

可穿戴自供电化学传感器研究进展

宋忠乾¹ 李伟燕¹ 包宇¹ 刘振邦^{*2} 孙中辉¹ 牛利^{*1}

¹(广州大学化学化工学院分析科学技术研究中心, 广州市传感材料与器件重点实验室, 广州 510006)

²(广州大学计算机科学与网络工程学院, 广州 510006)

摘 要 作为可穿戴电子产品的重要分支之一,可穿戴化学传感器可以对人体及其周边环境中的化学组分进行连续检测和分析,在健康监测、医疗诊断和环境保护等领域具有较高的应用价值。然而,具有高能量密度和穿戴舒适性的可穿戴能量供应器件的发展仍难以满足当前柔性电子技术的发展需求,开发具有自供电特征的可穿戴化学传感器是解决上述问题的重要途径,对连续和持续电化学监测具有重要意义。本文介绍了基于自供电技术的可穿戴化学传感器的分类及其工作原理,概述了当前可穿戴自供电化学传感器的研究与应用进展,讨论了自供电可穿戴化学传感器未来的发展方向和存在的问题,以期对柔性可穿戴电子产品的能量供应选择和新型自供电传感器的开发提供参考。

关键词 可穿戴电子; 自供电; 化学传感器; 评述

随着柔性电子技术的发展,可穿戴电子设备在智能家居、健康监测、环境监测和疾病诊断等领域的应用逐渐崭露头角。可穿戴传感器系统主要包括传感器、信号采集与通讯、显示和电源 4 个模块^[1-2]。其中,可穿戴化学传感器作为传感模块中的重要组成部分,是赋予可穿戴电子设备传感功能的主要组件;同时,可穿戴电子设备的长期稳定实时监测是建立在充足的能量供应基础之上。发展穿戴舒适性的能源供应器件仍然存在诸多挑战,并且其低能量密度、需反复充电或更换电池等因素限制了其使用的便捷性^[3]。随着柔性传感系统集成化和微型化的发展,开发具有自供电特征的可穿戴传感系统是解决能源供应不足、降低设备重量的有效途径^[4-6]。

自供电技术不仅有助于可穿戴产品的实际应用,还可以减少对不可再生能源的使用,以减少环境压力。自 2010 年自供电(Self-powered)的概念提出以来^[7-8],利用自供电技术实现对多种物理和化学信号的传感与感知已经取得了诸多研究进展,如采用太阳能电池^[9]、生物燃料电池、热电^[10]和压电/摩擦电^[11]等手段对化学传感器的自供电检测进行了探究。本文对自供电智能化学传感器的最新成果和未来发展进行了综述,简要讨论了自供电化学传感的工作原理和工作模式,对自供电式化学传感器的应用进展进行了概述,并讨论了自供电化学传感器所面临的重要挑战和未来的发展方向。

1 自供电化学传感的实现途径

实现可穿戴电子设备的自供电化学传感的途径通常有 3 种。首先,从外界收集机械能、化学能、光和热等能量,通过特定的能量转换器件将上述能量转换为电能,并储存在可穿戴储能器件中,为化学传感器件或电子设备供应能量,实现在无需额外充电下的自供电化学传感。由于采用电池或电容器进行能量存储,该途径能量供应较稳定,相对于非自供电传感方式,并不影响传感器件的灵敏度和检测范围等性能。研究者采用新型、高性能的纳米结构设计和优化的制造技术,通过能量转换器件从周围环境中高效收集清洁能源,实现对可穿戴传感设备的能量供应。根据收集能量的类型和能量转换方式,可分为摩擦纳米发电机(TENG)、压电纳米发电机(PENG)、太阳能光伏器件和热电器件等。

其次,设计特殊的对某种化学物质特异性识别的敏感单元,通过器件组装,在特定化学物质刺激下

2022-12-22 收稿; 2023-02-13 接受

国家自然科学基金项目(Nos. 22104021, 22204028)和广州市青年科技人才托举工程项目资助。

* E-mail: cczbliu@gzhu.edu.cn; lniu@gzhu.edu.cn

实现某种电信号的关联性输出,应用于空气分子检测、无机液体检测和生物分子检测等,在空气污染检测、污水处理和人体健康监测领域具有潜在的应用价值^[12-14]。Cui 等^[15]报道了一种基于聚苯胺纳米纤维的 TENG 自供电 NH_3 传感器。在聚酰亚胺薄膜上生长聚苯胺纳米纤维层,由于 NH_3 分子的吸附可使聚苯胺纳米纤维的电导率发生变化,当其被用作 TENG 的摩擦电层时,在不同浓度 NH_3 氛围下, TENG 表现出不同的电压和电流输出,并表现出较好的选择性和灵敏度,从而实现了 NH_3 的自供电监测。该研究中,由于能量收集和化学传感采用同一单元,该单元的设计直接影响器件的能量转换效率和传感灵敏度等性质,通常器件的能量转换效率越高,器件的灵敏度也越高。

