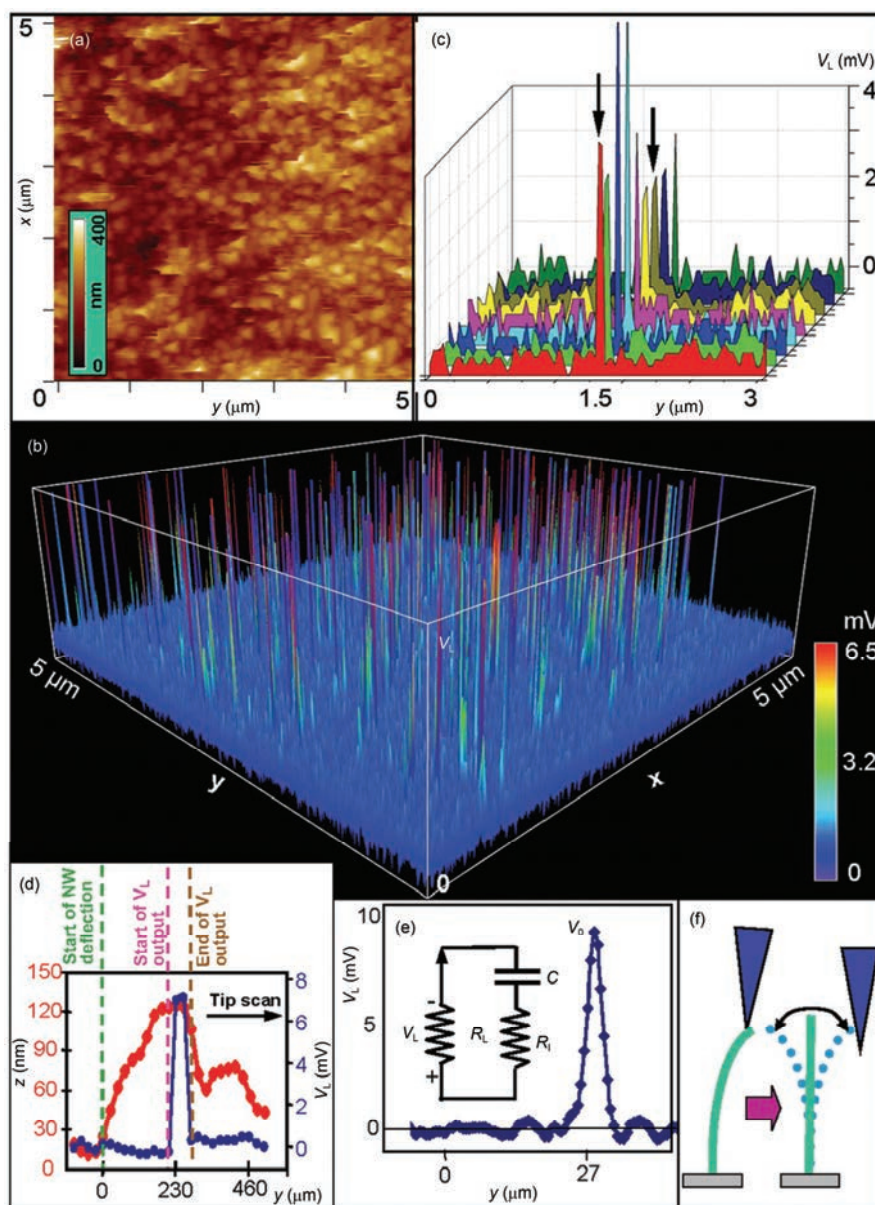


图2 (网络版彩色)接触模式下压电ZnO纳米线的机电耦合放电过程. 纳米线阵列的拓扑图(a)与相应的电压输出图(b). (c) 在1 min的时间内, 当AFM探针扫过垂直纳米线时, 一系列的电压输出信号; (d) 弯曲纳米线过程中的拓扑图(深色)及输出电压图(浅色); (e) 当AFM探针扫过纳米线时的电压输出信号; (f) AFM探针扫过后, 纳米线的共振^[2]

