文章编号: 1007 - 4252( 2021) 03 - 0003 - 139

# 基于纳米材料的水伏发电器件研究进展

靳 然,杨 朔,朱 舒,朱利丰,王玉生*,孙宝全*
( 苏州大学 纳米科学技术学院,江苏 苏州 215000)

**摘要**: 近年来,依靠自然界的水蒸发或者水汽吸附到材料中而能够输出电能的水伏技术备受研究者关注,其优点是成本低廉、性能可控和无需额外机械能输入等,是一种具有重要发展潜力的能源转化方式。经过最近 5 年的发展,水伏器件的功率密度已经大幅度攀升,其脉冲峰值功率可以达到 $mW/cm^2$。作为一种基于水与材料表面相互作用而产生电能的新型能源转化技术,水伏效应不仅丰富了能源转化形式,也为收集水中蕴含的巨大能量提供可能。本文根据功能材料种类对于水伏器件近年来的研究进展进行了归纳总结,介绍了包括基于碳纳米材料、半导体纳米材料、有机纳米材料、复合纳米材料的水伏器件的基本结构构成、发电机理研究、性能测试等。同时,本文分析了水伏器件目前在应用方面的限制因素,并展望其在未来清洁能源的利用和便携式柔性电子设备的应用中的巨大潜力。

**关键词**: 水伏效应; 蒸发生电; 湿气吸附; 界面作用; 清洁能源
**中图分类号**: TK79 **文献标志码**: A

# Research progress of hydrovoltaic devices based on nanomaterials

JIN Ran, YANG Shuo, ZHU Shu, ZHU Li-feng, WANG Yu-sheng*, SUN Bao-quan*
( College of Nano Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215000, China)

**Abstract**: In recent years, hydrovoltaic technology, which can output electricity by natural evaporation of water or adsorption of water vapor into materials, has attracted much attention of researchers. Featuring its low cost, controllable performance and no additional mechanical energy input, it is an enchanting energy conversion method with great development potential. In the past five years, the power density of hydrovoltaic devices has been greatly boosted, and the peak power of the pulse can reach $mW/cm^2$. As an alternative energy conversion technology based on the coupling between water and material surface to generate electric energy, hydrovoltaic effect not only enriches the energy conversion paths, but also provides the possibility to collect huge energy contained in water. This article summarizes hydrovoltaic device development in recent years based on different functional materials including carbon nanomaterials, semi-

**收稿日期**: 2021-04-04; **修订日期**: 2021-05-10
**基金项目**: 国家自然科学基金资助项目( No. 91833303) .
**作者简介**: 靳 然( 2000- ) ,女,河南郑州人,本科生,从事硅纳米线水伏器件研究; 杨 朔( 1999- ) ,男,江苏南京人,本科生,从事硅纳米线水伏器件研究。靳然和杨朔为共同第一作者。
**通信作者**: 王玉生,E-mail: yushengwangx@126.com; 孙宝全,E-mail: bqsun@suda.edu.cn.

conductor nanomaterials, organic nanomaterials, composite nanomaterials. In addition, we also discuss the device structure and electricity generation mechanism. Furthermore, their great potential in clean energy and portable flexible electronic equipment are outlooked.

**Key words**: Hydrovoltaic; Moist-electricity generation; Mist adsorption; Interfacial interaction; Clean energy

## 0 引言

自人类进入工业社会以来,能源危机、环境污染日益严峻,根据国际能源机构(IEA)的估计,2019年,全世界有近10亿人生活在电力缺乏的环境中[1],因此发展和利用新能源刻不容缓。传统的供能方式如火电、核电、风电等在使用过程中受到地理条件的限制,无法在偏远地区大面积运用。而水覆盖地球上71%的面积,吸收35%的太阳能[2],是世界上最丰富的能量载体,且利用水进行发电具有完全清洁无污染的优势。据统计,如果水吸收的能量的1%能够通过1%的效率转化为电能被利用,那么可以提供全球1/3的能源消耗,与原油相当[3]。目前使用较为广泛的水力发电技术主要集中在利用水具有的重力势能转变成动能的原理,在实际应用中常常需要输入额外的机械能进行发电,对地理环境要求较高。

水伏效应是一种通过水与特定材料接触,因界面相互作用而产生电动势的现象[4]。早在十九世纪,人们就发现了水在压力差作用下通过狭小的腔道或缝隙流动会产生动电效应(electrokinetic effect),拉开了微观尺度下固液界面微能量研究的序幕[5]。动电效应是基于热力学和静电学的结合,通过流固耦合作用剪切固-液界面处的双电层而产生电信号。近年来,科学家在动电效应的基础上,发现可以利用物质间的强耦合作用与毛细水流的流动和蒸发而产生一种现象,即水伏效应,成功实现了水能到电能的转换,包括借助流动电势、拖曳势、波动势等原理发展的微流体发电技术。与其他能量转换装置,如传统的太阳能电池相比,水伏发电装置可以应用于各种情况下,通过材料和水的直接相互作用,而不需要外部电源来进行发电。在基于水伏效应的器件中引入具有亲水性的多孔纳米结构材料,如碳纳米管(CNT)[6,7]、石墨烯[8-11]、多孔碳黑[12]等作为功能层,被证实可以通过电耦合增强水和固体之间的相互作用、加强吸附性、加快水的传输,具有提高水伏器件效率和增强稳定性的作用。此前的相关研究主要集中在利用水的波动电势[8,13]、流动电势[6,14]、拖拽电势[9,15]进行发电,但无法产生持续稳定的电能输出。

近年来,因其具有的成本低廉、可随时随地发生等优势,利用水的蒸发或水汽吸附进行发电成为目前研究的一大热点。这种发电方式无需额外输入机械能,可以将环境中的热量直接转化为电能输出,降低环境温度,从而缓解温室效应、净化水源[16]。据统计,1 g水的蒸发能够转化2.26 kJ的能量,接近于一节七号电池的供能[4]。面积大于0.1 $km^2$的湖泊和水库自然蒸发产生的总电量将达到3.25亿千瓦,超过2015年美国电能产量的69%[17]。

本文依据器件功能材料种类对于水伏器件近年来的研究进展进行了归纳和总结,并分析目前水伏器件面临的挑战,展望其未来的发展前景。

## 1 碳纳米材料

目前,碳纳米材料(如CNT,石墨烯)是研究水伏效应的主要体系。近年来对该类材料的充分研究,一方面使得人们对其物理、化学性质有了较为深入的了解,另一方面也为材料的可控制备提供保障[18,19]。

### 1.1 碳纳米管

CNT材料的水伏器件应用时间较早,但是受限于器件结构以及材料自身属性,输出电压通常在毫伏(mV)级别,电流通常为纳安(nA)级别,导致其难以作为一个良好的能源器件进行使用,只适用于微流控传感这一领域。液体分子流过CNT产生电流这一现象早在2001年由Král和Shapiro提出的声子拖曳模型中可以预见[14]。2003年,Cohen团队发现当液体流过CNT材料时,会产生平行于水流方向的电压[20]。研究表明,器件产生的电压与液体流速呈正相关性,Gosh团队基于这一结果,研发出了CNT流量传感器[21],首次实现了纳米材料对水体系中微能量的捕捉。2008年,Sun团队通过外加电流

的方式诱导水分子在单壁 CNT 中移动,并在 CNT 的另一端监测到毫伏级别的电压信号[6]。2017 年,Peng 团队利用碳纳米管片材发展了了一种柔性、可拉伸的流体纳米发电机纤维,可以从环境以及人体中汲取水而发电[22],并且在经历超过 1,000,000 次循环折叠之后仍能保持良好的性能。尽管这种器件的能量转换效率高 23.3%,但器件输出电压仅 100 mV 左右[22]。

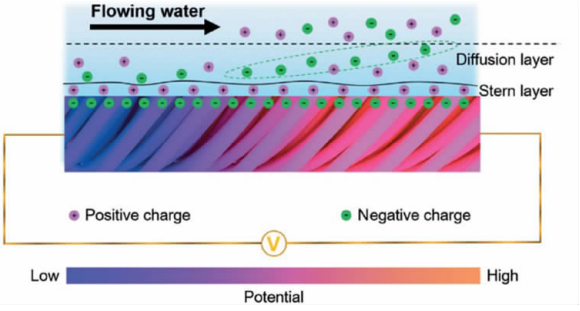



图 1　柔性碳纳米管流体发电纤维产生流动电势示意图[22]

