

基于纳米燃料电池的自供能纳米系统

刘海涛^{①②}, 张迎九^②, 潘曹峰^{①*}

① 中国科学院北京纳米能源与系统研究所, 北京 100083;

② 郑州大学, 材料物理实验室, 郑州 450052

* 联系人, E-mail: cfpan@binn.cas.cn

2015-06-12 收稿, 2015-07-27 接受

国家自然科学基金(51272238, 21321062, 51432005 和 61405040)资助

摘要 大量各种功能的纳米器件的出现与发展迫切地需要能源供给, 以满足纳米系统独立的、可持续的连续工作. 从生活环境中收集能量制备纳米电池用于驱动这些纳米功能器件, 是解决能源问题十分有效的途径. 近年来, 由纳米电池与纳米功能器件组成的全新功能纳米器件——自供能纳米系统, 得到了快速发展. 显而易见, 纳米电池的制备是自供能纳米系统建立的关键, 由于燃料电池可收集自然界乃至生物体内的能源并转化为电能, 因此实现燃料电池微型化在自供能纳米系统研究中有着重至至关重要的意义. 本文从单根全氟磺酸质子交换树脂(Nafion)纳米线的质子传导性能出发, 结合了本课题组及其他学者的工作, 对纳米燃料电池、纳米生物燃料电池、复合型纳米生物燃料电池以及由这些电池驱动的自供能纳米系统进行了简要介绍, 并对自供能纳米系统的研究现状、面临的问题以及可能的研究趋势进行了简要评述.

关键词

Nafion 纳米线
纳米燃料电池
纳米生物燃料电池
自供电纳米系统

随着纳米材料的发展, 大量纳米尺度功能器件被开发利用, 如纳米生物传感器^[1]、血糖检测器^[2]、光电传感器^[3]等, 这些纳米器件工作均需外部能源驱动, 但现存的能源体积较大, 限制了纳米器件的小型化发展. 如果与这些纳米器件匹配的纳米能源研制成功, 以自驱动微纳系统等为主题, 在传感网络、环境基础设施监测、便携式电子产品、健康医疗等领域的应用将十分广阔.

许多从事纳米能源研究的课题组对此展开了大量的工作. 其中, 美国佐治亚理工大学的王中林课题组^[4-14]研究了ZnO纳米线的压电效应, 提出基于该效应的由机械能转化为电能的纳米发电机; 哈佛大学的Lieber课题组^[15]基于单根硅纳米线开发出纳米太阳能电池; 美国伯克利大学的杨培东课题组^[16-20]对单根硅纳米结的热电性能进行了研究, 致力于研制基于单根硅纳米线的纳米热电电池与纳米染料敏化

太阳能电池. 近年来, 对驱动可植入人体器件(如心脏起搏器)工作的纳米电池需求迫切, 但现存的纳米能源无法从体内获取足够的动力用以驱动可植入人体器件, 或者不具有生物兼容性, 因此寻找新的生物兼容性纳米能源十分迫切. 燃料电池具有能量转换效率高、低温快速启动、功率密度高、环境友好等优点, 并且可收集自然界乃至生物体内能源(如血液、果汁等)转化为电能, 对可植入体纳米系统的发展有重要的研究意义, 因此对燃料电池微型化发展的研究受到了极大重视. 本课题组^[21-23]对单根全氟磺酸质子交换树脂(Nafion)纳米线的质子交换性质进行了研究, 开发了若干纳米质子交换膜燃料电池及其自供能纳米系统. 本文综述了此方面的工作以及其对纳米燃料电池的贡献^[24,25], 对纳米燃料电池的发展状况、面临的挑战、以及可能的研究趋势进行了简要评述.

引用格式: 刘海涛, 张迎九, 潘曹峰. 基于纳米燃料电池的自供能纳米系统. 科学通报, 2015

Liu H T, Zhang Y J, Pan C F. Self-powered nanosystems based on nanofuel cell (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015
doi: 10.1360/N972015-00649

1 纳米燃料电池

燃料电池装置从本质上说是一个化学反应容器, 将存储在燃料中的化学能转化为电能. 燃料电池可以使用的燃料有很多种, 常用的燃料有氢气、甲烷、甲醇等, 氧化剂一般采用易得的氧气. 两极之间是电解质, 根据电解质不同, 燃料电池可分为质子交换膜燃料电池、固体氧化物燃料电池、磷酸燃料电池、碱性燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池等5大类型. 现在最直接的商业化目标就是在电动汽车和便携式电源中的应用. 本文介绍的是基于质子交换膜燃料电池纳米能源, 目标是将其微纳化, 实现驱动纳米器件的目的.

1.1 一维Nafion纳米线制备及性能

Nafion膜是最常用的质子交换膜, 也是质子交换膜燃料电池最核心的部分, 但是, 由于包括质子交换膜部分在内的膜电极组占据燃料电池的大部分体积, 限制了燃料电池小型化的发展. 基于这个问题, 本课题组^[26-28]从Nafion纳米化制备纳米燃料电池入手, 采用模板辅助压力注入法和电纺丝法2种途径在国际

上首次成功制备了Nafion纳米线(阵列). 图1(a)为模板辅助压力注入法装置示意图, 用经1%十二烷基磺酸钠(SDS)水溶液表面处理过的阳极氧化铝(AAO)模板对Nafion溶液进行抽滤, 获得了填充率高达95%的Nafion纳米线(未经处理填充率大约为40%). 图1(b), (c)分别为未经表面改性的AAO模板与经过1% SDS水溶液处理的AAO模板抽滤结果, 灰色孔为填充了Nafion纳米线, 黑色孔为没有填充Nafion纳米线的空孔.

