

基于纳米材料与纳米结构的纳米电源研究进展

潘春旭, 李伟平, 张豫鹏, 余超智, 黎德龙

(武汉大学 物理科学与技术学院, 人工微结构教育部重点实验室, 武汉 430072)

摘 要: 随着现代社会的发展和能源危机的来临, 探索和寻找新的能源材料, 开发新能源是人类的永恒课题。自 2006 年基于 ZnO 纳米线压电效应的压电式纳米电源问世以来, 又研制出多种基于纳米材料和纳米结构, 以及不同纳米效应的新型纳米电源。本文综述了近 10 年来, 人们在纳米电源领域的研究成果; 系统介绍了基于压电效应、摩擦效应以及石墨烯能带调控纳米电源的原理和特点, 为今后新型纳米电源的开发提供思路和参考。

关 键 词: 纳米电源; 压电效应; 摩擦起电效应; 石墨烯

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Research Progress on Nanogenerators Based on Nanomaterials and Nanostructures

PAN Chun-Xu, LI Wei-Ping, ZHANG Yu-Peng, YU Chao-Zhi, LI De-Long

(School of Physics and Technology, MOE Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-structures, Wuhan 430072, China)

Abstract: With the development of society and energy crisis, searching for new energy materials and developing new energy have been one of the eternal subjects. Since the piezoelectric nanogenerator based on ZnO was developed in 2006, many nanogenerators have been developed based on nanomaterials and nanostructures due to their different nano-effects. This paper reviews the scientific achievements on nanogenerators in nearly 10 years, and introduces the principles of the nanogenerators based on piezoelectric effect, triboelectric effect and modulation of the graphene band, which provide references for the development of new nanogenerator in the future.

Key words: nanogenerator; piezoelectric effect; triboelectric effect; graphene

能源是社会进步和经济发展的基本驱动力, 是人类赖以生存的物质基础, 开发新能源和新能源材料是人类的永恒课题。众所周知, 人类使用的煤炭、石油及天然气在地球上的储量有限, 因此, 探索新型可再生能源, 从环境中获取能量来解决人类所面临的能源危机, 已经逐渐发展成为一大前沿课题^[1-3]。

自然界中有多种不同形式的可再生能源, 如太阳能、风能、水能等。现阶段, 这些能源已开始在社会发展、国民生产等各个领域发挥着重要作用。然而, 还有一类可再生能源还没有得到有效的利用,

例如, 人类活动中的运动、肌肉伸缩、血压变化、体液或血液流动、血管收缩与舒张等(机械能)。相比较而言, 这类能量利用成本低, 有效利用率高。因此, 开发新型的纳米电源将这些能量转化为电能, 将会在纳米科技、人体健康以及现代工业等领域产生广泛的应用前景^[4-5]。

在过去几十年中, 纳米材料在纳米电子学、光电子学、材料科学、化学和生物等领域取得了许多突破性进展。开发出大量新型的纳米材料与微纳器件, 并在生物医学、信息、能源以及人们日常生活的各个领域展现出前所未有的应用前景。这些成

收稿日期: 2013-12-31; 收到修改稿日期: 2014-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(11174227, 51209023, J1210061); 湖北省科技支撑计划项目(2013BHE012); 中央高校基本科研业务费

National Natural Science Foundation of China (11174227, 51209023, J1210061); Hubei Province Science & Technology Support Project of China(2013BHE012); Chinese Universities Scientific Fund

作者简介: 潘春旭(1962-), 男, 教授. E-mail: cxpan@whu.edu.cn

果为人类社会的文明进步和可持续发展等带来了深远影响^[6-8]。其中,作为纳米器件的一种形式,纳米电源由于体积小和能量转换效率高等特点,在纳米科技、现代工业以及人体健康等领域都有重要的应用。目前,对于纳米电源来说,两个因素至关重要:1)能量产生过程中所对应的物理效应;2)纳米电源所使用的电极材料。目前,主要有两种物理效应被用于纳米电源系统:压电效应与摩擦效应。针对不同的物理效应,需要使用不同的电极材料。例如,1)压电式纳米电源可以看做电子由压电效应驱动的瞬时流量。当纳米电源受到压力时,产生一个应变场,使感应电荷积累在顶部和底部电极。压电式纳米电源最常用的电极材料是 ZnO、CdS、GaN、PZT、PVDF 等;2)摩擦式纳米电源是通过两种材料之间的接触与分离,具有相对的摩擦起电和静电感应之间的耦合效应将机械能转换成电能。摩擦式纳米电源的电极系统主要为 PMMA-Kapton、Al-PTFE 和 Al-PDMS 等。

总体而言,目前能够用于制备纳米电源的材料不多。随着纳米电源技术的快速发展,迫切需要开发新材料和探索新效应应用于纳米电源系统。近年来,石墨烯以其优异的物理、化学、力学和电学等性能^[9],被广泛应用于复合材料、纳米电子器件、光电子器件和储能材料催化等多种领域。现有研究显示,基于石墨烯的能带调控效应同样可以用于开发新的纳米电源,其原理在于应变状态和原始状态下的石墨烯片层间存在一个化学势能差,通过电路设计可以将其能量输出。

