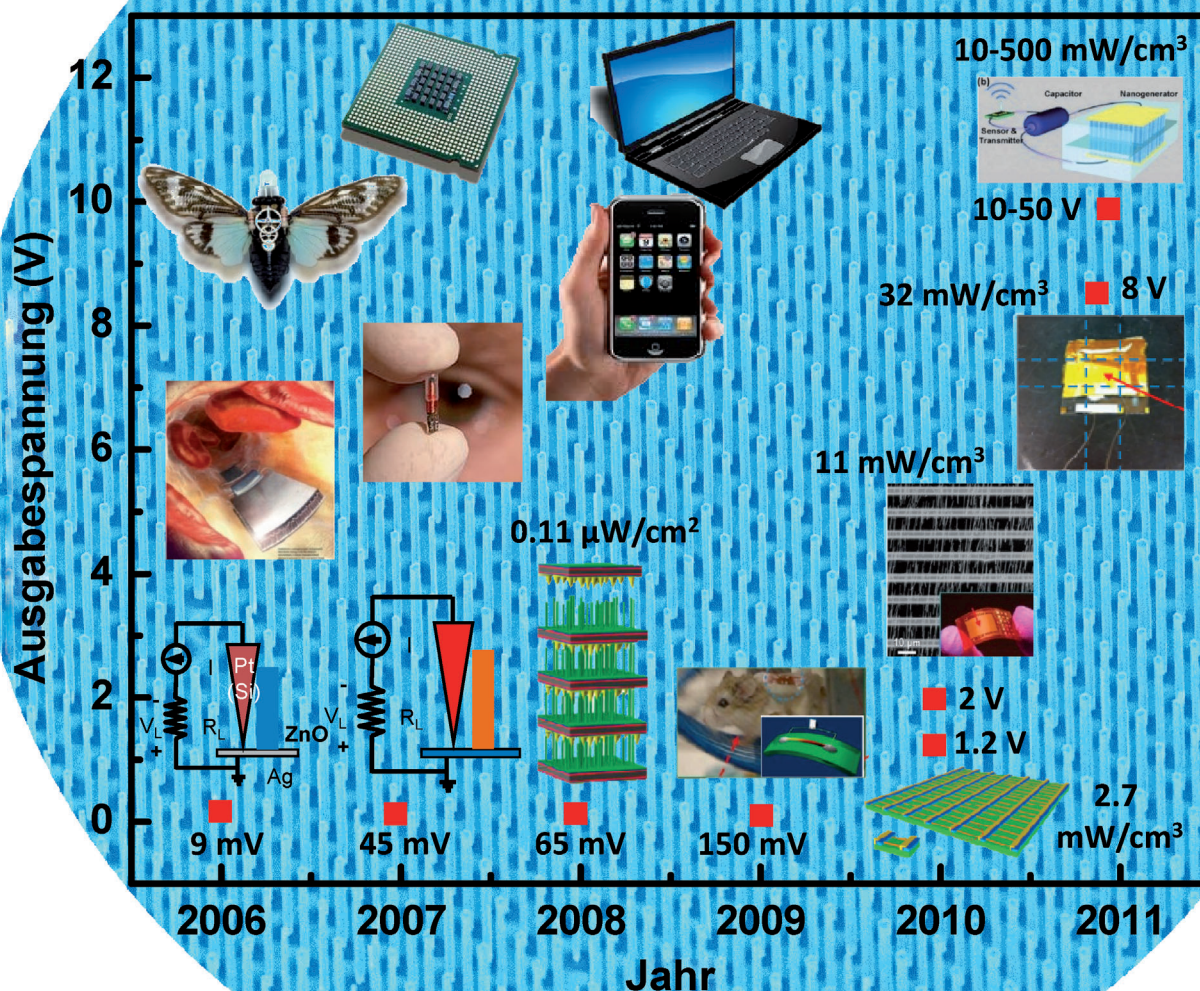


Nanobasierte Energiegewinnung in autarken Mikro-/Nanosystemen

Zhong Lin Wang* und Wenzhuo Wu

Stichwörter:

Autarke Nanosysteme ·
Energieumwandlung ·
Nanogeneratoren ·
Nanotechnologie ·
Photovoltaik



Gesundheit, Infrastruktur oder Umweltüberwachung sowie Vernetzungs- und Verteidigungstechnologien sind nur einige der potenziellen Anwendungsbereiche für Mikro-/Nanosysteme (MNS). Dabei sollten die MNS unabhängig von einer externen Stromversorgung arbeiten, und ihre Energie aus der Umgebung beziehen, in der sie eingesetzt werden. Dieser Aufsatz beschäftigt sich mit verschiedenen Ansätzen zur Energiegewinnung, um der zukünftigen Nachfrage nach autarken MNS gerecht zu werden.

1. Einleitung

Die wachsende Bedrohung durch Umweltverschmutzung, Erderwärmung und Energiekrisen, die durch unsere starke Abhängigkeit von den schwindenden Vorräten an nicht erneuerbaren, fossilen Brennstoffen verursacht wird, hat zu einer intensiven Suche nach alternativen, sauberen und erneuerbaren Energiequellen geführt und stellt mittlerweile die größte Herausforderung für eine nachhaltige Entwicklung der menschlichen Zivilisation dar.^[1] Zusätzlich zu den heute von der Gesellschaft genutzten Energieressourcen, wie Erdöl, Kohle, Wasserkraft, Erdgas, Windkraft und Kernkraft, steht stets auch die Suche und Ausbeutung alternativer, nachhaltiger Energieressourcen, wie Solarenergie,^[2] Geothermie,^[3] Biomasse, Biobrennstoffe^[4] und Wasserstoffenergie, im Mittelpunkt der aktuellen Forschung und Entwicklung.^[5] Während diese alternativen Quellen auch Möglichkeiten für eine Nutzung in der Massenstromversorgung bieten, wird die aus diesen Quellen gewinnbare Energie bisher doch im Wesentlichen für kleinformatige Anwendungen genutzt.