Fig. 1 Schematic illustration of the mechanism showing the flow potential in the fiber - shaped fluidic nanogenerator (FFNG)[22]

器件产生电压机理如图 1 所示,CNT 纤维表面在流体内形成双电层,流动水前端的阴离子无法及时抵消 stern 层的净电荷,阴离子和阳离子之间的电荷不平衡会吸引 CNT 纤维中的电子以平衡多余的电荷从而产生电势差。

### 1.2　石墨烯

石墨烯(Graphene)是一种以 sp2 杂化连接的碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的材料,其中碳原子之间的键合形式与 CNT 类似。近年来,石墨烯因其超高的电子迁移率、优异的力学和电学特性受到广泛关注。2014 年,Guo 团队通过在单层石墨烯上移动海水或离子溶液的液滴,可以产生几毫伏的电压,实验装置示意图如图 2(a)所示。该团队提出了双电层赝电容理论[9],开启了石墨烯材料在水伏领域的应用。2015 年,Qu 团队利用合成的具有含氧基团梯度的氧化石墨烯首次实现了湿气吸附生电,输出电压约为 35 mV,超过了同时期所有流体生电器件[23]。湿气吸附生电原理如图 2(b)所示,V 和 A 分别代表沿箭头方向的感应电压和电流。

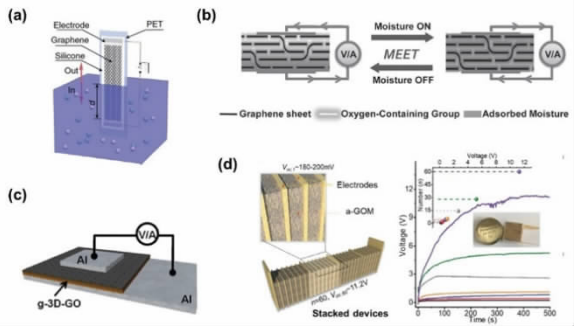



图 2　石墨烯水伏器件相关研究:(a)一维石墨烯流动电势实验装置的示意图[9];(b)具有含氧基团浓度梯度的氧化石墨烯湿气吸附生电循环示意图[23];(c)铝电极超亲水三维氧化石墨烯器件结构示意图[10];(d)串联堆叠的非对称氧化石墨烯器件的示意图,该装置由交替排列的 a-GOM 和电极组成。一个单元可以产生 180 ~ 205 mV 电压,六十个单元的堆叠设备产生大约 11.2 V 的电压[24]

Fig. 2 Carbon based graphene hydrovoltaic devices (a) Schematic illustration of the experimental set-up: moving a graphene sample on a polyester terephthalate substrate vertically across water surface within a container[9]; (b) Schematic illustration of a moisture - electric energy transformation (MEET) cycle[23]; (c) Schematic illustration of super-hydrophilic 3D graphene-oxide device with Al electrode[10]; (d) Schematic illustration of a stacked device that composing of arranged a-GOM and electrodes alternatively. One unit can generate 180 ~ 205 mV voltage. Stacked device of sixty units produces about 11.2 V[24]

功能化氧化石墨烯等材料因为具有大量含氧基团,亲水性好,表面电荷浓度高等特点以及湿气吸附生电的优良表现,使得该材料成为了水伏效应的研究热点。一年后,Qu 团队组装了超亲水的三维氧化石墨烯,用铝作为电极制备了一种高性能的水伏发电机[10](图 2(c)),首次实现了毫安级别的电流输出,水伏器件的输出功率取得了突破性进展。通过进一步研究表明,将非对称的氧化石墨烯单元(a-GOM)通过简单地串联堆叠很容易达到 10 V 以上的高压(图 2(d)),从而为许多商用电子组件(例如液晶显示器(LCD)和发光二极管(LED))供电[24]。另外,基于 a-GOM 单元的组装,可以实现具有软包装技术的柔性且可折叠的发电装置。

如何通过对氧化石墨烯进行基团修饰,控制处于不同位置石墨烯的亲水基团的浓度,实现具有亲水性梯度的功能化三维氧化石墨烯是制备基于石墨

烯材料水伏器件的关键所在。2019 年,Jeon 团队巧妙地将纤维素基材倾斜,使用恒定功率的 $CO_2$ 激光沿同一高度横向扫描基材,得到含氧基团浓度持续降低的导电石墨碳层,并利用这一材料成功实现了湿气吸附生电[25]。

近年来,基于石墨烯材料水伏效应的研究主要围绕着水伏效应机理[13,26]以及水伏器件应用性的提升[27-29]这两个方向展开。Zhu 团队[26]聚焦于石墨烯与离子溶液体系中一种非共价的阳离子-π 电子相互作用,研发了基于褶皱石墨烯(WG)的水伏纳米发电机。WG 材料经试验处理,具有均匀分布的褶皱,可实现水的快速蒸发。研究人员在 WG 上均匀沉积盐晶体,通过湿度的变化实现水对盐晶体的吸附和脱附,从而操控石墨烯表面上离子液体微滴的形成,并产生电。Guo 团队则用一对石墨烯片材,通过在电解质溶液中上下移动模拟波动生电,得到了 1 V 左右的电压[13]。石墨烯与离子溶液间的非共价阳离子-π 电子相互作用驱动器件产生电压原理如图 3 所示。

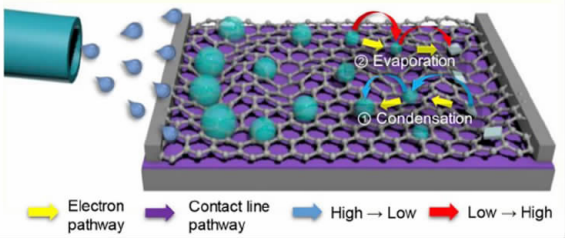



图 3 石墨烯与离子溶液间的非共价阳离子-π 电子相互作用驱动器件产生电压原理示意图[26]

Fig. 3 Schematic illustration of the mechanism of non-covalent -π cation interaction humidity driven electricity generation[26]

### 1.3 碳纳米颗粒

除了以上两种碳纳米材料外,2017 年,Zhou 团队提出了一种利用水蒸发的形式在介孔碳黑中诱导水分子定向移动的水伏生电新方式[12]。在环境条件下,厘米级别的碳黑片的蒸发可以持续产生高达 1 V 的电压。水分子与碳黑层之间的相互作用以及多孔碳黑片中蒸发引起的水流被认为是产生电压的关键。通过调节液滴渗透的方向,多孔碳的 ζ 电势和离子浓度可以控制电压[30]。2019 年,该团队使用柔性碳纳米颗粒制成水伏器件,并通过对碳的表面进行修饰,使得器件的开路电压提升至 5 V[31]。此外,该设备可以轻松地与基于 CNT 的超级电容器(CNT-SC)集成在一起,以将能量转化和能量储存设备集成到同一个电源系统中。实验验证了该设备在内置超级电容器的帮助下,可直接为周围环境中的液晶显示器和蓝光 LED 供电。这种成本低廉,制造简单的水伏发电设备为未来清洁能源的利用以及便携式电子设备的应用提供了巨大潜力。

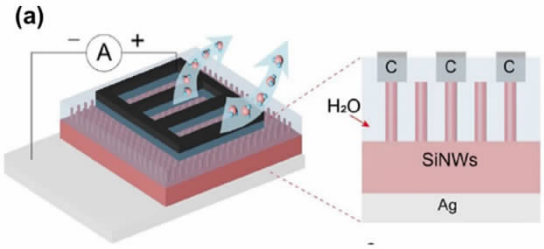
## 2 半导体纳米材料

### 2.1 硅纳米线

随着水伏效应研究的推进,发展具有低内阻,高输出性能的水伏器件具有重要意义。一方面,硅的掺杂技术使硅具有良好的载流子传输性能;另一方面,得益于半导体行业的发展,硅的微纳结构制造技术也较为完善,使得硅纳米材料在水伏领域的应用存在可能。

2020 年,Sun 团队通过湿法刻蚀[32]制备了硅纳米线阵列,并基于该材料成功制备出滴水生电的水伏器件[33]。如图 4 所示,器件顶层为栅状碳电极,中间层为硅纳米线,底层为金属银电极。基于硅纳米线阵列的水伏器件能够输出 0.4 V 的电压以及 0.22 mA 的电流,电流密度较同时期水伏器件相比提升了 3 个数量级。团队还探究了硅纳米线阵列水伏器件的产生持续电流的机理和潜在应用。密闭环境中监测器件的输出性能的实验证实了该器件的产生电流方式源于蒸发引起的内部水流动。实验表明器件电压输出与液体离子浓度和 pH 相关,说明硅纳米线阵列水伏器件的产生电流机理与流动电势理论[14]吻合。