Figure 2 (Color online) The discharging process of the piezoelectric ZnO nanowire in contact mode. Topography image (a) and corresponding output voltage image (b) of the NW arrays; (c) a series of line profiles of the voltage output signal when the AFM tip scanned across a vertical NW at a time interval of 1 min; (d) topography image (darker color) and voltage output image (light color); (e) the voltage signal when the AFM probe scans over the nanowire; (f) the resonance of the nanowire when the AFM probe scans it over^[2]

化锌阵列, 最后用正硅酸乙酯(TEOS)浸泡. TEOS会在毛细作用下, 进入种子层与纤维间的裂纹和氧化锌阵列的间隙, 从而牢固地将纳米线束缚在纤维上, 增强了其机械性能. 当弯曲纤维时, 氧化锌阵列还能够完好地附着在纤维上, 这对于纤维基纳米发电机是极为重要的. 而纳米发电机的具体设计则是用2根

以同样方式生长了纳米线的纤维, 不同的是在其中一根上镀上一层金, 将2根纤维缠绕在一起(图3(b)), 通过拉动一根纤维来驱动纳米发电机(图3(a)), 得到了开路电压1 mV, 短路电流5 pA的纤维基纳米发电机. 该研究使得可穿戴、可植入体内的弹性纳米发电机成为可能. 2013年, Bai等人^[25]在上述研究的基础上

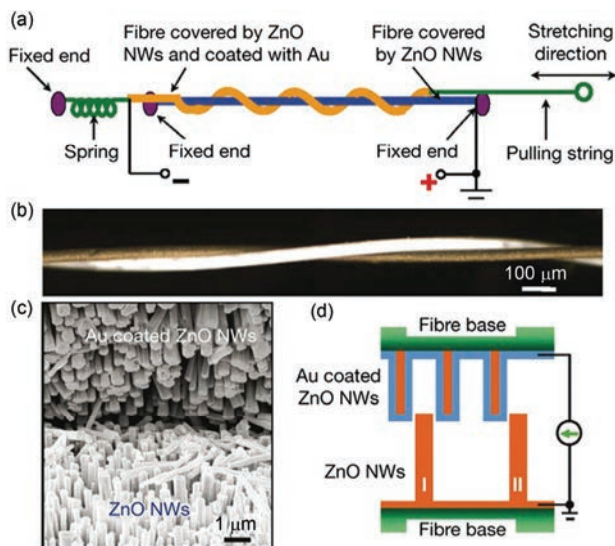


图3 (网络版彩色)纤维基纳米发电机。(a) 纤维基纳米发电机的实验装置简图;(b) 相互缠绕的纤维的光学照片;(c) 两根纤维之间的横向纳米线阵列的界面;(d) 两根纤维之间横向纳米线阵列界面的示意图^[24]

Figure 3 (Color online) Fibre-based nanogenerator (a) Schematic experimental set-up of the fibre-based nanogenerator; (b) an optical micrograph of a pair of entangled fibres; (c) SEM image at the “teeth-to-teeth” interface of two fibres covered by nanowires; (d) schematic illustration of the teeth-to-teeth contact between the two fibres covered by nanowires^[24]

制备了二维编织结构的纳米发电机。这种纳米发电机模仿了织物的编织结构，其中一类纤维表面生长有ZnO阵列，所不同的是另外一根纤维表面包覆的是功函数更高的Pd，通过这2种纤维的纵横交织，最终能产生3 mV的开路电压、17 pA短路电流，并能和纤维基的紫外探测器形成一个自供能系统。该发电机能靠微弱的空气流动产生1.2 mV的电压。

2011年，Li和Wang^[26]制得了纤维基的交流压电纳米发电机。制备这种发电机时，第1步先在碳纤维的表面生长出密集的ZnO纳米棒阵列，以碳纤维和ZnO纳米线为2个电极，当发电机受到1个径向的压力时，沿径向产生的压电势驱动外电路中电子流动而产生电信号。驱动该发电机靠的2根纤维之间的正压力，从而使其具有不同于前面2种纤维基发电机的特点，它可以在非接触模式下靠外界气压的变化而工作，比如转动的轮胎、血管等。