另外,利用能量转换器件输出与联用传感器件之间的依赖关系,通过测量能量转换器件的输出可以间接反映传感器件的工作状态,进而实现自供电传感。例如,利用 TENG 或 PENG 器件与电阻型传感器之间的阻抗匹配效应,可实现自供电传感^[16]。Wang 等^[17]将基于乳胶和聚四氟乙烯的 TENG 器件与基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CuO}$ 材料的气体传感器串联,利用 TENG 器件在不同串联电阻下的电压输出关系(阻抗匹配效应),实现了室温下 NH_3 的自供电监测,并在监测猪肉质量方面进行了初步验证。由于能量收集器件和传感器件直接联用,相比非自供电传感方式,该策略的能量收集器件的高效输出有利于传感器件的高灵敏度的实现。

研究者更期望完全自供电的化学传感,因此采用第一种方式实现对整个化学传感系统的自供电是最理想的方式。后两种途径虽然在一定程度上实现了自供电监测,但仍需要外界设备去监测传感器或转换器件的输出,并非真正意义的自供电,但依然为实现自供电化学传感提供了的途径。

2 自供电技术分类

2.1 柔性太阳能光伏器件

柔性太阳能光伏器件可以利用光伏效应从太阳光中收集可穿戴传感系统所需的能量,其优异的柔韧性和高转换效率能够满足人类对高效绿色能源、廉价和便携式供能器件的要求。因此,柔性太阳能光伏器件符合环保、低廉的便携式能源供应的要求,是实现可穿戴自供电传感的重要途径^[18]。太阳能光伏器件由特殊的吸光半导体材料(包括 p 型和 n 型)组成,当太阳光照射在器件表面,光子的吸收促进半导体材料中电子-空穴对的产生,因而产生电势差,实现光电转换(图 1A)^[19]。太阳能电池主要包括染料敏化太阳能电池(DSSCs)、钙钛矿太阳能电池(PeSCs)、聚合物太阳能电池(PSCs)和量子点敏化太阳能电池(QDSSCs)。其中,钙钛矿光伏器件具有更薄的电子吸收层和更高的光伏转换效率,是可穿戴电子设备理想的能量供应器件^[20]。然而,由于钙钛矿表面具有特定的相互作用和较敏感的结晶动力学性能,采用溶液法在低加工温度下制备高质量无缺陷的钙钛矿薄膜仍然是一个挑战^[21]。

线形太阳能电池具有优良的光捕获能力、耐弯曲性和柔韧性,同时可与织物完美融合,是理想的织物类太阳能供能器件^[22]。其中,基于燃料敏化机制的线性太阳能光伏器件最常见,将纤维基光伏器件和纤维基储能器件联用,制造同时具备光电转换和能量存储功能的混合线性器件,可显著提高自供电纺织品的质量^[23]。目前,柔性太阳能电池的转换效率高达 20%,功率密度可达 $\sim 20 \text{ mW/cm}^2$,但在光线较弱的环境中,柔性太阳能电池的能源收集效率较低,需要开发其它自供电技术与之搭配工作(表 1)^[24-25]。

2.2 柔性热电器件

可穿戴热电器件可利用塞贝克效应、帕尔帖效应和汤姆逊效应将热能直接转换成电能,可利用人体和外界环境的温差实现能量收集,用于可穿戴电子器件的能量供应(图 1B)^[26]。其中,有机热电材料(如聚 3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT))具有低导热性、良好的溶液加工特性、轻质和环境稳定性好等特点,是用于制备可穿戴热电器件的常用材料之一^[27-28]。塞贝克系数、热导率和电导率是综合评价热电材料的重要性能参数,最大能量转换效率和输出功率、长期稳定性、耐弯折性等是评价柔性热电器件的重要指标,也直接决定了柔性热电器件在穿戴环境下的使用寿命。当前,有机热电材料存在的主要问题在于较低的热电转换效率、自支撑性能差、力学强度较差等方面,化学掺杂、微观结构设计和静电纺丝等是解决上述问题的主要途径^[29-31]。目前,利用有机热电材料可以很容易地实现温度的自供电感知,但若满足对化学传感器件的自供电监测需求,仍存在较大的发展空间。因此,提高有机热电材料的性能和稳定

性及其多功能集成是目前研究的热点^[32-34]。同时,大多数柔性热电器件的能量转换效率较低,器件输出功率密度相比其它3种自供电技术仍然较低,发展新型热电材料和热电转换结构与原理是解决上述问题的重要途径(表1)^[35-36]。

2.3 压电纳米发电机

PENG是一种新型的利用压电效应将机械能转化为电能的装置(图1C)。王中林研究组^[37]在利用原子力显微镜技术观察ZnO纳米线的压电特性时首次提出了PENG的概念,也为后续压电型自供电传感的研究提供了指引。很多半导体及聚合物如ZnO、钛酸钡及聚偏氟乙烯等压电材料均可制备成PENG,实现机械能向电能的转化^[38-40]。通常,无机半导体材料表现出较高的压电常数,基于此制备的PENG具有较高的功率输出密度,但该类材料通常较脆,很难做成柔韧性较好的压电器件^[41]。聚偏氟乙烯及其嵌段共聚物材料具有良好的柔韧性,但通常压电系数较低。因此,制备同时具有高压电常数和柔韧性的无机压电薄膜或进一步提升有机聚合物材料的压电常数可以促进PENG在可穿戴能量收集器件中的应用^[42]。批量化制备高压电系数的氨基酸类压电薄膜由于其特殊的生物相容性也逐渐受到关注^[43-44]。目前,已有研究者采用PENG实现对人体运动过程中能量的收集(表1)^[45-46]。