Ein aktueller, sich geradezu explosiv entwickelnder Technologietrend ist die persönliche und mobile Elektronik in Kommunikation, Gesundheitswesen und Umweltüberwachung (Abbildung 1). Für sich betrachtet ist der Stromverbrauch jedes dieser elektronischen Geräte zwar gering, ihre Anzahl kann jedoch enorm groß sein. Derzeit hängt die Stromversorgung solcher elektronischen Geräte noch immer von wiederaufladbaren Batterien ab. Mit zunehmender Zahl und Dichte der verwendeten Mobilgeräte nimmt proportional auch die Zahl der benötigten Batterien zu, was zu Herausforderungen in puncto Recycling und Austausch von Batterien sowie Problemen hinsichtlich möglicher Umweltverschmutzungen führen kann. Mit dem Ziel, die Lebensdauer von Batterien zu verlängern oder Batterien in einigen Fällen sogar vollständig zu ersetzen, wurden weltweit Anstrengungen unternommen, um Technologien zur Energiegewinnung aus der direkten Umgebung, z. B. Solarenergie, Thermoelektrizität, mechanische Vibrationen und Biobrennstoffe, zu entwickeln. Das erste Ziel ist die Stromversorgung von Sensoren^[6] und Mikro-/Nanosystemen (MNS).^[7] In diesem Aufsatz beschäftigen wir uns schwerpunktmäßig mit kürzlich erzielten Fortschritten sowohl im wissenschaftlichen Verständnis als auch in der technischen Weiterentwicklung der Energiegewinnung insbesondere für die Stromversorgung von zukünftigen funktionalen MNS.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	11869
2. Eigenständige Energiegewinnung in Mikro-/Nanosystemen	11869
3. Auf Mikro-/Nanosystemen basierende Technologien zur Energiegewinnung	11872
4. Autarke Mikro-/Nanosysteme	11885

2. Eigenständige Energiegewinnung in Mikro-/Nanosystemen

2.1. Anforderungen für drahtlose, eigenständige und intelligente MNS

Der Bedarf an einer Entwicklung von MNS für drahtlose Anwendungen wird immer weiter zunehmen, und es ist davon auszugehen, dass der Markt für drahtlose Sensornetzwerke (wireless sensor network, WSN), allein was den Umsatz angeht, von 0.45 Milliarden\$ im Jahr 2011 auf 2 Milliarden\$ im Jahr 2021 rasch wachsen wird.^[8] Zusätzlich zur klassischen Technologieentwicklung zu immer kleineren Abmessungen der Bauteile für eine höhere Betriebsgeschwindigkeit entsprechend dem Mooreschen Gesetz richtet sich die Aufmerksamkeit seit kurzem auf die Integration von Mikro-/Nanobauteilen mit diversifizierter Funktionalität in multifunktionale MNS und weiter in großformatige Netzwerke für Anwendungen in höchstempfindlichen chemischen und biomolekularen Sensoren,^[9] in der mobilen und Fernüberwachung der Umwelt,^[10] in der Bausubstanzüberwachung (structural health monitoring, SHM),^[11] im Verfassungsschutz,^[12] in transportablen und tragbaren biomedizinischen Geräten und in der Unterhaltungselektronik.^[13] Um diesen anwendungsbezogenen Anforderungen zu genügen, sollte jeder Bauteil-/Systemknoten innerhalb des Netzwerks mit einer Mikrosteuereinheit mit geringem Energieverbrauch, hochleistungsfähigen Komponenten für Datenverarbeitung und -speicherung, drahtlosen Signalempfängern, höchstempfindlichen, auf mikro-/nano-elektromechanischen Systemen (MEMS/NEMS) basierenden Sensoren und insbesondere mit einer integrierten Energieversorgung ausgestattet sein.^[7b,c,14] Wahrscheinlich ist die Integration dieser üblicherweise diskreten Bauteile mit zweckbestimmter Funktionalität zu intelligenten und autarken Systemen eine der wesentlichen

[*] Prof. Z. L. Wang, W. Wu
School of Materials Science and Engineering
Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332-0245 (USA)
E-Mail: zhong.wang@mse.gatech.edu
Prof. Z. L. Wang
Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems
Chinesische Akademie der Wissenschaften, Peking (China)

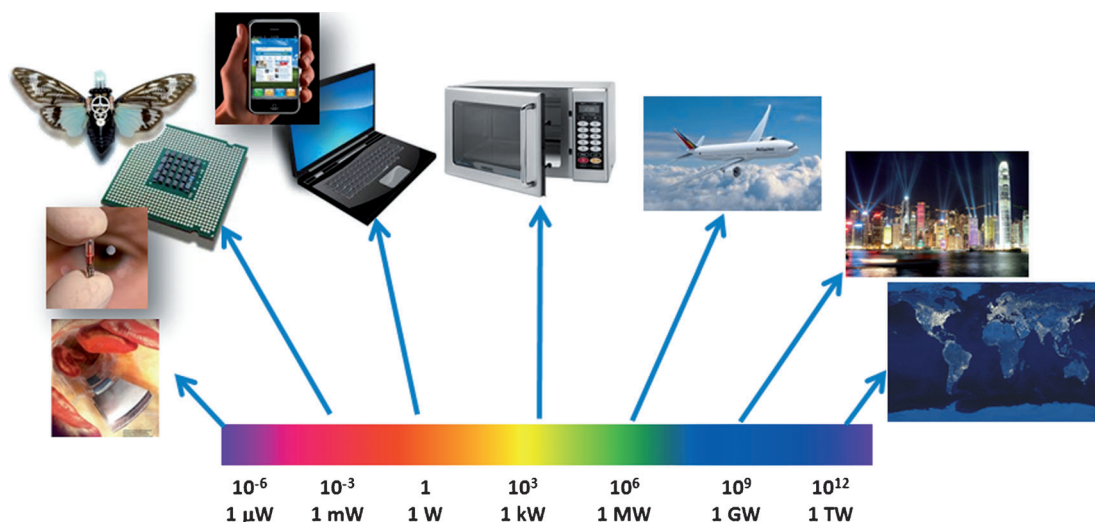


Abbildung 1. Anwendungen und die erforderlichen Leistungen: Für die Zukunft zeichnet sich ein großer Bedarf an mobilen/implantierbaren elektronischen Geräten mit äußerst geringem Stromverbrauch ab.