本文系统综述了现阶段在压电式、摩擦式与石墨烯能带调控式纳米电源方面所取得的研究进展,以期对纳米电源的应用与发展提供参考借鉴。

1 压电式纳米电源

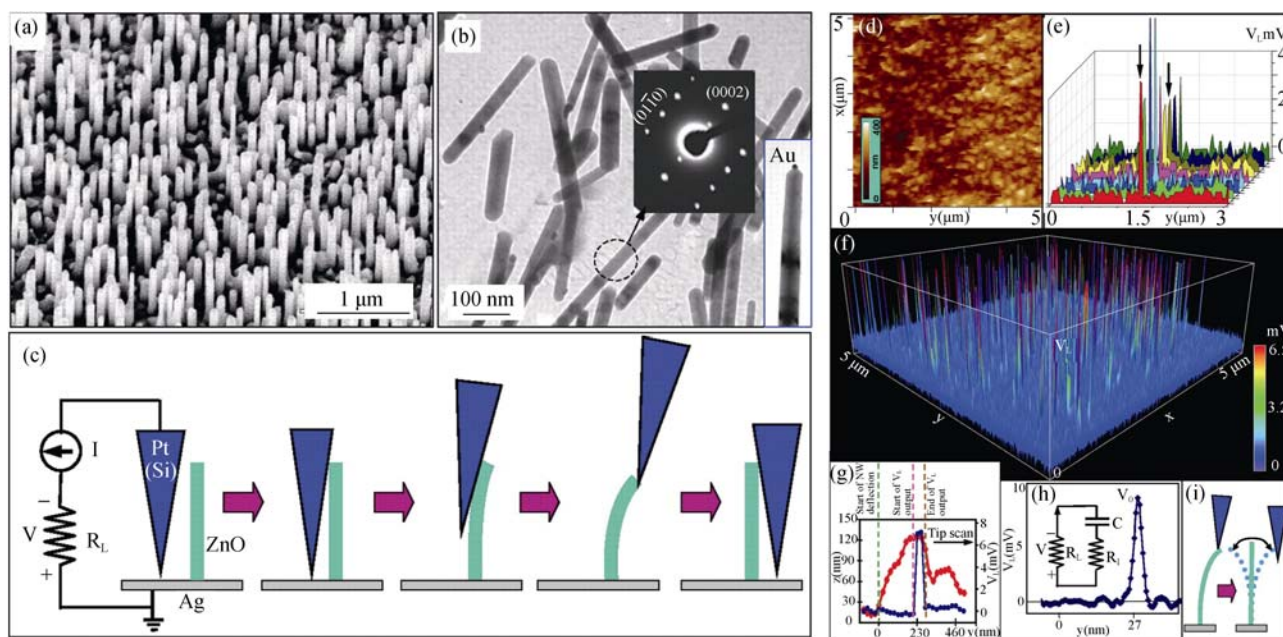
压电效应是指某些电介质在沿一定方向上受到外力作用而变形时,其内部会产生极化现象,同时在其两个相对表面上出现正负相反的电荷;当外力去掉后,它又会恢复到不带电状态的一种物理现象。而当作用力的方向改变时,电荷的极性也随之改变。相反,当在电介质的极化方向上施加电场,这些电介质也会发生变形,电场去掉后,电介质的变形随之消失,这种现象称为逆压电效应,或称为电致伸缩现象。具有压电效应的材料主要有:压电单晶体(石英、硫化镉、氧化锌、氮化铝等),压电多晶体(钛酸钡、锆钛酸铅等),压电聚合物与压电复合材料等^[10]。

压电式纳米电源是一种使用压电材料作为电源

电极,利用其压电效应产生电势差,并通过材料本身的性质或外接电路的设计达到电荷积累-释放的装置^[11]。2006 年首先由 Wang 等^[12]提出了压电式纳米电源。他们利用氧化锌(ZnO)纳米线的半导体与压电双性能的耦合,研制出基于 ZnO 压电效应的纳米电源。其中 ZnO 纳米线的制备方法是以 α -Al₂O₃ 为基底,金纳米颗粒为催化剂,通过气-液-固(VLS)机理生长出 ZnO 纳米线阵列。然后,借助原子力显微镜(AFM)针尖拨动 ZnO 纳米线,使其产生弯曲和恢复直立。当一根直立 ZnO 纳米线被 AFM 针尖挤压时会产生应变场。由于压电效应的存在,ZnO 纳米线的内外表面形成电势差,使得电荷在 ZnO 纳米线中发生分离和传输,从而将纳米尺度的机械能转化为电能。由于 ZnO 的半导体特性,用半导体和金属的肖特基势垒将电能暂时储存在纳米线内,利用针尖探测其输出的电压,测得大部分纳米线的对外输出电压的峰值在 6~9 mV 之间,如图 1 所示。2008 年, Yang 等^[13]通过来回拨动柔性基底上的单根 ZnO 纳米线,产生了交流电流输出,拨动整个表面的纳米线阵列即能集合整个表面上的纳米线的电能输出。经过近 10 年的努力,压电式纳米电源的研究已经取得了突破性进展,研发出的纳米电源的输出电压也逐年上升,最高电压与电流可以达到 37 V 与 12 μ A^[14]。

基于相同的机理,压电半导体材料 CdS 也被应用于压电式纳米电源的电极材料。Wang 等^[15]使用水热法与物理气相沉积(PVD)法分别制备了闪锌矿结构的 CdS 和六方纤锌结构 CdS 单晶,同样使用原子力显微镜的铂探针拨动 CdS 纳米线,并测量其电压输出。实验结果显示,由 PVD 法制备出来的 CdS 单晶在实验中产生的电压达到 3 mV,比由水热法制备的 CdS 高得多。这是由于在水热法制备的闪锌矿结构 CdS 纳米线中,沿其生长方向的压电性能有所降低,使得其在外力作用下产生的电压也相应降低。