2015年，Zhang等人^[27]将BaTiO₃纳米线与聚氯乙烯在二甲基乙酰胺内分散均匀，然后通过纺丝法成功制备出单根复合纤维，在纺丝过程中具有高长径比的BaTiO₃纳米线因受到很大的剪切力以致于能在

纤维内一致取向。由于具有压电活性的材料被封装在聚合物内，且相对于ZnO，BaTiO₃具有高得多的压电系数，这使得纤维的耐用性及压电系数得到了提高。

3.2 复合型发电机

2010年，Hu等人^[28]将锥状ZnO纳米线与PMMA复合制备出了复合型压电纳米发电机。纳米发电机的制作过程如下：先在kaption薄膜上蒸镀上电极，然后旋涂一层PMMA。锥状纳米线通过超声分散到乙醇溶液中。将锥形纳米线溶液分散到旋涂好的PMMA膜上。溶液挥发完全后，纳米线会均匀的分散在PMMA表面，但是其横向的取向是随机的。然后多次重复旋涂PMMA和分散氧化锌纳米线。这个设计中以下几点需要精确控制。首先，选用的纳米线必须为锥状；其次，旋涂的PMMA要非常平整；最后，分散的锥状纳米线不能重叠和团聚。这种结构的电极是处于上下表面上的，它利用锥状纳米线结构的不对称性在基底法向方向形成宏观电势。PMMA的平整度则有效地保证了锥状纳米线投影分量的方向一致性。纳米线的重叠和团聚也会引起同样的问题，所以要避免。此项研究利用的是ZnO纳米锥的投影分量，由于其锥角不大，因此对ZnO的利用率不高，但是它的工艺简单，解决了ZnO随机分散下c轴取向不一致而造成的压电势互相屏蔽的问题。

2013年，Lee等人^[29]制备了一款超柔的压电纳米发电机，其结构是在Al箔上旋涂一层PMMA防止上下电极之间的短路以及提高水热法生长出来的ZnO纳米线的产量，在PMMA上面溅射一层ZnO种子层，然后上面生长ZnO纳米线阵列，最后在上面再次旋涂PMMA后溅射Al电极。此器件可以贴于旗帜上，靠风吹动旗帜时表面的波动来收集能量，也可以贴于脸上，靠脸上的面部表情来收集能量。这种复合结构、水热生长的ZnO c轴取向一致，相比于前面的工作，对ZnO的有效利用率提高了许多，但由于ZnO较低的压电系数其输出不高。

2012年，Park等人^[30]利用水热合成的BaTiO₃纳米颗粒，石墨烯如单壁或多壁碳纳米管和还原氧化石墨烯与PDMS通过机械搅拌形成压电纳米复合物(P-NC)，然后将其夹在表面覆盖有PDMS的电极之间制得了一种纳米复合物发电机(图4)。碳首先作为一种分散剂能使BaTiO₃纳米颗粒在PDMS中分散得比