相比于利用模板法获得Nafion纳米线, 静电纺丝法^[29]很容易得到大量纳米线. 考虑到直接使用Nafion溶液无法进行电纺, 因此将Nafion与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)按9:1(质量比)混合, 根据“渗流理论”可知, 该配比下Nafion仍然是连续相, 不会影响其质子传导; 然后加入少量醋酸(或氯化铵)与一定量的乙醇, 调节溶液黏度进行电纺, 即可获得Nafion纳米线. 图1(d)插图表征了Nafion纳米线的形貌, 可以看出, 纳米线直且粗细均匀, 直径在500 nm左右. 加入少量聚氧乙烯, 经过不同条件的电纺可以纺出不同尺寸的线, 可得到大量直径在500 nm~30 μm 、长度达到厘米量级的Nafion纳米线.

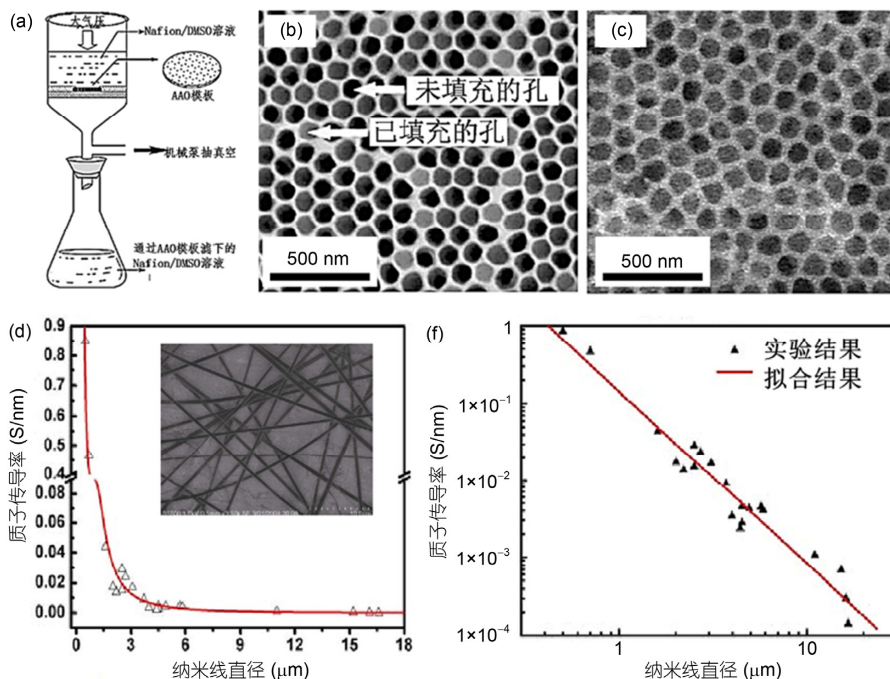


图 1 (网络版彩色)(a) 以 AAO 为模板压力注入法制备 Nafion 纳米线阵列示意图. 未处理(b)和处理后(c)的 AAO 模板抽滤 Nafion 纳米线填充后的扫描电子显微镜(SEM)图. (d) 质子传导率随纳米线直径的变化, (f) 双对数坐标系^[26-28]

Figure 1 (Color online) (a) Schematic illustration of the template method setup to generate Nafion nanowire arrays. SEM images of Nafion nanowire arrays in the AAO template before (b) and after (c) treated. (d) Dependence of the proton conductivity in Nafion nanowires on the diameters of the nanowires, (f) double logarithmic plot^[26-28]

单根Nafion纳米线存在明显的尺寸效应,其质子传导率随纳米线直径的减小而增加,且比通常的Nafion膜中的质子传导率要高出3~4个量级(图1(d)).在双对数坐标系中,不同直径的Nafion纳米线的质子传导率可以非常好地进行线性拟合(图1(f)).这一结果与Liu等人^[30]报道的氢离子在微米/纳米管道中的传导率随管道直径的变化关系吻合.这种效应源于Nafion分子束在电纺丝过程中发生了择优取向,从而更有利于质子的传递.而且越小的纳米线直径使Nafion分子束更倾向取向排列,得到的质子传导率就越高^[21].

1.2 基于一维Nafion纳米线的燃料电池制备与性能

基于单根Nafion纳米线优良的质子传导性能,利用Nafion纳米线开发了单根线的燃料电池,结构如图2(a)所示.具体制备方法如下:硅片刻槽上喷有50 nm厚的金,用来作为甲醇燃料的通道与电子收集的电极;用电纺丝的方法制备的Nafion纳米线,横跨两边的阴极区和阳极区,并且在2个电极中间,沉积一道二氧化硅分隔阴极区和阳极区;分别用PtRu/C与Pt/C作为纳米燃料电池的阳极与阴极的催化剂.其工