Entwicklungslinien für elektronische Geräte.^[15] Die miniaturisierten Abmessungen der Nanomaterialien sowie die Fähigkeit, deren Aufbau anzupassen und Eigenschaften zu erreichen, die deren größere Pendanten nicht aufweisen, und das auf kontrollierte Weise, bieten nicht nur Potenzial, um einige der entscheidenden Herausforderungen zu meistern, vor die sich die siliciumbasierte Mikroelektronik durch den Technologiefortschritt gestellt sieht, sondern ermöglichen auch die Integration diversifizierter, nicht unbedingt dem Mooreschen Gesetz gehorchender Funktionalitäten in Systeme zur Ergänzung der digitalen Signal/Datenverarbeitung mit erweiterten Funktionen, z.B. Wechselwirkungen zwischen Maschine und Mensch/Umgebung (Abbildung 2). Eine Vielzahl von Knoten eines solchen Bauteils/Systems kann räumlich verteilt und praktisch überall eingebaut werden, vom abgelegenen Feld über zivile Strukturen bis hin sogar zum menschlichen Körper, um dort ihren jeweiligen Zweck zu erfüllen. Daher ist eine Verlängerung der Lebensdauer dieser MNS entscheidend, insbesondere für Anwendungen in Bereichen, die für Menschen nur begrenzt zugänglich sind, z.B. die Überwachung/Verfolgung in abgelegenen oder gefährlichen Umgebungen. Trotz des in letzter Zeit raschen Fortschritts bei der Entwicklung von Batterien mit recht hoher

Energiedichte^[16] ist die in diesen Batterien zur Verfügung stehende Energie dennoch endlich und gering, was die Lebenserwartung der auf solche Weise mit Strom versorgten Systeme deutlich begrenzt. Auch Energiespareinrichtungen wurden sowohl auf Bauteil- als auch auf Systemebene untersucht, um einen längeren Betrieb bei einem gegebenen, zur Verfügung stehenden Stromvorrat zu ermöglichen, allerdings behindern hier womöglich Einschränkungen wie die Komplexität bei der Implementierung und die Kosten eine breite Anwendung.^[17]

2.2. Stromverbrauch und Betriebsmodus von MNS

Mikro-/Nanobauteile weisen gegenüber ihren herkömmlichen Pendanten einige betriebliche Vorteile auf, wie kleine elektrische/thermische Zeitkonstanten, verstärkte Empfindlichkeit/Ansprechbarkeit und eine höhere integrierte Komplexität. Zusätzlich zu den oben aufgeführten Vorteilen ist eine weitere Haupteigenschaft von Mikro-/Nanobauteilen die geringe Leistung im Betrieb mit typischen Werten im Bereich von μW und mW. Der typische Stromverbrauch von MNS umfasst auch Beiträge von anderen Funktionen des Systems,



Zhong Lin Wang ist Regents Professor am Hightower Chair in Materials Science and Engineering an der Georgia Tech. Er hat innovative Beiträge zur Synthese, Entdeckung, Charakterisierung und zum Verständnis der grundlegenden physikalischen Eigenschaften von Oxidnanobändern und -drähten sowie zu Anwendungen von Nanodrähten in Energiewissenschaften, Elektronik, Optoelektronik und biologischen Wissenschaften geleistet. Durch seine Arbeiten zu Nanogeneratoren hat er den Grundstein für die Gewinnung von mechanischer Energie zur Stromversorgung von persönlicher Elektronik gelegt. Außerdem hat er das Gebiet der Piezoelektronik und Piezo-Photonik nachhaltig geprägt.



Wenzhuo Wu erhielt im Jahr 2005 seinen B.S. in Electronic Information Science and Technology an der University of Science and Technology von China, Hefei. Dann setzte er sein Studium am Department of Electrical and Computer Engineering der National University of Singapore (NUS) fort, wo er 2008 seinen M. Eng. in Electrical and Computer Engineering erhielt. 2007 und 2008 arbeitete er bei Chartered Semiconductor Manufacturing in Singapur, und 2008 begann er am Georgia Institute of Technology unter Anleitung von Prof. Zhong Lin Wang mit seiner Doktorarbeit. Zu seinen Forschungsinteressen zählen nanomaterialbasierte Energiegewinnung und autarke Mikro-/Nanosysteme.

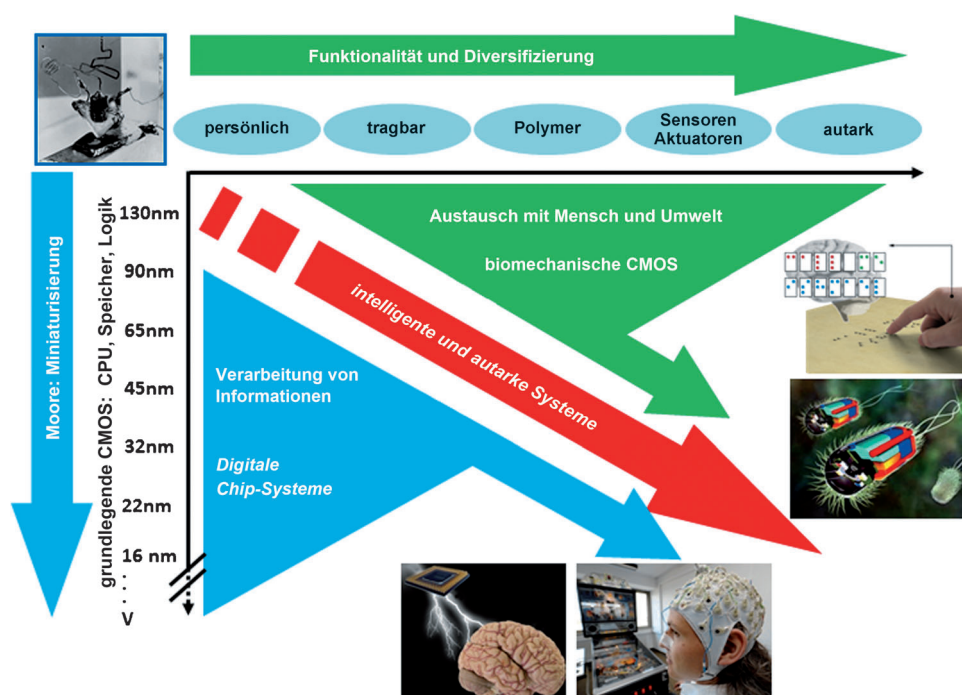


Abbildung 2. Elektronik jenseits des Mooreschen Gesetzes: Die vertikale Achse gibt die Miniaturisierung sowie die Zunahme von Bauteildichte, CPU-Geschwindigkeit und Speicherkapazität wieder. Die horizontale Achse gibt die Diversität und Funktionalität der persönlichen und tragbaren elektronischen Geräte wieder. Die Zukunft dieser Geräte liegt in einer Zusammenführung von CPU-Geschwindigkeit und Funktionalität.

z. B. der Signalaufbereitung, Informationsverarbeitung/-speicherung und Datenkommunikation.