2.4 摩擦纳米发电机

TENG是一种基于摩擦生电和静电感应效应将机械能转变为电能的装置(图1D)(表1)^[47-48],按照其工作机理可分为4种类型:垂直接触分离式、平面滑移式、单电极式及独立摩擦层式^[49],其基本原理均基于摩擦生电和静电感应两种效应的耦合。TENG器件是用于化学传感的自供电传感器中最好的解决方案之一。TENG的工作模式使其具有能量收集和传感的双重功能,可以通过对材料表面的修饰,引起TENG器件的电量输出发生变化,电量的变化受摩擦电层上吸附的化学物质量影响,赋予TENG化学传感的功能,该方法具有较低的制造成本,并使化学传感更容易、经济、高效且环保^[11, 50-52]。TENG摩擦层的材料多种多样,这在一定程度上拓宽了TENG在不同环境中作为化学传感器使用的可能。

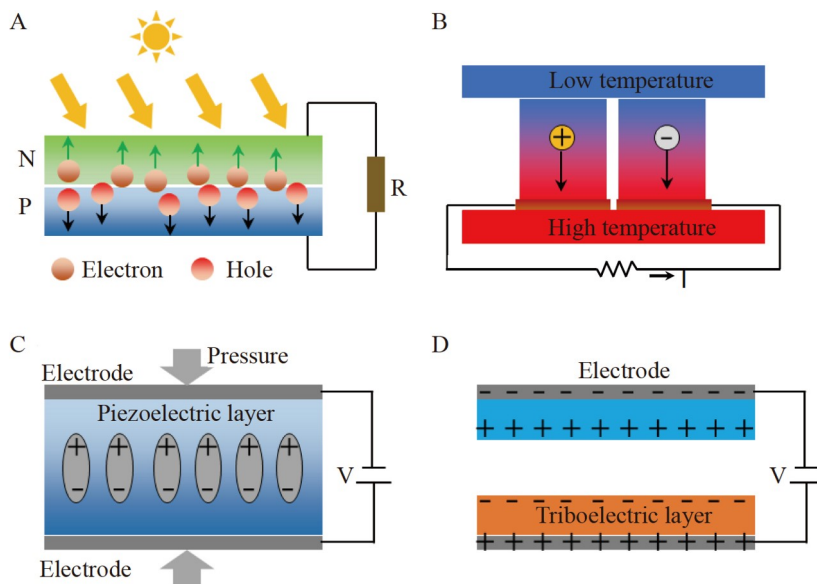


图1 (A)太阳能光伏器件、(B)热电器件、(C)压电器件和(D)摩擦电器件的工作原理图

Fig.1 Diagram of the working principles of (A) solar photovoltaic devices, (B) thermoelectric devices, (C) piezoelectric devices and (D) triboelectric devices

另外,利用TENG的机电转换特性实现对环境或人体运动过程中能量的收集,进而为可穿戴电子设备供电,也是实现自供电传感的一种途径^[3, 53]。为了高效地为传感器件供电,TENG必须满足:(1)具有直接、稳定和恒定的输出,以便实现传感器的持续驱动;(2)具有较高的输出功率和能量转换效率(表1)。通过材料选择、材料改性、结构调控和能量管理电路设计等方案实现高效的机电转换,是推动TENG用于自供电传感的有效途径^[54-57]。

表1 不同类型自供电技术的比较

Table 1 Comparison of different types of self-powered techniques

种类 Category	能量收集源 Sources of energy harvesting	效率 Efficiency	功率密度 Power density	参考文献 Reference
太阳能光伏器件 Photovoltaic solar devices	太阳光 Sunlight or room light	~20%	~20 mW/cm ²	[24-25]
热电器件 Thermoelectric devices	人体热量 Human-body heat	~0.8%	~160 μW/cm ²	[35-36]
压电纳米发电机 Piezoelectric nanogenerator (PENG)	人体运动 Human-body motion	—	~60 μW/cm ²	[45-46]
摩擦纳米发电机 Triboelectric nanogenerator (TENG)	人体运动 Human-body motion	24%~70%	~20 mW/cm ²	[47-48]

3 自供电化学传感器的应用

3.1 气体传感

能源供应器件与气体传感器联用,利用机械能转换的电能为传感器供电可实现对气体分子的识别与感知,如 CO₂、NH₄、酒精和丙酮等。以具有特异性识别功能的材料作为能量收集器件的工作层,进而实现具有自供电特征的传感和供能是常用的一种方式。Uddin 等^[58]利用图案化聚二甲基硅氧烷薄膜和 Ag@ZnO/尼龙纤维薄膜为摩擦层,组装 TENG 器件,实现了 TENG 器件的高性能输出;同时,利用乙炔气体分子在 Ag@ZnO/尼龙纤维薄膜的吸附, TENG 的输出电压和电流与乙炔气体分子浓度相关,实现了对环境中乙炔分子的自供电监测。Chang 等^[59]合成了还原氧化石墨烯/氧化铜半导体复合物,并将其作为 TENG 的电极材料,可以对苯胺气体分子进行特异性识别,该传感器表现出优异的线性灵敏度和选择性,为开发低成本和便携式新型自供电苯胺传感器提供了新思路。