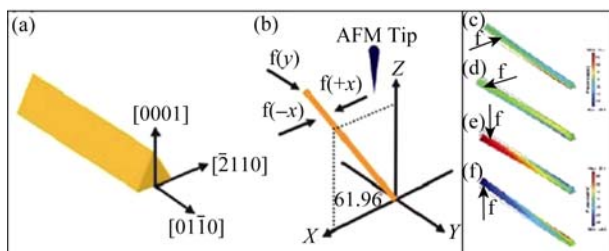
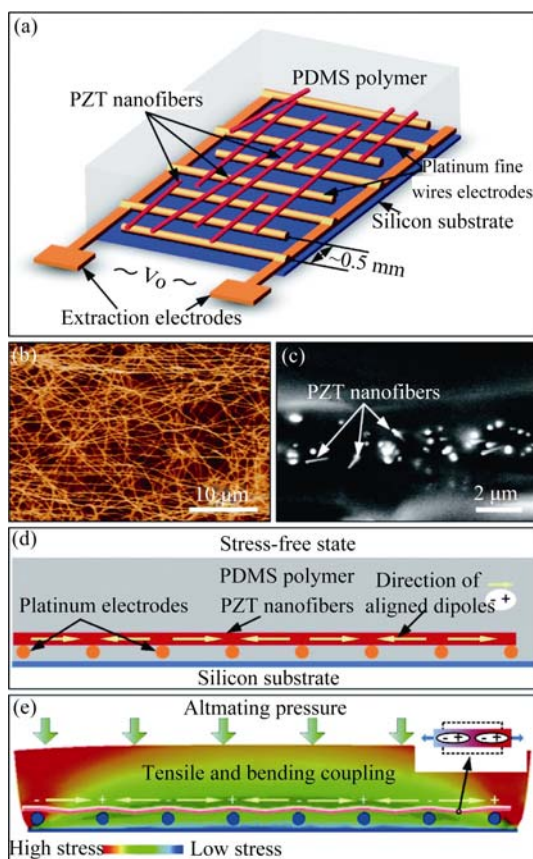
ZnO 与 CdS 作为优良的压电半导体材料打开了纳米电源研究领域的新纪元,然而由于其制备的纳米线纵向尺度小,压电效应产生的电能有限,在电能的利用上存在一定的困难。GaN 作为优良的光电材料被广泛地应用于激光^[16-17]、LED 灯^[18-19]、太阳能电池^[20]等器件中。GaN 具有压电效应,也被应用于纳米电源电极材料的研究中。Wang 等^[21]使用气-液-固(VLS)机理在蓝宝石基底上生长出棱柱形 GaN 纳米线,使用原子力显微镜铂针尖拨动纳米线,由于纳米线截面为三边形,其纳米线结构特点令压电性能具有各向异性,使其在不同方向作用力下产生的电压不同,如图 2 所示。实验结果显示, GaN 纳

图1 压电式纳米电源的工作原理和电荷输出过程^[12]Fig. 1 Principle and charge output process of the piezoelectric nanogenerator^[12]

米线的性能优于 ZnO 纳米线, 输出电压达到 0.15~0.35 V, 并且具有良好的稳定性与耐腐蚀性。

尽管压电半导体材料在纳米电源电极材料中的应用取得突破性进展, 然而, 纳米电源的电压仍有待提高, 压电陶瓷材料成为压电式纳米电源电极的又一选择。Chen 等^[22]使用静电纺丝技术制备 PZT 纳米纤维, 而后将其铺设在硅片基底的交叉铂线电极上, 并用 PDMS 封装, 如图 3 所示。通过弯曲硅片基底使纳米线形变, 由于其压电效应, 能产生 1.63 V 的电压输出。使用 PZT 作为纳米电源电极材料有诸多优势, 例如: PZT 纳米纤维的直径大小能利用静电纺丝过程中的 PVP 浓度进行控制进而提高纳米电源的电压; 通过 PZT 纳米纤维的纵横排列来实现纳米电源的电压放大。

根据上述相似的原理, 人们又相继设计和研发出了多种压电式纳米电源, 如: 1) 利用钛酸钡、氮化铟和铌酸钠等具有压电效应的压电材料作为电极材料的纳米电源^[23-24]; 2) 由超声波驱动的纳米电源; 3) 由不同频率的振动噪声驱动的纳米电源等^[25-28]。

图2 GaN 纳米线各向异性示意图^[21]Fig. 2 Anisotropy schematic of GaN nanowires^[21]图3 PZT 纳米电源结构与工作原理^[22]Fig. 3 Structure and principle of PZT nanogenerator^[22]

2 摩擦式纳米电源

摩擦起电与静电是日常生活中非常普遍的现象。由于不同物质的原子核对核外电子的束缚能力

不同,当两个物体相互摩擦时,原子核对核外电子的束缚本领弱的物体就会失去一些电子,转移到另一个物体上,失去电子的物体带正电,得到电子的物体由于带有多余的电子而带负电,这就是摩擦起电效应。一般来说,这类由摩擦起电产生的能量很难被收集和利用,成为人们忽略的一种能源形式^[29]。

摩擦式纳米电源是一类基于柔性纳米薄膜“应变—恢复”过程中两电极接触、摩擦起电、静电感应的纳米电源系统,是一种将摩擦产生的电能收集起来并加以利用的装置。摩擦式纳米电源有以下几个独特的优势:1)它是一种基于新的原理与方法的新型纳米电源,可为微-纳电子器件与电子学研究开辟新的研究领域;2)整个器件的制造成本低,工艺简单,有利于大规模的工业化生产与实际应用;3)整个器件的结构简单,易加工,器件使用寿命长,容易和其他加工工艺集成^[29]。此外,由摩擦式纳米电源产生的电压远远大于压电式纳米电源。

Wang 等^[30]采用 PET 和 PDMS 这两种柔性聚合物纳米薄膜分别作为纳米电源的两极,利用二者之间的摩擦效应,产生摩擦电荷,并成功实现电荷在电极界面的分离,将机械能转化为电能,见图 4。实验中,他们测试三种规则、均匀结构(线形、方形与棱锥形)的聚合物电极的输出功率。结果显示,电极结构越复杂的纳米电源的输出电能越高(棱锥形聚合物的输出电压达到 18 V,远高于平整结构的聚合物)。此外,制备的摩擦式纳米电源可作为自供电纳米传感器使用,其具有敏感度高、无延迟等优异性能。

