

• 电子信息材料与器件 •

## 自供能气体传感器研究进展

谢光忠, 王 斯, 谢法彪, 苏元捷

(电子科技大学光电信息学院; 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054)

**【摘要】**小尺寸、免维护、可移动的自供能系统尤其是自供能传感器具有非常广阔的应用前景。自供能系统本身可以从周围环境中收集能量并且转化为电能,为系统中各种功能器件的运行提供电源,因此自供能系统可以完全独立地实现特定的功能,而且能持续地工作。将收集环境中风能、太阳能、机械能等微小能量的自供能系统应用到气体传感器领域的研究十分有意义。目前,自供能气体传感器的实现有两种方式:一种是发展能收集环境中能量的设备去驱动传统的传感器,另外一种是自供能有源传感器,而第一种自供能气体传感器可以通过自身收集环境能量并对气体做出响应。该文对目前国内外基于收集风能、机械能以及太阳能的自供能气体传感器的设计方法、工作原理和特点进行了总结,为今后一体化集成式自供能气体传感器的研制提供参考。

**关键词** 能源; 气体传感器; 纳米发电机; 自供能; 传感器

**中图分类号** G463 **文献标志码** A **doi:**10.3969/j.issn.1001-0548.2018.01.021

## Recent Progress in Self-Powered Gas Sensors

XIE Guang-zhong, WANG Si, XIE Fa-biao, and SU Yuan-jie

(School of Optical and Electronical Information, University of Electronic Science and Technology of China;

State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

**Abstract** Small, maintenance-free and portable self-powered systems especially self-powered sensors have been widely used. Self-powered systems provide electric energy for various sensors by harvesting environmental energy. Therefore, it is very meaningful to develop self-powered gas sensors by harvesting clean energy, such as wind energy, mechanical energy, solar energy, and so on. The realization of self-powered sensors generally has two approaches: the first approach is to develop environmental energy harvesting devices for driving the traditional sensors; the other is to develop self-powered sensors that can actively generate electrical signal by itself as a response to stimulation from the ambient environment. The structure design, operation principle and performance of several self-powered gas sensors that are driven by wind energy, mechanical energy, and solar energy are introduced systemically. This paper provide a reference for integrative self-powered gas sensors in the future.

**Key words** energy; gas sensing; nanogenerator; self-powered; sensors

载人航天、战机、潜艇、舰船等密闭环境系统存在多种有毒有害气体,严重威胁人员生命安全。工业废气和汽车尾气的排放是造成环境污染的主要因素之一。家居制造与装修过程中释放废气对人体的免疫系统、生殖系统均有不良影响甚至具有致癌效应。因此,开展有毒有害气体的传感器技术研究迫在眉睫。目前,大多数传感器都以电池供给能量,需要维护人员定期地更换电池和维护以保证设备与系统的持续运行。而对于布设在危险地带和极端环境中的传感器网络节点而言,这不仅增加了运行成本而且威胁了维护人员的生命安全<sup>[1]</sup>。另一方面,

半导体气体传感器所用材料的气敏特性多与温度有关,且传统气体传感器加热单元功耗较大<sup>[2]</sup>。同时,为实现对混合气体有效的检测和辨别,往往将气体传感器组成阵列来提高传感器的选择性<sup>[3]</sup>,这就导致整个节点的功耗非常大,仅依靠电池供电无法长期满足此类传感器节点的需求。因此,对设置于高危场所或偏远地区的传感器而言,实现长期稳定可靠的外部直接供电比较困难,通过自供能技术将环境中的能量转化为电能,是解决无线传感节点供电的一种理想方案。当前能量收集与自供能技术主要是基于光电效应<sup>[4-6]</sup>、压电效应<sup>[7-12]</sup>、热释电效应<sup>[13-14]</sup>、

收稿日期: 2017-03-08; 修回日期: 2017-04-24

基金项目: 国家自然科学基金(61571097, 61421002)

作者简介: 谢光忠(1967-),男,博士,教授,主要从事敏感薄膜与传感器方面的研究。

电化学反应<sup>[15-17]</sup>以及摩擦电效应<sup>[18-20]</sup>。

本文对目前文献中报道的基于压电效应、光伏效应、摩擦电效应的自供能气体传感器的设计方法、工作原理、工作特点等进行了比较和总结,为今后自供能气体的传感器设计提供参考。

## 1 自供能传感器的发展

### 1.1 基于压电效应的自供能气体传感器

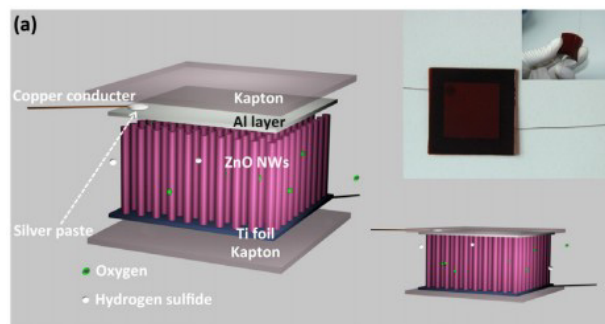
目前研究比较多的一类压电式自供能气体传感器是基于修饰过的氧化锌(ZnO)材料。通过制备的具有压电效应的氧化锌纳米线(ZnO NWs)阵列,在外力作用下会有电压输出,并且其输出电压与氧化锌纳米线表面上的载流子密度相关,而气体分子可以通过屏蔽效应(screening effect)改变载流子密度。因此纳米发电机(NG)的输出电压对气体浓度是敏感的,从而实现了对多种气体的检测。