另外,通过 TENG 摩擦层的掺杂和改性也可实现对气体分子的选择性识别。Su 等^[13]设计了基于 TENG 器件自供电检测人体呼出气体丙酮浓度的传感器,利用壳聚糖和还原氧化石墨烯作为敏感材料,掺杂到 TENG 摩擦层表面,随着呼气中丙酮浓度增加, TENG 的输出电压增大,实现了人体呼气中丙酮的检测,有望为糖尿病前期的诊断提供一种有效、无痛的方法。Wen 等^[60]以 FEP 为摩擦层设计了一种独立层 TENG 器件,将水热法生长的 p 型半导体 Co₃O₄ 掺杂在摩擦层表面,实现了对醇类分子的自供电监测,酒精浓度的变化会改变 TENG 的电荷密度,进而导致输出电压发生变化。该自供电传感器具有灵敏度高、检测范围宽和响应时间快速等特点。利用同样的设计思路,通过结构掺杂设计具有特异性吸附和识别的压电材料,也可以实现基于压电效应的自供电气体检测,气体分子的吸附直接引起压电材料的电压输出。研究者利用 Pd^[61]、α-Fe₂O₃^[62]、Pt^[63]和 ZnSnO₃^[64]等材料的修饰和改性,实现了对乙醇分子和液化石油气体的选择性检测。

通过气体传感器的设计及其与高性能能量收集器件联用,使能量收集器件对传感器进行供电,也是实现自供电传感的一种方式。Lee 等^[65]将给电子和吸电子官能团引入到聚酰亚胺基的聚合物中,制备了高性能 TENG 器件,并利用其为气体传感器供电,实现了对 3 种气体分子 H₂、NO 及 NO₂ 的监测。然而,上述两种方法并不能完全实现对气体分子的自供电监测,仍然需要外界设备对 TENG 器件进行输出监测,难以实现真正意义上的自供电(图 2A)。

为了克服 TENG 器件在自供电传感应用的局限性,开发其它类型的能量供应器件有助于推动自供电传感系统的发展。Chen 等^[66]基于无机卤化物钙钛矿材料制备了一种光伏电池器件,用于在可见光照射下的室温气体传感。该光伏器件在可见光照射下可产生 0.87 V 的开路电压,用于 O₂ 以及挥发性有机化合物(如丙酮和乙醇)的检测。研究者通过光伏太阳能器件的结构设计和比色法实现了对臭氧^[67]、H₂S^[68]和 NO₂^[69]的自供电监测,避免了自供电系统的复杂电路设计。但是,在没有太阳光的环境中,光伏器件无法满足自供电传感的需求。

另外,利用温差发电的热电器件也可为传感器供电,实现自供电传感。Zheng 等^[29]将有机晶体管化

学传感器与柔性有机热电器件集成,制备了对 NH_3 分子自供电感知的集成系统。热电器件表现出 0.52 V 的开路电压和 0.32 μW 的功率输出,有机传感器具有超低功耗和对 NH_3 气分子的灵敏感应。上述提到的基于摩擦电、光伏效应和热电效应的能量收集器件与传感器的集成都可以通过能量收集和存储技术集成实现多功能性和可持续性的自供电气体传感。

3.2 离子传感

自供电设备与传感器联用不仅可用于气体分子的自供电检测,还可用于水体中复杂离子的监测。由于 TENG 器件材料的多样性和可修饰性,利用 TENG 器件摩擦层的功能化设计和表面修饰仍然是实现自供电监测的研究热点^[46,70]。Lin 等^[70]利用 3-巯基丙烯酸修饰的金纳米粒子对摩擦电极进行改性,可以实现对 Hg^{2+} 的选择性吸附, Hg^{2+} 的吸附使得金属电极的表面极性增大,进而增大 TENG 的信号输出,实现了基于 TENG 的自供电 Hg^{2+} 传感,该传感器可有效快捷地对水中的 Hg^{2+} 进行监测。利用同样的策略,研究者还实现了对水体中 H^+ ^[71]、 Cu^{2+} ^[46]、 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} ^[11] 等离子的自供电监测。

利用热电效应也可实现对离子的自供电感知。Tsao 等^[30]制备了一种基于热电效应的自供电离子传感器,以具有热电效应的碲纳米线为载体,利用环境温差产生电压输出,同时纳米线与 Hg^{2+} 之间具有特异性识别吸附,导致热电压发生变化。所开发的基于纳米线的热电传感器表现出较高的灵敏度(检出限为 1.7 nmol/L)和良好的线性范围(10 nmol/L~1 $\mu\text{mol/L}$)。该自供电热电传感器对 Hg^{2+} 具有高选择性, Hg^{2+} 存在下的响应是其它离子响应的 9 倍(图 2B)。

上述提到的利用材料的特异性识别进行离子自供电监测均需要外接设备监测输出的电压信号,并非严格意义上的自供电传感。为了实现真正的在无需外加电源的自供电化学传感,能量收集装置要具备高功率输出特性。可穿戴汗液分析传感器是一种重要的可穿戴自供电化学传感器,在无创健康监测方面具有良好的发展潜力。用于鉴于汗液可穿戴传感设备的高能耗特征,从人体运动中高效收集能量是未来可穿戴汗液检测设备的最佳发展途径。Song 等^[3]提出了一种高柔性、可大规模生产且无电池的可穿戴平台(图 2C),该平台利用独立式 TENG 器件有效地从身体运动中提取能量,并设计高效的能量管理电

