

增材制造柔性压电材料的现状与展望

魏相霞¹, 张晓飞¹, 徐凯龙², 陈张伟³

(1. 青岛大学 自动化学院, 未来研究院, 山东省工业控制技术重点实验室, 青岛 266071; 2. 青岛大学 材料科学与工程学院, 青岛 266071; 3. 深圳大学 增材制造研究所, 深圳 518060)

摘要: 柔性压电材料作为一类重要的功能材料, 具有韧性好、可塑性强、轻量化等优点, 可以实现机械能和电能的相互转换, 并贴附在人体上实时获取人体或环境信息, 在运动检测、健康监测、人机交互等领域具有广阔的应用前景。为满足人们对柔性压电材料结构不断提高的要求, 增材制造技术被广泛用于制造压电材料。该技术有望突破传统压电材料加工和生产的技术瓶颈, 极大提升柔性压电产品的结构自由度和性能, 从而推动柔性压电材料应用的变革。本文在介绍压电材料分类和性能的基础上, 系统阐述了增材制造柔性压电材料的主要工艺种类, 包括熔融沉积、墨水直写、选择性激光烧结、电辅助直写、光固化和墨水喷射等; 总结了增材制造柔性压电材料的结构, 主要有多层结构、多孔结构和叉指结构; 介绍了增材制造柔性压电材料在能量收集、压电传感器、人机交互和生物工程中的应用进展; 最后总结和展望了增材制造柔性压电材料面临的挑战以及未来发展趋势。

关键词: 柔性压电材料; 增材制造; 陶瓷; 结构; 功能应用; 综述

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)09-0965-14

Current Status and Prospects of Additive Manufacturing of Flexible Piezoelectric Materials

WEI Xiangxia¹, ZHANG Xiaofei¹, XU Kailong², CHEN Zhangwei³

(1. Shandong Key Laboratory of Industrial Control Technology, Institute for Future (IFF), School of Automation, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 3. Additive Manufacturing Institute, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: As a kind of important functional material, flexible piezoelectric materials can realize the effective conversion between mechanical energy and electrical energy, with the advantages of good toughness, high plasticity and light weight. Therefore, they can be attached to the human body to obtain human or environment information in real time, which is widely used in the fields of motion detection, health monitoring, and human-computer interaction. Due to high requirements of various three-dimensional (3D) structures of the flexible piezoelectric materials, additive manufacturing has been extensively utilized to fabricate different kinds of piezoelectric materials. This technology is expected to break the bottleneck of traditional processing of piezoelectric material by improving the structural design freedom and the performance of flexible piezoelectric materials, and provides enormous potential and opportunities for the application of flexible piezoelectric materials. Based on the introduction of the classification and features of

收稿日期: 2024-01-29; 收到修改稿日期: 2024-02-29; 网络出版日期: 2024-03-08

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2020QE040); 国家自然科学基金(51975384); 广东省特支计划人才项目(2021TQ05Z151)
Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2020QE040); National Natural Science Foundation of China (51975384); Guangdong Special Support Plan Talent Project (2021TQ05Z151)

作者简介: 魏相霞(1989-), 女, 助教. E-mail: xiangxia@qdu.edu.cn

WEI Xiangxia (1989-), female, assistant professor. E-mail: xiangxia@qdu.edu.cn

通信作者: 陈张伟, 教授. E-mail: chen@szu.edu.cn

CHEN Zhangwei, professor. E-mail: chen@szu.edu.cn

flexible piezoelectric materials, this paper explained the main additive manufacturing technologies, including fused deposition modeling, direct ink writing, selective laser sintering, electric-assisted direct writing, stereolithography, and inkjet printing that commonly used in processing these materials. Then, various structural designs, such as multi-layer structure, porous structure, and interdigital structure for the flexible piezoelectric materials produced by different additive manufacturing approaches were reviewed. Moreover, the applications of additive manufactured flexible piezoelectric materials in energy harvesting, piezoelectric sensing, human-computer interaction, and bioengineering were introduced. Finally, the challenges faced by additive manufacturing on processing flexible piezoelectric materials and the development trends in the future were summarized and prospected.

Key words: flexible piezoelectric material; additive manufacturing; ceramic; structure; functional application; review

随着全球能源消耗不断增加, 工业生产对环境的副作用越来越强^[1]。再生清洁能源因其可持续性和环保性而成为热门话题。压电材料可以将机械能转化为电能, 因此受到广泛关注。目前, 对于压电材料能量收集技术的要求逐步提升, 如高效化、轻量化等^[2]。为迎接这一挑战, 研究人员尝试利用柔性压电材料制成可穿戴电子设备, 这些设备可以从人类活动中获取能量, 实现能源可持续供应^[3]。

柔性压电材料作为一种功能材料, 可以在弯曲、折叠、扭曲、压缩、拉伸时仍保持高效率的电性能、可靠性和集成度。与传统压电材料相比, 柔性压电材料制成的可穿戴电子设备具有巨大的应用前景和广阔的市场潜力^[4]。随着高端技术领域对压电材料结构要求越来越高, 传统的模压、切割等技术难以制作复杂结构器件, 这在一定程度上制约了柔性压电材料的发展。

增材制造(Additive Manufacturing, AM)技术, 又称 3D(Three-dimensional)打印, 可以实现三维结构的

快速定制, 特别适合制造复杂的柔性压电材料。与传统方法相比, 增材制造技术展现出以下优势^[5]。1)可以直接通过三维设计控制机电响应。面内和面外压电系数之间应变和耦合作用互相协同, 增加了器件的电压输出和灵敏度, 同时提高了机电转换效率。2)增材制造技术可以操纵和设计任意压电常数, 允许用户通过 3D 有源拓扑指定和编程电压响应, 从而实现材料中任意压电常数的自由组合, 并在任意方向上放大、反转或抑制这些响应。3)高分辨率增材制造技术可以制造复杂的形状和精确的结构, 无需额外的生产步骤。它可以提高压电器件的精度并显著改善其性能, 例如机械性能、灵敏度和传感效果。

增材制造柔性压电材料已成为国内外研究热点, 近十年来相关论文发表数量显著增长(图 1(a)), 但相关的发展现状与未来趋势的综述较少。本文分析了当前柔性压电材料的工艺种类及应用现状(图 1(b)), 并指出了该领域面临的问题与挑战以及未来的发展趋势。

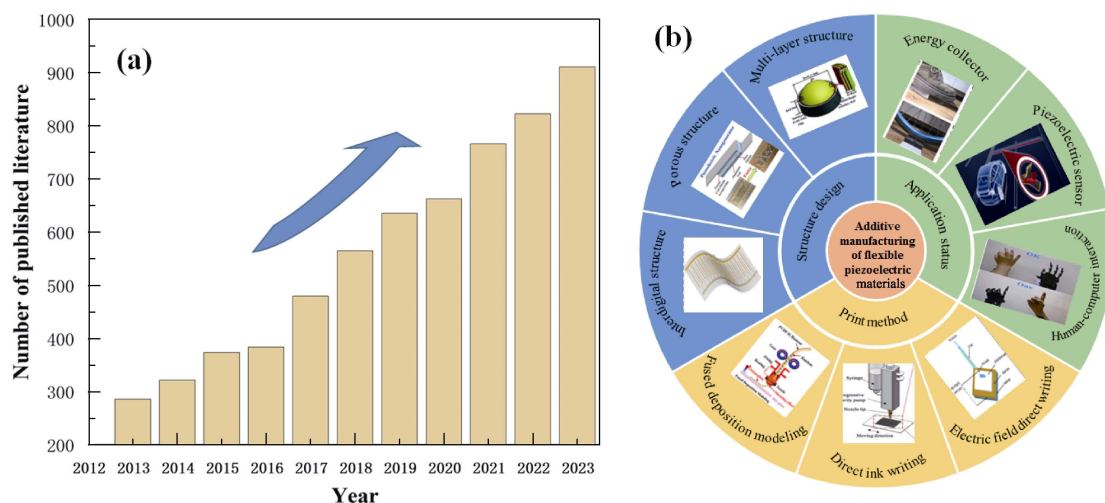


图 1 增材制造柔性压电材料概况

Fig. 1 Overview of additive manufacturing of flexible piezoelectric materials

(a) Amount of published papers (data from Web of Science); (b) Additive manufacturing approaches, structural design and applications of flexible piezoelectric materials

1 压电材料及其性能

根据材料的性质,常见的压电材料大致可分为三类:有机压电材料、无机压电材料以及压电复合材料。材料分类总结如图2所示。

1.1 有机压电材料

有机压电材料又称压电聚合物,主要由聚偏氟乙烯(Polyvinylidene Fluoride, PVDF)及其聚合物组成。由于其出色的电气性能,以及良好的可加工性、灵活性、耐久性和化学抗性^[6],这类压电材料被广泛用于制造柔性自供电能量采集器^[7-9]。

PVDF是由重复单元 $-(CH_2-CF_2)-$ 长链分子构成的压电聚合物^[10]。作为一种半晶体聚合物,PVDF有五种不同的晶体相(α 、 β 、 γ 、 δ 和 ϵ)^[11],其中非极性的 α 相可以通过聚合和熔体结晶过程产生^[12], β 相因其独特的结构,赋予了材料出色的压电性能而得到广泛研究^[13]。同时, γ 相在提高压电性能方面也有着重要作用^[14],增大 β 相与 γ 相含量是提高PVDF压电性能的关键。可以通过溶剂铸膜、高压^[15]、旋转^[16-17]、拉伸^[18]和强电场诱导^[19]等工艺获得PVDF极性相,以提高其压电性能。纯PVDF材料比较昂贵,且其脆性导致可加工性较差,无法满足许多实际需求^[20]。

根据有效介质理论,在聚合物基体中引入高介电常数、压电常数的陶瓷填料有利于提高复合材料的电性能,这也是目前提高PVDF压电性能最有效的方法^[21]。钛酸钡($BaTiO_3$, BTO)是一种较为常见的具有良好压电性能的陶瓷材料。Li等^[22]利用3D打印技术制备表面功能化的钛酸钡/PVDF复合薄膜,发现基于该复合薄膜的压电传感器具有优异的压电性能。