文献[21]提出一种新型的自供电主动式气体传感器,并初步建立了新型理论模型。在不同气氛中,因为吸附在ZnO纳米线表面的气体分子能够影响其内部的载流子浓度,当ZnO受力形变时载流子的屏蔽压电效应不同,导致纳米发电机对外输出的压电电压不同。ZnO纳米线产生的压电电压既可作为传感器的工作能量源,又可作为对周围气体的传感信号。利用水热法在Ti基底上生长出均匀的ZnO纳米线阵列,如图1所示,并基于柔性衬底制备出自供电主动式气体传感器。初步测试了自供电主动式气体传感器对氧气、H<sub>2</sub>S和水蒸汽的室温自供电气体传感特性。对于纯净氧气,传感器的压电输出电压从空气中的0.45 V升到了0.70 V,对于85%RH水蒸气和1 000 ppmH<sub>2</sub>S气体,器件压电输出电压分别减少到0.35 V和0.198 V,灵敏度分别为28.6和127.3。对H<sub>2</sub>S的探测极限初步达到100 ppm。

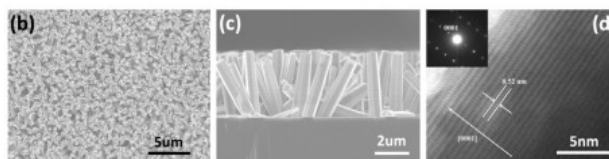
氧化锌纳米线阵列简要制造工艺如下:

- 1) 预清洗Ti衬底用ZnO晶种沉积。
- 2) 醋酸锌脱水(Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)溶解在乙醇中浓度为10 mM。
- 3) 将一滴溶液涂覆在预先清洁的Ti底物上,然后用氮气吹干。
- 4) 将涂覆的基材在350 °C退火20 min在空气中产生一层ZnO晶种。
- 5) 配制反应溶液为200 ml等摩尔的(50 mM) Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O水溶液和HMTA,反应温度为90 °C。
- 6) 然后,通过水热合成法在反应烧瓶中合成ZnO NWs阵列,将涂有ZnO种子层的Ti衬底浸入上

述水溶液中。2 h后,从溶液中取出底物,用去离子水冲洗,并在室温下干燥。所得的ZnO NW阵列直径约500 nm,长度约5 μm。



a. 器件结构示意图



b. 氧化锌纳米棒SEM图 c. 氧化锌纳米棒SEM截面图 d. TEM图

图1 压电式自供能气体传感器的结构

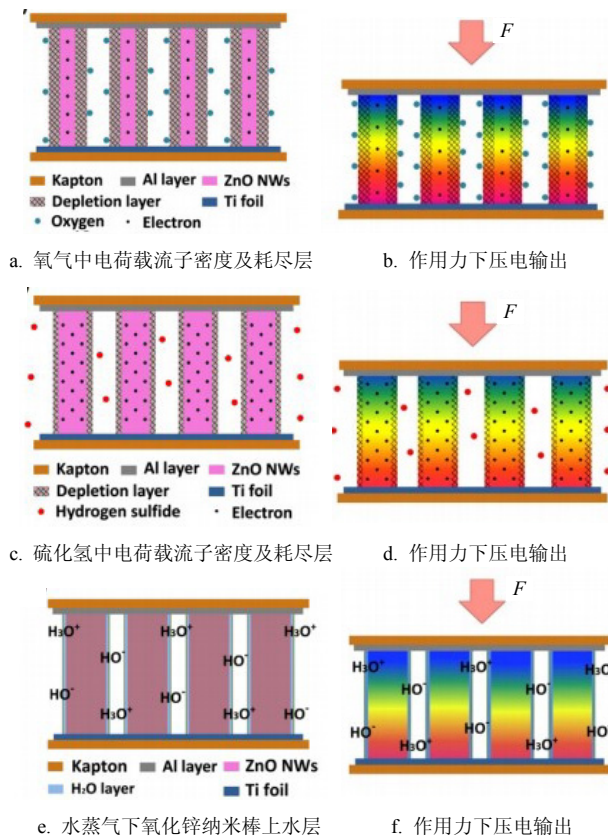


图2 压电式自供能气体传感器工作原理

通过水热法生成的ZnO纳米线体内将会有高浓度的点缺陷。当测量ZnO电导率时,送些点缺陷将会扮演n型载流子的角色。已经有研究显示,用p型聚合物来修饰ZnO纳米线的表面能够显著提高ZnO

的压电输出,这主要是由于这些P型聚合物能够捕获纳米线表面的n型载流子,进而降低ZnO体内的载流子对压电电场的屏蔽效应,如图2所示。除了一些P型聚合物,一些吸附在ZnO表面的还原性和氧化性气体同样也会影响ZnO的载流子浓度,进而影响屏蔽效应的大小。所以当ZnO置于氧化性气体氛围或者还原性气体氛围中时,它的压电输出电压将会随着周围气氛的不同而发生改变。有报道指出,载流子浓度的变化将会影响压电器件中的肖特基势垒或者p-n结特性。根据以上分析,基于ZnO纳米阵列的纳米发电机在受到相同的压力产生形变时,在不同气氛中将产生不同的压电电压输出。在自供电主动式气体传感器中,纳米发电机有两个功能:一是作为器件的能量源,因为当器件受到外界压为时,纳米发电机将产生驱动器件工作的压电能量源;二是气体传感单元,因为纳米发电机的输出电压受到ZnO纳米线表面吸附分子的影响。