该团队成功利用硅这一低成本材料收集了自然界中普遍存在的由蒸发驱动的水流微能量并实现高效输出。将 6 个硅纳米线水伏期间串联可以轻松驱动一个 LED 发光器件。同时,硅基水伏在传感器领域也存在一定的应用前景。



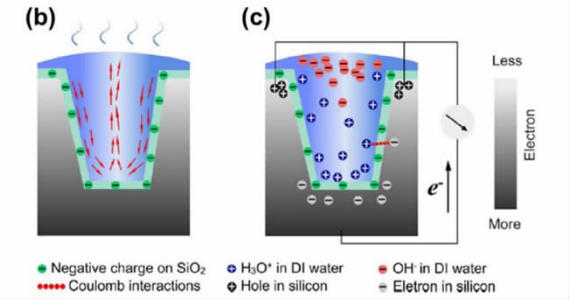



图 4　( a) 硅纳米线水伏器件结构示意图; ( b) 蒸发引起水分子流动示意图; ( c) 硅纳米线内电子浓度示意图[33]

Fig. 4 ( a) Schematic diagram of the Silicon Nanowires ( SiNWs) hydrovoltaic device; ( b) Evaporation – induced water flow in the nanochannels of SiNWs; ( c) Charge distribution in nanochannels and gradient of electrons in silicon[33]

### 2.2　二氧化钛纳米线网络( TDNN)

关于氧化物纳米结构水伏发电最早于 2018 年由 Shen 团队提出。他们使用包含 3D 纳米通道的强亲水性二氧化钛( $TiO_2$) 纳米线网络( TDNN) 研发出水伏发电装置( TDNN MEEG) ,可以产生 0.5 V 的输出电压和 4 $\mu W/cm^2$ 的功率密度,比同期碳黑孔片的性能提升了将近两倍,并具有良好的柔性抗磨损性能[34]。

TDNN MEEG 水伏发电机理可以由图 5 ( a) 所示。在水向下扩散到纳米通道的过程中,水中的正离子( 主要是 $H^+$) 由于 $TiO_2$ 上的负表面电荷而被吸引向 $TiO_2$ 表面,形成从表面向外延伸数纳米的双电层。随着水分子扩散到宽度与双电层大小相似的最窄通道中,负离子的流动受到阻碍,只有较小的正离子才能进入通道深处。接着,毛细管流产生负离子和正离子的分离,导致电荷不平衡分布并沿着从底部电极到顶部电极的通道建立电场。

应用方面,TDNN MEEG 能够从生物系统中收集能量且具有较好的机械柔韧性。研究人员发现 TDNN 水伏发电装置可以由人呼吸中的水分驱动。如图 5 ( b) 所示,发电机在静止条件下产生的输出电压约为 0.25 V。慢跑 10 分钟后,由于呼气中湿度的增加,电压上升至 0.4 V。当六个 TDNN MEEG 电池串联连接时,可以充分利用人类呼吸中的水分为 LED 供电,如图 5 ( c) 所示。基于此,研究人员已成功将 TDNN 水伏电池组装成为自供电的可穿戴式人体呼吸监测器和触摸板。

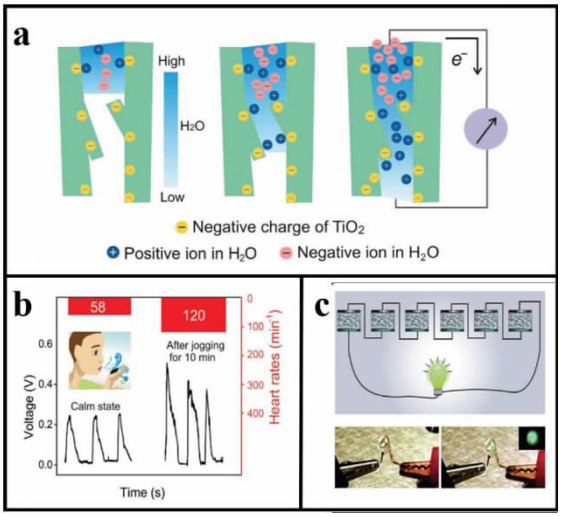



图 5　( a) TDNN MEEG 发电原理示意图,离子沿带负电荷的二氧化钛纳米通道壁扩散( 中) ,正负离子分离,建立电场( 右) ; ( b) 呼吸驱动 TDNN MEEG 电压变化; ( c) 串联六个电池装置点亮 LED 灯泡示意[34]

Fig. 5 ( a) Postulated mechanism of ion diffusion along the negatively charged walls of a $TiO_2$ nanochannel ( middle) , Separation of positive and negative ions to build an electric field ( right) ; ( b) Voltage output of a TDNN MEEG in response to the moisture from mouth in human breath; ( c) Commercial LED running on electricity from six MEEGs connected in series[34]

## 3　有机纳米材料

### 3.1　聚合物纳米材料

近年来,随着水伏技术的不断突破与发展,各种各样的聚合物因含有大量的亲水官能团而被应用于湿气吸附产生电能,如聚乙烯醇( PVA) ,聚丙烯酸( PAA) ,羟乙基纤维素,全氟磺酸( Nafion) 和天然多糖,如瓜尔胶和海藻酸钠等等[35]。下面将从材料选择、发电机理以及应用等等方面简要总结六种高效发电的聚合物水伏器件,并展示它们在柔性电子领域的发展潜力。

#### 3.1.1　聚吡咯纳米线

2018 年,Qu 团队研发出了一种利用湿气吸附发电的纳米器件[36],该器件由具有一定预成型的磺酸盐离子梯度的一维导电聚合物纳米线构成。与传统的体相材料相比,具有高孔隙率、高比表面积、高湿度敏感性和明显的湿度梯度分布等特点的一维纳米结构[37-39]有利于有效的离子转移、水分子收集和

扩散[40-43]。因此,研究人员采取在十二烷基苯磺酸钠(SDBS)溶液中制备钠离子梯度掺杂聚吡咯纳米线(GDNw)的方法,在75%的相对湿度($\Delta RH$)下将器件的输出电压和功率提升至75 mV和103.13 mW/cm$^2$[36]。

GDNw湿气发电产生的机理如图6所示。第一阶段,当将GDNw纳米发电机插入电气测试电路中并暴露在$\Delta RH$ = 75%的湿气中时,由于聚吡咯的强亲水性,GDNw能够吸收水分子。由于SDBS预建的浓度梯度,在GDNw水合作用的过程中,钠离子从SDBS分子中电离,$Na^+$沿GDNw长度方向产生明显的浓度梯度分布。在固定DDBSA离子的同时,在浓度梯度的驱动下,$Na^+$沿着GDNw自发地从高浓度侧迁移到低浓度侧[36]。由于磺酸根离子的高电荷密度显著增强了导电聚吡咯(PPy)和十二烷基苯磺酸离子(DDBSA)之间的静电相互作用,加上DDBSA中的长挠性DDBSA离子与PPy分子链的缠结,以及吡咯与苯环之间的π-π堆积相互作用,PPy和DDBSA离子之间得以更好地结合,从而促进了DDBSA离子在PPy分子链中的固定[44-47]。

在第二阶段,环境湿度返回初始状态,导致GDNw中的湿度迅速下降。为了保持电中性,$Na^+$返回初始位置,导致产生反向电压/电流。另外,器件的输出信号与$\Delta RH$之间还存在正相关关系(在25%和50%的$\Delta RH$水平下,脉冲输出电压/电流分别为22 mV / 0.15 nA和45 mV / 0.29 nA)[36]。

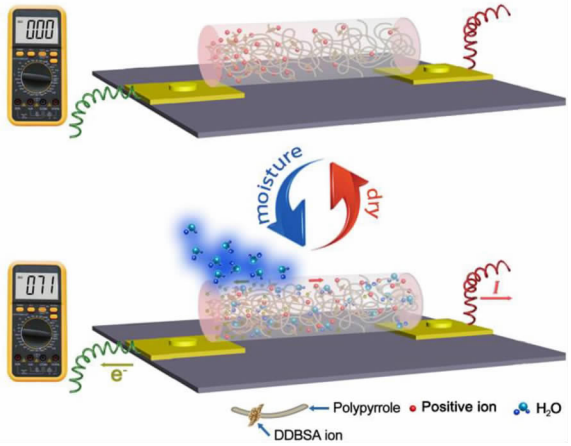



图6 GDNw湿气发电机理图[36]