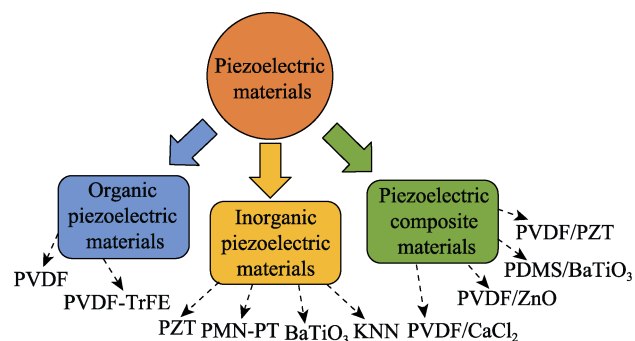


图2 压电材料分类总结

Fig. 2 Summary of classification of piezoelectric materials
PVDF: Polyvinylidene fluoride; PVDF-TrFE: Polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene; PZT: Lead zirconate titanate; PMN-PT: Lead magnesium niobate-lead titanate; KNN: Potassium sodium niobate; PDMS: Polydimethylsiloxane

1.2 无机压电材料

无机压电材料因其优异的电输出特性而受到广泛关注。压电陶瓷可按含铅和无铅进行分类:无铅压电陶瓷的材料体系主要有铌酸钾基陶瓷、钛酸钡基陶瓷、钛酸铋钠基陶瓷、铋层状陶瓷以及钨青铜结构陶瓷等^[23];含铅压电陶瓷的材料体系主要有铅镁钛酸盐陶瓷、铅锆钛酸盐陶瓷、钛酸铅基陶瓷等。其中基于钛酸铅的压电陶瓷显示出优异的压电性能^[24],但其脆性明显、易断裂,并且将铅基陶瓷集成到硅基微系统中需要高温制备,实现起来也很困难,大大限制了其应用。

相较于无机陶瓷材料硬度大和脆度高等缺点,无机柔性压电薄膜无疑是解决上述缺陷的有效措施之一。将压电材料独特的机电耦合特性与柔性电子技术交叉融合,有望进一步丰富柔性电子材料的功能^[25]。目前已有研究人员通过激光剥离^[26]、模板牺牲^[27]、直接制备^[28]、机械减薄^[29]等方法成功制备出无机柔性压电薄膜。

1.3 压电复合材料

压电复合材料是指将压电材料与其他材料(如聚合物、陶瓷、金属等)进行组合,形成具有综合性能的材料。通常情况下,用于能量收集的压电材料大部分都是压电复合材料。这种复合材料不但能够充分发挥压电材料的压电效应,而且能在其他方面获得额外优势。如将锆钛酸铅(PZT)^[30]、 $BaTiO_3$ 等材料融入到PVDF或聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)中,可以获得具有更好性能的压电材料。

Yang等^[31]通过超声涂层法成功开发了新的复合粉末,该粉末能够完美地结合 $BaTiO_3$ 的高压电常数和PVDF的灵活性,将压电常数 d_{33} 从0.7 pC/N提高到2.6 pC/N。Song等^[32]利用偶氮二甲酰胺(AC)原位化学发泡辅助熔融沉积成型方法,简单快速地制备了PVDF的复杂三维仿生骨结构。Wang等^[33]建立了一种与高性能 $BaTiO_3$ /PDMS复合材料相关的用于机电能量转换的新方法,该方法将可扩展的3D打印与介电泳相结合,通过在聚合物基质中排列压电陶瓷颗粒从而提高压电复合材料性能。又比如Huan等^[34]通过引入原位光还原反应构建了 $Ag/(K, Na)NbO_3$ 异质结构,将其分散在多壁碳纳米管(MWCNTs)掺杂的PDMS弹性基体中制备了柔性压电纳米发电机。实验观察到比之前更强的输出电流,表明化学异质结可以改善极化过程中施加到铌酸钾钠(KNN)粒子上的分电压,并显著增强电场下的偶极矩取向。

为了获得具有更高压电性能和结构灵活性的材料,人们探索了不同的路线,包括材料修改、结构设计和新型加工技术等^[35]。

2 柔性压电材料增材制造工艺

2.1 熔融沉积成型技术

熔融沉积成型(Fused Deposition Modeling, FDM)是最常用的 3D 打印技术之一。FDM 技术的工作原理是根据预定的轨迹,以固定的沉积速率从喷嘴挤出预热过的热塑性长丝材料,从而产生 3D 支架^[36]。该技术具有安全性能高、操作简单、成本较低、易打印多种材料等优点。

FDM 技术已广泛用于制备压电材料,如 Pei 等^[35]提出了一种 FDM 打印策略,用于制造高性能仿生可穿戴压电 PVDF/四苯基磷氯化物(TPPC)/BaTiO₃ 纳米复合能量收集器,该策略使得材料具有仿生鱼鳞状的复杂结构,为材料各类性能的优化提供了条件。在 FDM 技术的基础上, Liu 等^[37]首次开发了离子液体(IL)辅助的 FDM 技术(图 3(a)),用于直接打印 β 相 PVDF 压电器件。实验证明 IL 可以在 FDM 打印过程中诱导并保持 β 相晶体,从而确保打印出的 PVDF 材料中 β 相高达 98.3%。更重要的是, FDM 过程中提供的剪切力有助于偶极子的定向布置,使 PVDF 材料具有自极化特性。

然而,用于 FDM 的材料需要满足机械强度高、收缩率低、熔融温度适宜等要求,而且可能需要后期处理来提高 FDM 打印产品的表面质量,这显著制约了 FDM 技术在压电材料中的发展。

2.2 墨水直写成型技术

墨水直写(Direct Ink Writing, DIW)成型技术是一种基于挤压挤出的 3D 打印技术,打印过程如图 3(b)所示。DIW 技术的特点是操作方便、经济高效、材料选择范围广及材料含量高,广泛用于制造多种材料,如电子材料和压电材料等^[38]。

Wang 等^[39]制备了 Ag 包覆的陶瓷异质结颗粒,其与 PDMS 弹性基体结合制成柔性陶瓷聚合物,然后利用 DIW 打印出复合网格支架。实验发现打印的三维网格表现出足够的灵活性和弹性。Chen 等^[40]采用 DIW 技术制备了具有超高 BaTiO₃ 含量和超强韧性的多级孔结构 BaTiO₃/PDMS 复合材料。超高的陶瓷含量及构建的多级孔结构极大地提高了复合材料的力学和压电性能,为制造具有高含量和复杂结构的柔性能量收集装置提供了借鉴。此外, Han 等^[41]首次开发了一种溶剂交换辅助的 DIW 打印策略来

构建准确且稳定的三维 PVDF。溶剂交换过程不仅能够完全保留长丝尺寸且产生微孔以放大形变,而且促进了 PVDF 结晶和 β 相的形成。总之, DIW 压电材料的几何形状十分丰富,包括薄膜^[39,42]、空心圆柱体^[43]和作为可穿戴鞋跟鞋垫的平面块体^[44]等。然而,设计复杂三维结构的压电材料受到很大限制。1)溶剂蒸发辅助的 DIW 技术不可避免地会导致急剧收缩,并且在去除溶剂期间产品翘曲会造成程序测量存在显著偏差,最终导致 3D 打印产品质量出现问题。2)需要精心配制打印墨水,才能确保其可打印性和沉积后保持 3D 形状的能力。因此,迫切需要解决 DIW 打印存在的技术问题,以更好地将其用于制备压电材料。

2.3 选择性激光烧结成型技术

选择性激光烧结(Selective Laser Sintering, SLS)是一种常见的粉末制造技术^[45]。Song 等^[46]采用激光束对聚合物进行粉末床熔融,设计并制备了一系列具有优异输出性能的新型压电增强多孔结构,最终成功构建并优化了基于十字形结构的压电道路能量采集器。该研究不仅为开发新型压电结构提供了新的思路,而且极大地丰富了压电器件的应用场景和功能。Yang 等^[31]利用 SLS 和超临界二氧化碳发泡(Sc-CO₂)技术制备了具有微孔结构的阵列结构器件(图 3(c)),这项工作对丰富 3D 打印压电材料的种类和 3D 压电结构的设计具有极好的创新和实用价值。

SLS 原料一般是粒度较大的粉末,所以打印成品的表面比较粗糙。此外, SLS 打印速度相对较慢且成本较高,这些因素限制了 SLS 工艺的发展。

2.4 电辅助直写成型技术

电辅助直写(Electric-assisted Direct Writing, EDW)成型技术可以设计压电材料复杂的工程图案和大面积的 3D 结构^[47-48]。此外,可以通过调整 EDW 的喷头距离(通常在几十毫米)和施加电压(1~4 kV)来调节处于初始稳定运动状态的纺丝射流,从而精确控制射流和精确堆积固化纤维。例如, Wang 等^[49]采用电辅助 3D 打印方法制备了 PVDF/CaCl₂ 压电薄膜(图 3(d))。研究发现,添加 CaCl₂ 以及提高打印过程中施加的电压均可以有效增加 PVDF 薄膜中的 β 相含量,改善 PVDF 复合薄膜传感器的压电和介电性能。3D 打印的两层和三层 PVDF 复合薄膜传感器的输出电压分别是单层的 1.306 和 1.693 倍,多层传感器的灵敏度也得到了很大的提高。

2.5 光固化成型技术

光固化(Stereolithography, SL)是利用激光辅助打印的一类技术。作为最早、最成熟的 3D 打印技

术之一, 早已应用于增材制造压电材料领域。

Cui 等^[50]利用 SL 技术成功制造了具有复杂三维结构和高压电常数的自由曲面钙钛矿基压电纳米复合材料(如图 3(e)所示)。目前为止, SL 主要用于打印光敏树脂材料, 在牙科、组织工程、航空航天、汽车等领域具有大规模应用^[51]。

2.6 墨水喷射成型技术

墨水喷射(Inkjet Printing, IJP)成型技术是通过喷墨打印机直接将压电陶瓷颗粒和黏结剂组成的浆料按照计算机指令逐步喷射到载体上, 从而形成具有预设外形和尺寸的压电陶瓷坯体^[52]。例如 Alique 等^[53]在丝网印刷的聚偏氟乙烯-三氟乙烯(PVDF-TrFE)压电薄膜上喷墨印刷银电极(图 3(f)), 然后制备出集传感、驱动和能量收集于一体的多功能 PVDF-TrFE 平台。用作振动传感器时, 最大输出电压和电流分别为 3.6 V 和 2.3 μA 。用作驱动器, 当驱动电压为 140 V 时, 最大悬臂位移幅值为 43 μm 。用作能量收集器, 当负载电阻为 1.12 M Ω 时, 负载功