此外,还可以通过对ZnO NWs阵列进行掺杂和修饰实现对特定气体的检测,从而达到优化传感器性能的目的,如低响应时间、高选择性等。

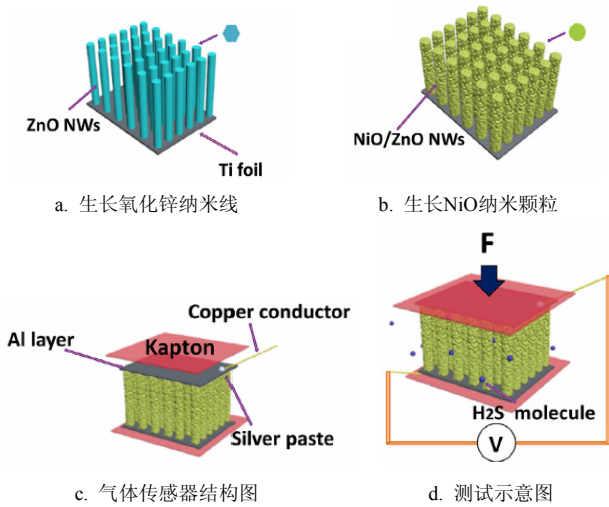


图3 H<sub>2</sub>S自供能气体传感器

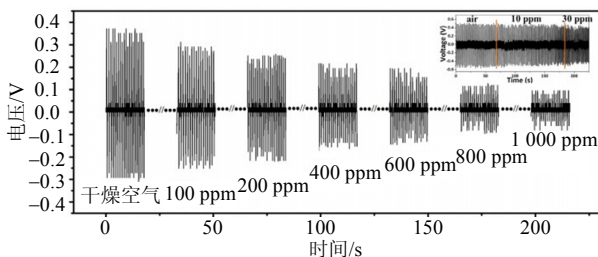


图4 压电式H<sub>2</sub>S气体传感器在100~1 000 ppm H<sub>2</sub>S的自供能检测

文献[22]制备了基于NiO/ZnO异质结纳米阵列自供能气体传感器。该传感器可以在室温下对H<sub>2</sub>S

气体实现快速的检测。图3显示了该传感器的制备过程。NiO/ZnO NWs通过水热法合成,首先在清洗干净的Ti钛薄上生长出ZnO纳米线,再通过湿化学法(wet-chemical)在ZnO NWs上生长出NiO纳米颗粒,然后上面覆盖铝薄膜,最后用Kapton薄膜固定。最终的自供能H<sub>2</sub>S气体传感器由3部分组成:Ti薄膜上的NiO/ZnO纳米线、Al薄膜和Kapton薄膜。Ti薄膜既作为NiO/ZnO NWs的衬底又作为导电电极,Al薄膜位于NiO/ZnO NWs的顶部作为对电极,两个铜导线用银浆与Ti薄膜和Al连接而引出以便于测量,最后传感器被两片Kapton薄膜固定,以维持其稳定性。

如图4所示,该传感器能够检测实现100~1 000 ppm浓度的H<sub>2</sub>S气体检测,开路输出电压从0.388 V(干燥空气)变化到0.061 V(1 000 ppm)。

对该类型传感器的机理研究表明,在干燥空气中,NiO/ZnO接触面形成PN结,此时ZnO NWs表面的电子密度很低。

如图5所示,当传感器在干燥空气中被压缩变形时,沿着NiO/ZnO NWs形成压电电场,在压电电场的作用下,纳米线中的剩余电子移动可以屏蔽压电电场,由于ZnO NWs的电子密度很低,压电屏蔽效应(piezoelectric screening effect)很弱,压电输出很高。在室温条件下,传感器暴露在H<sub>2</sub>S气体中时,NiO纳米颗粒会与H<sub>2</sub>S气体反应,转化为金属物NiS,pn结遭到破坏从而在两者接触处形成欧姆接触,如图5d所示。NiS上剩余的电子转移到ZnO上,导致ZnO NWs上电子密度增加。在ZnO NWs上存在大量可以自由移动的电子,可以屏蔽压电电场,同时,在金属化的NiS上大量的电子也可以起到屏蔽的作用,导致压电输出很低。当再次暴露在空气中时,NiS纳米颗粒将会与氧气发生反应,再次回到NiO的状态。pn结重新恢复,压电屏蔽效应再次变弱,导致压电输出变大。

文献[23]制备了SnO<sub>2</sub>/ZnO纳米线阵列自供能气体传感器用于在室温条件下探测氢气,如图6所示。该传感器利用人体运动来驱动SnO<sub>2</sub>/ZnO纳米线的压电输出作为电源和探测信号,从而实现不借助外部电源。对于室温下800 ppm的氢气环境,该传感器在相同形变下的压电开路电压为0.14 V,低于在干燥空气中的0.80 V,同时灵敏度达到了471.4。该传感器的氢气探测极限为10 ppm而且能够在室温下达到很高的选择比。该项研究中的ZnO压电屏蔽效应和SnO<sub>2</sub>/ZnO异质结能量转化的耦合机制决定了该传感器在室温下出色的氢气探测效果。该项研究为便携式自供能气体传感器的发展奠定了基础。