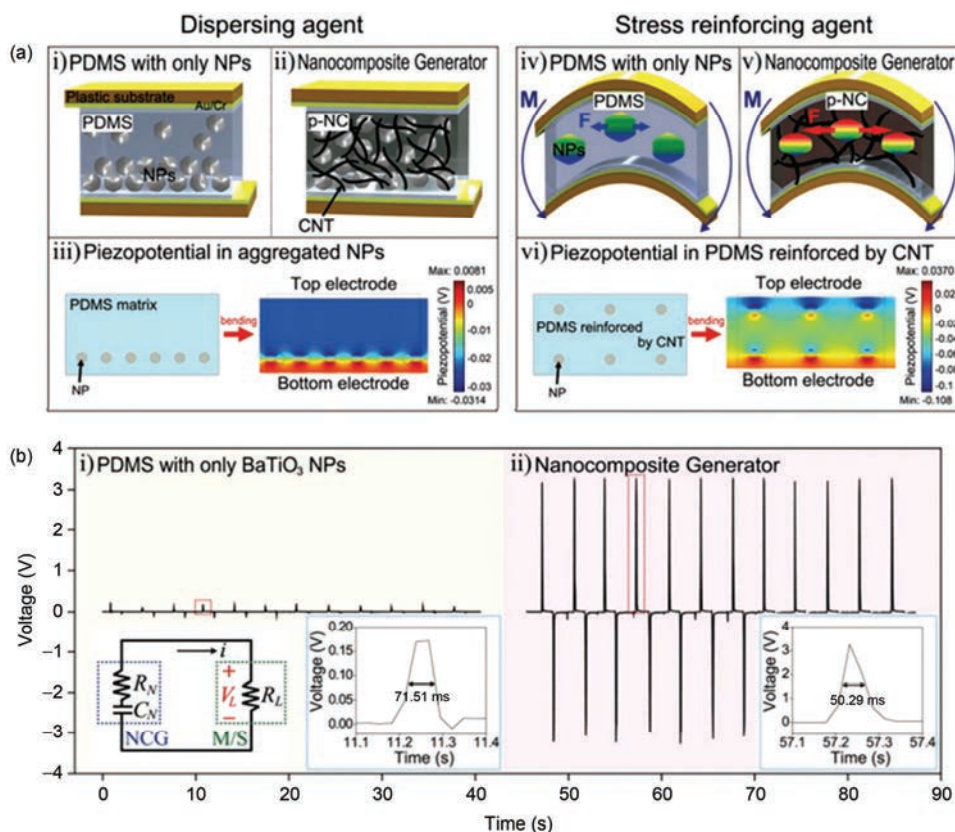


图4 (网络版彩色) (a) 纳米复合材料发电机(NCG)的侧视图和用来解释碳纳米作用计算出来的压电势分布图; (b) 由仅含有BaTiO₃纳米颗粒与纳米复合材料组成的发电机的输出电压信号^[30]

Figure 4 (Color online) (a) Schematics of the cross-sectional structure of NCG devices and the calculated piezopotential distributions for explaining the role of CNTs; (b) the output voltages generated from a device containing only BaTiO₃ NPs and a NCG device^[30]

较均匀;其次它可以提高施加到BaTiO₃纳米颗粒上的应力,这两种作用均可提高发电机的输出电压(图4(a));最后由碳纳米管网络形成的导电通路能够降低发电机的内阻。BaTiO₃这种铁电压电材料具有比ZnO材料高得多的压电系数,因此其输出得到了进一步的提高。

2013年,Zeng等人^[31]制备了一个包括电极在内的全纤维基纳米发电机,其中压电活性材料为电纺制备的NaNbO₃-PVDF无纺布,电极为聚氨酯与包覆了银的聚酰胺编织而成的布。相对于之前的金属或沉积了金属膜的电极,这种柔性电极克服了前者抗疲劳特性差与后者在形变时由于剪切力导致的电极脱落问题。2015年,Chen等人^[32]利用电流体动力学拉伸技术来实现PVDF柱与电极间自连接,这种方法很好地解决了接触的稳定性问题。

在含铅压电陶瓷中,PZT由于具有高的压电系数、剩余极化矢量^[33,34],被广泛地应用于机械能电能

转换器件中^[35,36]。2012年,Bai等人^[37]利用水热法生长的具有优良力学性能的单晶PZT在PET基底上制得了一个发电机,并将其置于一个类似血管收缩舒张的环境下,结合1个紫外探测器,能给此紫外探测器供电。2012年,Wu等人^[38]利用定向电纺的PZT然后再将其置于涂抹PDMS的PET基底上,两端溅射过电极后得到了具有柔性的织物式发电机。这种设计使得PZT纤维高度取向,且提高了器件的集成度。

尽管通过静电纺丝法可以制备出高压电系数的PZT纳米线,但是烧结后的PZT纳米纤维很脆,且没有办法制备出很厚的定向薄膜。2013年,Gu等人^[39]将定向的PZT纳米线薄膜与PDMS相结合,以此来提高薄膜的柔韧性,再将横向排列的纳米线阵列旋转成为垂直取向的纳米线阵列(图5)。这种方式不仅可以制得超长的PZT纳米线阵列,而且还可以集成大量的PZT纳米线。阵列的长度极大地影响纳米发电机的输出电压,并联纳米线的数量则会影响输出电流。所以