作原理如图2(b)所示,阳极区注入的甲醇在PtRu/C的作用下被氧化产生质子和电子,其中电子通过外电路形成电流,流经负载到达阴极区.质子沿着Nafion纳米线传导到阴极区与氧气以及传导过来的电子在Pt/C的作用下生成水.万用表直接测试其开路电压为178 mV;通过不同微小电压(远小于开路电压)下的电流,得出短路电流约3.5 μA .图2(d)具体表征了电压-电流与输出功率-电流关系,结果表明,室温无负载的情况下最大开路电压为314 mV,最大电流密度为1.21 $\mu\text{A}/\mu\text{m}^2$,最大输出功率密度 P_n 为0.095 $\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$.在333 K下,开路电压增强至400 mV左右,短路电流增大到原来的3倍,输出功率密度可达0.348 $\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$,比传统燃料电池有了好几个数量级的提升^[21,31].该纳米燃料电池的制备是从Nafion纳米线优良的质子传导性质入手,实现了高功率密度的输出,为燃料电池纳米化提供了有效的途径.

2 纳米生物燃料电池

基于单根Nafion纳米线的纳米燃料电池虽获得了较高的性能,但仍是阴阳两级反应物必须严格分开的“双室”燃料电池,不利于进一步缩小电池尺寸,

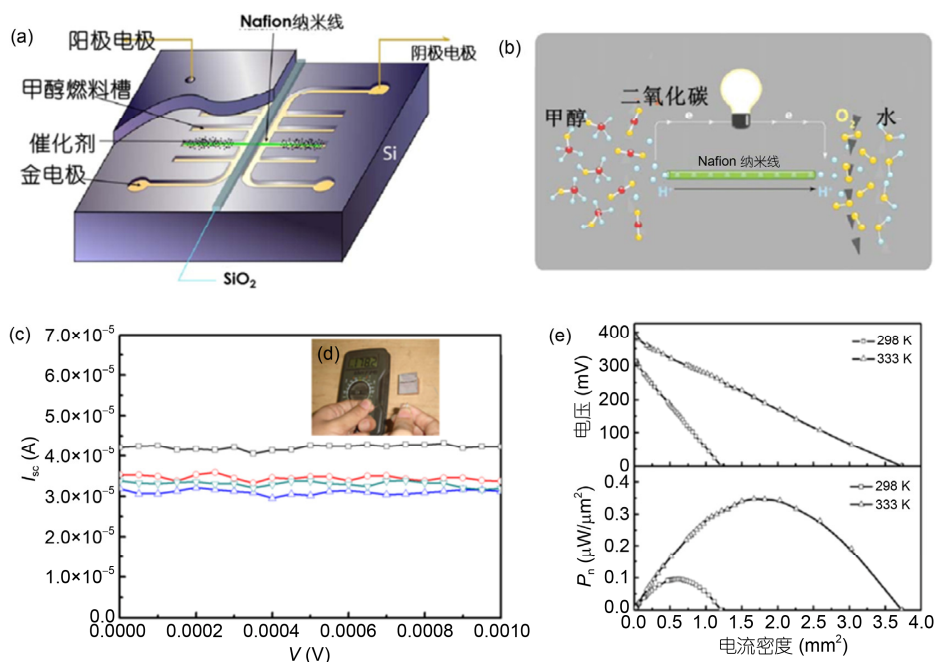


图2 (网络版彩色)纳米燃料电池结构示意图(a)和工作原理示意图(b);单根纳米线燃料电池性能初步测试短路电流 I_{sc} (c)与开路电压(d);(e)纳米燃料电池在298和333 K下的性能曲线^[21]

Figure 2 (Color online) The structure (a) and the working principles (b) of the nanofuel cell; I_{sc} (c) and the open circuit voltage (d) of an experimental nanofuel cell; (e) performance of the nanofuel cell at 298 and 333 K^[21]

且使用场合有限. 为了开发可植入体内的纳米能源, 纳米生物燃料电池被广泛研究. 生物燃料电池是一种特殊的燃料电池, 它以自然界的微生物或酶为催化剂, 直接将生物燃料中的化学能转化为电能. 按催化剂的不同可分为酶生物燃料电池与微生物燃料电池, 本文介绍的是酶生物燃料电池.

2.1 基于一维Nafion纳米线的纳米生物燃料电池

基于一维Nafion纳米线的纳米生物燃料电池采用单室结构(图3(a)), 此电池采用葡萄糖为燃料进行供能, 阳极与阴极分别采用葡萄糖氧化酶和漆酶作为催化剂. 由于葡萄糖氧化酶只催化葡萄糖发生氧化反应, 漆酶则只催化其还原, 也就是说所用的酶催化剂具有极强的选择性, 基于这个原理, 可进一步减小生物燃料电池的体积, 使燃料电池成为一种单室电池. 该纳米生物燃料电池能够利用体内或环境里葡萄糖中的化学能, 对纳米器件进行供能.

基于一维Nafion纳米线纳米燃料电池的性能测试如图3(b)所示, 在生物燃料溶液中, 阳极区葡萄糖氧化酶催化葡萄糖反应, 使得1个葡萄糖分子被氧化为葡萄糖内酯, 生成2个氢离子(质子), 质子通过电解质到达阴极, 并产生2个电子通过外电路达阴极, 产生电流, 通过适当连接即可向负载输出电能; 在阴

极区, 溶解在生物燃料溶液中的氧气在漆酶的催化作用下, 与阳极经过Nafion纳米线传来的氢离子和外电路传导的电子发生反应生成水^[32-34]. 这种单室纳米生物燃料电池能够产生大约0.5~3 μW 的输出功率(图3(d)). 虽然在血液环境的测试性能较纯葡萄糖溶液有所下降, 但电池的输出功率还维持在微瓦量级, 足以驱动纳米器件^[35,36]. 这种纳米生物燃料电池可用来驱动葡萄糖传感器、pH传感器和光探测器(图S1).