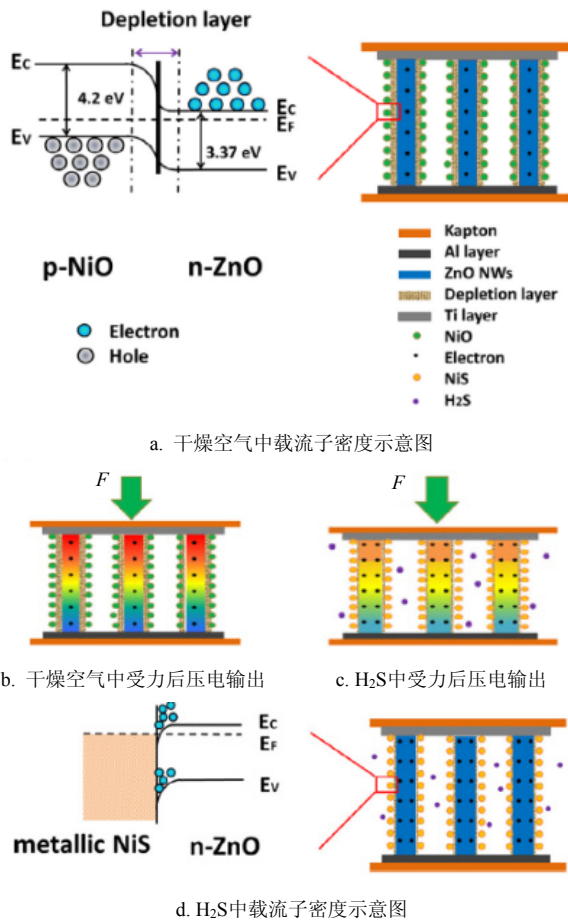


图5 自供能H<sub>2</sub>S气体传感器的工作机理

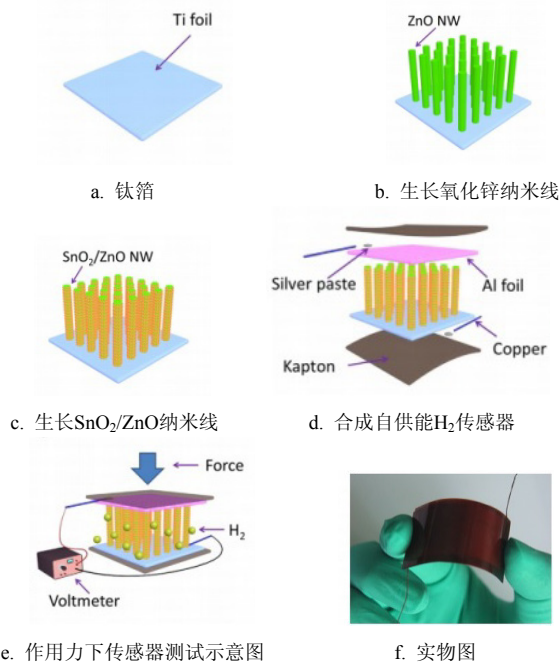


图6 自供能H<sub>2</sub>传感器的设计与合成

### 1.2 基于光伏效应的自供能气体传感器

传统的金属氧化物半导体气体传感器的最佳工作温度一般在150~400 °C范围内,在此条件下才能

保证器件获得优异的灵敏度和快速的响应恢复特性。这就使传统器件都需要安装加热丝、加热板等加热器,不仅使传感器结构变得复杂,也会导致器件非本质安全、稳定性差等负面影响。因此,近年来提出的通过光照降低气体传感器的工作温度,甚至使其能量自供给并且不需要外加电源的方法引起国内外学者广泛的关注。

文献[24]设计了一种收集太阳能的气体传感器,该传感器被称为太阳能二极管传感器(SDS),如图7所示。在p型硅衬底上生长氧化锌(ZnO)纳米棒阵列,在ZnO纳米棒阵列顶部是透明导电玻璃,p型衬底背面电极通过导电银浆与之相连接,这就形成基本的气体传感器结构。该结构在p型衬底和ZnO纳米棒之间形成二极管结构。在光照条件下,当有不同浓度的氧化性或还原性气体通过时,会有不同的开路电压产生。该自供能气体传感器不同于传统传感器的是:传统气体传感器是通过测量敏感元件电阻的改变来测量气体浓度,而该传感器通过测量输出开路电压的改变来实现对不同气体浓度的自主检测。