Fig. 6 Schematic diagram illustrates the processes of GDNw for nanogenerator[36]

除此之外,GDNw纳米器件还可以设计成阵列集成图形(GDNa),由单个纳米线组成的有序阵列不仅能够显示单个字符,而且大大增加了电流和功率输出,在自供电设备和传感系统方面有广阔的应用前景。

3.1.2 聚4-苯乙烯磺酸

2019年,Qu团队提出了一种依靠新型的聚4-苯乙烯磺酸的传统聚电解质膜(PSSA)的高效湿气发电方法[35]。这种具有1 cm$^2$ PSSA膜的聚合物湿气发电器件称为PMEG,可以提供高达0.8 V的开路电压和0.1 mA / cm$^2$的短路电流密度,可以从人的呼吸、热蒸汽和薄雾等等中收集能量,足以给许多电子设备通电。

PSSA是一种具有丰富的磺化官能团的聚电解质,这些基团遇水能够释放出游离的质子[48,49]。当PSSA膜处于其初始状态且没有外部湿气时,无可检测到的电信号。当水分逐渐接近膜时,水分子使膜解离,从磺酸盐基团释放出可移动的质子。PSSA的亲水性使水分子逐渐渗透并润湿膜,在此期间,释放的质子将通过质子浓度差驱动的媒介机制转移到膜中。带正电的离子的运动将感应在外部电路中检测到的电输出,从而留下带负电的固定聚合物链[35]。

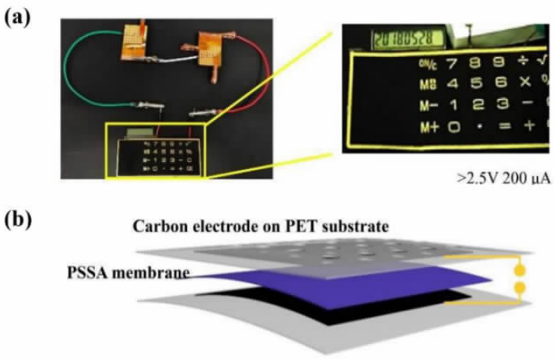



图7 (a)串联连接的两个PMEG单元(2×2 cm$^2$)为8位电子计算器供电;(b)f-PMEG基本结构[35]

Fig. 7 (a) Two PMEG units (2×2 cm$^2$) connected in series capable of powering an 8-ditigs electronic calculator for normal calculations such as square root operation; (b) The configuration of flexible PMEG (f-PMEG) and its application in real life condition. A PSSA film is sandwiched between two PET substrates with screen-printed carbon-based electrodes. There are holes in the upper electrode and the substrate material which are designed easy for water to enter[35]

通常,可以通过适当的串并联和增大面积来增强电池的电压和电流输出。研究人员发现当由两个面积为 2×2 $cm^2$ 的 PMEG 单元串联供电时,一个 8 位数的电子计算器可以执行例如平方根计算的算术运算,如图 7 ( a) 所示。而六个这样的 PMEG 单元串联连接能够点亮一台 LCD 游戏机。除此之外,利用 PSSA 膜的柔软特性可以制造出可弯曲且可穿戴的 PMEG( f-PMEG) ,其构造如图 7 ( b) 所示,将一块 PSSA 膜夹在两个带有丝网印刷的碳基电极的 PET 基板之间,上电极和基底材料中有孔以便水分进入。研究人员基于此设计了一种带有两个串联的 f-PMEG 的可穿戴式面罩,用于从呼吸中获取能量,并在电路中接一个电容器用于储存能量; 也可以利用沸水中的热蒸气和超声加湿器中的雾气来发电。此外,研究人员将六个 f-PMEG 单元与一个 LED 灯泡串联,可以建立一个由湿气驱动的灯。

### 3.2　天然有机纳米材料

除上述需要经过特定物理化学过程人工制备的材料以外,研究人员尝试从自然界中已经存在的生物材料入手,利用材料自身的微观结构实现水伏效应。

2019 年,Yao 团队从土壤中的一种硫还原地杆菌中提取出了蛋白质纳米线,并以这种材质为功能材料制备了薄膜水伏效应器件[50]。7 μm 厚的蛋白纳米线水伏器件可以产生约 0.5 V 的电压。产生电压的原因被认为是器件内部存在水蒸气的浓度梯度,水分子与蛋白纳米线各部分亲水基团相互作用存在差异。Qu 团队仅利用一张未处理过的打印纸便成功实现了水伏效应,可产生 0.25 V 的电压和 15 nA 的电流[51]。由于纸材料的广泛可用性和低成本,这种纸基湿式发电机( PMEG) 将在日常环境中有良好的应用前景。该团队将多个纸基水伏器件串联,制作了一本“电力书”来证明这一理念。2020 年,Li 团队通过冷冻浇筑的方法,以树木的纤维为原料制备了非对称的生物离子气凝胶[52]。当材料暴露于湿气中时,水分子进入纳米纤维发生水合,离子解离和扩散离子引起电荷的定向移动,从而产生电压。崔佳喜教授团队则直接使用一块天然木材来制作水伏器件,得到了 0.3 V 的开路电压和 10 μA 的短路电流[53]。

## 4　复合纳米材料

### 4.1　氧化石墨烯复合材料

随着研究的持续推进,氧化石墨烯材料在水伏领域的性能提升逐渐遇到瓶颈,研究人员开始尝试使用氧化石墨烯与一些聚合物的复合材料制备水伏器件。2019 年, Qu 团队率先使用聚丙烯酸钠( PAAS) 与氧化石墨烯的复合材料,成功实现了水伏器件在 5% ~ 95% 的湿度环境下自动吸收水蒸气发电[27]。值得注意的是,该器件以 0.1 $cm^2$ 的器件面积即可持续输出 0.6 V 的电压,持续工作时间长达 120 h,总体性能优异,具有广阔的应用前景。2020 年,Zhang 团队利用冻干的方式将 PEDOT: PSS 与氧化石墨烯结合,制备了 PPGO 海绵,发展了一种超轻型的水伏器件[28]。在 84% 的相对湿度下,该器件可输出 0.5 V 左右的电压。

### 4.2　碳锚固聚 4-苯乙烯磺酸复合材料( PSSA/PAA-CMC/mC)

尽管聚 4-苯乙烯磺酸( PSSA) 材料水伏器件有着较高的电流电压输出[35],但其受到电荷相互作用以及 PSSA 在水中易降解的限制,难以持续输出稳定电压。为了同时提高活性材料 PSSA 的结构完整性和化学稳定性,Shin 团队提供了更为合理的材料组合,即碳锚固导电聚合物复合链[54]。碳锚固导电聚合物复合链是一种采用合成微米级碳作为物理锚,聚丙烯酸/羧甲基纤维素( PAA/CMC) 作为网络粘合剂的复合材料,聚苯乙烯磺酸( PSSA) 提供游离的质子,使用低温浆料浇铸制造而成。单个这样的复合链输出电压为 0.4 V,电流为 0.45 μA,并可以维持 14 天的稳定输出。

研究人员采取将 PAA 和 CMC 与 PSSA 结合在一起的方法,在 150 ℃的真空干燥条件下,CMC 中的羟基和 PAA 中的羧基相互化学结合,致使交联网络和 PSSA 骨干链在整个区域内相互连接[54]。如图 8 所示,当同时加入 PAA 和 CMC 时,与水接触后化学稳定性有所提高,但在真空干燥后仍不完全稳定。微米级大小的碳( mC) 则作为物理锚分散在 PSSA 和 PAA-CMC 中以固定它们。在先前使用单一碳组分进行水伏发电的研究中,$O_2$ 等离子体处理过程对于构建吸水能力是必不可少的[12],而具有亲水性的

复合材料极大地减轻了加工问题。

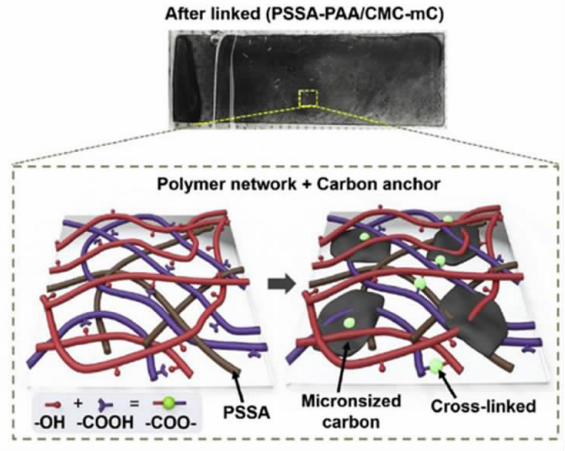



图 8 PSSA-PAA/CMC-mC 结合后化学结构[54]