2.2 基于碳纤维的纳米生物燃料电池

除了利用单根Nafion纳米线组装纳米燃料之外, Yang等人^[24]直接在碳纤维上组装微生物燃料电池(MFC), 同样实现了电池的微型化. 通过物理气相沉积技术在碳纤维上密集生长250 nm的ZnO纳米线, 之后旋涂一层Nafion作为质子交换膜. 然后在碳纤维一端利用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)制作的环形池用以盛放燃料, 腐蚀掉另一端ZnO纳米线后引出电极, 阳极直接插入电解液. 工作原理如图4(a)所示, 其中ZnO纳米线层在此电池中起到了增大表面积与吸附氧气的作用, 由输出电流电压信号(图4(b))可以看出, ZnO纳米线的存在使电池开路电压提高到295 mV, 输出功率密度达到30 W/m^2 . 该微生物燃料电池成功驱动了单根CdS纳米线光探测器(图S2).

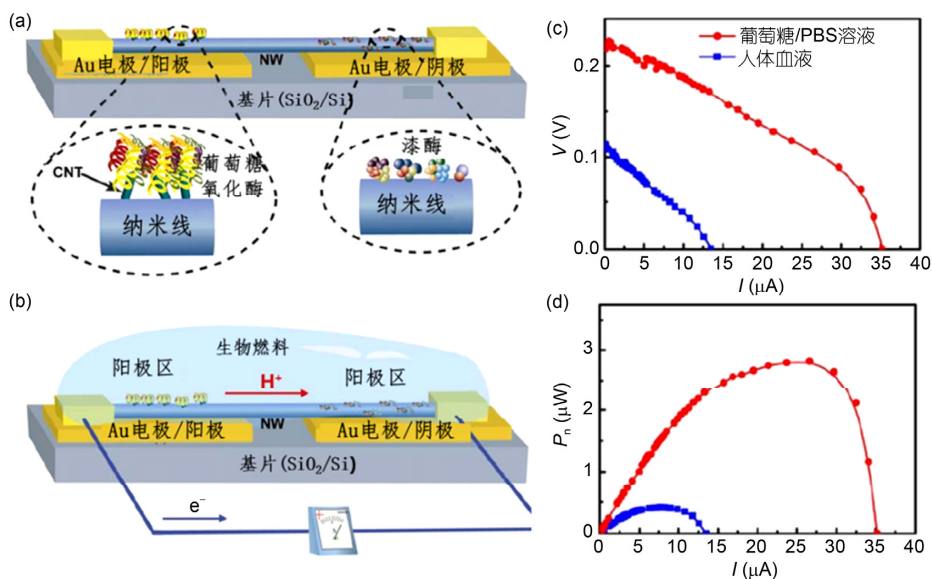


图3 (网络版彩色)基于一维Nafion纳米线的纳米生物燃料电池结构示意图(a)和性能测试示意图(b); (c), (d) 纳米生物燃料电池在葡萄糖/PBS溶液和人体血液中的性能^[22]

Figure 3 (Color online) Schematic image of the design (a) and the working principle (b) of the nanobiofuel cell; (c), (d) performance of nanobiofuel cell in glucose/PBS solution and human blood^[22]

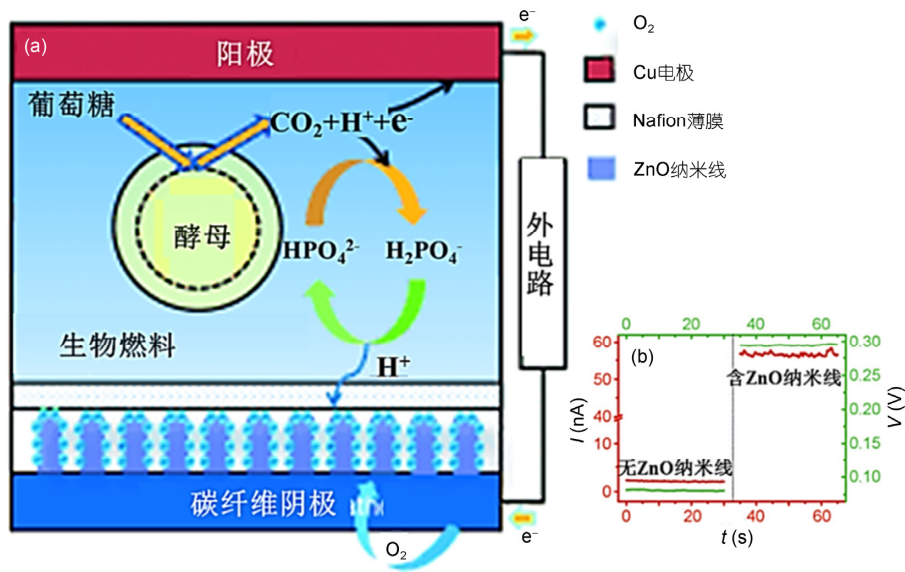


图4 (网络版彩色)(a) 基于碳纤维的MFC工作原理; (b) 有无ZnO纳米线的开路电压与短路电流^[24]

Figure 4 (Color online) (a) Principle of the MFC based on fiber-NW hybrid structure; (b) open-circuit voltage and short circuit current of the hybrid-structured MFC and bare carbon fiber based MFC^[24]

3 复合型纳米生物燃料电池

近年来, 压电式纳米发电机得到了较快的发展, 其原理是基于压电效应把随机的机械能转化为电能, 结合压电式纳米发电机在碳纤维上组装复合型纳米生物燃料电池, 可用来同时收集生物体液中的机械能与生物化学能. 结合其他能源收集后, 可获得比单一燃料电池更大的输出, 更容易驱动可植入体内纳米器件与便携式电子设备.