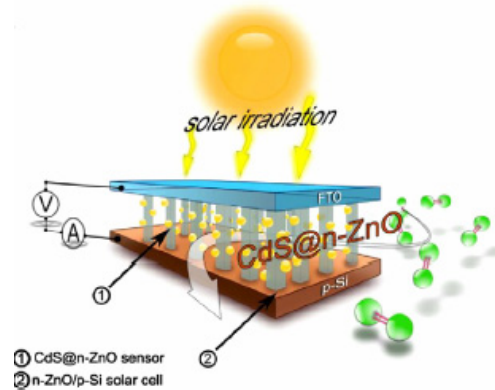


图7 CdS/ZnO自供能气体传感器

该类型的自供能气体传感器的工作机理如图8a所示。在太阳光照下,CdS NPs产生电子空穴对。由于ZnO和CdS之间合适的能带分布,较低的ZnO导带提供了有效的带隙,但激活的电子能从CdS的价带注入到ZnO的价带,而在CdS中留下空穴。随着电子的不断注入,使CdS中的空穴增加,从而在CdS和ZnO之间形成一个电场。随着这个过程进行,直到形成的电场进一步阻碍电子的注入,最终电子注入过程(CdS到ZnO)和再组合过程(ZnO到CdS)达到动态平衡。在光的作用下,改变了CdS和ZnO电荷分布,从而导致(ZnO)<sup>-</sup>和(CdS)<sup>+</sup>之间的内建电场的改变,在ZnO表面形成电极性,这可以解释为当气体浓度变化时导致传感器响应。当通入氧化性气体时,如图8b所示。大多数n型氧化物半导体,ZnO可以和

氧气发生反应, 在它的表面形成各种氧离子。在氧气氛围中, ZnO-CdS接触处的电子可以被氧气分子捕获, 形成各种氧离子。被捕获掉的电子随后被衬底中的电子补充, 从而造成衬底中金属氧化物施主浓度ND的降低, 使pn结内建电势 $V_{bi}$ 减小。当通入还原性气体时, 还原性气体分子可以使被氧气捕获的电子释放, 使n型掺杂材料的施主浓度ND增加, 在还原性的条件下得到更高的开路电压:

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{N_D^{ZnO} N_A^{Si}}{N_i^{ZnO} N_i^{Si}} \right) \quad (1)$$

式中,  $V_{bi}$  是pn结的内建电势;  $N_D$ 、 $N_A$ 、 $N_i$  分别是施主、受主和本征掺杂浓度;  $k$ 是玻尔兹曼常数;  $T$ 是绝对温度;  $q$ 是电子电荷量。

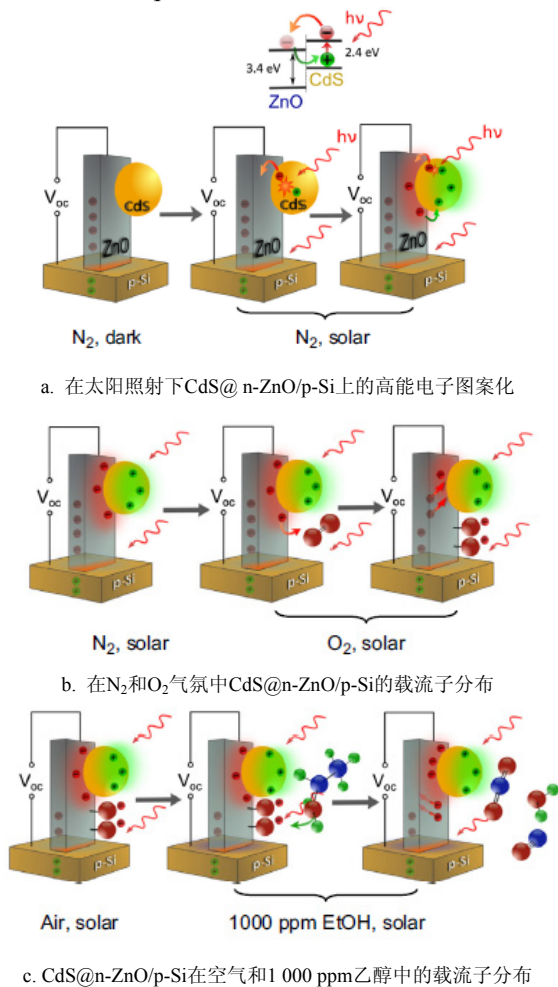


图8 太阳能二极管传感器工作机理示意图

从式(1)可看出随着氧气俘获ZnO内部电子使得供体浓度的降低将导致n-ZnO/p-Si二极管的开路电压的降低。因此通过对该传感器在光照下开路电压的测量就能确定外界氧气的浓度。值得注意的是, 这一过程是借助n-ZnO/p-Si二极管的光伏作用而不需要外界电源供电, 所以是一种能量自供给的气体

传感器。

文献[25]针对传统半导体气体传感器功耗大, 网络节点难以实现自供电的问题, 设计了一种新型太阳能供电的阵列式气体传感器网络节点。该传感器网络节点利用已研制的集成微热板阵列式气体传感器芯片作为节点的传感器, 采用CC2530芯片作为节点的处理器和无线通信模块, 并使用BQ24210芯片以及高效率DC-DC芯片构成节点的电源模块。图9是传感器节点结构框图, 该传感器节点在光照充足时太阳能电池板将光能转化为电能, 通过能量收集芯片为节点供电的同时对锂电池进行充电。在无光照条件下, 由锂电池对系统供电。传感器将气体浓度的信号转换为电压信号并通过信号调制电路输出给处理器。CC2530通过片内的ADC模块, 采集传感器信号以及锂电池电压, 通过无线射频模块将采集到的信息通过无线网络发送至汇聚节点, 然后由汇聚节点通过串口传至上位机, 从而实现收集太阳能的自供能气体探测。