Fig. 8 Schematic illustration of PSSA-PAA/ CMC-MC chemical structure after the combination of PAA-CMC together with PSSA[54]

基于 PSSA/PAA-CMC/mC 复合材料的发电机理如下: 水分子进入复合材料时,首先通过去质子化过程形成质子。在潮湿区域,羧基和羟基会生成固定的-COO-和-O-基团。水分中通过 PSSA 的去质子化而释放的质子在该区域得到了很好的结合。接着,由于湿侧和干侧之间的水分含量梯度,流动水中的多余质子持续从湿侧迁移到干侧。它可持续地形成双电层,并在湿电极区域和干电极区域之间引起自发的电位差。与此同时,电子以相反的方向迁移,以通过外部电路抵消电位差[54]。

进一步研究表明,该复合材料发电装置可以连接多个电容器以扩展存储的能量。其中,串联 5 个电容器即可获得超过 3 V 的充电输出电压,足以点亮一个 LED 灯泡。

### 4.3 聚 4-苯乙烯磺酸和聚乙烯醇复合材料(PSS-PVA)

目前,已研发的湿气发电机存在着容易受外部刮擦和意外切割而引起不可修复的机械损坏,不透明,机械、光学性能和耐用功能差等等缺陷[9,12,35,55]。这里介绍一种新型聚合物湿气发电薄膜(MEFG),由导电的银纳米线(AgNW)网络作为电极,以及吸水的聚 4-苯乙烯磺酸和聚乙烯醇复合材料(PSS-PVA)膜作为发电活性材料[56]。一小块 MEFG(2 $mm^2$)即可产生大约 0.6 V 的电压和 2.0 μA 的电流,7.9 μW/$cm^2$的输出功率密度,且不管反复弯曲、破裂,该 MEFG 都会进行水分触发的愈合过程,以保持柔韧性,透明度和电学性能,具有 100% 的愈合效率。

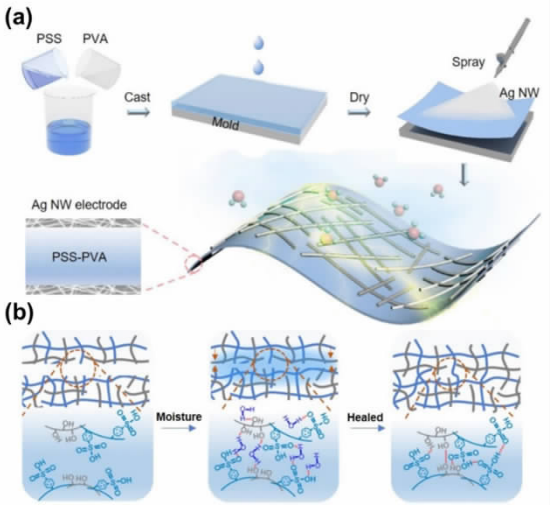



图 9 (a) MEFG 制备过程; (b) PSS-PVA 链中水分诱导的愈合过程示意图[56]

Fig. 9 (a) Schematic of the fabrication process for a MEFG; (b) Scheme of the moisture induced healing process among PSS-PVA chains[56]

湿气发电原理是由于水分和活性物质的含氧官能团之间的相互作用而引起的电荷分离和带电离子的定向运动[35,57,58]。PSS 膜作为一种典型的聚电解质,具有优异的吸水性,丰富的磺化官能团和高质子传导性[49,58,59]。但是,其机械强度差,易碎和易潮解的缺点成为多功能发电系统不可逾越的障碍。基于 PSS 和 PVA 链之间的氢键相互作用,合理引入 PVA 成分可以提高固体 PSS-PVA 杂化膜的柔韧性,自修复性和可定制性。导电银纳米线网络以其多孔结构和高导电性等优势成为一种灵活而透明的导体[60]。MEFG 就是由导电银纳米悬浮液喷涂到 PSS-PVA 薄膜的两个表面上得到的,如图 9 (a) 所示。它可以承受较大的弯曲而不会造成任何损坏,甚至可以转变为随便折叠的形状、剪纸图案等等。此外,由于 PSS-PVA 膜有约 96% 的高透射率[56],并且蜂窝式导电银纳米线电极可以通过光,因此独立式 MEFG 可以呈现出视觉透明的特性,透射率为约 72%[56]。

MEFG 的自我修复过程可由图 9 (b) 所示。在水分的作用下,MEFG 裂纹将通过 PSS-PVA 链与水

分子之间的氢键相互作用逐渐融合在一起。干燥后,PSS-PVA 膜会恢复到原始状态。同时,破碎的 Ag NW 网络层也通过范德华力重新连接,以恢复其电导率[56]。

研究人员依靠 MEFG 的柔韧性和发电性能,设计了一款由柔性 MEFG 和电子表组成的可穿戴自供电手表[56]。这种手表在没有外部电源的情况下也可在环境中由依托湿气发电正常工作,有着较好的自修复性能。此外,透明的 MEFG 不仅可以为 LED 灯泡供电,而且还可以实现内部透光,发光的 MEFG 可以应用于光学透明的设备中。

### 4.4　鞣酸-碳纳米管-甘油-PVA ( TCGP) 水凝胶

水凝胶( Hydrogel) 是以水为分散介质的凝胶。具有网状交联结构的水溶性高分子中引入一部分疏水基团和亲水残基,亲水残基与水分子结合,将水分子连接在网状内部,而疏水残基遇水膨胀的交联聚合物。是一种高分子网络体系,性质柔软,能保持一定的形状,能吸收大量的水[61]。为了使水凝胶具有高灵敏度,研究人员尝试将各种类型的导电纳米粒子,例如石墨烯、碳纳米管、碳氮化物等等掺入到水凝胶基质中[61-63]。其中,碳纳米管因其高电导率和高比表面积而有望用于水凝胶基应变传感器的制备[62]。但是,由于纳米管之间的范德华力相互作用,具有疏水性表面的碳纳米管在大多数水凝胶基质中极易聚集[64,65]。为了克服这个问题,纤维素纳米纤维( CNF) 被用作模板或稳定剂以将碳纳米管分散在溶液中,然后将 CNF / CNT 复合材料掺入水凝胶基质中以制备稳定的复合水凝胶[61]。除了灵敏度外,当水凝胶基应变传感器用于寒冷的高山地区或热带地区时,抗冻性和保水性也成为其必需具备的特性。研究人员发现用有机试剂( 如甘油或乙烯) 部分替代水凝胶中的水可以解决该问题[66]。例如,Wu 团队就制造了用于湿度传感的含有乙二醇和甘油的抗干燥有机水凝胶[67]。

基于上述水凝胶性能研究,He 团队发展了一种新型的导电水凝胶,具有优异的防冻和保湿性能,可以从周围的水分中获取能量[68]。碳纳米管用作水凝胶中的导电纳米颗粒,为了保持其在水凝胶基质中的分散,首先使用鞣酸( TA) 作为稳定剂来覆盖 CNT 的表面,然后将稳定的 TA-CNT 纳米复合材料掺入含有水-甘油作为溶剂的 PVA 水凝胶基质中,以获得 TA-CNT-甘油-PVA( TCGP) 水凝胶。这种水凝胶不仅防冻保湿性好,还可以用作水分驱动的发电设备,在潮湿的环境中能够发电。

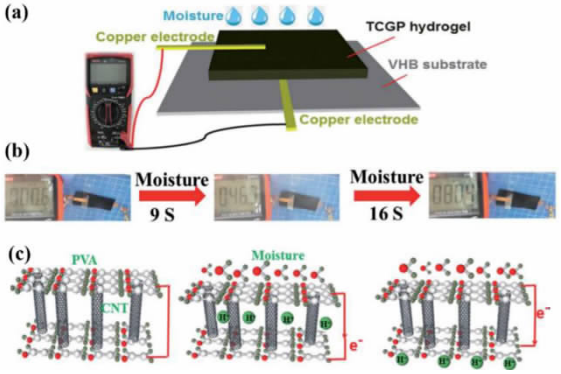



图 10　( a) 水凝胶湿气发电器件( H-MEG) 结构图; ( b) 不断提高环境湿度条件下的输出电压变化; ( c) H-MEG 发电机理. 释放的质子在质子浓度差的驱动下迅速移动( 中) ,形成电压差( 右) [68]