3.1 结合压电聚偏氟乙烯(PVDF)纳米纤维的纳米生物燃料电池

Hansen等人^[25]提出一个可能适合体内应用的复合能源收集系统, 器件由压电PVDF纤维纳米发电机与酶生物燃料电池构成. 在聚酰亚胺(Kapton)膜沉积金电极, 涂上多壁碳纳米管, 分别固定葡萄糖氧化酶与漆酶构成阳极与阴极(图5(a)). 复合电池中的PVDF纳米纤维发电机是利用传统两电极技术合成一致取向的纳米纤维阵列, 然后施加面内极化, 对Kapton膜加应变可产生内部压力场(图5(b)). 生物燃料电池与PVDF纳米发电机独立工作和共同工作时的输出开路电压结果(图5(d))表明, 两电池集成后, 峰值电压几乎获得双倍提高. 这种复合燃料电池可以用来驱动1个单根ZnO纳米线紫外光传感器(图5(e)),

传感器在紫外光照射下, 电阻由7 MΩ下降到800 KΩ, 分压减小至2.5 mV, 说明器件可用于体内环境的自驱动纳米系统.

3.2 基于碳纤维的复合型纳米生物燃料电池

为了进一步使复合电池微型化, 提出了基于碳纤维的复合型纳米生物燃料电池(图6), 该电池利用碳纤维作为基底与电极纳米发电机的电极沉积纳米线阵列, 组装压电式纤维纳米发电机(FNG). 然后用酸腐蚀掉一端的ZnO纳米线, 沉积一层有机聚合物作为绝缘层; 在聚合物上沉积金作为生物燃料电池两级, 涂抹纳米碳管可以使作为催化剂的葡萄糖氧化酶和漆酶更好地固定在阳极与阴极^[37,38], 最后引出导线组装纤维生物燃料电池(FBFC).

该复合电池中, 生物燃料电池单独工作时输出直流信号, 输出电压、电流约为100 mV与100 nA(图7(a), (b)). 纳米发电机单独工作时输出交流信号, 输出电压、电流峰值分别为3.0 V与200 nA(图7(c), (d)). 同时收集机械能与生物化学能的情况下得到串联输出电压为±3.1 V, 并联输出电流为300和-100 nA(图7(e), (f)). 基于碳纤维的复合型纳米生物燃料电池可以作为一个“自供电”的传感器来测量在生物体液中的压力变化, 其中纳米发电机作为压力传感器由生物燃料电池驱动(图S3).