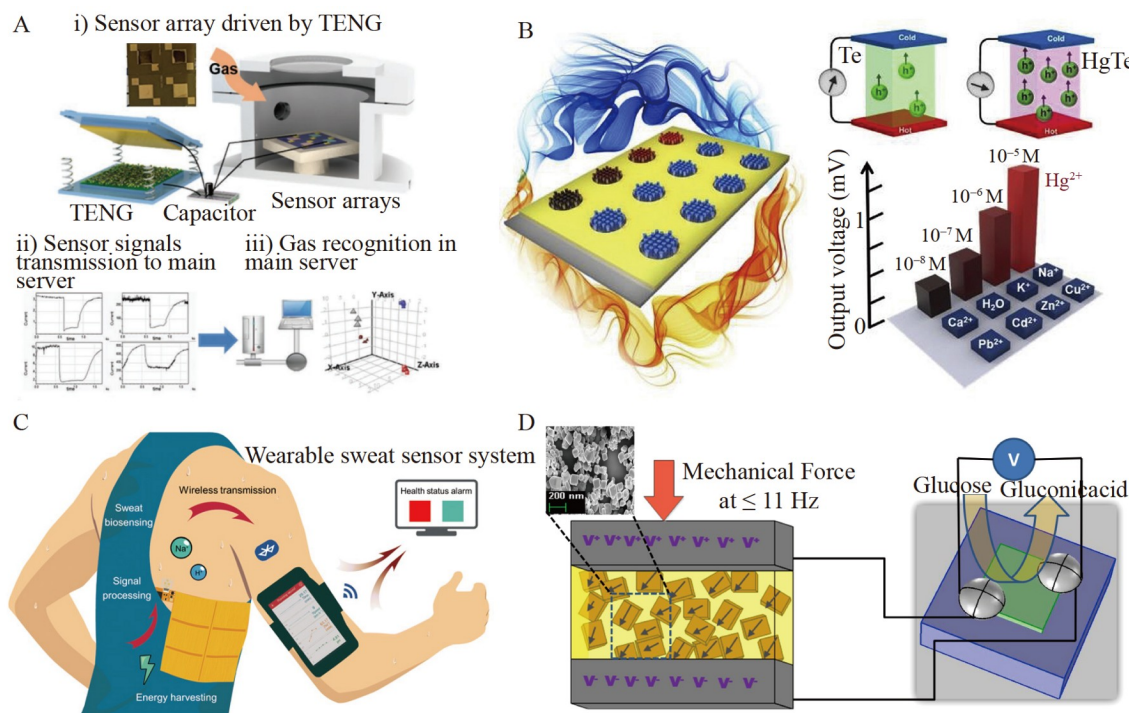


图2 (A)基于 TENG 器件的自供电气体传感^[65]; (B)基于热电效应的自供电离子传感^[30]; (C)利用 TENG 进行能量收集的自供电汗液成分监测平台^[3]; (D)基于压电效应的葡萄糖分子自供电监测^[73]

Fig.2 (A) Self-powered gas sensing based on TENG device^[65]; (B) Self-powered ion sensing based on thermoelectric effects^[30]; (C) Self-powered sweat composition monitoring platform utilizing TENG energy harvesting^[3]; (D) Self-powered monitoring of glucose molecules based on piezoelectric effects^[73]

路,实现了 $\sim 416 \text{ mW/m}^2$ 的高功率输出,通过系统集成和高效的电源管理,实现了真正的无电池的自供电传感。目前,制备类似上述的自供电化学传感系统仍存在巨大的挑战,设计低功率电路、开发低功耗传感器、设计高效能量管理电路等是克服上述挑战的潜在途径。

3.3 有机生物分子传感

可穿戴自供电化学传感系统除了可对气体分子和水体离子进行分析之外,还可用于人体汗液中乳酸和葡萄糖等分子的监测。Wang 等^[72]报道了一种由氟化乙丙烯管和铜电极组成的环形结构直流输出 TENG 器件,考察了多种液体对 TENG 输出性能的影响,并在此基础上开发了具有自供电特征的化学分析系统,组装的 TENG 可用于液体成分和水分含量检测,扩展了 TENG 在直流自供电系统中的应用。PENG 器件也可用于有机分子的自供电传感识别。Selvarajan 等^[73]利用葡萄糖分子作为钛酸钡压电材料半导体的电子供体,制备了钛酸钡/聚偏氟乙烯基 PENG 器件,实现了对葡萄糖分子的监测,可检测的葡萄糖浓度范围为 $0 \mu\text{mol/L} \sim 1 \text{ mmol/L}$ (图 2D)。同样, Kim 研究组^[74]采用 BiFeO_3 纳米颗粒组装了空心管状 PENG 器件,基于邻苯二酚在 BiFeO_3 表面的吸附影响压电材料偶极子的变形,实现了对邻苯二酚分子的自供电传感。