Für die meisten Anwendungszwecke ist die Digitalisierung des empfangenen Signals während der Signalaufbereitung und für Analog-Digital-Wandler (A/D-Wandler) mit einem Stromverbrauch im Sub- μ W- bis μ W-Bereich entscheidend.^[18] Logikverarbeitung und Speicherung der aufbereiteten Informationen ist für MNS ebenfalls unerlässlich. So wurde ein auf Nanomaterialien basierender logischer Betrieb mit einem Stromverbrauch im nW- bis μ W-Bereich vorgestellt,^[19] und es wurden nichtflüchtige Speichervorrichtungen mit einem Stromverbrauch für die Programmierung im Sub- μ W-Bereich realisiert,^[20] was aufgrund einer langfristigen Datenerhaltung und des geringen Stromverbrauchs für eine Datenspeicherung in zukünftigen drahtlosen MNS außerordentlich günstig ist. Im Allgemeinen verbraucht die Übertragung/Übermittlung von Daten bei einem drahtlosen MNS den Hauptanteil des Stroms. Zum Beispiel arbeiten modulare Produkte für energiesparende medizinische, industrielle und Verbraucheranwendungen wie das TI CC2560 von Texas Instruments und das BCM4329 von Broadcom mit einer Übertragungsgeschwindigkeit von 3–5 Mbps bei einem Stromverbrauch im mW-Bereich.^[21] Daher sind für das Erreichen eines langfristigen nachhaltigen Betriebs entweder Datenübermittlungsmodule mit noch geringerem Stromverbrauch oder ein neues Betriebssystem des MNS erforderlich. Auch wenn der Stromverbrauch von MNS eher gering ausfällt, wie in Abbildung dargestellt, so stellen sie doch eine nicht zu vernachlässigenden Komponente des gesamten Energiespektrums dar. Noch wichtiger für kleine elektroni-

sche Geräte ist jedoch, dass der Energieverbrauch nicht allein durch den Preis für Energie diktiert wird, wie es bei großformatigen Stromverbrauchern der Fall ist, sondern dass diese Energie überhaupt zur Verfügung steht, um den Betrieb des MNS zu ermöglichen. Herzschrittmacher sind ein typisches Beispiel dafür.

Praktisch sollten in Anwendungen wie der Umwelt- oder biomedizinischen Überwachung Abtastraten von einmal alle paar Minuten genügen, während in anderen Szenarien wie dem SHM hingegen Messungen im Abstand von ein paar Stunden ausreichen sollten. Der Betrieb eines drahtlosen MNS für derartige Anwendungen sollte daher sowohl einen aktiven als auch einen Standby-Modus mit niedrigen Betriebszyklen umfassen, da in den meisten Fällen das MNS bei minimalem Energieverbrauch ruht

und ein aktiver Betrieb des Systems nur periodisch, je nach eingestellter Abtastrate erforderlich ist (Abbildung 3). Die Speicherung des vom System in den Standby-Perioden zwischen zwei aktiven Perioden gewonnenen Stroms könnte ausreichen, um den Betrieb des MNS in den Spitzen des aktiven Modus zu ermöglichen. Die Hauptanforderung für die Energiegewinnung besteht also im Wesentlichen darin, den Stromverbrauch des Geräts im Standby-Modus und während des Übergangs vom Standby- zum aktiven Modus möglichst gering zu halten.

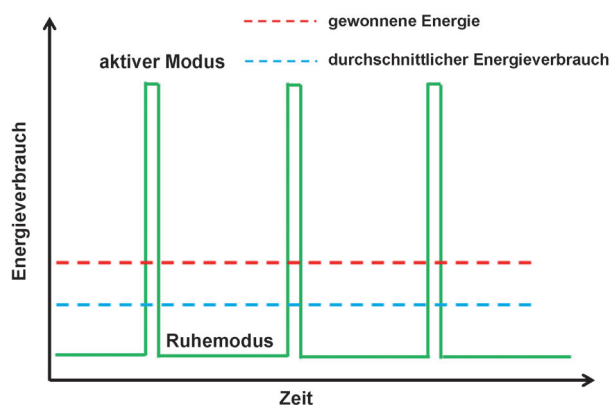


Abbildung 3. Ein MNS mit kurzen Aktivitätsphasen und langen Ruhepausen. Die im Ruhemodus gewonnene Energie kann das Bauteil im aktiven Modus für Abtastung, Datenverarbeitung und drahtlose Signalübermittlung mit Strom versorgen.

2.3. Autarke MNS

In den vergangenen Jahrzehnten wurden intensive Anstrengungen unternommen, um für verschiedene Anwendungen eine Mikro-/Nanotechnologie mit nie dagewesener Leistung zu konzipieren und zu entwickeln, was erst durch Fortschritte der Materialsynthese und Mikro-/Nanoherstellungstechnologien möglich wurde.^[22] Auch wenn Mikro-/Nanogeräte viel weniger Strom benötigen als ihre herkömmlichen Pendants,^[23] kann deren Stromversorgung dennoch eine Herausforderung darstellen. Praktisch jedes vorgestellte MNS wird entweder durch ein herkömmliches Stromkabel oder eine Batterie mit Strom versorgt, die beide um einiges größer sind als die mit Strom versorgten Geräte und daher die Größe des Gesamtsystems diktieren. Dieses herkömmliche Szenario der Stromversorgung führt auch zu Fragen in Bezug auf Ersatz/Wartung, Kosten und Umweltbelange, die eine weitere Entwicklung und praktische Anwendung der Mikro-/Nanotechnologie stark beeinträchtigen.^[24] Daher sollte ein Nanosystem nicht nur aus funktionalen Nanobauteilen bestehen, sondern auch aus nanoskaligen Energiequellen. Das Dilemma besteht jedoch darin, dass diese Energiequellen schon aufgrund ihrer Minigröße in ihrer Lebensdauer und Effizienz weitestgehend eingeschränkt sein können. Die Konzeption und Entwicklung von geeigneten Energiegewinnungsstrategien für miniaturisierte Stromversorgungseinheiten ist daher für eine Entfaltung des Potenzials der Mikro-/Nanotechnologie entscheidend.^[7c,25]