基于相似的原理,开发出 Kapton(聚酰亚胺)-PDMS(聚二甲基硅氧烷)摩擦式纳米电源,其纳

米电源具有多层结构,如图 5 所示^[31]。两种聚合物通过一个隔离层分开,形成了一个空腔,然后在两种聚合物的背面再电沉积一层金属铝作为电极。在外部压力作用下,两聚合物层接触在一起产生摩擦,由于摩擦效应使得 Kapton 易得电子带上负电,而 PDMS 带正电。当两个电极分开后,两电极产生电势差,通过外电路即可有电能输出,产生脉冲。为了增大聚合物的接触面积与粗糙程度进而达到增加摩擦效应产生的摩擦电荷,增大电能转化效率,科学家尝试利用纳米技术与表面修饰对聚合物进行处理。然而,实验结果却显示产生的电能大幅地下降了。分析认为,由于对聚合物的处理得到的纳米级聚合物纳米线在多次摩擦后产生了永久性形变,不能够引起可持续性的有效摩擦,因此使得输出电能下降。

在摩擦效应成功应用于纳米电源后,人们希望能将环境中的低频机械能转化为电能,例如:人体的运动在 1 Hz 至 10 Hz 之间,机械振动在 10 Hz 至 100 Hz 之间^[32]。为此,相继开发出更多的新型纳米电源,例如 Al-PTFE 电极纳米电源^[33]。Al-PTFE 纳米电源结构,如图 6 所示,以丙烯酸树脂为基板封装整个纳米电源,由离子刻蚀的 PTFE(聚四氟乙烯)与金属铝作为电源的两极。当外部作用力施加于纳米电源时,铝电极与 PTFE 接触,产生摩擦,由于摩擦效应使得电子由铝电极流入 PTFE,因为静电感应的存在,导致在 PTFE 电极背面沉积的金属铜电荷分布不均匀,通过连接外部回路,即可将产生的电能供给外部负载工作。实验中,测试该纳米电源对 2~200 Hz 之间频率的机械振动的响应效果,根据其理论计算与实验结果,在其共振频率为 14.5 Hz 时纳米电源的输出电压达到最大值 287.4 V,并且在低频范围内有相当宽的工作带宽。

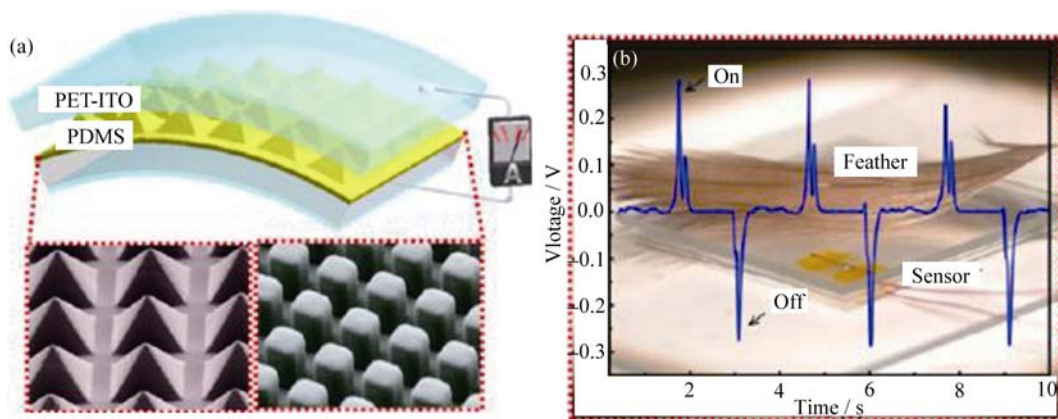
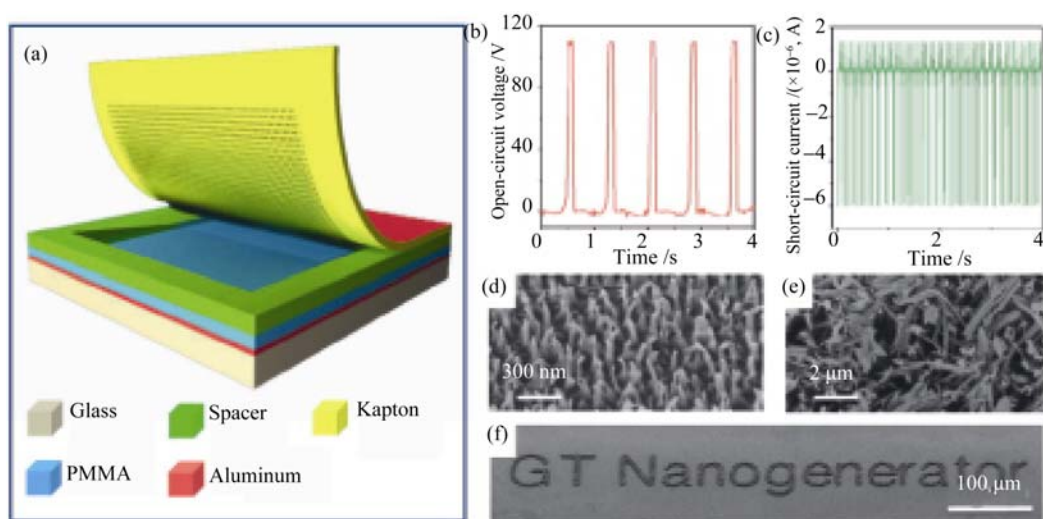
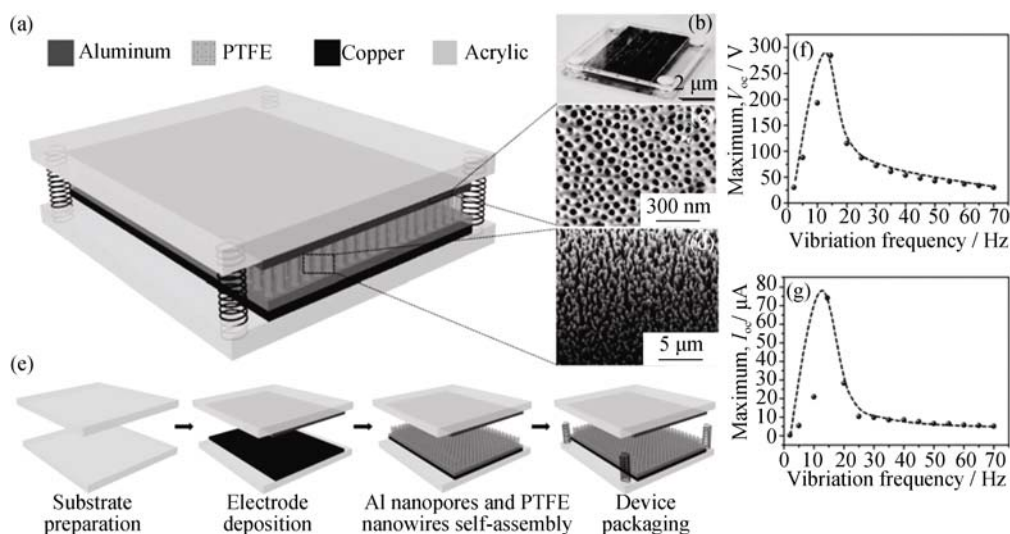
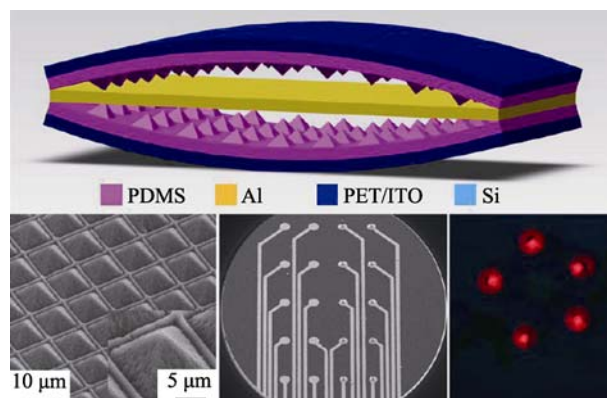