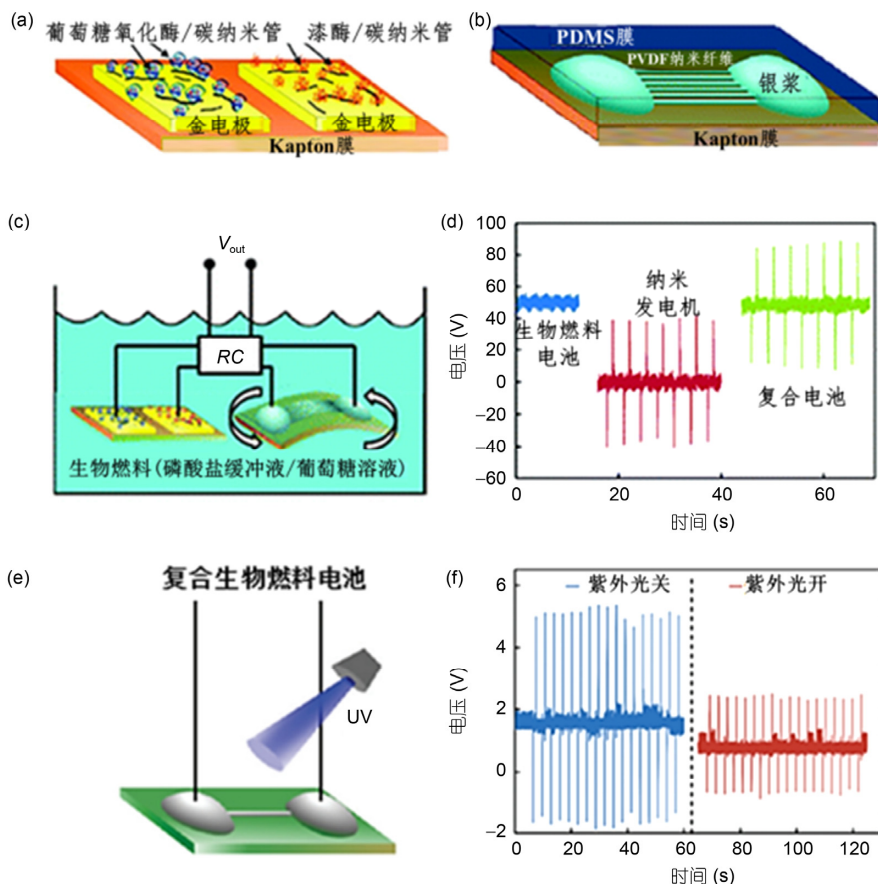


图5 (网络版彩色)生物燃料电池(a)和PVDF纳米纤维发电机(b)结构示意图; (c)复合器件集成示意图; (d)生物燃料电池与PVDF纳米发电机独立工作和共同工作时的输出开路电压; (e) ZnO纳米线紫外光传感器示意图; (f)紫外光关、开时传感器上的电压降^[24]

Figure 5 (Color online) Schematic illustration of the nanobiofuel cell (a) and PVDF nanogenerator (b); (c) schematic of hybrid device integration; (d) open-loop voltage of the independent and combined operation of the nanobiofuel cell and PVDF nanogenerator; (e) schematic illustration of the UV nanosensor; (f) voltage drop across the ZnO nanowire UV light sensor when the UV light is off and on^[24]

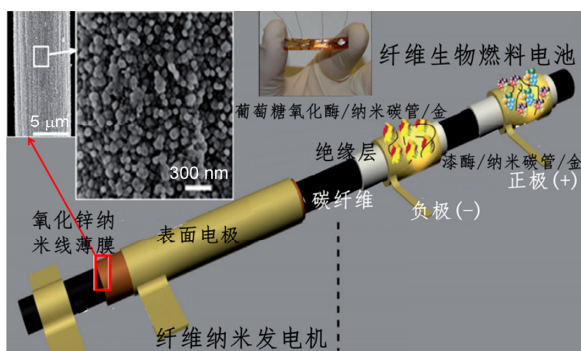


图6 (网络版彩色)基于一维纳米线的复合型纳米燃料电池结构示意图^[23]

Figure 6 (Color online) Schematic representation of the hybrid nanobiofuel cell based on nanowires^[23]

4 结论与展望

本文从制备Nafion纳米线的质子传导性能出发,

介绍了近年来纳米燃料电池、纳米生物燃料电池、复合型纳米生物燃料电池以及基于它们的自供能纳米系统的发展. 这些纳米能源均能从环境中获取能量, 用以驱动纳米器件, 对我们建立自供能纳米系统^[39-44]提供了一种新的方法与途径. 自供能器件在生物学、环境监测以及国防技术中, 甚至个人电子器件方面都将具有很大的研究意义与应用前景.

更为可观的是, 纳米生物燃料电池的出现为可植入人体纳米系统的发展注入新的血液. 然而, 要真正现在人体中的应用仍有一段很长的路程. 面对目前开发的这些纳米燃料电池, 考虑到未来对生物环境能源收集以及植入人体的需求, 纳米生物燃料电池成为首选, 但在开发应用过程中需要克服几个问题. 首先, 在体外制备纳米生物燃料电池, 植入人体时需要考虑在真正体内环境中电池的性能、寿命、