In der nahen Zukunft sollte die Forschung zur Mikro-/Nanotechnologie daher die Integration von Mikro/Nanobauteilen in ein multifunktionales System in Angriff nehmen, das drahtlos, autark und intelligent funktioniert und für Sensoren, Schalt- und Reaktions-, Kommunikations- und Regelsystem nutzbar ist.^[24,26] Dabei ist die Autarkie des MNS ohne Verwendung einer Batterie hochoberwünscht, insbesondere in Anwendungen wie der Fernerkundung und implantierten biomedizinischen Systemen,^[27] was nicht nur die Lebensdauer der Geräte verlängert, die Umweltbilanz verbessert und die Kosten des Gesamtsystems deutlich verringert, sondern auch die Anpassbarkeit dieser MNS an die Umgebung erhöht. Die Entwicklung einer Technologie, die eine Energiegewinnung aus der Umgebung sowie eine Umwandlung derselben in nutzbare elektrische Energie zur Durchführung autarker Funktionen des MNS ermöglicht, stellt die vielversprechendste Strategie zur Überwindung der derzeitigen, durch die herkömmlichen Stromversorgungsmethoden bedingten Herausforderungen und Hürden dar. Verglichen mit der in Speicherelementen (z. B. Batterien und Kondensatoren) gespeicherten Energie stellt die Umgebung ein nahezu unerschöpfliches Energiereservoir für potenzielle Anwendungen dar. Das Ziel der Energiegewinnungstechnologien für autarke MNS besteht daher in der Realisierung von Stromquellen, die innerhalb eines breiten Bereichs an Bedingungen über längere Zeiträume mit hoher Zuverlässigkeit arbeiten.

3. Auf Mikro-/Nanosystemen basierende Technologien zur Energiegewinnung

Es existiert eine ganze Reihe an Quellen, aus denen MNS aus ihrer nächsten Umgebung Energie beziehen können. Dazu gehören unter anderem Energie in natürlichen Formen wie Wind, Wasserfluss, Meereswellen und Solarkraft, mechanische Energie wie Vibrationen von Maschinen oder Motoren, thermische Energie wie Abwärme aus Heizgeräten und Geräten mit Joule-Erwärmung, Lichtenergie aus häuslicher oder städtischer Beleuchtung und aus Sonnenlicht sowie elektromagnetische Energie aus Induktionsspulen/Transformatoren und aus mobilen elektronischen Geräten. Darüber hinaus bietet auch der menschliche Körper selbst enorme Energiemengen, die zur Gewinnung und möglichen Nutzung in autarken MNS verfügbar sind: mechanische Energie aufgrund von Vibrationen und Körperbewegung, Atmung und sogar den Blutstrom in den Gefäßen, thermische Energie aus der Körperwärme sowie biochemische Energie, die bei physiologischen Prozessen und Stoffwechselreaktionen erzeugt wird. In diesem Abschnitt werden verschiedene Techniken zur Energiegewinnung genannt und deren Anwendungsaussichten in zukünftigen autarken MNS diskutiert.

3.1. Photovoltaik-Technologien zur Gewinnung von Solarenergie

Die Solarenergie stellt bei weitem die ergiebigste und am meisten genutzte erneuerbare Energiequelle dar. Die Sonneneinstrahlung liefert der Erde innerhalb einer Stunde mehr Energie als die gesamte Menschheit in einem Jahr weltweit verbraucht.^[28] Im Photovoltaik(PV)-Prozess wird die Sonneneinstrahlung unter Verwendung von Halbleitermaterialien, die einen photovoltaischen Effekt zeigen, in Strom umgewandelt. Die schnell wachsende PV-Technologie lieferte Ende 2011 bereits eine weltweite Gesamtkapazität von 64 GW ($1 \text{ GW} = 10^9 \text{ W}$).^[29] Trotz dieser beträchtlichen Kapazität macht die PV-Technologie jedoch nur 0.1 % der weltweiten Stromerzeugung aus,^[30] was im Wesentlichen daran liegt, dass die bestehenden PV-Technologien noch nicht in der Lage sind, Strom so effizient zu liefern, dass die durch die herkömmlichen Stromerzeugungswege festgelegte Netzparität erfüllt wird.^[31] Daher wurden enorme Anstrengungen unternommen und Ressourcen investiert, um neue Generationen von PV-Technologien zu entwickeln, die bei niedrigeren Kosten bessere Wirkungsgrade erzielen. Praktisch alle PV-Zellen oder Solarzellen umfassen einen p-n-Übergang, möglichst in verschiedenen Konfigurationen. Erst kürzlich wurden Solarzellen, die mehrere p-n-Übergänge enthalten, intensiv hinsichtlich einer effizienteren Absorption von Licht mit verschiedenen Wellenlängen untersucht, um so die inhärenten Ursachen für Verluste in herkömmlichen einfachen Zellen zu verringern. So wurde kürzlich durch eine Kombination von Mehrfachzellen und Konzentrator-Technologie ein Wirkungsgrad von 42.3 % erreicht.^[32] Der hohe Wirkungsgrad in Mehrfachzellen wird jedoch auf Kosten einer höheren Komplexität und eines höheren Herstellungspreises erreicht, was deren Anwendung einschränkt, hier im Wesentlichen auf Weltraumanwendungen, bei denen ein hohes Leistung/Ge-

wicht-Verhältnis erwünscht ist. Die historische Dominanz von Bauteilen mit von anorganischen Festkörpern gebildeten Übergängen in der PV-Technologie wird jetzt durch das Aufkommen einer neuen Generation von PV-Technologien infrage gestellt, die zum Beispiel auf nanostrukturierten Materialien oder leitfähigen Polymeren basieren, was die Aussicht auf eine Umwandlung von Sonnenenergie in Strom mit einzigartigen Eigenschaften bei niedrigen Kosten eröffnet. Die nachfolgende Diskussion der Gewinnung von Solarenergie legt ihren Schwerpunkt auf durch Mikro-/Nanosysteme ermöglichte PV-Technologien und deren potenzielle Anwendungen in MNS.