率达到 1.6 μW 。IJP 技术虽然在许多方面具有优势, 但也存在干燥时间较长、打印速度慢、耗材成本高以及耐久性差等缺陷。

3 增材制造柔性压电材料的结构设计

3.1 多层结构

具有多层结构的压电器件表现出独特的电荷存储优势, 在相同应力下可以实现基于单层结构的输出功率密度倍增效应^[54]。例如, Chung 等^[55]将不同的 PVDF-TrFE 层连接到铜带上, 并与顶部、底部电极串联, 制备了 PVDF-TrFE 多层复合压电能量采集器(图 4(a))。多层结构降低了材料阻抗, 并且显著提高了闭路电流, 最大开路电压和闭路电流分别达到 34 V 和 100 nA。Lee 等^[56]将四层 PVDF 与环氧树脂黏合, 成功制备了四层 PVDF 复合悬臂梁, 用于收集声压能。结果表明, 在 850 Hz 下, 四层 PVDF 复合悬臂梁的感应峰值功率为 0.12 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 是单层

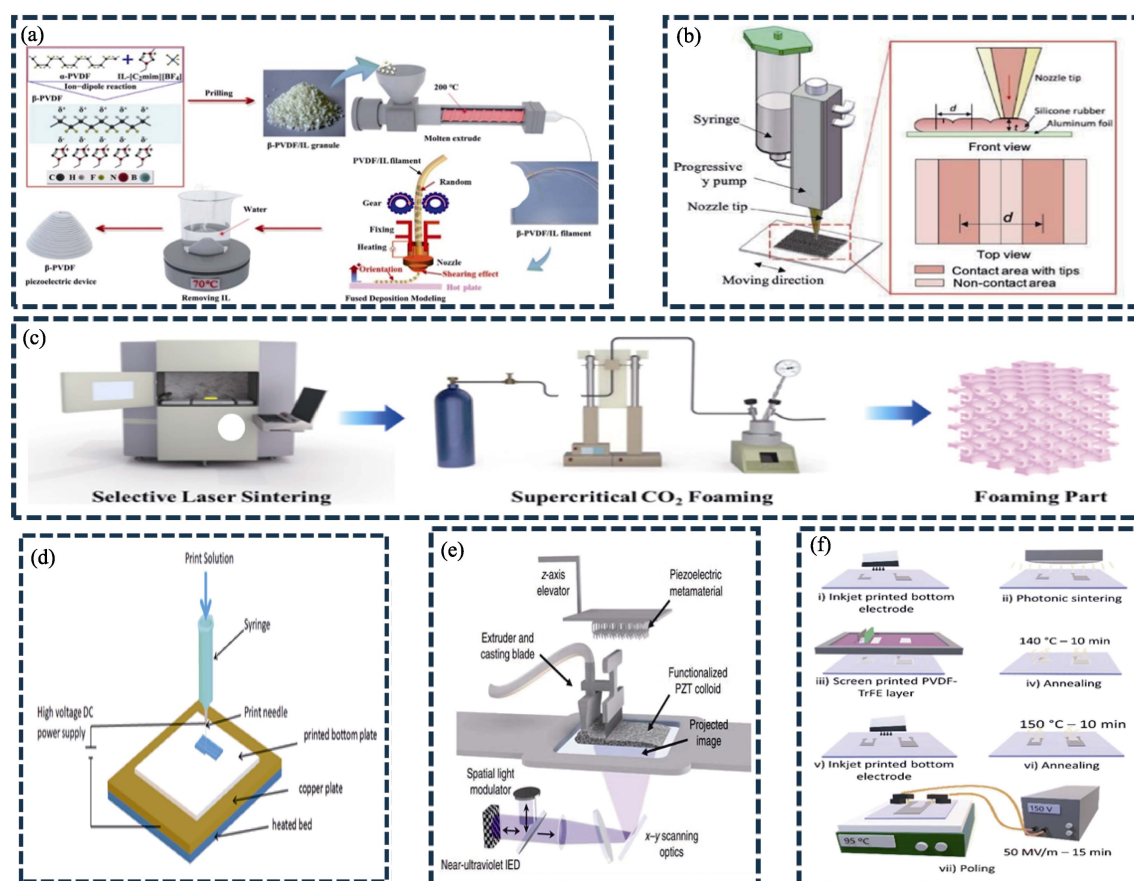


图3 增材制造工艺种类示意图

Fig. 3 Schematic diagrams of additive manufacturing processes
(a) Fused deposition modeling^[37]; (b) Direct ink writing^[54]; (c) Selective laser sintering^[31],
(d) Electric-assisted direct writing^[49]; (e) Stereolithography^[50]; (f) Inkjet printing^[53]

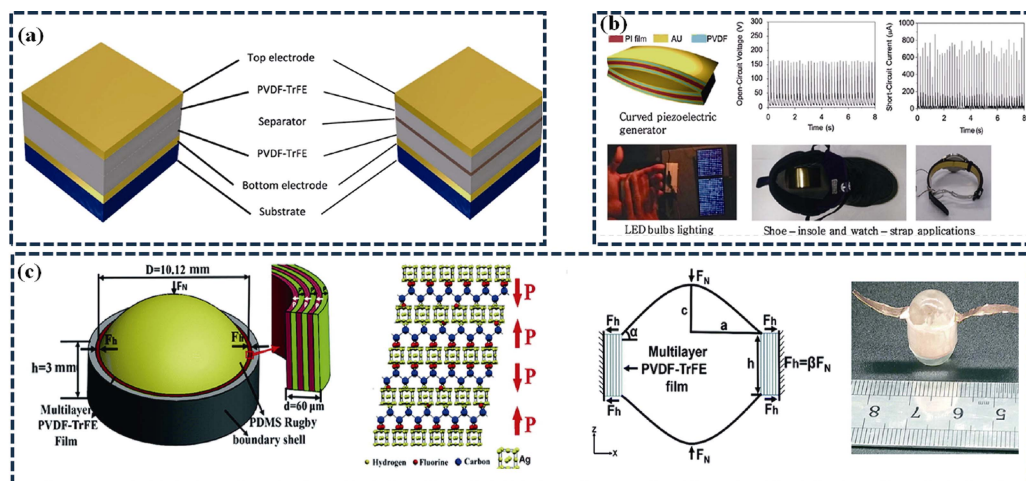


图 4 柔性压电材料多层结构示意图

Fig. 4 Schematic diagrams of multi-layer structures of flexible piezoelectric materials

(a) PVDF-TrFE composite multi-layer structures^[55]; (b) Curved multi-layer piezoelectric structures^[57]; (c) Rugby structures^[58]

光束的 2.3 倍。Jung 等^[57]通过在不同的 PVDF 层之间支撑弯曲的聚酰亚胺(PI)基板,并在层之间手动粘贴,设计了一种曲面多层 PVDF 压电能量收集器(图 4(b)),该能量收集器可以在低于 50 Hz 的低频下正常工作。研究结果为提高传统压电发电机的输出功率提供了框架,并为实现可穿戴电子设备等自供电系统开辟了一条新途径。Yuan 等^[58]使用多层 PVDF-TrFE 制备了橄榄球形能量收集器(图 4(c))。实验结果表明,它可以在 0.046 MPa 压力下产生约 88.62 V 的峰值电压和 353 μ A 的电流,分别是相同压力下单层能量收集器的 2.2 倍和 10 倍。

3.2 多孔结构

材料的界面相互作用影响压电材料的输出性能。在材料表面添加微孔或纳米孔可以降低有效介电常数并增大材料的接触表面积,已成为制备高性能多孔柔性压电材料的主要方法^[59]。

Kim 等^[60]制备了包含 PVDF-TrFE 和 多孔 BaTiO₃ 纳米纤维的纳米复合材料。高比表面积的多孔 BaTiO₃ 使 PVDF-TrFE 与 BaTiO₃ 界面区域最大化,在电场影响下,偶极矩快速重新取向,显著提高了压电纳米复合材料的极化效率(图 5(a))。Zheng 等^[61]

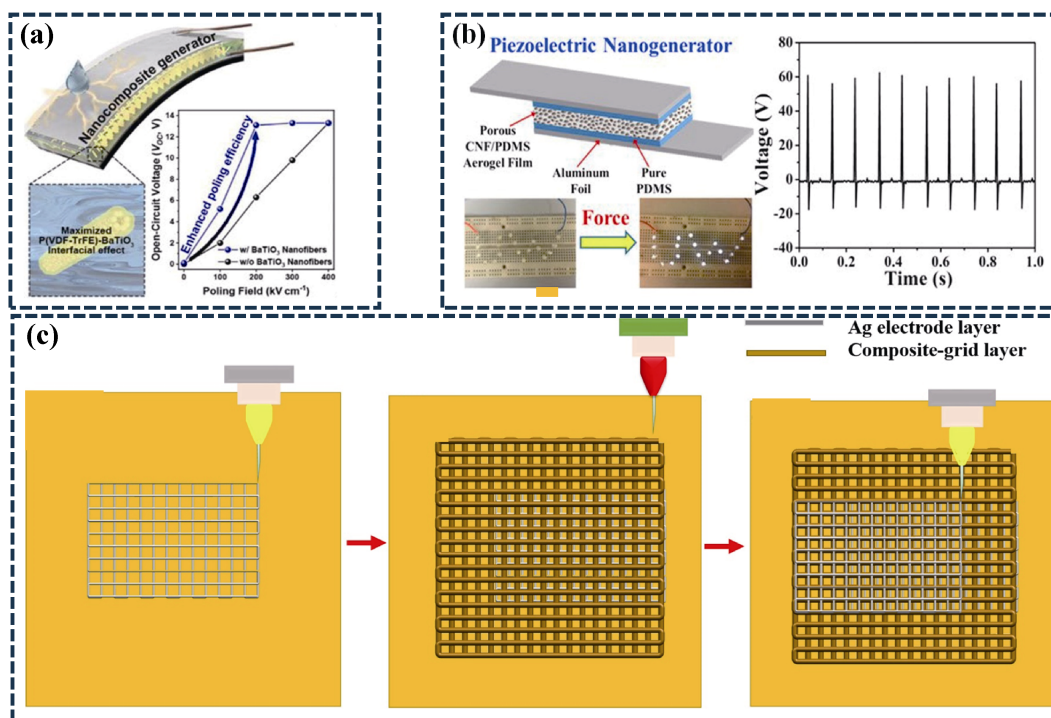


图 5 柔性压电材料多孔结构示意图

Fig. 5 Schematic diagrams of porous structures of flexible piezoelectric materials