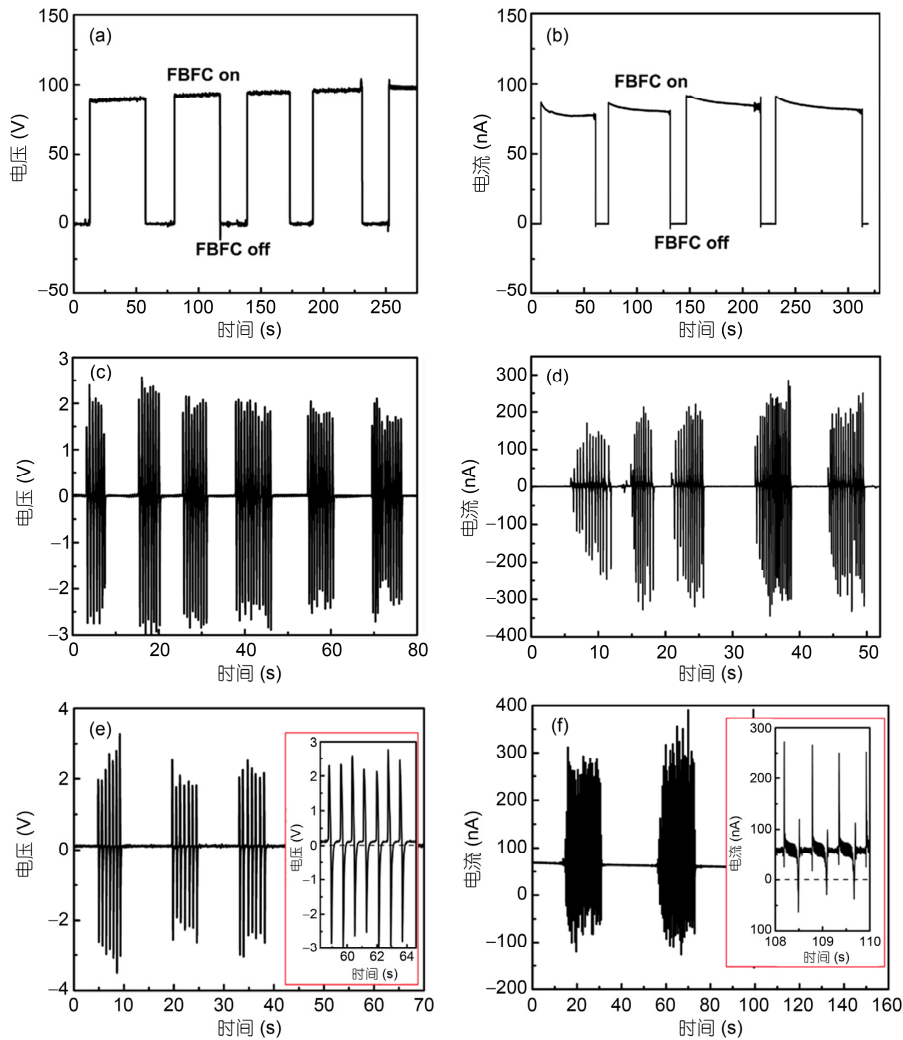


图7 (网络版彩色)复合型纳米生物燃料电池输出信号。(a), (b) 生物燃料电池单独工作; (c), (d) 纳米发电机单独工作; 同时工作时的串联电压(e)与并联电流(f)^[23]

Figure 7 (Color online) Typical output signals of the hybrid nanogenerator. (a), (b) The fiber biofuel cells; (c), (d) the flexible fiber nano generator as driven by an applied pressure; open-circuit voltage and short-circuit current when the FNG and the FBFC are connected in series (e) and in parallel (f)^[23]

以及对体内其他循环系统是否有不良影响等问题。其次, 纳米生物燃料与电池、纳米传感器在尺寸、输出功率等匹配的问题, 若不能兼容, 将出现中途断电、输出过高等致命危险。最后, 需要考虑纳米生物燃料与电池及其他类型复合电池的兼容性, 根据工作条件选择合适的复合对象。

总的来说, 纳米燃料电池对可植入人体自供能

纳米系统的研究有着重大意义。在不久的将来, 一方面, 将会出现大批利用Nafion纳米线在微型基底大量集成超大功率输出的纳米燃料电池; 另一方面, 收集环境中太阳能、机械能等各种能源的纳米电池的涌现, 为制备复合型纳米生物燃料电池提供了广阔的平台。我们期待纳米生物燃料电池及其自供能纳米系统在未来生物医学、环境监测等领域的应用。

参考文献

- 1 Zheng G F, Patolsky F, Cui Y, et al. Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor array. *Nat Biotechnol*, 2005, 23: 1294-1301

- 2 Azamian B R, Davis J J, Coleman K S, et al. Bioelectrochemical single-walled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 12664–12665
- 3 Duan X F, Huang Y, Agarwal R, et al. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature*, 2003, 421: 241–245
- 4 Wang Z L, Song J H. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 2006, 312: 242–246
- 5 Wang X D, Song J H, Liu J, et al. Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves. *Science*, 2007, 316: 102–105
- 6 Qin Y, Wang X D, Wang Z L. Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging. *Nature*, 2008, 451: 809
- 7 Yang R S, Qin Y, Dai L M, et al. Power generation with laterally packaged piezoelectric fine wires. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4: 34–39
- 8 Yang R S, Qin Y, Li C, et al. Characteristics of output voltage and current of integrated nanogenerators. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 022905
- 9 Xu S, Qin Y, Xu C, et al. Self-powered nanowire devices. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 366–373
- 10 Huang C T, Song J H, Tsai C M, et al. Single-InN-nanowire nanogenerator with upto 1 V output voltage. *Adv Mater*, 2010, 22: 4008–4013
- 11 Sun C L, Shi J, Bayerl D J, et al. PVDF microbelts for harvesting energy from respiration. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4508–4512
- 12 Hu Y F, Lin L, Zhang Y, et al. Replacing a battery by a nano generator with 20 V output. *Adv Mater*, 2012, 24: 110–114
- 13 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
- 14 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
- 15 Tian B Z, Zheng X L, Kempa T J, et al. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature*, 2007, 449: 885–889
- 16 Hochbaum A I, Chen R K, Delgado R D, et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 2008, 451: 163–167
- 17 Greene L E, Law M, Yuhas B D, et al. ZnO-TiO₂ core-shell nanorod/P3HT solar cells. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 18451–18456
- 18 Tang J Y, Huo Z Y, Brittman S, et al. Solution-processed core-shell nanowires for efficient photovoltaic cells. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 568–572
- 19 Liu C, Tang J Y, Chen H M, et al. A fully integrated nanosystem of semiconductor nanowires for direct solar water splitting. *Nano Lett*, 2013, 13: 2989–2992
- 20 Brittman S, Yoo Y D, Dasgupta N P, et al. Epitaxially aligned cuprous oxide nanowires for all-oxide, single-wire solar cells. *Nano Lett*, 2014, 14: 4665–4670
- 21 Pan C F, Wu H, Wang C, et al. Nanowire-based high-performance “micro fuel cells”: One nanowire, one fuel cell. *Adv Mater*, 2008, 20: 1644–1648
- 22 Pan C F, Fang Y, Wu H, et al. Generating electricity from biofluid with a nanowire-based biofuel cell for self-powered nanodevices. *Adv Mater*, 2010, 22: 5388–5392
- 23 Pan C F, Li Z T, Guo W X, et al. Fiber-based hybrid nanogenerators for/as self-powered systems in biological liquid. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1–6
- 24 Yang Q, Liu Y, Li Z T, et al. Self-powered ultrasensitive nanowire photodetector driven by a hybridized microbial fuel cell. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 6443–6446
- 25 Hansen B J, Liu Y, Yang R S, et al. Hybrid nanogenerator for concurrently harvesting biomechanical and biochemical energy. *ACS Nano*, 2010, 4: 3647–3652
- 26 Pan C F. Silicon and nafion nanowires: Syntheses and applications in nanopower sources (in Chinese). Doctor dissertation. Beijing: Tsinghua University, 2010 [潘曹峰. 硅和Nafion纳米线的制备及其在纳米能源中的应用. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2010]
- 27 Zhang L, Pan C F, Zhu J, et al. Synthesis and characterization of Nafion (R)-115 nanowire arrays. *Nanotechnology*, 2005, 16: 2242–2244
- 28 Pan C F, Zhang L, Zhu J, et al. Surface decoration of anodic aluminium oxide in synthesis of Nafion®-115 nanowire arrays. *Nanotechnology*, 2007, 18: 015302
- 29 Li D, Wang Y L, Xia Y N. Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays. *Nano Lett*, 2003, 3: 1167–1171
- 30 Liu S R, Pu Q S, Gao L, et al. From nanochannel-induced proton conduction enhancement to a nanochannel-based fuel cell. *Nano Lett*, 2005, 5: 1389–1393
- 31 Pan C F, Luo J, Zhu J. From proton conductive nanowires to nanofuel cells: A powerful candidate for generating electricity for self-powered nanosystems. *Nano Res*, 2011, 4: 1099–1109
- 32 Dong B, Gwee L, Salas-de la Cruz, et al. Super proton conductive high-purity Nafion nanofibers. *Nano Lett*, 2010, 10: 3785–3790
- 33 Delumleywoodyear T, Rocca P, Lindsay J, et al. Polyacrylamide-based redox polymer for connecting redox centers of enzymes to electrodes. *Anal Chem*, 1995, 67: 1332–1338