图 4 PET-PDMS 摩擦式纳米电源的工作原理和电荷输出过程^[30]

Fig. 4 Principle and charge output process of the PET-PDMS triboelectric nanogenerator^[30]

图5 Kapton-PDMS 摩擦式纳米电源的多层结构^[31]Fig. 5 Multilayer structure of Kapton-PDMS triboelectric nanogenerator^[31]图6 Al-PTFE 电极纳米电源结构与共振频率测试^[33]Fig. 6 Structure and resonance frequency test of Al-PTFE triboelectric nanogenerator^[33]

在摩擦式纳米电源取得较高输出电压后, 人们希望通过纳米电源结构的优化提高纳米电源机械能-电能的转化效率。北京大学的张海霞课题组^[34]首次将微纳复合结构引入纳米电源, 提出了一种新型的“三明治”结构, 如图7所示。极大地提高了有效摩擦面积, 使器件在单次外力作用下, 可以实现两次有效摩擦(即两次摩擦和两次分离), 得到了具有倍频效果的纳米电源, 提高了电源的输出功率密度。为了验证其在生物医学中的应用, 他们将纳米电源在磷酸盐缓冲(PBS)溶液中成功驱动了视网膜神经假体针尖阵列, 电流达 $88 \mu\text{A}$ 。此外, 他们还系统地研究了频响特性与微纳表面形貌对性能的影响。发现当外力频率从 1 Hz 增加到 5 Hz 时, 开路电压从

图7 基于“三明治”复合结构的摩擦式纳米电源^[34]Fig. 7 Triboelectric nanogenerator based "sandwich" composite structure^[34]

120 V 增加到 320 V; 在 5 Hz 至 7 Hz 之间, 输出电压基本保持不变; 而当外力频率超过 10 Hz 时, 由于压缩力过短(即频率太高), 纳米电源不能恢复到之前的原始位置, 导致开路电压有所下降。并且, 相比平滑的微纳表面结构, 当增加了接触表面粗糙度时, 可以有效加强纳米电源的性能, 提高了输出电压。

3 基于石墨烯能带调控的纳米电源

石墨烯是一种由碳原子经 sp^2 杂化构成的二维蜂窝状网络结构。独特的二维结构赋予其优异的物理、化学、力学等性能^[9]。例如, 高比表面积(单层石墨烯的比表面积高达 $2300 \text{ m}^2/\text{g}$), 室温下高速的热导率和电子迁移率, 高弹性模量(1 TPa)、高透光率(97.7%)等^[35]。然而, 本征石墨烯是一个带隙为零的半金属, 费米能级处的态密度为零, 仅通过电子的热激发进行导电极大地限制了石墨烯在诸多领域的应用。因此, 对石墨烯能带结构的调控成为推动石墨烯应用的关键性问题。目前, 对石墨烯能带调控的方法有很多, 包括施加外加电场, 引入应力应变、缺陷, 化学改性或与气体结合等。其中引入应力-应变越来越受到关注^[36]。