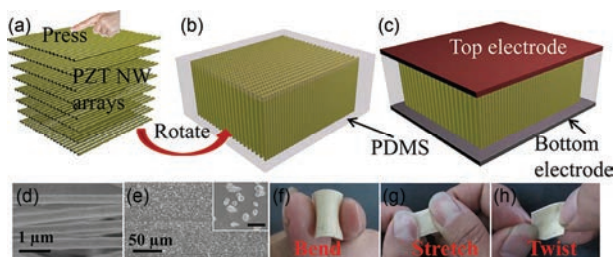


图5 (网络版彩色)纳米发电机的制备过程和结构表征。(a)~(c)利用区域定向的电纺纳米纤维来制备高输出纳米发电机的步骤;(d)区域定向的电纺PZT纳米纤维的SEM照片;(e)垂直取向的超长PZT阵列的扫描电子显微镜(SEM)顶视图。插图为局部放大图其标尺为2 μm;(f)~(g)不同形变下的垂直取向超长PZT阵列的光学照片,它们显示了相当好的柔性与稳定性^[39]

Figure 5 (Color online) Fabrication process and structure characterization of the NG. (a)~(c) Experiment setup for fabricating the high-output NG using the regionally orientated electrospinning nanofibers; (d) SEM image of the regionally oriented electrospinning PZT nanofibers; (e) top-view SEM images of the fabricated VANA. The inset is a magnified image with scale bar of 2 μm; (f)~(h) optical photographs of PZT array under different deformations that show their flexibility and robustness^[39]

这种方式能够同时提高输出电压和输出电流。其输出电压和电流最高分别可达209 V, 50 μA。这样在前面的基础上实现了超长铁电纤维的三维集成。

这种将弹性聚合物与压电材料复合在一起的发电机,其耐用性得到了很大的提升。由于聚合物与压电材料的杨氏模量相差太多,外加应力时,压电材料本身所受到的应变不大。提高压电材料在复合物中的含量虽然会提升其性能,但会降低整个器件的柔性。

3.3 生物相容性、可植入式发电机

此类发电机主要是针对可植入式医疗设备如心脏起搏器等。此类发电机除需具备柔性外还需具备生物相容性。2008年, Li等人^[40]首次报道了ZnO纳米线具备细胞水平上的生物相容性与生物安全性。尽管ZnO纳米线具有很好的生物相容性,但其较低的压电系数,限制了它的应用范围。2014年, Yuan等人^[42]对具有高压电系数的无铅压电陶瓷 $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BZT-BCT)(压电系数~620 pC/N^[41])的生物相容性进行了研究,这种新型材料具有很好的生物相容性。用该材料制得的发电机皮下植入兔子的背部后,通过周期性按压兔子的背部,发电机能产生0.13 nA的电流(图6(b)),5周后带有发电机的兔子依旧能健康的生活,对比发电机周围的组织(图6(e)~(f))与离发电机稍远些的组织(图6(g)~(h)),并未发现组织损伤、撕裂、鼓胀、嗜中性粒细胞浸润,因此这