(a) PVDF-TrFE/BaTiO₃ porous structures^[60]; (b) CNF/PDMS porous structures^[61]; (c) Grid structures^[62]

制备了一种用于能量收集的多孔纤维素纳米纤维(CNF)/PDMS 气凝胶薄膜(图 5(b))。在 0.05 MPa 动态压应力和 10 Hz 频率下, 制备的纳米发电机能够产生稳定的高压电信号, 开路电压和短路电流分别为 60.2 V 和 10.1 μA , 对应的功率密度为 6.3 mW/cm^3 , 该纳米发电机还可以为一个电容器充电至 3.7 V。此外, Yan 等^[62]设计了一种基于直写 3D 打印方法制备的含有内部电极层的柔性三维多层网格结构(图 5(c))。内部包含 3D 打印的 7 层复合网格(厚度为 550 μm), 可以产生 3 V 的输出电压和 0.7 μA 的峰值电流。与单层网格相比, 在相同的压缩应力下其输出电压峰值保持不变, 但输出电流峰值增加了 7 倍。

3.3 叉指结构

叉指结构类似于两个交叉的手指, 是一种常见的电极结构。由于叉指结构电极面积小, 其用于柔性器件时可以显著增强外部应力下的电敏感性。

Yuan 等^[63]构建了一种具有交替倾斜极化的新型叉指结构。他们利用 3D 打印技术在 PVDF-TrFE 压电薄膜的两侧制备了错位的电极结构, 两个电极之间有半周的偏移(图 6(a)), 实现了具有多个大电偶极矩的倾斜极化区域, 并激发了压电常数 d_{33} 和 d_{31} 耦合效应。在 1 Hz 的频率和 50 kPa 的动态压缩应力下, 倾斜偏振的 PVDF-TrFE 薄膜可以产生 73.5 V 的稳定峰值电压和 1.47 V/kPa 的压力灵敏度, 峰值功率密度高达 478 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 能够瞬间点亮多达

8 个串联的二极管。Liu 等^[64]合成了具有高压电常数($d_{33}=271 \text{ pC}/\text{N}$)的 PZT 薄膜, 并在柔性氧化锆(ZRC)带状陶瓷衬底上获得自极化。随后, 使用直流磁控溅射将 Pt/Ti(厚度分别为 100 和 20 nm)的指间电极(Interdigital Electrode, IDE)沉积到 PZT 薄膜上, 沉积的电极使 PZT 压电能量收集器保持出色的柔韧性, 人体运动的机械应变可以产生 105 V 的开路电压和 0.58 μA 的短路电流。更重要的是, 无需外部电源或电路, 该器件即可同时点亮 8 个发光二极管(图 6(b))。此外, Zhou 等^[65]提出一种可拉伸折纸结构, 这种结构可以在 300%应变下不降低输出电压(图 6(c))。压电纳米发电机的开路电压为 6 V, 短路电流为 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。当负载电阻为 107 Ω 时, 测得的最大功率密度为 1.4 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。

4 增材制造柔性压电材料的应用

4.1 能量收集

通过压电能量收集器从生活环境中采集机械能, 为可穿戴电子设备提供动力, 已经引起了研究人员极大的兴趣^[66]。具有高介电常数和压电输出性能的铅基压电材料常被用作制造压电能量收集器, 同时, 研究人员也提出了基于 PVDF、BaTiO₃ 等无铅压电材料的能量收集器^[33]。表 1 比较了不同 3D 打印技术制造的压电能量收集器的输出性能。

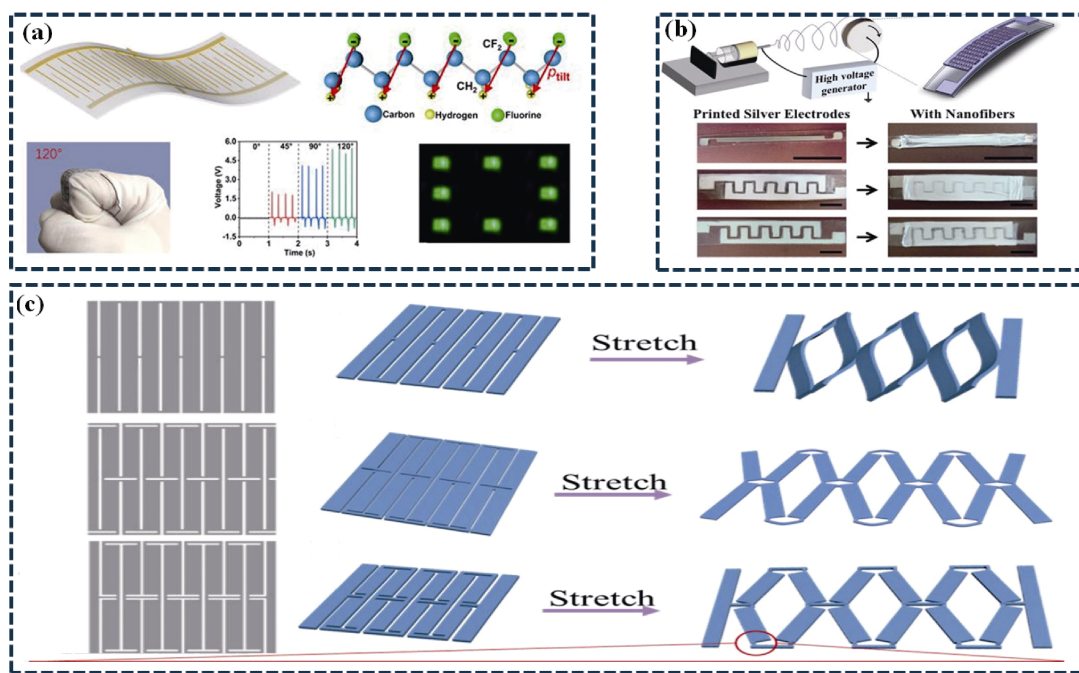


图6 柔性压电材料叉指结构示意图

Fig. 6 Schematic diagrams of interdigital structures of flexible piezoelectric materials

(a) Alternately tilted interdigital structures^[63], (b) Pt/Ti conductive interdigital structures^[64], (c) Origami structures^[65]

表 1 3D 打印技术制造压电能量收集器的性能比较

Table 1 Performance comparison of piezoelectric energy harvesters manufactured by 3D printing technology

Material	Filler	3D printing method	Fraction (β phase)/%	$d_{33}(d_{31})/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	Output voltage	Output current	Ref.
PVDF	BT (10%)	DIW	78	—	4 V	—	[43]
PVDF	TrFE (30%)	DIW	75–80	—	298.3 mV	—	[67]
PVDF	GR (0.03%)	DIW	61.52	$d_{33}=-8.7$	0.35 V	—	[70]
PVDF	GR (1.5%)	SLS	—	—	16.97 V	274 nA	[71]
PVDF	BT/Ag	SLS	—	—	10 V	142 nA	[72]
PVDF	BT/Carbon	SLS	92.2	—	5.7 V	79.8 nA	[73]
PVDF	BT (30%)	FDM	84.9	$d_{33}=4.2$	11.5 V	220 nA	[35]
PVDF	IL	FDM	93.3	—	8.69 V	90.8 nA	[74]
PVDF	TPPC (5%)	FDM	83.8	$d_{33}=11.85$	6.62 V	108.15 nA/cm ²	[67]
PVDF	BT ₂	FDM	95.9	—	10.9 V	126.9 nA	[75]
PVDF	IL (2%)	FDM	90	—	6 V	83 nA	[76]
PVDF	IL (15%)	FDM	97.4	—	8.2 V	300 nA	[77]
PVDF	No fillers	FDM	56.83	$d_{31}=0.048$	—	0.106 nA	[78]
PDMS	MWCNTs	DIW	—	$d_{33}=1070$	550 mV	—	[39]
PDMS	BaTiO ₃	DIW	—	—	80 V	25 mA	[33]
PDMS	PNN-PZT	DIW	—	$d_{33}=24$	5 V	0.1 μA	[62]
PDMS	BT (80%)	DIW	—	—	45 V	2.7 μA	[40]
PVDF	TrFE	IJP	—	—	3.6 V	2.3 μA	[53]

BT: BaTiO₃; TrFE: Trifluoroethylene; GR: Graphene; IL: Ionic liquid; TPPC: Tetraphenylphosphine chloride; BT₂: BaTi₂O₅; MWCNTs: Multi walled carbon nanotubes; PNN-PZT: 0.55Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.135PbZrO₃-0.315PbTiO₃; DIW: Direct ink writing; SLS: Selective laser sintering; FDM: Fused deposition modeling; IJP: Inkjet printing

Pei 等^[67]在收集器上进行人类手指连续敲击实验,来评估压电材料能量收集器的特性,并使用能量收集器来驱动发光二极管(Light Emitting Diode, LED)。结果表明,在线性马达的作用下,制造的能量收集器产生的电能成功地使 5 个绿色 LED 正常工作(图 7(a))。Chen 等^[68]设计了一种人体鞋垫结构,用于人体运动过程中的能量收集(图 7(b))。通过前脚掌的轻踩和跳跃运动,比较了鞋垫在不同人体动作下的输出性能。前脚掌轻踩时,鞋垫的开路电压为 90 V,短路电流为 8 μA ,输出电荷为 30 nC。前脚掌跳跃运动时,开路电压可达 150 V,短路电流为 16 μA ,输出电荷为 90 nC。如图 7(c)所示,Pawar 等^[69]设计了一种新型设备,该设备可以被集成到可穿戴装置中,将其应用于人体运动学,以评估其从人体运动中收集能量的潜力。最初,将设备连接到手套上,利用单独的手指运动对设备施加压力,这种相互作用产生了大约 10 V 的输出电压。随后,该器件被整合到多指可穿戴装置中,通过协调的手指敲击产生约 18.2 V 的增强输出电压。这种配置为智能手套的能量收集提供了解决方案。此外,Song 等^[46]表征了 3D 打印道路能量采集器在不同施力模式下的压电性能和供电效率,如图 7(d)所示。在负载强度较高的脚踏冲击下,输出电压和电流分别达到 12 V 和 170 nA。在自行车反复滚动下,3D 打印道路能量采集器仍具有优异的输出性能和压电