大量研究表明, 石墨烯的能带结构对其晶格对称性相当敏感, 可以通过改变石墨烯晶格对称性, 也就是引入应力-应变的方式来打开石墨烯的能隙。例如, Chang 等^[37]研究了单轴应变对石墨烯纳米条带电子结构和光学性质的影响。Zhong 等^[38]采用第一性原理和紧束缚近似方法研究了在不同的二维应力作用下石墨烯的电子结构, 发现在对称应力分布下, 石墨烯是一个零带隙半导体, 并且在弹性应变范围内, 它的带隙随着应变呈减小的趋势。Shen 等^[39]采用第一性原理研究非轴向应变状态下石墨烯电子结构的变化规律, 结果显示当施加 1% 的非轴向应变时, 石墨烯的带隙可达到 300 meV 左右。Huang 等^[40]采用“原位”纳米压痕技术对悬浮的石墨烯片层进行压痕实验, 并对压痕过程中处于应变状态下的石墨烯进行电输运性能测试。结果显示, 与原始状态下的石墨烯相比, 处于应变状态下的石墨烯的电输运性能发生明显变化。

根据上述石墨烯能带结构与其应力-应变的对应关系, Pan 等^[41]认为应变状态和原始状态下的石墨烯片层间必然存在化学势能的差异。如果将同样的石墨烯片层分别作为电源的两极, 当拉动其中一个电极时(使石墨烯发生应变), 就会在电源两极间

产生电势差。基于这一思路, 开发出了一种基于石墨烯应变效应的新型纳米电源。其理论基础是: 当石墨烯在外力作用下发生形变(拉伸、弯曲等)时, 由于应变导致了石墨烯的能带结构发生改变, 进而使石墨烯在电解液环境中吸附与传导电荷的能力发生变化; 将变形石墨烯与原始状态石墨烯构成一个回路体系, 这时就会产生电压输出; 如果进行多回路的串联, 则可以获得更高的电压输出。

Pan 等^[41]利用电化学测试手段对由原始石墨烯与形变状态下石墨烯组成的电化学回路进行电压测试。其中石墨烯/PDMS 薄膜为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂片电极为对电极, 电解液为 1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液。为了准确获得单层石墨烯对其应变状态的响应效果, 实验仅对石墨烯/PDMS 薄膜施加了 5% 的应变。图 8 为电化学体系中开路电位随石墨烯应变过程的变化规律, 从中可以看出, 当单层石墨烯的形变量为 5% 时, 在与未变形石墨烯构成的回路中即可产生 8 mV 左右的电势差。

Dhiman 等^[42]利用微流控技术测试单层石墨烯对不同流速和不同浓度电解液的电信号响应行为, 见图 9。他们将 CVD 法生长的单层石墨烯转移至 SiO_2/Si 基底上, 并利用光刻技术引出电极, 通过控制石墨烯表面微流体的流速和浓度进行电信号测试。实验结果显示, 随着实验参数的调整, 可以产生电压-电流输出。并且在微流系统中流速达到一定范围后, 其输出电压将达到饱和。实验分析认为, 这是由于石墨烯表面吸附漂移的氯离子而产生的。

在石墨烯基纳米电源的研究热潮下, Guo 等^[43]利用层状石墨烯水凝胶膜(GHM)的离子输运特性制成了一种新的石墨烯纳米电源, 其原理是: 在水凝胶状态下, GHM 中相邻的石墨烯层之间形成了厚度约 11 nm 的网络状纳米离子通道。在垂直于石墨烯薄膜的压力作用下, GHM 表面带负电荷, 而 GHM

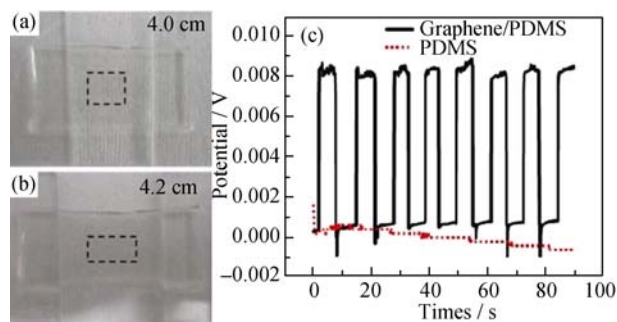
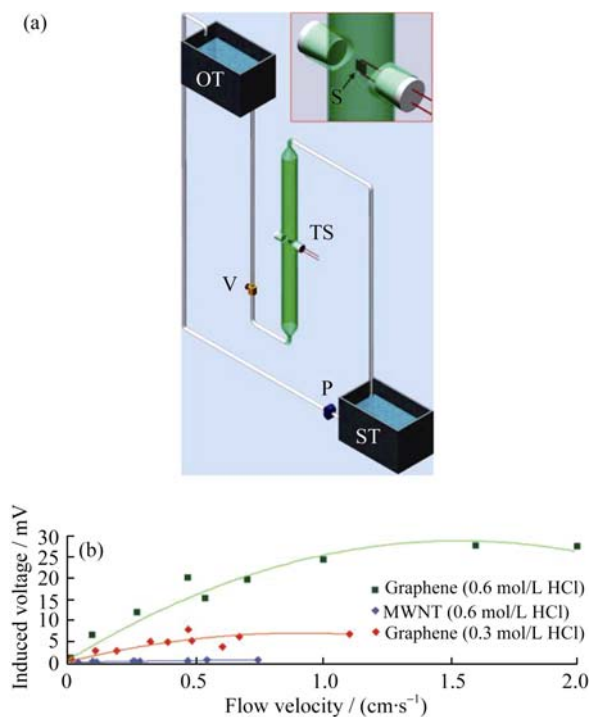
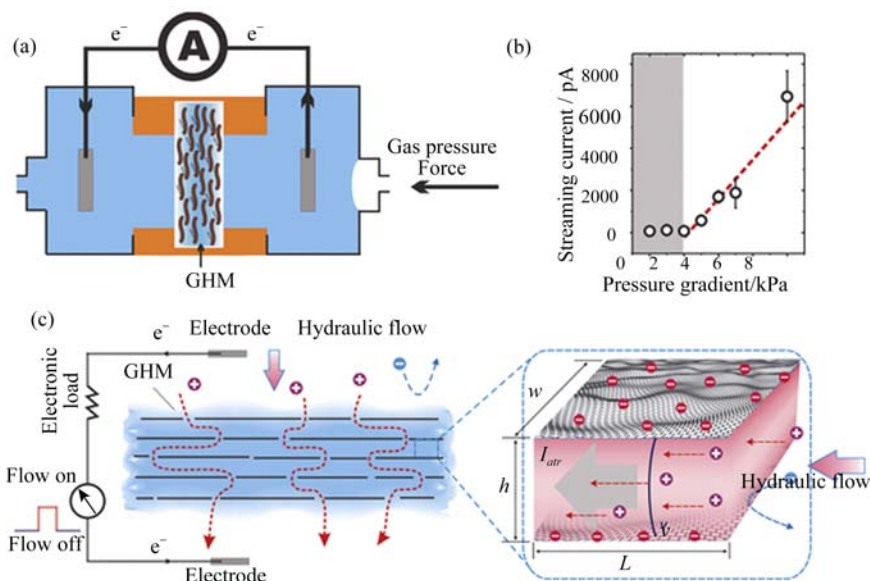