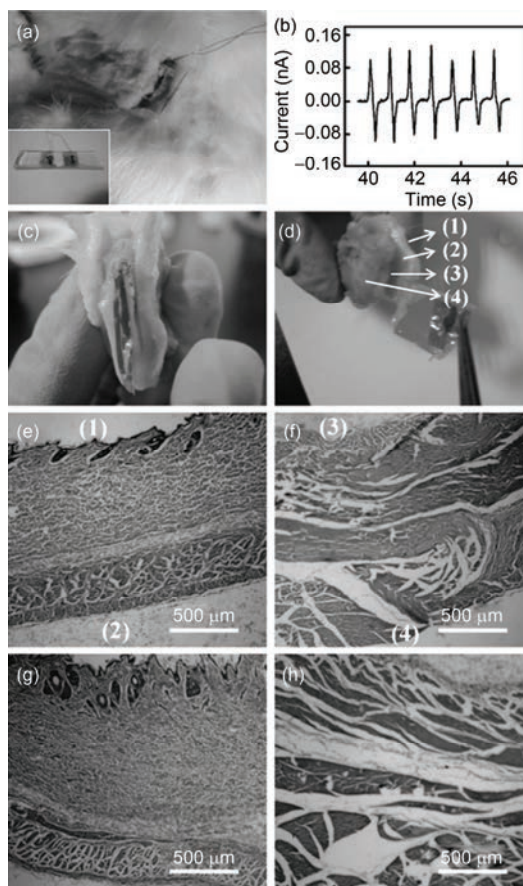


图6 在体内对发电机的生物相容性研究。(a)植入兔子背部的发电机的光学照片。插图显示的是发电机的光学照片;(b)体内发电基地输出电流;(c)发电机与其周围的组织;(d)发电机与其周围组织的分离。(e)~(h)兔子组织的H&E染色图;(e)对应于图6(d)中,发电机一侧位于(1)和(2)的兔子皮肤;(f)对应于图6(d)中,发电机一侧位于(3)和(4)的兔子皮肤;(g)作为对照组的兔子皮肤。(h)作为对照组的兔子肌肉^[43]

Figure 6 Investigation of the NG' biocompatibility *in vivo*. (a) Optical image of the biocompatible NG implanted in the rabbit's back. The insert shows the optical image of the NG; (b) the current of the NG *in vivo*; (c) the NG and the surrounding tissue; (d) the NG and the surrounding tissue were carefully separated; (e)~(h) The H&E stained images of rabbit's tissue; (e) the skin of the rabbit wick adjacent to one side of the NG corresponding to (1) and (2) in Figure 6(d); (f) the muscle of the rabbit which adjacent to the other part of the NG corresponding to (3) and (4) in Figure 6(d); (g) the skin of the rabbit as a control group; (h) the muscle of the rabbit as a control group^[43]

种发电机在体内可植入器件供电方面具有很大的潜力。该工作解决了器件作为一个整体的生物相容性问题,但是其输出电流太小,在体内的应用受到了很大的局限。2015年, Cheng等人^[43]在此基础上,将BZT-BCT置于含有一定量铁粉的PDMS上,制备出了置于体内但可以通过改变外部磁场来驱动其工作的非接触式压电纳米发电机,其最大输出电压、电流

可分别达到3.9 V和1.17 μA 。这项研究解决了体内纳米发电机由于体内机械能微弱或不稳定而造成的输出低的问题。

4 结论和展望

纳米发电机自2006年诞生以来,其输出电压和输出电流得到不断地提高,尤其是输出电压已经超

过200 V。不过,过低的输出电流仍然是限制其应用的一个瓶颈,如何提高纳米发电机的输出电流成为该领域的一个巨大挑战。而对于柔性纳米发电机来说,寻求高压电系数的材料、提高发电机的功率密度、与聚合物复合提高其柔性及稳定性、合成具有生物相容性的材料为体内嵌入式功能器件供电应是一个趋势。