响应,输出电压和电流分别为 20 V 和 250 nA。

4.2 压电传感器

由压电材料制成的压电传感器在可穿戴电子设备、自供电设备和智能无线传感等领域^[79-82]得到了广泛研究。最近,三维压电传感器成为研究热点,因为它们能够在适当的三维结构下增强机电响应^[83]。He 等^[76]将电流体动力(Electro-hydro Dynamics, EHD)技术融入 FDM 打印中,制造了 3D 双曲面阵列自极化 PVDF 压电能量传感器(图 8(a))。该策略简化了逐层构造过程,在一个电拉步骤中实现了自极化和高 β 相(92%)PVDF 压电传感器的制备,省去了极化和去除过量添加剂等后处理过程。这种压电能量收集器可显著增强压电电位,其约为二维平面薄膜传感器的 8 倍。为了实现车辆交通监控,Azimi 等^[84]开发了一种基于 PVDF 复合纤维的压电传感器(图 8(b)),该纤维含有质量分数 3%的 TiO₂-ZnO 杂化填料。由于填料组分与 PVDF 链之间的相互作用,纤维表现出优异的 β 相结晶度。相应的自供电传感器在机械冲击下产生的电压高达(3.770 $\pm$ 0.092) V,是原始 PVDF 光纤的 13 倍。Yao 等^[85]将机械刚度、能量吸收和高幅度压力传感映射功能引入到拳击手套中(图 8(c)),将对应于手关节的八对电极连接到 3D 打印的晶格上,将自感应、能量吸收复合材料与微控制器和多路复用器集成在一起,通过连接 Wi-Fi 发送、接收和托管来自八对电极的数据,证明了压电传感器的适用性。

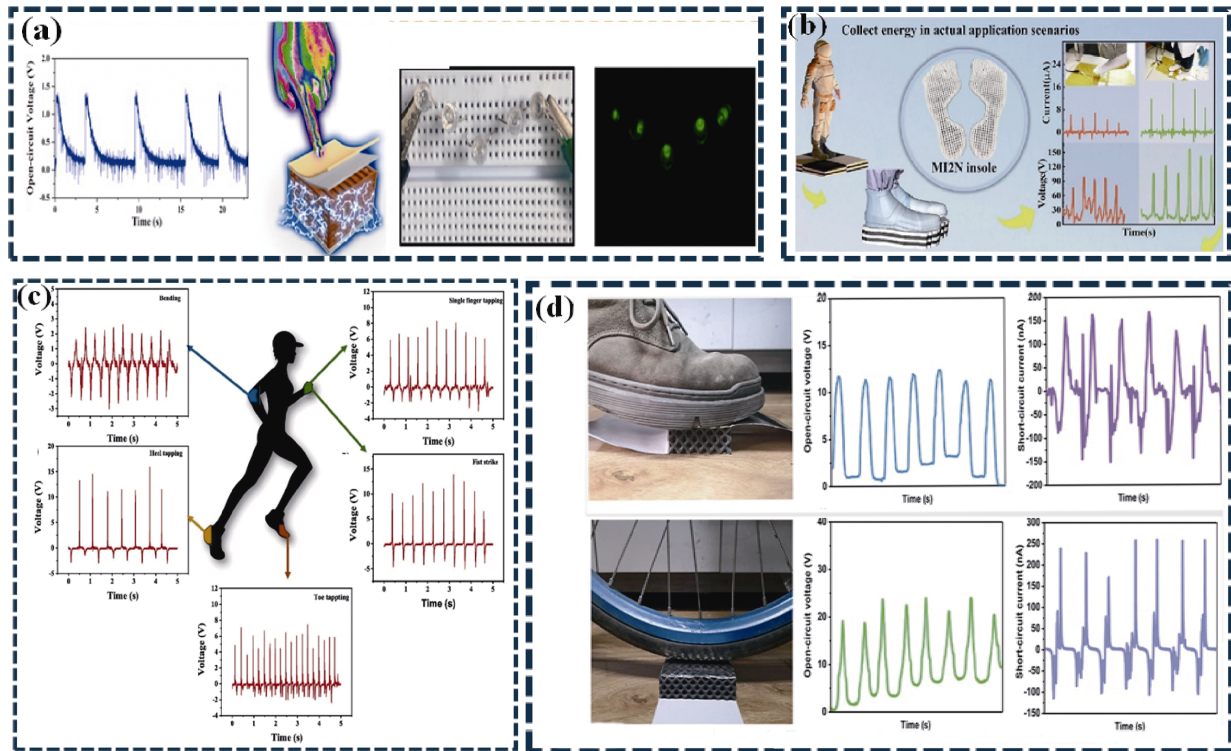


图7 3D打印柔性压电材料在能量收集中的应用

Fig. 7 Application of 3D-printed flexible piezoelectric materials in energy harvesting

(a) Energy collection and illumination of LED lights by pressing with fingers^[67]; (b) Application of M12N insoles^[68];
 (c) Piezoelectric energy harvester installed on wearable electronic devices^[69]; (d) Road energy harvester^[46]

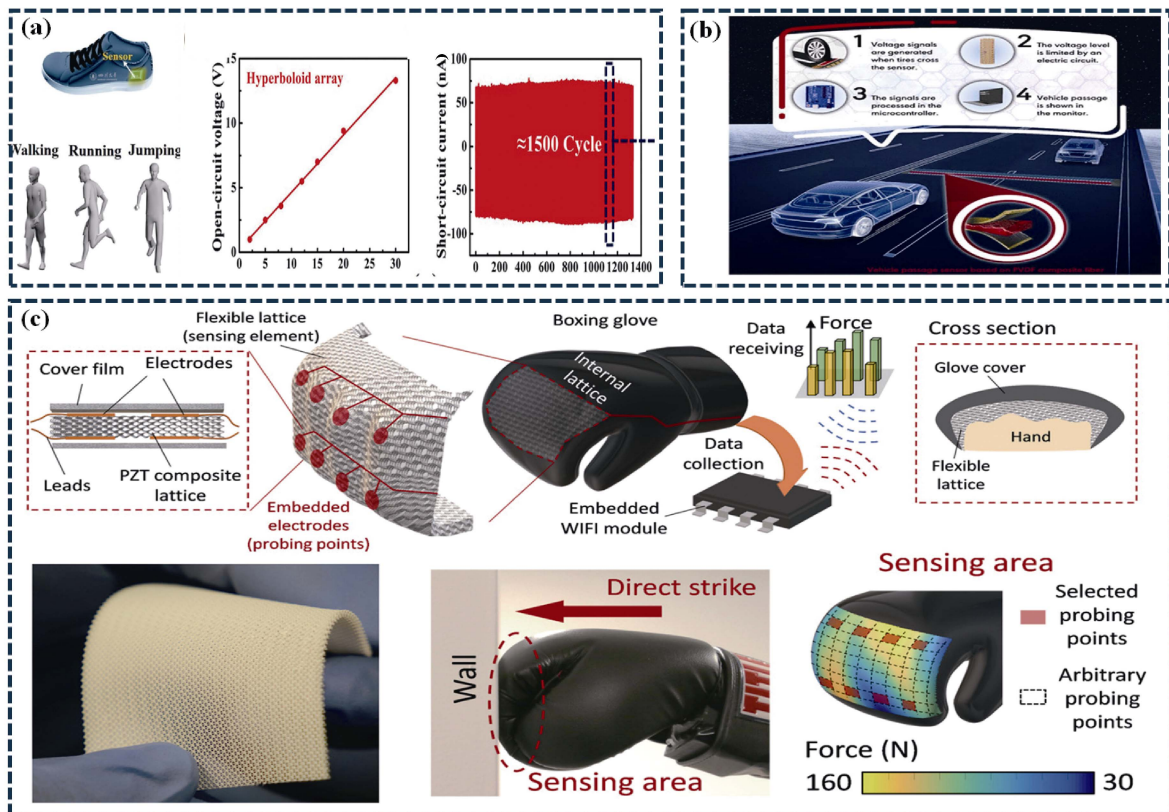


图8 3D打印柔性压电材料在压电传感中的应用

Fig. 8 Application of 3D-printed flexible piezoelectric materials in piezoelectric sensing

(a) Piezoelectric sensors incorporated into insoles to adapt to human movements^[76]; (b) Self-powered traffic monitoring system based on PVDF^[84]; (c) Schematic diagrams of wireless self-sensing boxing gloves^[85]

4.3 人机交互

近年来, 灵活、生物兼容性好的可穿戴传感器设备在机器人、人机交互和运动检测方面表现出了巨大的潜能^[86-89]。Su 等^[90]制备了 $0.82\text{Ba}(\text{Ti}_{0.89}\text{Sn}_{0.11})\text{O}_3-0.18(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 多孔压电填料, 然后将 PDMS 填充到压电陶瓷的微孔中, 与均匀分布的无机压电材料形成独特的三维互连结构。掺杂和结构修饰都可以提高压电能量收集器的输出性能, 其中合理的掺杂对提高压电能量收集器系统的电输出起着重要作用。实验证明制备的压电能量收集器不仅可以获取生物力学能量, 如数字关节运动, 还拥有显示触觉感知的潜力(图 9(a))。此外, 柔性压电材料也可以被

集成到智能手环中(图 9(b)), 并作为自供电电源来监测人类的生理活动^[91]。Deng 等^[92]也研究了压电材料在人机交互中的应用, 实验表明柔性压电材料可以通过控制人体的手部动作, 从而控制机械手的动作(图 9(c))。

4.4 生物工程

3D 打印柔性压电器件在生物医学领域也得到了广泛的应用。Hua 等^[93]设计了一种高度可拉伸的矩阵网络, 利用柔性压电材料的特性成功扩展了电子皮肤传感功能, 包括但不限于温度、面内应变、湿度、光、磁场、压力和邻近性等, 如图 10(a)所示。进一步构建了个性化的智能假肢, 展示了它在实时