Fig. 10 ( a) Configuration of the TCGP hydrogel moist-electric generator; ( b) Illustration of the process of electric power generation from moisture; ( c) Proposed mechanism of power generation from moisture by the TCGP hydrogel. The released protons are driven by the proton concentration difference to move rapidly ( middle) , forming a voltage difference ( right) [68]

PVA 是富含羟基的聚电解质,这些羟基可以在潮湿条件下解离并释放出大量的质子。这一特性使 PVA 成为制备具有高质子传导性的水凝胶的理想材料。研究人员将 TCGP 水凝胶放在透明的 VHB 胶带上,水凝胶两侧各有两个铜电极。然后将其数字万用表与铜线连接可以制造水凝胶湿气发电器件( H-MEG) ,如图 10 ( a) 。当 H-MEG 上没有水分流过时,数字万用表未检测到输出电压; 但是,如果在很短的时间内( 9 s) 暴露在湿气中,则发电机可能会产生 46 mV 的开路电压; 而当水分不断流入发生器时,H-MEG 的输出电压增加到 80 mV,如图 10 ( b) 。图 10 ( c) 为 H-MEG 发电机理,开始时 TCGP 水凝胶在环境湿度下保持稳定; 当环境中湿气增加时,TCGP 水凝胶中的 PVA 聚电解质开始释放大量的质子。在此期间,释放的质子在质子浓度差的驱动下从水凝胶的一侧迅速移动到另一侧,产生可由数字万用表检测到的电能输出。

### 4.5 碳黑-聚乙烯醇-三维海绵复合材料(PVA @ FCB @ 3DS)

研究人员通过将功能化导电碳黑(FCB)与聚乙烯醇(PVA)粘合到三维海绵(3DS)上,发展了一种可持续的柔性水伏发电器(HPG),并进一步将 PVA @ FCB @ 3DS 与超吸收性水凝胶组装在一起[69]。在 PVA @ FCB @ 3DS 薄膜表面的毛细作用和水蒸发的驱动下,当超吸收性水凝胶中的水渗入并自发地流过功能化 PVA @ FCB 纳米颗粒之间的纳米通道时,就会产生可持续的电能输出。HPG 能够持续地产生 0.658 V 的开路电压和 63 μA 的短路电流,在 20.4 ℃,55% RH 的环境条件下能够达到 8.1 μW 的输出功率和超过 150 h 的发电时长,比 4.4 章节中的 TCGP 水凝胶电压提升了十倍左右,功率整体有着较为明显的提升。

HPG 的发电机理如图 11 所示。在毛细作用引起的压降驱动下,超吸收性水凝胶中的水渗出并自发地流过功能化碳纳米颗粒之间的纳米通道。同时,表面上的水分子吸收周围的热量并蒸发,驱使 PVA @ FCB @ 3DS 多孔膜中的水继续沿纳米通道流动以补充水分。当含有大量羧基和羟基的 PVA @ FCB @ 3DS 薄膜中的纳米通道充满水时,在电解质(水)和负通道壁之间的界面处将形成一个重叠的双电层。

应用方面,研究人员多壁碳纳米管/热塑性弹性体(MWCNT / TPE)组装在 HPG 纳米器件上发挥应变感应作用,形成基于柔性 HPG 的自供电式柔性传感系统。这种传感器在 120°的弯曲角度下均能发挥作用,并伴随着较大且稳定的电流变化。当系统弯曲时,MWCNT / TPE 复合膜会承受拉伸应变,从而导致膜电阻增加以及电流减小。随着肘关节缓慢反复弯曲和放松,电流曲线显示出周期性的同步增减,从而实现了对人体动作的实时检测。

### 4.6 镍铝分层双氢氧化物复合材料(Ni-Al LDH)

镍铝层状双氢氧化物(Ni-Al LDH)是一种天然表面带有正电荷的层状材料,包含二价和三价金属阳离子,通常形成带正电的水镁石状层[70,71]。它具有高密度的正表面电荷,固有的亲水特性,以及大量存在 LDH 薄片之间的纳米通道,是一种良好的水伏材料[72]。通过在室温下在聚对苯二甲酸乙二醇酯基底上喷涂 Ni/Al-LDH 可以制造水伏发电器件[73]。该器件能够达到 0.7 V 的输出电压和 1.3 μA 的短路电流,16.1 μW/cm$^3$ 的功率密度,可以通过调节环境湿度和风速来控制设备的输出电学特性。

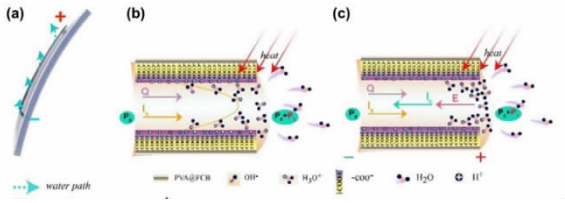



图 11 (a) 热管中水流路径示意图;(b-c) 水蒸发驱动高压气源的工作原理:(b) 为初始阶段的示意图,流体流动由压差和感应电流驱动;(c) 为稳态示意图[69]

Fig. 11 (a) Schematic diagram of water flowing path in HPGs; (b-c) Working principle of the water evaporation-driven HPG. (Here, b represents the schematic diagram of the initial stage. Fluid flows driven by a pressure difference and an inducing streaming current. c is the schematic diagram of the steady state)[69]

当器件部分浸没到去离子水中时,由于水分子和纳米孔道之间的毛细作用,水分子会沿着孔道爬升至器件顶端。在此过程中,水分子中带负电的氢氧根离子会吸附到 Ni-Al LDH 的表面,与其表面的正电荷形成双电层结构。当 Ni-Al LDH 薄膜表面的水开始蒸发时,薄膜的底端和顶端会形成湿度差,下面的水分子沿着毛细作用力驱动的 Ni-Al LDH 膜中的通道不断向上移动到顶部电极。在这样的压力梯度下,水中的主要 $OH^-$ 电荷载流子通过毛细作用力沿 LDH 通道向上移动,累积在顶部碳纳米管上,形成负极极性。同时,残留在底部碳纳米管上的过量 $H_3O^+$ 导致正极极性的形成。这样一来就形成了电势差[73]。

Ni-Al LDH 具有高度的灵活性和柔性性能,不论干燥还是湿润的器件,较大程度弯曲之后其输出电压仍保持不变。此外,其高便携性和对环境的适应性和耐磨性也将使 Ni-Al LDH 成为以后柔性发电装置的重要材料组成。

## 5 展望

自 2003 年首次发现碳纳米管在水流作用下产生电动势以来,利用各类纳米材料制备能够将自然界中广泛存在的水能直接转化为电能的水伏器件成

为了研究热点。目前,碳纳米材料,半导体纳米材料,有机纳米材料,复合纳米材料均可用于制备水伏器件。通过对器件功能材料以及结构的设计,可以实现器件的柔性化; 通过对多个水伏器件进行串联,可以提升器件总体输出电压; 通过将水伏器件与超级电容器进行集成,可以提升器件的瞬时输出功率。尽管对于水伏器件的工作机理研究已经取得一定的进展,但从表一中的各类纳米材料水伏器件输出性能对比可以看到,开路电压大多在毫伏至几个伏特数量级不等,而短路电流很难突破微安级别。因此在实际环境中水伏器件的应用仍受限于其较低的发电性能,目前尚未见其被应用于大规模的发电场所。