4 结论与展望

随着可穿戴传感系统的微型化和高集成化,能量供应的问题逐渐突出,虽然单个器件的能耗较低,但高集成度的应用需求促使研究者去寻找可持续化的能源供应方式。本文围绕能源供应类别和自供电传感应用系统地介绍了可穿戴自供电化学传感器的研究进展。尽管自供电传感已经取得了重大进展,但仍然存在一些挑战:(1)开展新材料研究和新型高性能器件研发,以实现连续、稳定和长时间的能源供应;(2)通过提高能量供应器件的输出功率和合理的能量电路设计,将产生的能量无损地传输到传感器系统的有源组件中,可以打破当前自供电传感的局限,真正实现传感系统的自供电;(3)开发可降解的能量收集与传感材料,可避免电子垃圾产生导致的能源浪费和环境污染;(4)持续和实时自供电监测必然导致功耗增加,发展低功耗传感器件可以缓解能量收集和存储器件的能量供应压力;(5)考虑到人体所处环境和运动过程的动态变化,单一的供电方式很难满足当前需求,因此,利用多种能量收集方式的集成与协同工作,同时设计高效的能量管理电路是非常必要的;(6)应发展可高效低成本地批量化制备且具有高集成度的自供电传感系统,由于传感单元的制造工艺不同,可能涉及更复杂的集成工艺,因此多学科的交叉融合可以推动自供电传感系统的发展与应用。

References

- [1] BARIYA M, NYEIN H Y Y, JAVEY A. *Nat. Electron.*, 2018, 1(3): 160-171.
- [2] SONG Zhong-Qian, HAN Fang-Jie, KONG Hui-Jun, XU Jia-Nan, BAO Yu, HAN Dong-Xue, NIU Li. *J. Electrochem.*, 2019, 25(3): 326-339.
宋忠乾, 韩方杰, 孔惠君, 许佳楠, 包宇, 韩冬雪, 牛利. *电化学*, 2019, 25(3): 326-339.
- [3] SONG Y, MIN J, YU Y, WANG H, YANG Y, ZHANG H, GAO W. *Sci. Adv.*, 2020, 6(40): eaay9842.
- [4] NGUYEN J T, CHENG W. *Small Struct.*, 2022, 3(8): 2200034.
- [5] LI W, SONG Z, KONG H, CHEN M, LIU S, BAO Y, MA Y, SUN Z, LIU Z, WANG W, NIU L. *Nano Energy*, 2022, 104: 107935.
- [6] KANOKPAKA P, CHANG L Y, WANG B C, HUANG T H, SHIH M J, HUNG W S, LAI J Y, HO K C, YEH M H. *Nano Energy*, 2022, 100: 107464.
- [7] LIU Z, ZHENG K, HU L, LIU J, QIU C, ZHOU H, HUANG H, YANG H, LI M, GU C, XIE S, QIAO L, SUN L. *Adv. Mater.*, 2010, 22(9): 999-1003.
- [8] XU S, QIN Y, XU C, WEI Y, YANG R, WANG Z L. *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5(5): 366-373.
- [9] VIJJAPU M T, SURYA S G, HE J H, SALAMA K N. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(34): 40460-40470.
- [10] ZHAO Y, LIU L, ZHANG F, DI C, ZHU D. *SmartMat*, 2021, 2(4): 426-445.
- [11] LI Z, CHEN J, GUO H, FAN X, WEN Z, YEH M H, YU C, CAO X, WANG Z L. *Adv. Mater.*, 2016, 28(15): 2983-2991.
- [12] MENG J, LI H, ZHAO L, LU J, PAN C, ZHANG Y, LI Z. *Nano Lett.*, 2020, 20(7): 4968-4974.
- [13] SU Y, YANG T, ZHAO X, CAI Z, CHEN G, YAO M, CHEN K, BICK M, WANG J, LI S, XIE G, TAI H, DU X, JIANG Y, CHEN J. *Nano Energy*, 2020, 74: 104941.