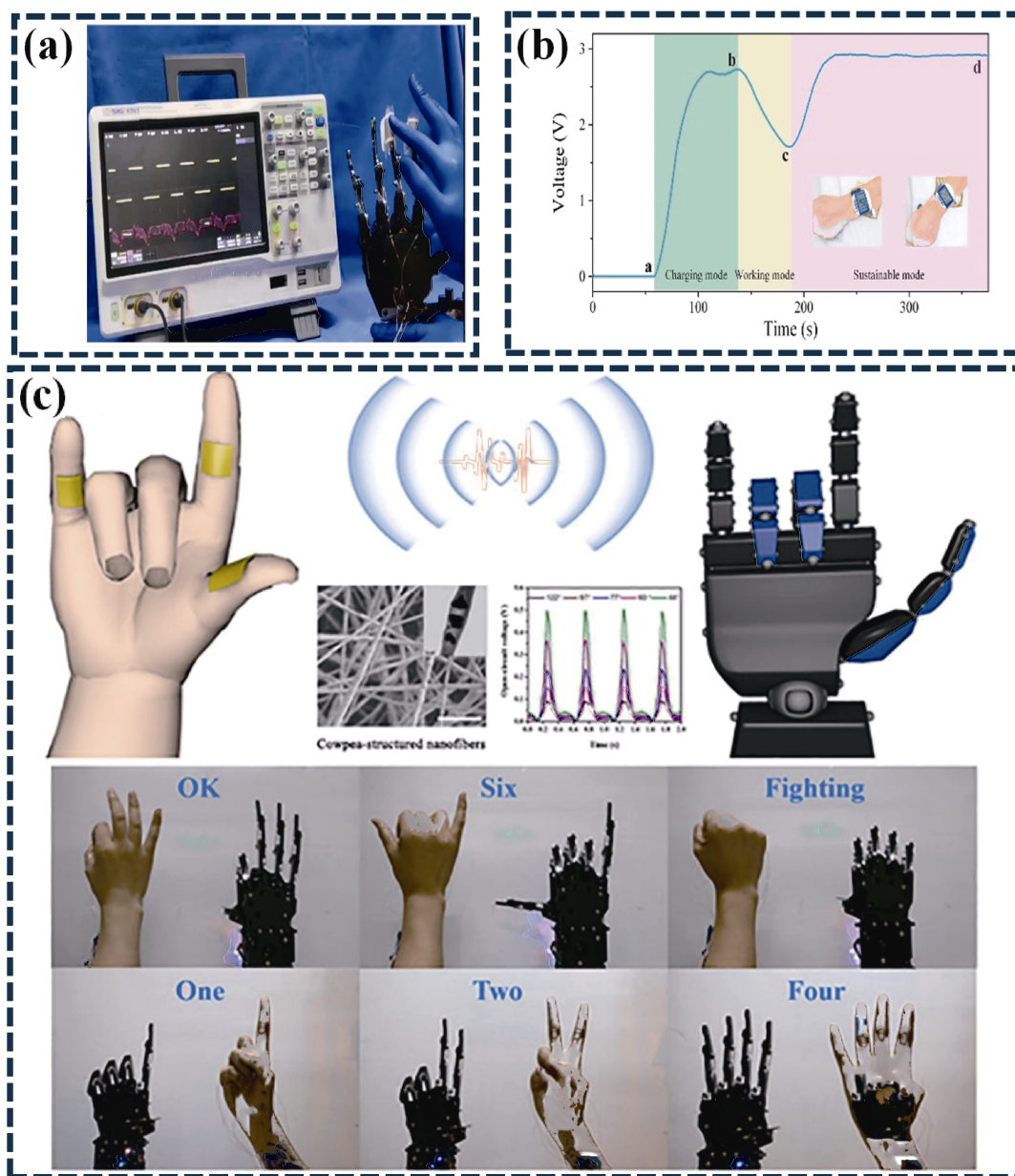


图 9 3D 打印柔性压电材料在人机交互中的应用

Fig. 9 Application of 3D-printed flexible piezoelectric materials in human-computer interaction
(a) Movement of the fingers translates into a change in voltage^[90]; (b) Self-powered smart bracelet^[91];
(c) Movements of robotic hands controlled by the movements of human hands^[92]

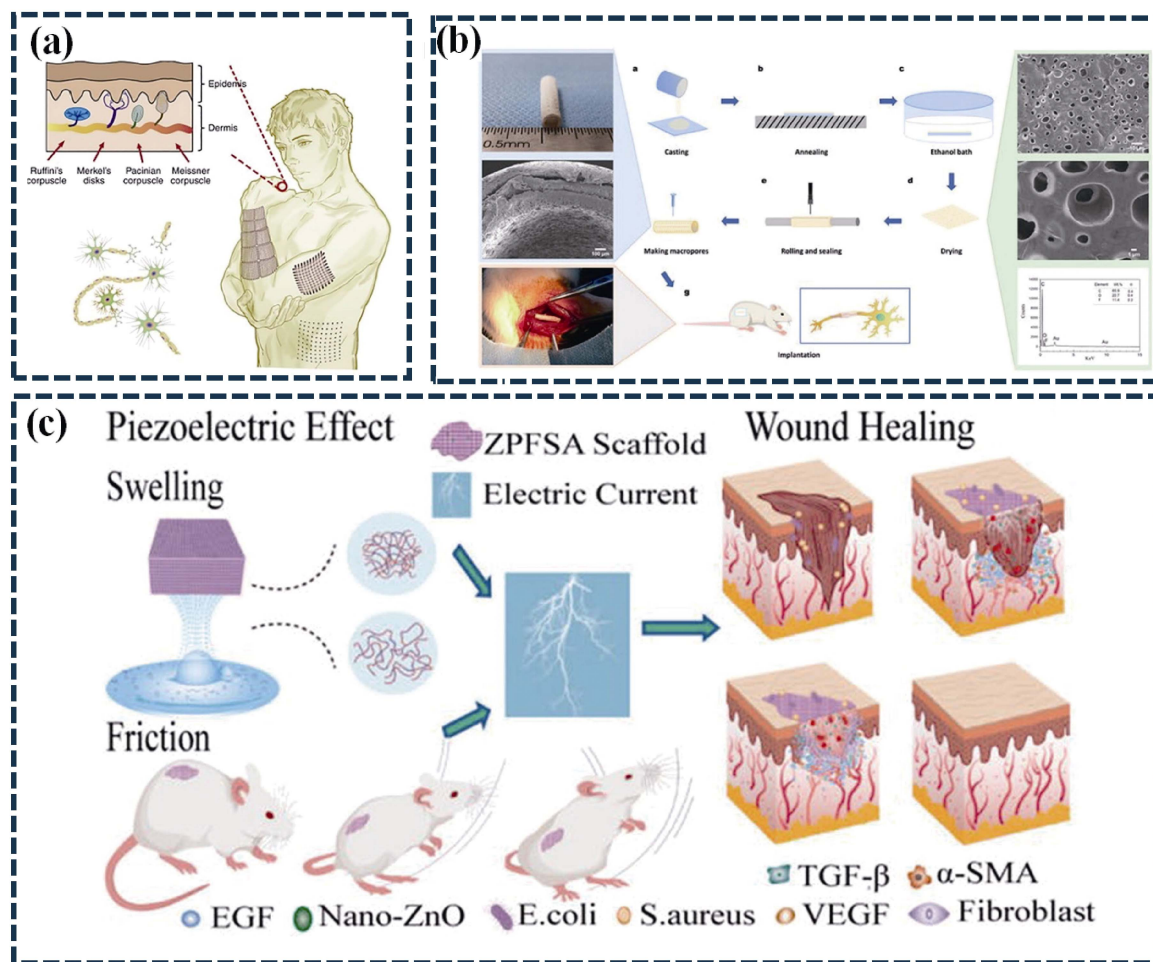


图 10 3D 打印柔性压电材料在生物工程中的应用

Fig. 10 Application of 3D-printed flexible piezoelectric materials in bioengineering
 (a) Schematic diagram of electronic skin^[93]; (b) Tissue engineering scaffold composed of PVDF/PCL^[94];
 (c) Piezoelectric hydrogel scaffold fabricated by 3D printing technology^[95]

空间压力映射和温度估计中的应用。Cheng 等^[94]将智能多孔 PVDF 与可生物降解的聚己内酯 (Polycaprolactone, PCL) 相结合, 开发了组织工程支架(图 10(b))。该支架可以通过瞬时原位电刺激来促进细胞增殖和分化。实验结果表明, PCL/PVDF 共混物能提高其力学性能和生物相容性。在此支架上培养大鼠雪旺细胞时, 机电相互作用可以刺激细胞增殖和分化。Liang 等^[95]利用 3D 打印技术制备了一种新型氧化锌(ZnO)纳米颗粒改性的 PVDF/海藻酸钠(SA)压电水凝胶支架(ZPFSA), 如图 10(c)所示。制备的 ZPFSA 支架具有垂直膨胀和水平摩擦的双重压电响应模型, 可用于模拟和放大内源性生物电, 促进伤口愈合和防止瘢痕形成。与其他复合支架相比, ZPFSA 具有良好的生物相容性、优异的抗菌性能和稳定的压电响应, 能够显著加速伤口愈合。所提出的双重压电响应模型为加速伤口愈合、防止瘢痕形成以及拓展压电材料在伤口敷料中的应用范围提供了新的解决方案。

5 未来展望

本文从工艺特点、结构设计及应用现状等角度出发, 详细介绍了增材制造柔性压电材料的发展现状。增材制造柔性压电材料在器件设计、制造和应用等方面取得了重大进展, 但当下仍存在诸多问题和挑战, 这些也是该领域未来的发展方向:

1) 从材料角度看, 需要进一步提高压电材料的压电参数和机电耦合性能。柔性压电材料一般以复合陶瓷材料为基础, 虽然柔性压电材料功能在一定程度上得到增强, 但其压电性能仍远远落后于纯压电陶瓷和单晶。为了满足更高的要求 and 更广泛的应用, 未来需要开发具有更高压电参数和机电耦合系数的柔性压电材料。

2) 从制备方法角度看, 需要进一步改进柔性压电材料和器件的增材制造技术。随着柔性压电器件向小型化和集成化趋势发展, 有必要开发更全面

的增材制造技术, 以实现柔性压电器件在小型设备以及复杂、恶劣现实环境中的应用。

3) 从结构角度看, 需要进一步优化适用于压电传感器和能量采集器的结构设计。虽然结构设计可以有效提高柔性压电器件的输出性能, 但在复杂环境条件下需要采集和测量的信号越来越多样化, 被测量对象数量也在不断增加。因此, 未来的柔性压电器件应与微电子系统相结合, 以更有效地检测微弱信号。