**表 1　　各类纳米材料水伏器件输出性能对比**

Table 1　　Comparison of output performance of hydrovoltaic devices based on nanomaterials

| 材料种类 | 材料名称 | 工作状态 | 开路电压 | 短路电流 | 持续输出 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 碳纳米材料 | 单壁碳纳米管 | 流动水 | 0.38 mV | 9.5 μA | 有 | [6] |
| | 基于碳纳米管的柔性纤维 | 流动盐溶液 | 100 mV | 16 μA | 无 | [22] |
| | 一维石墨烯 | 波动离子溶液 | 3.3 mV | —— | 无 | [9] |
| | 铝电极超亲水三维氧化石墨烯 | 湿气吸附 | 0.3 V | 3.5 mA/cm$^2$ | 无 | [10] |
| | 金电极非对称氧化石墨烯 | 湿气吸附 | 0.2 V | —— | 无 | [24] |
| | 激光处理氧化石墨烯 | 湿气吸附 | 1.5 V | —— | 无 | [25] |
| | 打印碳膜 | 蒸发水 | 1 V | 45 nA/cm$^2$ | 有 | [12] |
| | 表面修饰柔性碳纳米颗粒 | 蒸发水 | 5 V | 60 nA/cm$^2$ | 有 | [31] |
| 半导体纳米材料 | 硅纳米线 | 蒸发水 | 0.4 V | 55 μA/cm$^2$ | 有 | [32] |
| | 二氧化钛纳米线网络 | 湿气吸附 | 0.52 V | 8 μA/cm$^2$ | 无 | [34] |
| 有机纳米材料 | 聚吡咯纳米线 | 湿气吸附 | 22 mV | 0.15 nA | 无 | [36] |
| | 聚 4-苯乙烯磺酸 | 热蒸汽 | 0.8 V | 0.1 mA/cm$^2$ | 有 | [35] |
| | 蛋白纳米线 | 水蒸气 | 0.5 V | —— | 无 | [50] |
| | 普通复印纸 | 湿气吸附 | 0.25 V | 15 nA | 无 | [51] |
| | 树木纤维 | 湿气吸附 | 0.3 V | ~15 nA | 无 | [52] |
| 复合纳米材料 | 聚丙烯酸钠与氧化石墨烯 | 湿气吸附 | 0.6 V | 10 μA/cm$^2$ | 无 | [27] |
| | 碳锚固聚 4-苯乙烯磺酸 | 湿气吸附 | 0.4 V | 0.45 μA | 无 | [54] |
| | 聚 4-苯乙烯磺酸与聚乙烯醇 | 湿气吸附 | 0.6 V | 13 μA/cm$^2$ | 无 | [56] |
| | 鞣酸-碳纳米管-甘油-PVA 水凝胶 | 湿气吸附 | 80 mV | —— | 无 | [68] |
| | 碳黑-聚乙烯醇-三维海绵 | 水蒸发 | 0.658 V | 63 μA | 有 | [69] |
| | 镍铝分层双氢氧化物 | 浸入离子溶液 | 0.7 V | 1.3 μA | 有 | [73] |

具体来说,水伏器件仍存在以下几个关键问题亟需解决: (1) 大部分水伏器件作用机理尚未明确,导致无法准确预估水伏器件的使用寿命; (2) 不同于光伏器件利用光子能量激发 p-n 结耗尽层载流子,水伏器件利用分子间极性引力诱导产生界面电荷的作用规律较为复杂,器件输出的稳定性难以保证; (3) 输出功率较小,大部分器件制作成本远高于其产生电量的实际价值。

尽管如此,水伏效应器件利用水体中的微能量产生电能,仍是一种清洁无污染的绿色新型能源转化技术,具有促进水循环,调节区域温度等生态优势,拥有良好的发展前景。未来其发展方向可以聚焦于以下几个层面: (1) 创新性地使用材料表征和模拟技术,分析水和固体界面,探索更具拓展性的水和固体中粒子的耦合过程,提高水伏器件的载流子传输特性; (2) 规范水伏器件性能测试,研究水与功

能材料之间的相互作用形式以及水伏器件工作的动态过程,从而通过合理调控功能层优化器件性能;(3)集成其他发电方式或能源转化技术,提高器件的转化效率和稳定性,实现多地域全天候发电;(4)结合新兴领域,在保证器件性能的前提下降低制备成本,加快水伏器件产业化商业化进程,拓宽其潜在应用范围。

**参考文献:**


[1] Huang Y X, Cheng H H, Qu L T. Emerging Materials for Water-Enabled Electricity Generation [J]. ACS Materials Letters, 2021, 3(2): 193-209.

[2] Stephens G L, Li J L, Wild M, et al. An update on Earth's energy balance in light of the latest global observations [J]. Nature Geoscience, 2012, 5(10): 691-696.

[3] Yin J, Zhou J X, Fang S M, et al. Hydrovoltaic Energy on the Way [J]. Joule, 2020, 4(9): 1852-1855.

\[4] Zhang Z H, Li X M, Yin J, et al. Emerging hydrovoltaic technology [J]. Nature Nanotechnology, 2018, 13(12): 1109-1119.

[5] Borelius G. Concerning the electrical occurrences of aqueous solutions and isolate boundary layers [J]. Annalen Der Physik, 1916, 50(12): 447-471.

[6] Zhao Y C, Song L, Deng K, et al. Individual water-filled single-walled carbon nanotubes as hydroelectric power converters [J]. Advanced Materials, 2008, 20(9): 1772-1776.

[7] Lee S H, Kim D, Kim S, et al. Flow-induced voltage generation in high-purity metallic and semiconducting carbon nanotubes [J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(10): 104103.

[8] Yin J, Zhang Z H, Li X M, et al. Waving potential in graphene [J]. Nature Communications, 2014, 5: 3582.

[9] Yin J, Li X M, Yu J, et al. Generating electricity by moving a droplet of ionic liquid along graphene [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(5): 378-383.

[10] Zhao F, Liang Y, Cheng H H, et al. Highly efficient moisture-enabled electricity generation from graphene oxide frameworks [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(3): 912-916.

[11] Kwak S S, Lin S S, Lee J H, et al. Triboelectrification-Induced Large Electric Power Generation from a Single Moving Droplet on Graphene/Polytetrafluoroethylene [J]. ACS Nano, 2016, 10(8): 7297-7302.

[12] Xue G B, Xu Y, Ding T P, et al. Water-evaporation-induced electricity with nanostructured carbon materials [J]. Nature Nanotechnology, 2017, 12(4): 317-321.

[13] Fei W W, Shen C, Zhang S Y, et al. Waving potential at volt level by a pair of graphene sheets [J]. Nano Energy, 2019, 60: 656-660.

[14] Kral P, Shapiro M. Nanotube electron drag in flowing liquids [J]. Physical Review Letters, 2001, 86(1): 131-134.

[15] Guo W L, Zhong W Y, Dai Y T, et al. Coupled defect-size effects on interlayer friction in multiwalled carbon nanotubes [J]. Physical Review B, 2005, 72(7): 075409.

[16] Zhang P P, Li J, Lv L X, et al. Vertically Aligned Graphene Sheets Membrane for Highly Efficient Solar Thermal Generation of Clean Water [J]. ACS Nano, 2017, 11(5): 5087-5093.

[17] Cavusoglu A H, Chen X, Gentine P, et al. Potential for natural evaporation as a reliable renewable energy resource [J]. Nature Communications, 2017, 8: 617.

[18] Zhang S C, Kang L X, Wang X, et al. Arrays of horizontal carbon nanotubes of controlled chirality grown using designed catalysts [J]. Nature, 2017, 543(7644): 234-238.

[19] Xu X Z, Zhang Z H, Dong J C, et al. Ultrafast epitaxial growth of metre-sized single-crystal graphene on industrial Cu foil [J]. Science Bulletin, 2017, 62(15): 1074-1080.

[20] Cohen A E. Carbon nanotubes provide a charge [J]. Science, 2003, 300(5623): 1235-1235.

[21] Ghosh S, Sood A K, Kumar N. Carbon nanotube flow sensors [J]. Science, 2003, 299(5609): 1042-1044.

[22] Xu Y F, Chen P N, Zhang J, et al. A One-Dimensional Fluidic Nanogenerator with a High Power Conversion Efficiency [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2017, 56(42): 12940-12945.

[23] Zhao F, Cheng H H, Zhang Z P, et al. Direct Power Generation from a Graphene Oxide Film under Moisture [J]. Advanced Materials, 2015, 27(29): 4351-4357.

[24] Cheng H H, Huang Y X, Zhao F, et al. Spontaneous power source in ambient air of a well-directionally reduced graphene oxide bulk [J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(10): 2839-2845.

[25] Lee S, Jang H, Lee H, et al. Direct Fabrication of a Moisture-Driven Power Generator by Laser-Induced Graphitization with a Gradual Defocusing Method [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(30): 26970-26975.

[26] Zhen Z, Li Z, Zhao X, et al. A non-covalent cation-pi interaction-based humidity-driven electric nanogenerator

prepared with salt decorated wrinkled graphene [J]. Nano Energy, 2019, 62: 189-196.

[27] Huang Y X, Cheng H H, Yang C, et al. All-region-applicable, continuous power supply of graphene oxide composite [J]. Energy Environmental Science, 2019, 12(6): 1848-1856.

[28] Huang F, Ochoa C G, Guo L D, et al. Investigating variation characteristics and driving forces of lake water level complexity in a complex river-lake system [J]. Stochastic Environmental Research and Risk Assessment, 2020.