参考文献

- 1 Wang Z L. Nanogenerators for Self-powered Devices and Systems. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 2011
- 2 Wang Z L, Song J H. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 2006, 312: 242–246
- 3 Agrawal R, Peng B, Espinosa H D. Experimental-computational investigation of ZnO nanowires strength and fracture. *Nano Lett*, 2009, 9: 4177–4183
- 4 Wang Z L, Gao R P, Pan Z W, et al. Nano-scale mechanics of nanotubes, nanowires, and nanobelts. *Adv Eng Mater*, 2001, 3: 657–661
- 5 Zhu G, Wang A C, Liu Y, et al. Functional electrical stimulation by nanogenerator with 58 V output voltage. *Nano Lett*, 2012, 12: 3086–3090
- 6 Lu M Y, Song J H, Lu M P, et al. ZnO-ZnS heterojunction and ZnS nanowire arrays for electricity generation. *ACS Nano*, 2009, 3: 357–362
- 7 Lin L, Lai C H, Hu Y F, et al. High output nanogenerator based on assembly of GaN nanowires. *Nanotechnology*, 2011, 22: 475401
- 8 Lin Y F, Song J H, Ding Y, et al. Piezoelectric nanogenerator using CdS nanowires. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 022105
- 9 Huang C T, Song J H, Tsai C M, et al. Single-InN-nanowire nanogenerator with up to 1 V output voltage. *Adv Mater*, 2010, 22: 4008–4013
- 10 Chen X, Xu S Y, Yao N, et al. 1.6 V nanogenerator for mechanical energy harvesting using PZT nanofibers. *Nano Lett*, 2010, 10: 2133–2137
- 11 Park K I, Xu S, Liu Y, et al. Piezoelectric BaTiO₃ thin film nanogenerator on plastic substrates. *Nano Lett*, 2010, 10: 4939–4943
- 12 Cha S N, Kim S M, Kim H J, et al. Porous PVDF as effective sonic wave driven nanogenerators. *Nano Lett*, 2011, 11: 5142–5147
- 13 Zhu G, Yang R S, Wang S H, et al. Flexible high-output nanogenerator based on lateral ZnO nanowire array. *Nano Lett*, 2010, 10: 3151–3155
- 14 Wang X D, Song J H, Liu J, et al. Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves. *Science*, 2007, 316: 102–105
- 15 Cui N Y, Wu W W, Zhao Y, et al. Magnetic force driven nanogenerators as a noncontact energy harvester and sensor. *Nano Lett*, 2012, 12: 3701–3705
- 16 Xu S, Qin Y, Xu C, et al. Self-powered nanowire devices. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 366–373
- 17 Hu Y F, Xu C, Zhang Y, et al. A nanogenerator for energy harvesting from a rotating tire and its application as a self-powered pressure/speed sensor. *Adv Mater*, 2011, 23: 4068–4071
- 18 Lee M, Bae J, Lee J, et al. Self-powered environmental sensor system driven by nanogenerators. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3359–3363
- 19 Gao Y F, Wang Z L. Electrostatic potential in a bent piezoelectric nanowire. The fundamental theory of nanogenerator and nanopiezotronics. *Nano Lett*, 2007, 7: 2499–2505
- 20 Liu J, Fei P, Song J H, et al. Carrier density and Schottky barrier on the performance of DC nanogenerator. *Nano Lett*, 2008, 8: 328–332
- 21 Gao Y F, Wang Z L. Equilibrium potential of free charge carriers in a bent piezoelectric semiconductive nanowire. *Nano Lett*, 2009, 9: 1103–1110
- 22 Kim T Y, Kim S W, Kim H, et al. Effects of acceptor dopants on the enhanced piezoelectric potential of ZnO nanowires: Limiting free charge-carrier density through neutralizing donors. *J Comput Electron*, 2014, 13: 606–612
- 23 Yang R S, Qin Y, Dai L M, et al. Power generation with laterally packaged piezoelectric fine wires. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4: 34–39
- 24 Qin Y, Wang X D, Wang Z L, et al. Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging. *Nature*, 2008, 451: 809–813
- 25 Bai S, Zhang L, Xu Q, et al. Two dimensional woven nanogenerator. *Nano Energy*, 2013, 2: 749–753
- 26 Li Z T, Wang Z L. Air/liquid-pressure and heartbeat-driven flexible fiber nanogenerators as a micro/nano-power source or diagnostic sensor. *Adv Mater*, 2011, 23: 84–89
- 27 Zhang M, Gao T, Wang J S, et al. Single BaTiO₃ nanowires-polymer fiber based nanogenerator. *Nano Energy*, 2015, 11: 510–517
- 28 Hu Y F, Zhang Y, Xu C, et al. High-output nanogenerator by rational unipolar assembly of conical nanowires and its application for