4) 从应用角度看, 需要进一步拓宽增材制造柔性压电材料的应用场景。目前, 增材制造柔性压电器件主要集中在智能可穿戴设备和自供电传感领域, 应用范围有限。要想真正通过科技改变人们的生活, 必须拓展增材制造柔性压电器件的应用场景。

参考文献:

- [1] TUMALA M M, SALISU A, NMADU Y B. Climate change fossil fuel prices: a GARCH-MIDAS analysis. *Energy Economics*, 2023, **124**: 106792.
- [2] WU Y L, MA Y L, ZHENG H Y, *et al.* Piezoelectric materials for flexible and wearable electronics: a review. *Materials & Design*, 2021, **211**: 110164.
- [3] CHEN C, WANG X, WANG Y, *et al.* Additive manufacturing of piezoelectric materials. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30(52)**: 2005141.
- [4] ZHENG Q, SHI B J, LI Z, *et al.* Recent progress on piezoelectric and triboelectric energy harvesters in biomedical systems. *Advanced Science*, 2017, **4(7)**: 1700029.
- [5] MEGDICH A, HABIBI M, LAPERRIERE L, *et al.* A review on 3D printed piezoelectric energy harvesters: materials, 3D printing techniques, and applications. *Materials Today Communications*, 2023, **35**: 105541.
- [6] BICY K, GUEYE A B, ROUXEL D, *et al.* Lithium-ion battery separators based on electrospun PVDF: a review. *Surfaces and Interfaces*, 2022, **31**: 101977.
- [7] LEE J E, SHIN Y E, LEE G H, *et al.* Polyvinylidene fluoride (PVDF)/cellulose nanocrystal (CNC) nanocomposite fiber and triboelectric textile sensors. *Composites Part B: Engineering*, 2021, **223**: 109098.
- [8] RIBEIRO S, MEIRA R M, CORREIA D M, *et al.* Silica nanoparticles surface charge modulation of the electroactive phase content and physical-chemical properties of poly(vinylidene fluoride) nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 2020, **185**: 107786.
- [9] TU N D K, NOH M S, KO Y, *et al.* Enhanced electromechanical performance of P(VDF-TrFE-CTFE) thin films hybridized with highly dispersed carbon blacks. *Composites Part B: Engineering*, 2018, **152**: 133.
- [10] JEONG K, KIM D H, CHUNG Y S, *et al.* Effect of processing parameters of the continuous wet spinning system on the crystal phase of PVDF fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, **133(3)**: 45712.
- [11] SHARAFKHANI S, KOKABI M. High performance flexible actuator: PVDF nanofibers incorporated with axially aligned carbon nanotubes. *Composites Part B: Engineering*, 2021, **222**: 109060.
- [12] CHEN J, AYRANCI C, TANG T. Piezoelectric performance of electrospun PVDF and PVDF composite fibers: a review and machine learning-based analysis. *Materials Today Chemistry*, 2023, **30**: 101571.
- [13] WANG Y, LEI D, WU L K, *et al.* Effects of stretching on phase transformation of PVDF and its copolymers: a review. *Open Physics*, 2023, **21(1)**: 20220255.
- [14] BARRAU S, FERRI A, DACOSTA A, *et al.* Nanoscale investigations of α - and γ -crystal phases in PVDF-based nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(15)**: 13092.
- [15] JIN L, MA S Y, DENG W L, *et al.* Polarization-free high-crystallization β -PVDF piezoelectric nanogenerator toward self-powered 3D acceleration sensor. *Nano Energy*, 2018, **50**: 632.
- [16] WANG S, SHAO H Q, LIU Y, *et al.* Boosting piezoelectric response of PVDF-TrFE via MXene for self-powered linear pressure sensor. *Composites Science and Technology*, 2021, **202**: 108600.
- [17] YADAV P, RAJU T D, BADHULIKA S. Self-poled hBN-PVDF nanofiber mat-based low-cost, ultrahigh-performance piezoelectric nanogenerator for biomechanical energy harvesting. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **2(7)**: 1970.
- [18] KHAN F, KOWALCHIK T, ROUNDY S, *et al.* Stretching-induced phase transitions in barium titanate-poly(vinylidene fluoride) flexible composite piezoelectric films. *Scripta Materialia*, 2021, **193**: 64.
- [19] GEBREKRSTOS A, MADRAS G, BOSE S. Journey of electroactive β -polymorph of poly(vinylidene fluoride) from crystal growth to design to applications. *Crystal Growth & Design*, 2019, **19(9)**: 5441.
- [20] LU L J, DING W Q, LIU J Q, *et al.* Flexible PVDF based piezoelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 2020, **78**: 105251.
- [21] YANG L, WANG H, FANG S P, *et al.* Research progress on energy storage performance enhancement strategies for polyvinylidene fluoride based composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **960**: 170831.
- [22] LI H, SONG H, LONG M J, *et al.* Mortise-tenon joint structured hydrophobic surface-functionalized barium titanate/polyvinylidene fluoride nanocomposites for printed self-powered wearable sensors. *Nanoscale*, 2021, **13(4)**: 2542.
- [23] WANG C, DONG C, PENG W, *et al.* Research progress of lead-free piezoelectric ceramics. *China Ceramics*, 2017, **53(11)**: 1.
- [24] GAO X Y, WU J G, YU Y, *et al.* Giant piezoelectric coefficients in relaxor piezoelectric ceramic PNN-PZT for vibration energy harvesting. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(30)**: 1706895.
- [25] LIU K, SUN C, SHI Y S, *et al.* Current status and prospect of additive manufacturing piezoceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(3)**: 278.
- [26] PEDDIGARI M, PARK J H, HAN J H, *et al.* Flexible self-charging, ultrafast, high-power-density ceramic capacitor system. *ACS Energy Letters*, 2021, **6(4)**: 1383.
- [27] ZHANG Y, JEONG C K, YANG T N, *et al.* Bioinspired elastic piezoelectric composites for high-performance mechanical energy harvesting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(30)**: 14546.
- [28] GAO W X, YOU L, WANG Y J, *et al.* Flexible $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ capacitors with giant piezoelectric response and dielectric tunability. *Advanced Electronic Materials*, 2017 **3(8)**: 1600542.
- [29] ZENG Z, GAI L L, WANG X, *et al.* A plastic-composite-plastic structure high performance flexible energy harvester based on PIN-PMN-PT single crystal/epoxy 2-2 composite. *Applied Physics Letters*, 2017, **110(10)**: 103501.
- [30] KIM H, NGUYEN D C, LUU T T, *et al.* Recent advances in functional fiber-based wearable triboelectric nanogenerators. *Nanomaterials*, 2023, **13(19)**: 2718.
- [31] YANG C, SONG S P, CHEN F, *et al.* Fabrication of PVDF/ BaTiO_3 /CNT piezoelectric energy harvesters with bionic balsa