3.1.1. Farbstoffsolarzellen

Die von Michael Grätzel und Brian O'Regan 1991 entwickelte Farbstoffsolarzelle (FSZ)^[33] realisiert die optische Absorption und Ladungstrennung/-injektion durch die Kombination eines Farbstoffs als lichtabsorbierendes Material mit einem Halbleiter mit großer Bandlücke und nanokristalliner Morphologie als Photoanode. Diese Art von Solarzelle basiert auf ineinandergreifenden Netzwerken aus mesoskopischen Halbleitermaterialien mit Elektrolyten^[34] und stellt somit eine Alternative zu p-n-Übergängen in anorganischen Festkörperhalbleitern in herkömmlichen Solarzellen dar.

Als Photoanode für die FSZ wurde seit ihrer ersten Einführung typischerweise ein dreidimensionales Netzwerk aus zufällig verteilten TiO_2 -Nanopartikeln genutzt.^[33,35] Obgleich einfach und preiswert herzustellen, weisen die ungeordneten TiO_2 -Nanopartikel eine Vielzahl von Korngrenzen und somit zahlreiche Haftzentren auf,^[36] was nicht nur zu einer verstärkten Rekombination der Elektronen führt, sondern auch das Sammeln der angeregten Elektronen behindert und so den Gesamtwirkungsgrad beeinträchtigt. Konfigurationen mit einem höheren Grad an struktureller Ordnung als zufällig verteilte Nanopartikel sollten den Transport/das Sammeln der Elektronen erleichtern und daher den Wirkungsgrad erhöhen. Rasche Fortschritte wurden auch durch die Anwendung von ZnO -Nanomaterialien als transparente Photoanoden für FSZ erzielt.^[37] Die Kombination der piezoelektrischen, halbleitenden und Photoanregungseigenschaften von ZnO , sowie die einfachen Verfahren, die zur Synthese von verschiedenen ZnO -Nanostrukturen bei tiefen Temperaturen zur Verfügung stehen, erleichtern womöglich eine breitere Anwendung von ZnO in FSZ.^[22e,38] Neue Strategien, z. B. die Kombination von ZnO - oder TiO_2 -Nanodrähten (NW) mit dreidimensionalen optischen Fasern oder planaren Wellenleitern, haben sich für typische Probleme von auf eindimensionalen Nanostrukturen basierenden FSZ, wie eine unzureichende innere Oberfläche oder eine mangelhafte Farbstoffbeladung, als hilfreich erwiesen und bieten die Möglichkeit zur Herstellung von FSZ mit hoher Flexibilität, Anpassungsfähigkeit und verbessertem Wirkungsgrad für versteckt angebrachte Anwendungen.^[37b,39]

Auch bei der gezielten Synthese von Photosensibilisatoren und Elektrolyten zur Verbesserung der Energieumwandlungseffizienz von FSZ gibt es einige Fortschritte. Erst kürzlich wurde gezeigt, dass die Kombination eines Donor- π -

Brückenakzeptor-Zinkporphyrin-Farbstoffs und eines auf Tris(bipyridyl)cobalt(II/III) basierenden Redoxelektrolyten den Wirkungsgrad einer FSZ auf 12.3 % treiben kann, was mit der Leistung von Dünnschichtsolarzellen vergleichbar ist.^[40] Der in FSZ herkömmlicherweise verwendete flüssige Redoxelektrolyt, der zu Problemen hinsichtlich der Versiegelung und Langzeitstabilität führt, kann zur Verbesserung der Stabilität der FSZ durch einen festen p-Halbleiter ersetzt werden.^[41] Derzeit wird die Stabilität der FSZ durch eine Reihe von sowohl intrinsischen als auch extrinsischen Faktoren beeinträchtigt, z. B. Zersetzung der Elektrolyte und Farbstoffmoleküle durch erhöhte und schwankende Temperaturen, Feuchtigkeit, längerfristige Beleuchtung und Austritt von Dichtmittel. Bevor FSZ in vergleichbarem Maße wie die üblichen Silicium-Solarzellen praktisch angewendet werden können, müssen Wissenschaftler und Ingenieure noch beträchtliche Anstrengungen zur Verbesserung der Stabilität von FSZ unternehmen. Es ist auch technisch möglich, FSZ in flexiblen Formaten mit mechanischer Festigkeit und Anpassbarkeit für neue Anwendungen zu entwickeln.^[42] FSZ eignen sich durchaus zur Energieversorgung von dezentralisierten MNS für eigenständige und wartungsfreie Anwendungen, da die Hauptaufgabe von FSZ idealerweise die nachhaltige Umwandlung von Sonnenlicht in Elektrizität ist, ohne dass es ständig zu chemischen Umwandlungen oder einem Materialverbrauch im System kommt.^[43] Obwohl der Wirkungsgrad nach wie vor geringer ist als der der besten Dünnschichtzellen, können FSZ vermutlich doch mit den derzeit verfügbaren Optionen für eine Stromerzeugung konkurrieren, wenn das Preis/Leistungs-Verhältnis verbessert und die Netzparität erreicht wird, indem die Vorzüge neuer Herstellungstechnologien wie einem Rolle-zu-Rolle-Druckverfahren zur kostengünstigen Herstellung effizienter großformatiger FSZ genutzt werden.

3.1.2. Organische Solarzellen

Stimuliert durch die zunehmende Notwendigkeit der Erschließung von kostengünstigen erneuerbaren Energiequellen, wurden organische, polymerbasierte PV-Vorrichtungen (OPV) als eine äußerst kostengünstige Option zur Erzeugung von Energie aus Licht vorgestellt.^[44] Die Fähigkeit, die elektrische Leitfähigkeit durch molekulares/elektrochemisches Dotieren von Polymeren chemisch zu manipulieren, sowie die einfachen und preiswerten Verarbeitungstechniken haben der Anwendung von polymerbasierten Solarzellen einen beträchtlichen Schub versetzt. In organischen Solarzellen werden Exzitonen durch das Feld, das sich über einem Heteroübergang zwischen zwei verschiedenen organischen Materialien, den Donor- und den Akzeptormolekülen, aufbaut, in freie Elektron-Loch-Paare getrennt.^[45] Typische Bauteilarchitekturen von organischen Solarzellen umfassen einschichtige und zweischichtige Heteroübergänge, Bulk-Heteroübergänge und diffuse zweischichtige Heteroübergänge.^[45b] Der Wirkungsgrad für einschichtige und zweischichtige organische Solarzellen lag bei etwa 1 % oder darunter; allerdings richtet sich die Aufmerksamkeit seit neuestem im Wesentlichen auf in Lösung verarbeitete, polymere Bulk-Heteroübergangs(BHJ)-Solarzellen, die Wirkungsgrade von rund