- 34 Trudeau F, Daigle F, Leech D. Reagentless mediated laccase electrode for the detection of enzyme modulators. *Anal Chem*, 1997, 69: 882–886
- 35 Barton S C, Kim H H, Binyamin G, et al. The “wired” laccase cathode: High current density electroreduction of O₂ to water at +0.7 V (NHE) at pH 5. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 5802–5803
- 36 Huang Y. Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks. *Science*, 2001, 294: 1313–1317
- 37 Cui Y, Wei Q Q, Park H K, et al. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, 2001, 293: 1289–1292
- 38 Hou X J, Liu B, Wang X F, et al. SnO₂-microtube-assembled cloth for fully flexible self-powered photodetector nanosystems. *Nanoscale*, 2013, 5: 7831–7837
- 39 Meng B, Tang W, Too Z H, et al. A transparent single-friction-surface triboelectric generator and self-powered touch sensor. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3235–3240
- 40 Lin Z H, Cheng G, Yang Y, et al. Triboelectric nanogenerator as an active uv photodetector. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 2810–2816
- 41 Peng L, Hu L F, Fang X S, et al. Energy harvesting for nanostructured self-powered photodetectors. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 2591–2610
- 42 Chen M X, Li X Y, Lin L, et al. Triboelectric nanogenerators as a self-powered motion tracking system. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 5059–5066
- 43 Pradel K C, Wu W Z, Ding Y, et al. Solution-derived ZnO homojunction nanowire films on wearable substrates for energy conversion and self-powered gesture recognition. *Nano Lett*, 2014, 14: 6897–6905
- 44 Wang X D, Zhang H L, Yu R M, et al. Dynamic pressure mapping of personalized handwriting by a flexible sensor matrix based on the mechanoluminescence process. *Adv Mater*, 2015, 27: 2324–2331

Self-powered nanosystems based on nanofuel cell

LIU HaiTao^{1,2}, ZHANG YingJiu² & PAN CaoFeng¹

¹Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China;

²Laboratory of Material Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

A nanoscale power source is required for nanodevices including nanosensors. Although an energy storage unit is a choice for powering nanodevices, harvesting energy from the environment is an essential solution for building a “self-powered” nanosystem, which is an integration of nanodevices and nano-enabled energy scavenging technologies. Obviously, the preparation of nano-battery is the key to the establishment of self-powered nanosystems. Fuel cells have many advantages over conventional batteries, such as rapid recharging and higher stored energy density. The most abundant energy available in nature or *in vivo* biosystems is chemical and biochemical energy, from fuels such as methanol and glucose. Therefore, nanofuel cells are important in research on the self-powered nanosystems. In this review, we introduced nanofuel, nanobiofuel, hybrid nano biofuel cells, which represent a new self-powering approach in nanotechnology. This study shows the feasibility of building self-powered nanosystems for biological sciences, environmental monitoring, defense technology and even personal electronics.

Nafion nanowire, nanofuel cells, nano biofuel cells, self-powered nanosystems

doi: 10.1360/N972015-00649

补充材料

图 S1 自供能的纳米生物传感器系统电路和性能

图 S2 基于碳纤维纳米燃料电池的自供能纳米系统

图 S3 自供能检测系统测量生物体液中压力的变化

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.