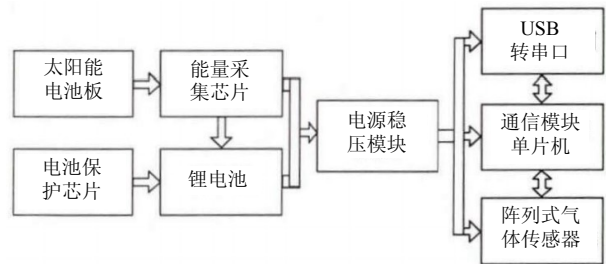


图9 传感器节点结构框图

### 1.3 基于摩擦电效应的自供能气体传感器

摩擦起电现象作为一种极其普遍的物理现象, 几乎存在于人们日常生活的各个方面。但是, 摩擦起电常常被认为是一种负面效应, 在许多情况下人们都通过各种技术和途径来防止摩擦起电的产生。文献[26]发明了基于摩擦起电效应和静电感应耦合作用的摩擦纳米发电机(TENG), 这种发电机能够用来将机械能转化为电能。TENG作为一种能量供给器件, 其内部两种摩擦电极性不同的材料在接触时由于摩擦电效应会在表面生成摩擦电荷, 分离时由于电势差的作用会在外界电路上形成电流输出。TENG能用于收集各种形式的机械能量, 如人体运动、机械振动、旋转、风能、声波、水流、雨滴和海浪等<sup>[26]</sup>。此外, 通过将各种机械运动转化成电信号, 摩擦纳米发电机可以作为自供能传感器来探测位移、速度、金属离子、湿度、温度、紫外光强等。本文提出并设计了若干种不同结构、不同工作原理的TENG及基于TENG的自供能传感器。

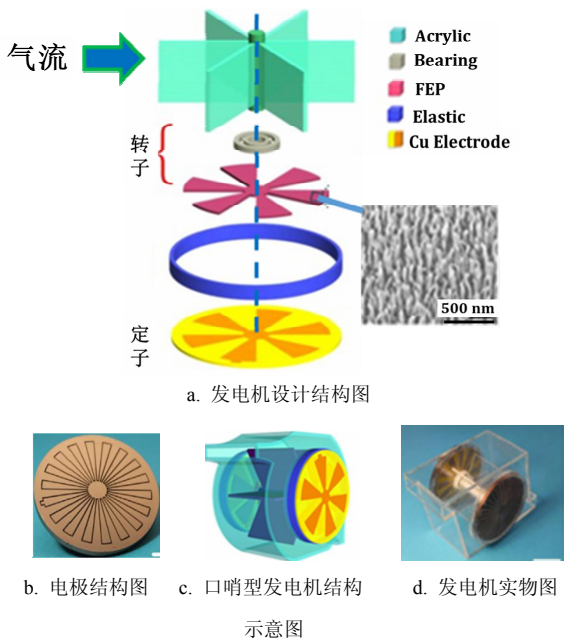


图10 旋转式摩擦纳米发电机用于自供能乙醇气体检测

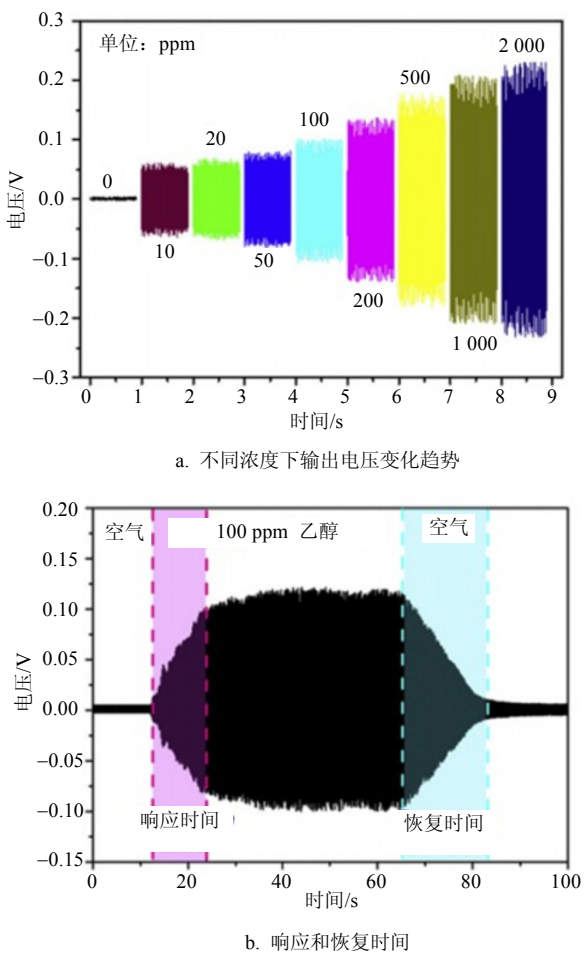
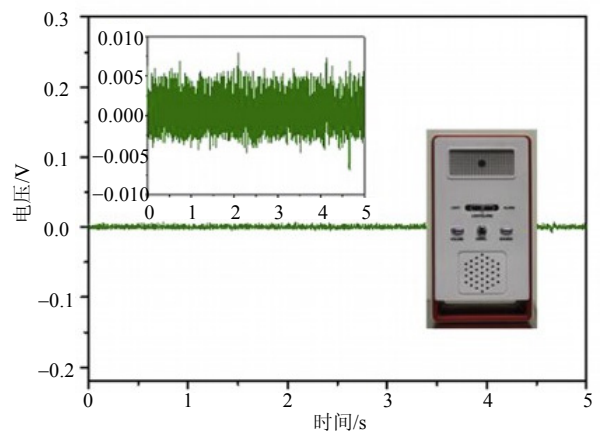