图 8 石墨烯/PDMS 应力拉伸的宏观形貌与单层石墨烯应变状态的电化学响应^[41]

Fig. 8 Macro-morphology and electrochemical response of graphene/PDMS strained film^[41]

图9 微流测试示意图^[42]Fig. 9 Schematic layout of the flow test facility^[42]图10 电流产生机制示意图^[43]Fig. 10 Working mechanism for the generation of streaming current^[43]

4 总结

纳米电源的研发除了应对大规模的能源需求之外,也影响着纳米系统、便携式电子器件等领域的发展。研发真正的可持续发展的自给自足的纳米电源系统对于传感、医疗科学、基础建设、环境监测、防御技术,甚至个人电子产品而言是至关重要的。

经过近10年的研究,我们对压电式纳米电源、摩擦式纳米电源以及石墨烯基纳米电源的工作原理

中的网络状离子通道只允许与石墨烯表面电性相反的离子通过,排斥电性相同的离子,如图10所示。使用Ag/AgCl电极测量产生的环路电流,发现电流在2~8 kPa压强之间呈线性关系。在低于2 kPa情况下,由于石墨烯薄膜的疏水性,外力不足于克服石墨烯层间的流体阻力,所以测不到电流。而在压强大于10 kPa时,由于石墨烯薄膜出现破裂,破坏了GHM的离子通道结构,也不能产生电流。

上述实验显示,与其它纳米电源体系相比,基于石墨烯应变效应组成的纳米电源系统是一种新的理论和机制^[41]。这种新型纳米电源系统具有如下特点:1)自身结构稳定。由于石墨烯碳原子间的连接极其柔韧,当受到外力时,二维碳原子平面发生变形,使其不必重新排列来适应外力,从而保证了自身的结构稳定性;2)电源结构更为简单,器件组装更为简捷,结构稳定性和寿命更为长久等。该项研究将丰富纳米科技在纳米电源方向的研究思路和技术路线,并将在微纳电子器件、光电子器件、生物传感器等方面具有广泛的应用前景。

已经有了充分的认识,部分纳米电源已经接近应用水平。未来一方面要致力于提高现有纳米电源的转化效率与稳定性,另一方面通过开发新的纳米材料与纳米结构,发现新的纳米效应和能量转换机制,制备出新的纳米电源。相信在不久的将来,纳米电源将在人们的日常生活和生产中扮演重要的角色。

参考文献:

- [1] CLERY D. A sustainable future, if we pay up front. *Science*, 2007,

- 315(5813):** 782–783.
- [2] WHITESIDES G M, CRABTREE G W. Don't forget long-term fundamental research in energy. *Science*, 2007, **315(5813)**: 796–798.
 - [3] POTOČNIK J. Renewable energy sources and the realities of setting an energy agenda. *Science*, 2007, **315(5813)**: 810–811.
 - [4] DUAN X, HUANG Y, AGARWAL R, *et al.* Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature*, 2003, **421**: 241–245.
 - [5] ZHENG G, PATOLSKY F, CUI Y, *et al.* Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays. *Nature Biotechnology*, 2005, **23**: 1294–1301.
 - [6] KEMPA T J, DAY R W, KIM S K, *et al.* Semiconductor nanowires: a platform for exploring limits and concepts for nano-enabled solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**: 719–733.
 - [7] GAO H, FU A, ANDREWS S C, *et al.* Cleaved-coupled nanowire lasers. *PNAS*, 2013, **110(3)**: 865–869.
 - [8] KNOLMANOV I N, DOMINGUES S H, CHOU H, *et al.* Reduced graphene oxide/copper nanowire hybrid films as high-performance transparent electrodes. *ACS Nano*, 2013, **7(2)**: 1811–1816.
 - [9] PARK S, RUOFF R S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**: 217–224.
 - [10] 朱建国, 孙小松, 李卫. 电子与光电子材料. 国防工业出版社, 2007: 47–65.
 - [11] XIE HUAN, TU KUAN-SHENG, ZHAO YING, *et al.* Technology and application of piezoelectric nanogeneration. *Silicon Valley*, 2011, **23**: 38–52.
 - [12] WANG Z L, SONG J H. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 2006, **312(5771)**: 242–246.
 - [13] YANG R, QIN Y, DAI L, *et al.* Power generation with laterally packaged piezoelectric fine wires. *Nature Nanotech.*, 2009, **4**: 34–39.
 - [14] ZHU G, WANG A C, LIU Y, *et al.* Functional electrical stimulation by nanogenerator with 58 V output voltage. *Nano Lett.*, 2012, **12(6)**: 3086–3090.
 - [15] LIN Y F, SONG J H, DING Y, *et al.* Piezoelectric nanogenerator using CdS nanowires. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**: 022105.
 - [16] QIAN F, LI Y, GRADECAK S, *et al.* Multi-quantum-well nanowire heterostructures for wavelength-controlled lasers. *Nat. Mater.*, 2008, **7**: 701–706.
 - [17] JOHNSON J C, CHOI H J, KNUTSEN K P, *et al.* Single gallium nitride nanowire lasers. *Nat. Mater.*, 2002, **1**: 106–110.
 - [18] ZHONG Z, QIAN F, WANG D, *et al.* Synthesis of p-type gallium nitride nanowires for electronic and photonic nanodevices. *Nano Lett.*, 2003, **3(3)**: 343–346.
 - [19] KIM H M, CHO Y H, LEE H, *et al.* High-brightness light emitting diodes using dislocation-free indium gallium nitride/gallium nitride multi-quantum-well nanorod arrays. *Nano Lett.*, 2004, **4(6)**: 1059–1062.
 - [20] TANG Y B, CHEN Z H, SONG H S, *et al.* Vertically aligned p-type single-crystalline GaN nanorod arrays on n-type Si for heterojunction photovoltaic cells. *Nano Lett.*, 2008, **8(2)**: 4191–4195.
 - [21] HUANG C T, SONG J H, LEE W F, *et al.* GaN nanowire arrays for high-output nanogenerators. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132(13)**: 4766–4771.
 - [22] CHEN X, XU S, YAO N, *et al.* 1.6 V nanogenerator for mechanical energy harvesting using PZT nanofibers. *Nano Lett.*, 2010, **10(6)**: 2133–2137.
 - [23] CHANG C, TRAN V H, WANG J, *et al.* Direct-write piezoelectric polymeric nanogenerator with high energy conversion efficiency. *Nano Lett.*, 2010, **10(2)**: 726–731.
 - [24] HUANG C T, SONG J, TSAI C M, *et al.* Single-InN-nanowire nanogenerator with upto 1 V output voltage. *Adv. Mater.*, 2010, **22(36)**: 4008–4013.
 - [25] WANG X, SONG J, LIU, J, *et al.* Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves. *Science*, 2007, **316(5821)**: 102–105.
 - [26] HU Y, 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(12)**: 5025–5031.
 - [27] WANG ZHONG-LIN. Piezoelectric nanogenerators-their principle and potential applications. *Physics*, 2006, **35(11)**: 897–903.
 - [28] WANG ZHONG-LIN. Sustainable self-sufficient power source for micro/nano-systems: a new field in energy research. *Chinese Science Bulletin*, 2010, **55(25)**: 2472–2475.
 - [29] WANG ZHONG-LIN. Commercial applications of nanogenerators as sustainable power source and active sensors. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2013, **43(6)**: 759–762.
 - [30] FAN F R, LIN L, ZHU G, *et al.* Transparent triboelectric nanogenerators and self-powered pressure sensors based on micropatterned plastic films. *Nano Lett.*, 2012, **12(6)**: 3109–3114.
 - [31] WANG Z L, ZHU G, YANG Y, *et al.* Progress in nanogenerators for portable electronics. *Materials Today*, 2012, **15(12)**: 532–543.
 - [32] KULAH H, NAJAFI K. Energy scavenging from low-frequency vibrations by using frequency up-conversion for wireless sensor applications. *IEEE Sensors Journal*, 2008, **8(3)**: 261–268.
 - [33] CHEN J, ZHU G, YANG W, *et al.* Harmonic-resonator-based triboelectric nanogenerator as a sustainable power source and a self-powered active vibration sensor. *Adv. Mater.*, 2013, **25(42)**: 6094–6099.
 - [34] ZHANG X S, HAN M D, WANG R X, *et al.* Frequency- multiplication high-output triboelectric nanogenerator for sustainably powering biomedical microsystems. *Nano Lett.*, 2013, **13(3)**: 1168–1172.
 - [35] TANKOVIC S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, *et al.* Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, **442**: 282–286.
 - [36] 朱宏伟, 徐志平, 谢 丹. 石墨烯—结构、制备方法与性能表征. 北京: 清华大学出版社, 2011: 62–69.
 - [37] CHANG C P, WU B R, CHEN P B. Deformation effect on electronic and optical properties of nanographite ribbons. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**: 063506.
 - [38] GUI G, LI J, ZHONG J. Band structure engineering of graphene by strain: first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 2008, **78**: 075435.
 - [39] NI Z H, YU T, LU Y H, *et al.* Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening. *ACS Nano*, 2008, **2(11)**: 2301–2305.
 - [40] HUANG M, PASCAL T A, KIM H, *et al.* Electronic-mechanical coupling in graphene from in situ nanoindentation experiments and multiscale atomistic simulations. *Nano Lett.*, 2011, **11(3)**: 1241–1246.
 - [41] ZHANG Y P, LUO C Z, LI W P, *et al.* Strain induced chemical potential difference between monolayer graphene sheets. *Nanoscale*, 2013, **5(7)**: 2616–2619.
 - [42] DHIMAN P, YANARI F, MI X, *et al.* Harvesting energy from water flow over graphene. *Nano Lett.*, 2011, **11(8)**: 3123–3127.
 - [43] GUO W, CHENG C, WU Y, *et al.* Bio-inspired two-dimensional nanofluidic generators based on a layered graphene hydrogel membrane. *Advanced Materials*, 2013, **25(42)**: 6064–6068.