- driving a small liquid crystal display. *Nano Lett*, 2010, 10: 5025–5031
- 29 Lee S M, Bae S H, Lin L, et al. Super-flexible nanogenerator for energy harvesting from gentle wind and as an active deformation sensor. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 2445–2449
- 30 Park K I, Lee M, Liu Y, et al. Flexible nanocomposite generator made of BaTiO₃ nanoparticles and graphitic carbons. *Adv Mater*, 2012, 24: 2999–3004
- 31 Zeng W, Tao X M, Chen S, et al. Highly durable all-fiber nanogenerator for mechanical energy harvesting. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2631–2638
- 32 Chen X L, Tian H M, Li X M, et al. A high performance P(VDF-TrFE) nanogenerator with self-connected and vertically integrated fibers by patterned EHD pulling. *Nanoscale*, 2015, 7: 11536–11544
- 33 Guo R, Cross L E, Park S E, et al. Origin of the high piezoelectric response in PbZr_{1-x}Ti_xO₃. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 5423–5426
- 34 Jaffe B, Roth R S, Marzullo S. Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics. *J Appl Phys*, 1954, 25: 809–810
- 35 Mutsuo I, Minoru Kuribayashi K, Akito E, et al. Lead zirconate titanate thick-film ultrasonic transducer for 1 to 20 MHz frequency bands fabricated by hydrothermal polycrystal growth. *Jpn J Appl Phys*, 2005, 44: 4342
- 36 Kanda T, Makino A, Ono T, et al. A micro ultrasonic motor using a micro-machined cylindrical bulk PZT transducer. *Sens Actuator A Phys*, 2006, 127: 131–138
- 37 Bai S, Xu Q, Gu L, et al. Single crystalline lead zirconate titanate (PZT) nano/micro-wire based self-powered UV sensor. *Nano Energy*, 2012, 1: 789–795
- 38 Wu W W, Bai S, Yuan M M, et al. Lead zirconate titanate nanowire textile nanogenerator for wearable energy-harvesting and self-powered devices. *ACS Nano*, 2012, 6: 6231–6235
- 39 Gu L, Cui N Y, Cheng L, et al. Flexible fiber nanogenerator with 209 V output voltage directly powers a light-emitting diode. *Nano Lett*, 2013, 13: 91–94
- 40 Li Z, Yang R S, Yu M, et al. Cellular level biocompatibility and biosafety of ZnO nanowires. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 20114–20117
- 41 Liu W F, Ren X B. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 257602
- 42 Yuan M M, Cheng L, Xu Q, et al. Biocompatible nanogenerators through high piezoelectric coefficient 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ nanowires for *in-vivo* applications. *Adv Mater*, 2014, 26: 7432–7437
- 43 Cheng L, Yuan M M, Gu L, et al. Wireless, power-free and implantable nanosystem for resistance-based biodetection. *Nano Energy*, 2015

Flexible piezoelectric nanogenerators

XU Qi, GU Long & QIN Yong

Institute of Nanoscience and Nanotechnology, School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Nowadays, miniaturization, functionalization and low power consumption are the developing directions of personal electronic devices because of the portable and implantable requirements. Developing an energy source with a comparable size to power the electronic devices is desirable and of great challenge. Piezoelectric nanowires based nanogenerators (NGs) can harvest tiny and irregular mechanical energy in the surroundings and turn them into electricity via piezoelectric effect. NGs can be used to power the functional devices. Since the invention of NG in 2006, it has developed quickly, until now it has been successfully combined with functional devices such as UV sensor, pH sensor and environmental monitoring sensor to form the self-powered systems. In this review, the piezoelectric NGs' working principle is described firstly. It focuses on the ferroelectric materials which do not have internal free carriers. The static analysis gives a detailed working mechanism of the NG. The dynamic analysis gives the frequency dependence of the NG's output. Next, the working mechanism of the ZnO based NGs is discussed. Compared with the NGs fabricated by ferroelectric materials, the ZnO based NGs' working process is also affected by the ZnO's internal free carriers. According to whether the direction of the NG's output current is changed, ZnO NGs have been categorized into DC mode and AC mode. In the section of DC ZnO NG, the electron's transportation in the circuit is described in detail. The effect of the material's free carrier density and Schottky contact on the NG's output is analyzed. The working process of AC NG is described, subsequently. And its merits compared with the DC mode are also analyzed. Then, we review some typical papers about flexible NGs. The NGs have been categorized into fiber based woven NGs and composite based NGs. For each category, typical papers have been reviewed and each work's improvement and drawbacks has been analyzed. In addition, considering the development of the implantable medical devices, the biocompatible and implantable NGs aiming at providing power supply for the medical devices are also discussed. At last, this review puts forward the bottleneck of the flexible NGs and point out the future developing trend of the flexible NGs.

flexible devices, nanogenerators, harvesting energy, piezoelectric, biocompatible

doi: 10.1360/N972015-00724