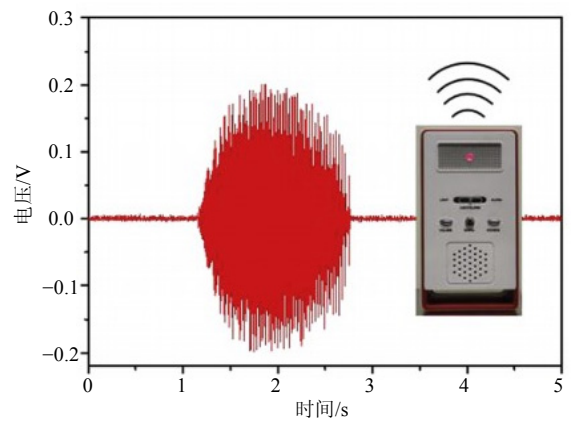
图11 自供能酒精传感器测试图

文献[27]设计并制备出一种基于摩擦电原理的自供能酒精传感器，可以自主自发地检测人体呼出气体的酒精含量，该发电机的输出开路电压为25 V，

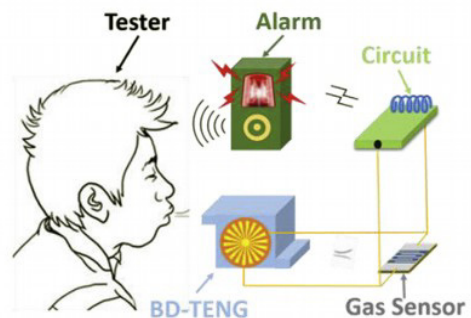
气流在10 m/s时输出短路电流为12  $\mu$ A。如图10所示，该器件基于旋转式的TENG，通过收集人体呼出气流动能并转化成电能，对与输出端连接的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 电阻式气敏元件供电。在人体呼出气流的推动下，发电机的叶片开始转动并与正下方的定子形成滑动摩擦，基于摩擦起电和静电感应的耦合作用，器件输出电压只与接触材料和摩擦面积有关而与转速无关，因此输出电压在不同呼出气流作用下保持恒定。由于电阻式气敏元件在不同气体浓度下的电阻值将发生变化，所以在不同气氛条件下其两端分到的电压也会改变。因此，通过对电阻式气敏元件两端输出电压的测量，就能实时地检测出外界气体浓度的改变。



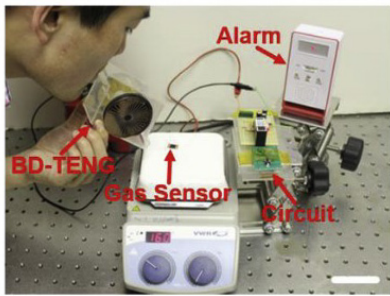
a. 无酒精摄入者测试信号



b. 酒精摄入者测试信号



c. 基于摩擦纳米发电机的自供能酒精报警系统结构示意图



d. 实际测试图

图12 自供能酒精警报系统

实验测试表明,随着乙醇气体浓度的增加,自供能气体传感器的输出电压呈线性的增加,如图11a所示,且变化趋势不受气体流速干扰。该自供能乙醇气体传感器在最佳工作温度下的灵敏度为34,响应时间和恢复时间分别为11 s和20 s,如图11b所示。此外,该乙醇传感器相对于甲苯、丙酮、甲醇、异丙醇表现出了很高的选择性。

将该呼吸驱动自供能乙醇传感器与信号处理电路集成,制备成自供能酒精测试警报系统,如图12所示。当无酒精摄入的测试者对该装置吹气时,气敏元件由于低阻抗其两端的电压差降基本维持在0。当摄入一定酒精的测试者再次吹气时,呼出的乙醇将显著提升电阻两端的电压差降,从而激发无线遥控警报器发出警报。

## 2 结束语

近年来,在自供能气体传感器领域的研究已经取得了一定的进展和成果,但仍面临诸多问题。一方面由于能量输出密度小和能量转化效率低等因素制约,自供能技术所提供的能量还不足以独自完全地满足大多数微电子装置与系统的需求。另一方面研究自供能气体传感器的信号处理系统还很不完善,无法对外界复杂的交变信号进行有效的处理和收集。另外,压电材料纳米线的合成和光伏电池的制备都比较复杂而且成本较高,很难大规模集成和生产,从而进一步制约其实用化和商业化。因此,为了提高器件能量转换效率和输出功率,采用新的换能器设计、新材料应用、新颖的变送电路和能量存储方法是可行的。此外,通过同一转换能量结构或器件实现收集多种形式的能量或者具有较大的换能响应频率范围,也可以大大提高自供能器件的供能水平,增强其环境适应性。

### 参 考 文 献

[1] 胡奇勋,段渭军,王福豹. 无线传感器网络节点太阳能电

源系统设计[J]. 现代电子技术, 2011, 34(6): 199-202.