6–8 % aufweisen, wobei die Polymereigenschaften, Morphologie und Struktur des Bauteils systematisch entwickelt wurden.^[46] Für organische Moleküle ist der optische Absorptionskoeffizient hoch, und die Herstellungskosten von organischen Solarzellen mit passablen Wirkungsgraden können im Vergleich zu den aktuellen Dünnschichtsolarzellen deutlich gesenkt werden. Wie auch bei FSZ kann die Herstellung von organischen Solarzellen, bedingt durch neue Produktionstechniken wie die Rolle-zu-Rolle-Verarbeitung, in großem Maßstab erfolgen, sodass ein Niveau erreichbar ist, bei dem OPV-Bauteile praktisch und konkurrenzfähig für die Energieversorgung von flexiblen MNS und sogar von Unterhaltungselektronik einsetzbar sind.^[47] Nichtsdestotrotz leiden die OPV-Zellen nach wie vor unter einigen Problemen, wie einem relativ geringen Wirkungsgrad, einer Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeits-/Temperaturveränderungen und einer instabilen Bauteilleistung. Die organischen Materialien in den OPV-Zellen sind anfällig hinsichtlich einer chemischen Zersetzung durch Sauerstoff, Feuchtigkeit oder sogar Reaktionen mit dem Elektrodenmaterial und einer physikalischen Zersetzung als Folge von morphologischen Veränderungen sowie einer räumlichen Diffusion der Materialien in den Zellen auf der Mikroskala.^[48] Für die Realisierung einer praktischen Nutzung von OPV-Techniken sollte sich die Aufmerksamkeit zusätzlich zur Verbesserung des Wirkungsgrads ebenso auf die Stabilität, die Kosten und die Verarbeitung von OPV-Zellen richten. Für ein besseres Verständnis sind tiefergehende Untersuchungen erforderlich, und auch – was noch viel wichtiger ist – um die Zersetzung, z. B. die Oxidation des organischen Materials bei Beleuchtung, und eine Effizienzabnahme aufgrund einer Mikrophasentrennung beim Tempern und im Betrieb zu verringern.

3.1.3. Quantenpunkt- und plasmonische Solarzellen

Halbleiter-Quantenpunkte (QP), in denen die Ladungsträger durch Potentialbarrieren räumlich eingeschränkt sind, haben aufgrund ihrer neuartigen optoelektronischen Eigenschaften,^[49] die durch einfaches Variieren der Abmessungen der QP eingestellt werden können, große Aufmerksamkeit erregt.^[50] Auf QP basierende Solarzellen haben in den letzten Jahren ebenfalls einiges Interesse geweckt, und zwar aufgrund der Möglichkeit, die Energieumwandlungseffizienz über die von Shockley und Queisser postulierte Grenze für siliciumbasierte Solarzellen zu heben.^[51] Bei der Untersuchung von Photoelektroden, die auf 3D-Anordnungen von QP verschiedener Materialien basieren, wurden beträchtliche Fortschritte erzielt.^[52] Die vergleichsweise delokalisierten, dabei aber noch immer quantisierten Zustände, die sich aus der QP-Anordnung ergeben, können die Erzeugung einer Mehrexzitonenerzeugung (MEG) erleichtern, also die Erzeugung von mehreren Elektron-Loch-Paaren durch Absorption eines einzelnen Photons, und so den Wirkungsgrad von Solarzellen beträchtlich erhöhen. Dabei stellt die Messung der genauen Effizienz einer MEG experimentell eine Herausforderung dar und so haben die offensichtlichen Unstimmigkeiten zwischen den berichteten Werten der Quantenausbeuten in diesem Bereich für einige Kontroversen gesorgt.^[53] Eine detaillierte Diskussion über die Kontroverse,

den Stand und die Aussichten der Erforschung der MEG in nanokristallinen QP findet sich an anderer Stelle.^[54] Quantenpunkte können auch ähnlich wie die Farbstoffe in den Farbstoffsolarzellen wirken,^[55] wobei QP allerdings einige Vorteile aufweisen, z. B. die Möglichkeit, die optischen Eigenschaften durch die Abmessungen abzustimmen, eine bessere Übergangsbildung und – was noch wichtiger ist – eine Quanteneffizienz von mehr als 1 durch effiziente MEG-Effekte.^[53] Strukturen, die aus ineinandergreifenden, aus QP und organischen Halbleiterpolymeren gebildeten Übergängen bestehen, können ebenfalls Licht effizient in Strom umwandeln.^[56] Die kürzlich gezeigte Möglichkeit der Dotierung von QP mit Metallverunreinigungen ermöglicht zusammen mit der Variation der Abmessungen eine noch gezieltere Steuerung der QP-Eigenschaften. Vor kurzem wurde über einen rekordverdächtig hohen Wirkungsgrad von 5.4 % durch Dotierung von CdS-QP mit Mn²⁺ berichtet.^[57]

Das neue Gebiet der Plasmonik bietet darüber hinaus Möglichkeiten, Licht auf einer Nanoskala zu leiten und zu lokalisieren und so neue photonische/optoelektronische Anwendungen zu entwickeln.^[58] Konzepte, die auf Oberflächenplasmonen unterstützenden metallischen Nanostrukturen basieren, können auch verwendet werden, um die Absorption von PV-Bauteilen zu verbessern, indem sie eine effizientere Photonenverwertung und eine signifikante Verringerung der physikalischen Dicke von PV-Bauteilen ermöglichen.^[59] Dabei verbessern die metallischen Nanostrukturen auch die Leistung von PV-Bauteilen, indem sie frei ausbreitende ebene Wellen von der Sonne in der absorbierenden dünnen Halbleiterschicht einfangen und einkoppeln, und Sonnenlicht in auf der Metall/Halbleiter-Grenzfläche getragenen Oberflächenplasmonmoden einkoppeln, sowie Moden in der Halbleiterplatte leiten. Diese Plasmonkoppelungen sind für die Verbesserung der PV-Leistung günstig, die durch erst kürzlich entwickelte, preisgünstige und skalierbare Techniken zur Herstellung von definierten metallischen Nanostrukturen mit einer hochentwickelten Steuerung der nanoskaligen Abmessungen erst ermöglicht wird. Aufgrund der resonanten Natur des Plasmoneneffekts können Verbesserungen der Absorption jedoch nur bei bestimmten Wellenlängen erreicht werden. Jüngste Fortschritte zeigen, dass die Breitbandabsorption in plasmonischen Solarzellen durch die gezielte Entwicklung von plasmonischen Nanostrukturen, die das einfallende Licht stark und über einen weiten Winkelbereich streuen, bei gleichzeitiger Minimierung der nachteiligen Partikelabsorption verbessert wird und ein Wirkungsgrad von 8.1 % erreichbar ist.^[60]