- [14] HUANG C, CHEN G, NASHALIAN A, CHEN J. *Nanoscale*, 2021, 13(4): 2065-2081.
- [15] CUI S, ZHENG Y, ZHANG T, WANG D, ZHOU F, LIU W. *Nano Energy*, 2018, 49: 31-39.
- [16] LIU S N, YUAN G T, ZHANG Y, XIE L J, SHEN Q Q, LEI H, WEN Z, SUN X H. *Adv. Mater. Technol.*, 2021, 6(12): 2100310.
- [17] WANG D, ZHANG D, YANG Y, MI Q, ZHANG J, YU L. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 2911-2919.
- [18] PARRILLA M, DE WAEL K. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(50): 2107042.
- [19] ZHAO Y, LIU X L, MA S X, WANG W J, NING X J, ZHAO L, ZHUANG J. *Sens. Actuators, B*, 2021, 340: 129985.
- [20] MATHUR A, FAN H, MAHESHWARI V. *Mater. Adv.*, 2021, 2(16): 5274-5299.
- [21] BAG S, DURSTOCK M F. *Nano Energy*, 2016, 30: 542-548.
- [22] XIANG S, ZHANG N, FAN X. *Adv. Fiber Mater.*, 2021, 3(2): 76-106.
- [23] LIN H, WENG W, REN J, QIU L, ZHANG Z, CHEN P, CHEN X, DENG J, WANG Y, PENG H. *Adv. Mater.*, 2014, 26(8): 1217-1222.
- [24] WU S, LI Z, ZHANG J, WU X, DENG X, LIU Y, ZHOU J, ZHI C, YU X, CHOY W C H, ZHU Z, JEN A K Y. *Adv. Mater.*, 2021, 33(51): 2105539.
- [25] HASHEMI S A, RAMAKRISHNA S, ABERLE A G. *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13(3): 685-743.
- [26] ZHANG Q, DENG K, WILKENS L, REITH H, NIELSCH K. *Nat. Electron.*, 2022, 5(6): 333-347.
- [27] KIM J Y, LEE W, KANG Y H, CHO S Y, JANG K S. *Carbon*, 2018, 133: 293-299.
- [28] ZHANG F, ZANG Y, HUANG D, DI C A, ZHU D. *Nat. Commun.*, 2015, 6(1): 8356.
- [29] ZHENG C, XIANG L, JIN W, SHEN H, ZHAO W, ZHANG F, DI C, ZHU D. *Adv. Mater. Technol.*, 2019, 4(8): 1900247.
- [30] TSAO Y H, HUSAIN R A, LIN Y J, KHAN I, CHEN S W, LIN Z H. *Nano Energy*, 2019, 62: 268-274.
- [31] WU Z, ZHANG S, LIU Z, MU E, HU Z. *Nano Energy*, 2022, 91: 106692.
- [32] HOSSEIN-BABAEI F, MASOUMI S, AGHILI S, SHOKRANI M. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2021, 3(1): 353-361.
- [33] JIA Y, JIANG Q, SUN H, LIU P, HU D, PEI Y, LIU W, CRISPIN X, FABIANO S, MA Y, CAO Y. *Adv. Mater.*, 2021, 33(42): 2102990.
- [34] YU Y, HU Z, LIEN S Y, YU Y, GAO P. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(42): 47696-47705.
- [35] ZHU S, FAN Z, FENG B, SHI R, JIANG Z, PENG Y, GAO J, MIAO L, KOUMOTO K. *Energies*, 2022, 15(9): 3375.
- [36] NOZARIASBMARZ A, SUAREZ F, DYCUS J H, CABRAL M J, LEBEAU J M, ÖZTÜRK M C, VASHAEE D. *Nano Energy*, 2020, 67: 104265.
- [37] WANG Z L, SONG J. *Science*, 2006, 312(5771): 242-246.
- [38] LV F, LIN J, ZHOU Z, HONG Z, WU Y, REN Z, ZHANG Q, DONG S, LUO J, SHI J, CHEN R, LIU B, SU Y, HUANG Y. *Nano Energy*, 2022, 100: 107507.
- [39] THAKUR P, KOOL A, HOQUE N A, BAGCHI B, KHATUN F, BISWAS P, BRAHMA D, ROY S, BANERJEE S, DAS S. *Nano Energy*, 2018, 44: 456-467.
- [40] KONG H, SONG Z, LI W, CHEN M, BAO Y, LIU Z, QU D, MA Y, WANG Z, HAN D, NIU L. *Nano Energy*, 2022, 100: 107498.
- [41] SHIN S H, KIM Y H, LEE M H, JUNG J Y, NAH J. *ACS Nano*, 2014, 8(3): 2766-2773.
- [42] CAO X, XIONG Y, SUN J, ZHU X, SUN Q, WANG Z L. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(33): 2102983.
- [43] YANG F, LI J, LONG Y, ZHANG Z, WANG L, SUI J, DONG Y, WANG Y, TAYLOR R, NI D, CAI W, WANG P, HACKER T, WANG X. *Science*, 2021, 373(6552): 337-342.
- [44] SUI J, LI J, GU L, SCHMIDT C A, ZHANG Z, SHAO Y, GAZIT E, GILBERT P U P A, WANG X. *J. Mater. Chem. B*, 2022, 10(36): 6958-6964.
- [45] ZHAO Z, DAI Y, DOU S X, LIANG J. *Mater. Today Energy*, 2021, 20: 100690.
- [46] ZHOU Z, DU X, ZHANG Z, LUO J, NIU S, SHEN D, WANG Y, YANG H, ZHANG Q, DONG S. *Nano Energy*, 2021, 82: 105709.
- [47] ZI Y, GUO H, WANG J, WEN Z, LI S, HU C, WANG Z L. *Nano Energy*, 2017, 31: 302-310.
- [48] HE W, FU X, ZHANG D, ZHANG Q, ZHUO K, YUAN Z, MA R. *Nano Energy*, 2021, 84: 105880.
- [49] FAN F R, TANG W, WANG Z L. *Adv. Mater.*, 2016, 28(22): 4283-4305.
- [50] CHEN C, WEN Z, WEI A, XIE X, ZHAI N, WEI X, PENG M, LIU Y, SUN X, YEOW J T W. *Nano Energy*, 2019, 62: 442-448.
- [51] SU Y, WANG J, WANG B, YANG T, YANG B, XIE G, ZHOU Y, ZHANG S, TAI H, CAI Z, CHEN G, JIANG Y, CHEN L Q, CHEN J. *ACS Nano*, 2020, 14(5): 6067-6075.
- [52] AARYASHREE, SAHOO S, WALKE P, NAYAK S K, ROUT C S, LATE D J. *Nano Res.*, 2021, 14(11): 3669-3689.
- [53] NUNEZ C G, MANJAKKAL L, DAHIYA R. *NPJ Flex. Electron.*, 2019, 3(1): 1.
- [54] SONG Z, LI W, KONG H, BAO Y, WANG N, WANG W, MA Y, HE Y, GAN S, NIU L. *Nano Energy*, 2022, 92: 106759.
- [55] KHANDELWAL G, RAJ N P M J, KIM S J. *Adv. Energy Mater.*, 2021, 11(33): 2101170.