[29] Zhang C, Lambert M F, Stephens M L, et al. Pipe crack early warning for burst prevention by permanent acoustic noise level monitoring in smart water networks [J]. Urban Water Journal, 2020, 17(9): 827-837.

[30] Li J, Liu K, Xue G B, et al. Electricity generation from water droplets via capillary infiltrating [J]. Nano Energy, 2018, 48: 211-216.

[31] Li J, Liu K, Ding T P, et al. Surface functional modification boosts the output of an evaporation-driven water flow nanogenerator [J]. Nano Energy, 2019, 58: 797-802.

[32] Zhang M L, Peng K Q, Fan X, et al. Preparation of large-area uniform silicon nanowires arrays through metal-assisted chemical etching [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(12): 4444-4450.

[33] Qin Y S, Wang Y S, Sun X Y, et al. Constant Electricity Generation in Nanostructured Silicon by Evaporation-Driven Water Flow [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2020, 59(26): 10619-10625.

[34] Shen D Z, Xiao M, Zou G S, et al. Self-Powered Wearable Electronics Based on Moisture Enabled Electricity Generation [J]. Advanced Materials, 2018, 30(18): 1705925.

[35] Xu T, Ding X T, Huang Y X, et al. An efficient polymer moist-electric generator [J]. Energy Environmental Science, 2019, 12(3): 972-978.

[36] Nie X W, Ji B X, Chen N, et al. Gradient doped polymer nanowire for moistelectric nanogenerator [J]. Nano Energy, 2018, 46: 297-304.

[37] Rezaei B, Ghani M, Shoushtari A M, et al. Electrochemical biosensors based on nanofibres for cardiac biomarker detection: A comprehensive review [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2016, 78: 513-523.

[38] Ibupoto Z H, Jamal N, Khun K, et al. Development of a disposable potentiometric antibody immobilized ZnOnanotubes-based sensor for the detection of C-reactive protein [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2012, 166: 809-814.

[39] Mondal K, Ali M A, Agrawal V V, et al. Highly Sensitive Biofunctionalized Mesoporous Electrospun TiO2 Nanofiber Based Interface for Biosensing [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(4): 2516-2527.

[40] Li C, Bai H, Shi G Q. Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(8): 2397-2409.

[41] Cui Y, Wei Q Q, Park H K, et al. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species [J]. Science, 2001, 293(5533): 1289-1292.

[42] Huang J X, Virji S, Weiller B H, et al. Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(2): 314-315.

[43] Gu F X, Zhang L, Yin X F, et al. Polymer single-nanowire optical sensors [J]. Nano Letters, 2008, 8(9): 2757-2761.

[44] Zhou Q X, Kolaskie C J, Miller L L. The Incorporation of Electrolyte Cations into Polypyrrole and Poly-3-Methylthiophene during Electrochemical Reduction [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1987, 223(1-2): 283-286.

[45] Naoi K, Lien M, Smyrl W H. Quartz Crystal Microbalance Study - Ionic Motion across Conducting Polymers [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(2): 440-445.

[46] Wernet W, Wegner G. Electrochemistry of Thin Polypyrrole Films [J]. Makromolekulare Chemie-macromolecular chemistry and physics, 1987, 188(6): 1465-1475.

[47] Pei Q B, Inganas O. Electrochemical Applications of the Bending Beam Method. 2. Electroshrinking and Slow Relaxation in Polypyrrole [J]. Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(22): 6034-6041.

[48] Chueh C C, Higashihara T, Tsai J H, et al. All-conjugated diblock copolymer of poly(3-hexylthiophene)-block-poly(3-phenoxymethylthiophene) for field-effect transistor and photovoltaic applications [J]. Organic Electronics, 2009, 10(8): 1541-1548.

[49] Chen S L, Krishnan L, Srinivasan S, et al. Ion exchange resin/poly styrene sulfonate composite membranes for PEM fuel cells [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 243(1-2): 327-333.

[50] Liu X M, Gao H Y, Ward J E, et al. Power generation from ambient humidity using protein nanowires [J]. Nature, 2020, 578(7796): 550-554.

[51] Gao X, Xu T, Shao C X, et al. Electric power generation usingpaper materials [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(36): 20574-20578.

[52] Yang W Q, Li X K, Han X, et al. Asymmetric ionic aerogel of biologic nanofibrils for harvesting electricity from moisture [J]. Nano Energy, 2020, 71.

[53] Zhou X B, Zhang W L, Zhang C L, et al. Harvesting Electricity from Water Evaporation through Microchannels of Natural Wood [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(9): 11232-11239.

[54] Shin S H, Cheong J Y, Lim H, et al. Carbon anchored conducting polymer composite linkage for high performance water energy harvesters [J]. Nano Energy, 2020, 74: 104827.

[55] Koo B, Kim H, Cho Y, et al. A Highly Cross-Linked Polymeric Binder for High-Performance Silicon Negative Electrodes in Lithium Ion Batteries [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2012, 51(35): 8762-8767.

[56] Wang H Y, Cheng H H, Huang Y X, et al. Transparent, self-healing, arbitrary tailorable moist-electric film generator [J]. Nano Energy, 2020, 67: 104238.

[57] Xu T, Ding X T, Shao C X, et al. Electric Power Generation through the Direct Interaction of Pristine Graphene-Oxide with Water Molecules [J]. Small, 2018, 14(14): 1704473.

[58] Trigg E B, Gaines T W, Marechal M, et al. Self-assembled highly ordered acid layers in precisely sulfonated polyethylene produce efficient proton transport [J]. Nature Materials, 2018, 17(8): 725-731.

[59] Kim E, Kim S Y, Jo G, et al. Colorimetric and Resistive Polymer Electrolyte Thin Films for Real-time Humidity Sensors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(10): 5179-5187.

[60] De S, Higgins T M, Lyons P E, et al. Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios [J]. ACS Nano, 2009, 3(7): 1767-1774.

[61] Wu J, Tao K, Zhang J, et al. Chemically functionalized 3D graphene hydrogel for high performance gas sensing [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(21): 8130-8140.

[62] Han J Q, Wang H X, Yue Y Y, et al. A self-healable and highly flexible supercapacitor integrated by dynamically cross-linked electro-conductive hydrogels based on nanocellulose-templated carbon nanotubes embedded in a viscoelastic polymer network [J]. Carbon, 2019, 149: 1-18.

[63] Zhang Y Z, Lee K H, Anjum D H, et al. MXenes stretch hydrogel sensor performance to new limits [J]. Science Advances, 2018, 4(6): eaat0098.

[64] Han L, Liu K Z, Wang M H, et al. Mussel-Inspired Adhesiveand Conductive Hydrogel with Long-Lasting Moisture and Extreme Temperature Tolerance [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(3): 1704195.

[65] Hajian A, Lindstrom S B, Pettersson T, et al. Understanding the Dispersive Action of Nanocellulose for Carbon Nanomaterials [J]. Nano Letters, 2017, 17(3): 1439-1447.

[66] Chen L, Yao X, Gu Z D, et al. Covalent tethering of photo-responsive superficial layers on hydrogel surfaces for photo-controlled release [J]. Chemical Science, 2017, 8(3): 2010-2016.

[67] Wu J, Wu Z X, Lu X, et al. Ultrastretchable and Stable Strain Sensors Based on Antifreezing and Self-Healing Ionic Organohydrogels for Human Motion Monitoring [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(9): 9405-9414.

[68] He P, Wu J Y, Pan X F, et al. Anti-freezing and moisturizing conductive hydrogels for strain sensing and moist-electric generation applications [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(6): 3109-3118.

[69] Godovsky D Y, Kuklin S A, Zou Y, et al. Synthesis, Photo- and Electroluminescent Properties of 7′-[7,10-Bis-(4′-fluorophenyl) fluoranthen-8-yl](9,9-didecyl) fluorene as a Promising Material for Blue Organic Light-Emitting Diodes [J]. Doklady Physical Chemistry, 2020, 493(1): 81-86.

[70] Wang Q, O′Hare D. Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(7): 4124-4155.

[71] Fan G L, Li F, Evans D G, et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(20): 7040-7066.

[72] Chen Z Z, Shi E W, Li W J, et al. Particle size comparison of hydrothermally synthesized cobalt and zinc aluminate spinels [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(12): 2949-2955.

[73] Sun J C, Li P D, Qu J Y, et al. Electricity generation from a Ni-Al layered double hydroxide-based flexible generator driven by natural water evaporation [J]. Nano Energy, 2019, 57: 269-278.