- wood structures through 3D printing and supercritical carbon dioxide foaming. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(35): 41723.
- [32] SONG L, DAI R X, LI Y J, *et al.* Polyvinylidene fluoride energy harvester with boosting piezoelectric performance through 3D printed biomimetic bone structures. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, **9**(22): 7561.
- [33] WANG Z H, CHENG J, HU R C, *et al.* An approach combining additive manufacturing and dielectrophoresis for 3D-structured flexible lead-free piezoelectric composites for electromechanical energy conversion. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(47): 26767.
- [34] HUAN Y, ZHANG X S, SONG J A, *et al.* High-performance piezoelectric composite nanogenerator based on Ag/(K, Na)NbO₃ heterostructure. *Nano Energy*, 2018, **50**: 62.
- [35] 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. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(13): 15346.
- [36] SORIMPUK N P, CHOONG W H, CHUA B L. Thermoforming characteristics of PLA/TPU multi-material specimens fabricated with fused deposition modelling under different temperatures. *Polymers*, 2022, **14**(20): 4304.
- [37] LIU X G, SHANG Y H, ZHANG J H, *et al.* Ionic liquid assisted 3D printing of self-polarized β -PVDF for flexible piezoelectric energy harvesting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(12): 14347.
- [38] IKRAM H, ALRASHID A, KOC M. Additive manufacturing of smart polymeric composites: literature review and future perspectives. *Polymer Composites*, 2022, **43**(9): 6355.
- [39] WANG Z H, YUAN X T, YANG J K, *et al.* 3D-printed flexible, Ag-coated PNN-PZT ceramic-polymer grid-composite for electromechanical energy conversion. *Nano Energy*, 2020, **73**: 104737.
- [40] CHEN F, YANG C, AN Z M, *et al.* Direct-ink-writing of multistage-pore structured energy collector with ultrahigh ceramic content and toughness. *Materials & Design*, 2022, **217**: 110652.
- [41] HAN C, HE L R, WANG Q, *et al.* Solvent-exchange-assisted 3D printing of self-polarized high β -PVDF for advanced piezoelectric energy harvesting. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, **4**(6): 3125.
- [42] SIPONKOSKI T, NELO M, JANTUNEN H, *et al.* A printable P(VDF-TrFE)-PZT composite with very high piezoelectric coefficient. *Applied Materials Today*, 2020, **20**: 100696.
- [43] BODKHE S, TURCOT G, GOSSELIN F P, *et al.* One-step solvent evaporation-assisted 3D printing of piezoelectric PVDF nanocomposite structures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(24): 20833.
- [44] TU R W, SPRAGUE E, SODANO H A, *et al.* Precipitation-printed high- β phase poly(vinylidene fluoride) for energy harvesting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(52): 58072.
- [45] TABRIZ A G, KUOFIE H, SCOBLE J, *et al.* Selective laser sintering for printing pharmaceutical dosage forms. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2023, **86**: 104699.
- [46] SONG S P, HAN Y, LI Y J, *et al.* 3D printed piezoelectric porous structure with enhanced output performance and stress-electricity response for road energy harvesting. *Additive Manufacturing*, 2023, **72**: 103625.
- [47] LOW Z X, CHUA Y T, RAY B M, *et al.* Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques. *Journal of Membrane Science*, 2017, **523**: 596.
- [48] LIU H C, MUKHERJEE S, LIU Y, *et al.* Recent studies on electrospinning preparation of patterned, core-shell, and aligned scaffolds. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, **135**(31): 45670.
- [49] WANG A D, LIU J H, SHAO C K, *et al.* Electro-assisted 3D printing multi-layer PVDF/CaCl₂ composite films and sensors. *Coatings*, 2022, **12**(6): 820.
- [50] CUI H C, HENSLEIGH R, YAO D S, *et al.* Three-dimensional printing of piezoelectric materials with designed anisotropy and directional response. *Nature Materials*, 2019, **18**(3): 234.
- [51] FEI J H, RONG Y J, ZHU L S, *et al.* Progress in photocurable 3D printing of photosensitive polyurethane: a review. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, **44**(18): 2300211.
- [52] SMIRNOV A, CHUGUNOV S, KHOLODKOVA A, *et al.* Progress and challenges of 3D-printing technologies in the manufacturing of piezoceramics. *Ceramics International*, 2021, **47**(8): 10478.
- [53] ALIQU M, MOYA A, KREUZER M, *et al.* Controlled poling of a fully printed piezoelectric PVDF-TrFE device as a multifunctional platform with inkjet-printed silver electrodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, **10**(32): 11555.
- [54] LI H, LI R H, FANG X T, *et al.* 3D printed flexible triboelectric nanogenerator with viscoelastic inks for mechanical energy harvesting. *Nano Energy*, 2019, **58**: 447.
- [55] CHUNG M H, YOO S, KIM H J, *et al.* Enhanced output performance on LbL multilayer PVDF-TrFE piezoelectric films for charging supercapacitor. *Scientific Reports*, 2019, **9**: 6581.
- [56] LEE H, CHOI B. A multilayer PVDF composite cantilever in the Helmholtz resonator for energy harvesting from sound pressure. *Smart Materials and Structures*, 2013, **22**(11): 115025.
- [57] JUNG W S, LEE M J, KANG M G, *et al.* Powerful curved piezoelectric generator for wearable applications. *Nano Energy*, 2015, **13**: 174.
- [58] YUAN X T, GAO X Y, YANG J K, *et al.* The large piezoelectricity and high power density of a 3D-printed multilayer copolymer in a rugby ball-structured mechanical energy harvester. *Energy & Environmental Science*, 2020, **13**(1): 152.
- [59] BHATTA T, MAHARJAN P, CHO H O, *et al.* High-performance triboelectric nanogenerator based on Mxene functionalized polyvinylidene fluoride composite nanofibers. *Nano Energy*, 2021, **81**: 105670.
- [60] KIM Y G, KIM K T, PARK S C, *et al.* Enhanced poling efficiency via a maximized organic-inorganic interfacial effect for water droplet-driven energy harvesting. *Nano Energy*, 2022, **98**: 107238.
- [61] ZHENG Q F, ZHANG H L, MI H Y, *et al.* High-performance flexible piezoelectric nanogenerators consisting of porous cellulose nanofibril (CNF)/poly(dimethylsiloxane) (PDMS) aerogel films. *Nano Energy*, 2016, **26**: 504.
- [62] YAN A, YUAN X T, LI Z M, *et al.* 3D-printed flexible, layered ceramic-polymer composite grid with integrated structural-self-sensing function. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2021, **332**: 113187.
- [63] YUAN X T, GAO X Y, SHEN X Y, *et al.* A 3D-printed, alternatively tilt-polarized PVDF-TrFE polymer with enhanced piezoelectric effect for self-powered sensor application. *Nano Energy*, 2021, **85**: 105985.
- [64] LIU Y, DING L B, DAI L, *et al.* All-ceramic flexible piezoelectric energy harvester. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(52): 2209297.
- [65] ZHOU X R, PARIDA K, HALEVI O, *et al.* All 3D-printed stretchable piezoelectric nanogenerator with non-protruding kirigami structure. *Nano Energy*, 2020, **72**: 104676.
- [66] TIAN H G, SHAN X B, WANG H, *et al.* Enhanced piezoelectric energy harvesting performance using trailing-edge flap. *Ocean Engineering*, 2023, **285**: 115443.
- [67] PEI H R, XIE Y P, XIONG Y, *et al.* A novel polarization free 3D printing strategy for fabrication of poly(vinylidene fluoride) based nanocomposite piezoelectric energy harvester. *Composites Part B: Engineering*, 2021, **225**: 109312.

- [68] CHEN F, AN Z M, CHEN Y H, *et al.* Multi-material 3D printing of piezoelectric and triboelectric integrated nanogenerators with voxel structure. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **471**: 144770.
- [69] PAWAR O Y, LIM S. 3D-Printed piezoelectric nanogenerator with aligned graphitic carbon nitrate nanosheets for enhancing piezoelectric performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, **654**: 868.
- [70] CHEN C F, CAI F X, ZHU Y, *et al.* 3D printing of electroactive PVDF thin films with high β -phase content. *Smart Materials and Structures*, 2019, **28**(6): 065017.
- [71] SONG S P, LI Y J, WANG Q, *et al.* Boosting piezoelectric performance with a new selective laser sintering 3D printable PVDF/graphene nanocomposite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, **147**: 106452.
- [72] SHUAI C J, LIU G F, YANG Y W, *et al.* A strawberry-like Ag-decorated barium titanate enhances piezoelectric and antibacterial activities of polymer scaffold. *Nano Energy*, 2020, **74**: 104825.
- [73] QI F W, ZENG Z C, YAO J, *et al.* Constructing core-shell structured BaTiO₃ carbon boosts piezoelectric activity and cell response of polymer scaffolds. *Biomaterials Advances*, 2021, **126**: 112129.
- [74] LIU J F, SHANG Y H, SHAO Z Z, *et al.* Three-dimensional printing to translate simulation to architecting for three-dimensional high performance piezoelectric energy harvester. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, **61**(1): 433.
- [75] LIU X G, SHANG Y H, LIU J F, *et al.* 3D printing-enabled *in-situ* orientation of BaTi₃O₅ nanorods in β -PVDF for high-efficiency piezoelectric energy harvesters. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(11): 13361.
- [76] HE L R, LU J, HAN C, *et al.* Electrohydrodynamic pulling consolidated high-efficiency 3D printing to architect unusual self-polarized β -PVDF arrays for advanced piezoelectric sensing. *Small*, 2022, **18**(15): 2200114.
- [77] LIU X G, LIU J F, HE L R, *et al.* 3D printed piezoelectric regulable cells with customized electromechanical response distribution for intelligent sensing. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(26): 2201274.
- [78] KIM H, TORRES F, WU Y Y, *et al.* Integrated 3D printing and corona poling process of PVDF piezoelectric films for pressure sensor application. *Smart Materials and Structures*, 2017, **26**(8): 085027.
- [79] ZASZCZYŃSKA A, GRADYS A, SAKIEWICZ P, *et al.* Progress in the applications of smart piezoelectric materials for medical devices. *Polymers*, 2020, **12**(11): 2754.
- [80] MAAMER B, BOUGHAMOURA A, ELBAB A M R F, *et al.* A review on design improvements and techniques for mechanical energy harvesting using piezoelectric and electromagnetic schemes. *Energy Conversion and Management*, 2019, **199**: 111973.
- [81] TAKAHASHI K, ONO K, ARAI H, *et al.* Detection of pathologic heart murmurs using a piezoelectric sensor. *Sensors*, 2021, **21**(4): 1376.
- [82] SAWANE M, PRASAD M. MEMS piezoelectric sensor for self-powered devices: a review. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2023, **158**: 107324.
- [83] YANG X, MENG J S, WANG Y, *et al.* Novel formation of Bi@BiFe-glycolate hollow spheres and their conversion into Bi₂O₃/BiFeO₃ composite hollow spheres with enhanced activity and durability in visible photocatalysis. *New Journal of Chemistry*, 2018, **42**(13): 10697.
- [84] AZIMI S, ABOLHASANI A, MOOSAVI S M, *et al.* Development of a vehicle passage sensor based on a PVDF nanogenerator. *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, **3**(11): 4689.
- [85] YAO D S, CUI H C, HENSLEIGH R, *et al.* Achieving the upper bound of piezoelectric response in tunable, wearable 3D printed nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(42): 1903866.
- [86] CACUCCIOLO V, SHINTAKE J, KUWAJIMA Y, *et al.* Stretchable pumps for soft machines. *Nature*, 2019, **572**: 516.
- [87] YANG T, PAN H, TIAN G, *et al.* Hierarchically structured PVDF/ZnO core-shell nanofibers for self-powered physiological monitoring electronics. *Nano Energy*, 2020, **72**: 104706.
- [88] LIANG X W, ZHAO T, JIANG W, *et al.* Highly transparent triboelectric nanogenerator utilizing *in-situ* chemically welded silver nanowire network as electrode for mechanical energy harvesting and body motion monitoring. *Nano Energy*, 2019, **59**: 508.
- [89] GAUR A, TIWARI S, KUMAR C, *et al.* Flexible, lead-free nanogenerators using poly(vinylidene fluoride) nanocomposites. *Energy & Fuels*, 2020, **34**(5): 6239.
- [90] SU H X, WANG X B, LI C Y, *et al.* Enhanced energy harvesting ability of polydimethylsiloxane-BaTiO₃-based flexible piezoelectric nanogenerator for tactile imitation application. *Nano Energy*, 2021, **83**: 105809.
- [91] QI F W, CHEN N, WANG Q. Preparation of PA11/BaTiO₃ nanocomposite powders with improved processability, dielectric and piezoelectric properties for use in selective laser sintering. *Materials & Design*, 2017, **131**: 135.
- [92] DENG W L, YANG T, JIN L, *et al.* Cowpea-structured PVDF/ZnO nanofibers based flexible self-powered piezoelectric bending motion sensor towards remote control of gestures. *Nano Energy*, 2019, **55**: 516.
- [93] HUA Q L, SUN J L, LIU H T, *et al.* Skin-inspired highly stretchable and conformable matrix networks for multifunctional sensing. *Nature Communications*, 2018, **9**: 244.
- [94] CHENG Y, XU Y, QIAN Y, *et al.* 3D structured self-powered PVDF/PCL scaffolds for peripheral nerve regeneration. *Nano Energy*, 2020, **69**: 104411.
- [95] LIANG J C, ZENG H J, QIAO L, *et al.* 3D Printed piezoelectric wound dressing with dual piezoelectric response models for scar-prevention wound healing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(27): 30507.