- [56] HE T, GUO X, LEE C. *iScience*, 2021, 24(1): 101934.
- [57] CHEN J, WANG Z L. *Joule*, 2017, 1(3): 480-521.
- [58] UDDIN A S M I, YAQOOB U, CHUNG G S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(44): 30079-30089.
- [59] CHANG J, MENG H, LI C, GAO J, CHEN S, HU Q, LI H, FENG L. *Adv. Mater. Technol.*, 2020, 5(5): 1901087.
- [60] WEN Z, CHEN J, YEH M H, GUO H, LI Z, FAN X, ZHANG T, ZHU L, WANG Z L. *Nano Energy*, 2015, 16: 38-46.
- [61] LIN Y, DENG P, NIE Y, HU Y, XING L, ZHANG Y, XUE X. *Nanoscale*, 2014, 6(9): 4604-4610.
- [62] ZHU D, FU Y, ZANG W, ZHAO Y, XING L, XUE X. *Mater. Lett.*, 2016, 166: 288-291.
- [63] ZHAO Y, LAI X, DENG P, NIE Y, ZHANG Y, XING L, XUE X. *Nanotechnology*, 2014, 25(11): 115502.
- [64] FU Y, NIE Y, ZHAO Y, WANG P, XING L, ZHANG Y, XUE X. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(19): 10482-10490.
- [65] LEE J W, JUNG S, LEE T W, JO J, CHAE H Y, CHOI K, KIM J J, LEE J H, YANG C, BAIK J M. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(36): 1901987.
- [66] CHEN H, ZHANG M, BO R, BARUGKIN C, ZHENG J, MA Q, HUANG S, HO-BAILLIE A W Y, CATCHPOLE K R, TRICOLI A. *Small*, 2018, 14(7): 1702571.
- [67] KAKAVELAKIS G, GAGAOUAKIS E, PETRIDIS K, PETROMICHELAKI V, BINAS V, KIRIAKIDIS G, KYMAKIS E. *ACS Sens.*, 2018, 3(1): 135-142.
- [68] ZANG W, NIE Y, ZHU D, DENG P, XING L, XUE X. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(17): 9209-9216.
- [69] KANG K, PARKR I, NA K, LEE J Y. *Proceedings IMCS*, 2018, 2018: 466-467.
- [70] LIN Z H, ZHU G, ZHOU Y S, YANG Y, BAI P, CHEN J, WANG Z L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(19): 5065-5069.
- [71] WU Y, SU Y, BAI J, ZHU G, ZHANG X, LI Z, XIANG Y, SHI J. *J. Nanomater.*, 2016, 2016: 5121572.
- [72] WANG J, WU Z, PAN L, GAO R, ZHANG B, YANG L, GUO H, LIAO R, WANG Z L. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2587-2598.
- [73] SELVARAJAN S, ALLURI N R, CHANDRASEKHAR A, KIM S J. *Sens. Actuators, B*, 2016, 234: 395-403.
- [74] ABISEGAPRIYAN K S, RAJ N P M J, ALLURI N R, CHANDRASEKHAR A, KIM S J. *Sens. Actuators, B*, 2020, 320: 128417.

Research Progress of Wearable Self-Powered Electrochemical Sensors

SONG Zhong-Qian¹, LI Wei-Yan¹, BAO Yu¹, LIU Zhen-Bang^{*2}, SUN Zhong-Hui¹, NIU Li^{*1}

¹(Guangzhou Key Laboratory of Sensing Materials & Devices, Center for Advanced Analytical Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

²(School of Computer Science and Cyber Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract As one of the important branches of wearable electronics, wearable chemical sensors can be used to detect and analyze the chemical components in human bodies and their surrounding environments in continuous and real-time manner, exhibiting great potential in health monitoring, medical diagnosis and environmental protection. However, it is still challenging to develop the matched wearable energy supply devices with high energy density and comfortability. To achieve the continuous and real-time electrochemical monitoring, wearable chemical sensors with self-powered characteristics is a possible strategy to solve the above limitations. Hence, this review first introduced the classification and working principle of wearable self-powered chemical sensors, and then summarized the current research and application progress of wearable self-powered chemical sensors. Finally, the challenge and the existing issues of self-powered wearable chemical sensors were discussed. The review provided a reference for the energy supply selection of wearable electronics and the development of new self-powered sensors.

Keywords Wearable electronics; Self-powered; Chemical sensors; Review

(Received 2022-12-22; accepted 2023-02-13)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22104021, 22204028) and the Yong Talent Project of Guangzhou Association for Science and Technology.