HU Qi-xun, DUAN Wei-jun, WANG Fu-bao. Design of power system for wireless sensor network node based on solar energy[J]. Modern Electronics Technique, 2011, 34(6): 199-202.

- [2] 程义军. 微热板气体传感器阵列的单片集成电路设计[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.  
CHENG Yi-jun. The micro hot plate gas sensor array of monolithic integrated circuit design[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [3] 薛严冰, 唐祯安. 陶瓷微热板阵列式可燃气体传感器[J]. 光学精密工程, 2012, 20(10): 2200-2206.  
XUE Yan-bing, TANG Zhen-an. Gas sensor array based on ceramic micro-hotplate for flammable gas detection[J]. Optics and Precision Engineering, 2012, 20(10): 2200-2206.
- [4] YANG F, SHTEIN M, FORREST S R. Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell[J]. Nature Materials, 2005, 4(1): 37-41.
- [5] XUE J, RAND B P, UCHIDA S. et al. A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell[J]. Advanced Materials, 2005, 17(1): 66-71.
- [6] FACCHETTI A.  $\pi$ -conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell application[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(3): 733-758.
- [7] WANG X D, SONG J H, LIU J. et al. Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves[J]. Science, 2007, 316(5821): 102-105.
- [8] LEE S, HONG J-II, XU C. Toward robust nanogenerator using aluminum substrate[J]. Advanced Materials, 2012, 24: 4398-4402.
- [9] HU Y F, KLEIN B D B, SU Y J, et al. Temperature dependence of the piezotronic effect in ZnO nanowires[J]. Nano Lett, 2013, 13(11): 5026-5053.
- [10] PAN Z W, DAI Z R, WANG Z L. Nanobelt of semiconducting oxides[J]. Nature, 2001, 291(5510): 1947-1949.
- [11] MIWA S, ISHIBASHI S, TOMITA H, et al. High sensitive nanoscale spin-torque diode[J]. Nature Materials, 2013, 13(1): 50-56.
- [12] WU W Z, PAN C F, ZHANG Y, et al. Piezotronics and piezo-phototronics-from single nanodevices to array of devices and then to integrated functional system[J]. Nano Today, 2013, 8(6): 619-642.
- [13] YANG Y, GUO W, PRADEL K C, et al. Pyroelectric nanogenerator for harvesting thermoelectric energy[J]. Nano Lett, 2012, 12(6): 2833-2838.
- [14] YANG Y, JUNG J H, YUN B K, et al. Flexible pyroelectric nanogenerators using a composite structure of lead-free  $\text{KNbO}_3$  nanowires[J]. Advanced Materials, 2012, 24(39): 5357-5362.
- [15] DIARD J P, GORREC B L, MONTELLA C. EIS study of electrochemical battery discharge on constant load[J]. Journal of Power Sources, 1998, 70(1): 78-84.
- [16] CONWAY B E. Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(6): 1539-1548.

- [17] KIM B H, PARK H S, KIM H J, et al. Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel-cell-type electrochemical cell[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2004, 63(6): 672-681.
- [18] FAN F R, TIAN Z Q, WANG Z L. Flexible triboelectric generator[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(2): 328-334.
- [19] ZHU G, PAN C F, GUO W X, et al. Triboelectric-generator-driven pulse electrodeposition for micropatterning[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(9): 4960-4965.
- [20] BAI P, ZHU G, LIN Z H, et al. Integrated multilayered triboelectric nanogenerator for harvesting biomechanical energy from human motion[J]. *ACS Nano*, 2013(7): 3713-3719.
- [21] XUE X Y, NIE Y X, HE B, et al. Surface free-carrier screening effect on the output of a ZnO nanowire nanogenerator and its potential as a self-powered active gas sensor[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(22): 225501.
- [22] QU Zhi, FU Yong-ming, YU Bin-wei, et al. High and fast H<sub>2</sub>S response of NiO/ZnO nanowire nanogenerator as a self-powered gas sensor[J]. *Sensors and Actuators B*, 2016, 222: 78-86.
- [23] FU Y M, ZANG W, WANG P, et al. Portable room-temperature self-powered/active H<sub>2</sub> sensor driven by human motion through piezoelectric screening effect[J]. *Nano Energy*, 2014, 8(6): 34-43.
- [24] HOFFMANN M W G, GADC A E, et al. Solar diode sensor: Sensing mechanism and applications[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(4): 514-522.
- [25] 何荣哲, 唐祯安. 新型太阳能供电的气体传感器网络节点[J]. *仪表技术与传感器*, 2015(9): 63-66.  
HE Rong-zhe, TANG Zhen-an. Novel gas sensor network node powered by solar cell[J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2015(9): 63-66.
- [26] LIN Z H, CHENG G, LEE S M, et al. Harvesting water drop energy by a sequential contact electrification and electrostatic induction process[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(27): 4690-4696.
- [27] WEN Z, CHEN J, YEH M H, et al. Blow-driven triboelectric nanogenerator as an active alcohol breath analyzer[J]. *Nano Energy*, 2015, 16(12): 38-46.

编辑 漆蓉