3.1.4. Niederdimensionale nanostrukturierte Solarzellen

Wie aus der oben dargestellten Diskussion ersichtlich, hängt die Verbesserung der Leistung von PV-Bauteilen weitestgehend von der Optimierung der Photonenabsorption und der Sammlung photoinduzierter Ladungsträger ab.^[61] Eine gleichzeitige Optimierung beider Prozesse kann sich bei Solarzellen mit herkömmlicher Struktur dennoch als nicht trivial erweisen, und zwar aufgrund des Dilemmas zwischen der Verbesserung der optischen Absorption und der Minimierung der Rekombination. Von neuen Konfigurationen,

z.B. einem geordneten Array von eindimensionalen Nanostrukturen, wird erwartet, dass diese nicht nur die Lichtabsorption verbessern und eine bessere Grenzflächen-/Übergangsbildung unterstützen, sondern auch den Transport und das Einfangen der Elektronen erleichtern.^[61,62]

Die Verbesserung der Photonenabsorption von PV-Bauteilen, die durch geordnete Anordnungen von niederdimensionalen Nanostrukturen ermöglicht wird, wurde sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht,^[63] und es wurde eine starke optische Breitbandabsorption beobachtet, die mit Dünnschichtstrukturen nicht erreichbar ist. Die Fähigkeit, die Photonenabsorption über gezielt hergestellte Nanostrukturen zu verbessern, bietet eine Möglichkeit, die erforderliche Gesamtmenge an aktivem Material für die Herstellung von Solarzellen signifikant zu verringern. Sowohl Material, Form, Morphologie und Abmessungen von NW als auch die Periodizität der Anordnung lassen sich jeweils manipulieren, um das Absorptionsspektrum der frisch hergestellten Solarzelle maßzuschneidern.^[64] In herkömmlichen, ebenen Dünnschichtsolarzellen werden die Ladungsträger entlang der gleichen Achse gesammelt, in der einfallende Photonen absorbiert werden, was eine ausreichende Dicke des hochwertigen Kristallfilms erfordert. Solarzellen, die aus einer Anordnung von vertikal ausgerichteten, eindimensionalen Nanostrukturen aufgebaut sind, können das Sammeln der photoinduzierten Elektronen durch Orthogonalisierung und Trennung von Lichtausbreitung und Elektronensammlung jedoch verbessern (Abbildung 4a). Demzufolge kann der Diffusionsweg für photoangeregte Minoritätsladungsträger verringert werden, und ein effizientes Sammeln der La-

dungsträger kann selbst in Materialien mit geringer kristalliner Qualität erreicht werden,^[37a,63b,65] was zu einer Entspannung der strengen Anforderungen der Materialherstellung und somit zu einer beträchtlichen Kostenverringerung beiträgt.

Eindimensionale Nanostrukturen wurden intensiv untersucht und in allen oben erwähnten Arten von PV-Bauteilen verwendet.^[66] Zum Beispiel wurden für FSZs, die auf TiO_2 -NW oder ZnO -NW basieren, Wirkungsgrade um 10 bzw. 3 % berichtet.^[37a,67] Auf Si-NW-Anordnungen basierende Solarzellen mit einem prognostizierten Wirkungsgrad von 17.4 % sowie InP-Nanosäulen-Anordnungen mit einem Wirkungsgrad von 8.1 % wurden ebenfalls vorgestellt.^[68] Darüber hinaus konnte die Leistungsfähigkeit von auf NW-Anordnungen basierenden Solarzellen durch eine stärkere Farbstoffabsorption^[69] und verringerte Oberflächenrekombination verbessert werden.^[70] Innovative Konfigurationen, z.B. Tandem/Kern-Schale-Strukturen und 3D-Wicklungen zwischen NW und lichtdurchlässigen Medien, wurden ebenfalls hinsichtlich einer Verbesserung des Wirkungsgrads von auf 1D-Nanostrukturen basierenden Solarzellen untersucht^[39,71] (Abbildung 4b).

Unter Nutzung des durch nanoskalige Strukturen ermöglichten, verbesserten Photoneneinfangs und Photoladungsträgersammlung ist die Herstellung von hocheffizienten Solarzellen möglich, vorzugsweise in flexiblen Formen und über skalierbare Prozesse mit sehr niedrigen Kosten für potenzielle Stromversorgungsanwendungen in zukünftigen MNS. Es sind aber noch mehrere technische Herausforderungen wie die Ladungsträgerrekombination, mechanische und chemische Stabilität, Morphologiesteuerung und Prozessskalierbarkeit zu meistern, bevor die vielversprechenden Vorteile der 1D-nanostrukturierten Solarzellen praktisch realisiert werden können. Zusätzlich zum Fortschritt beim Verständnis von grundlegenden Aspekten der Leistung von Solarzellen sollten auch technische Probleme wie eine skalierbare Produktion, die Modulintegration und das Einkapseln der Bauteile angegangen werden.^[62]

3.2. Die künstliche Photosynthese von Solarbrennstoff

Während die PV-Technologie eine direkte Erzeugung von Strom aus Sonnenlicht bietet, kann sie doch nicht effizient Brennstoffe erzeugen, in denen die Energie des Sonnenlichts gespeichert und anschließend zu einem beliebigen Zeitpunkt wieder genutzt werden kann.^[72] Zudem ist die Einstrahlung von Sonnenlicht über die Zeit nicht konstant, sodass praktikable Ansätze zum Sammeln und Speichern von Solarenergie in einfach zugänglichen Medien erforderlich sind.^[72b] Die künstliche Photosynthese, ein chemischer, die natürliche Photosynthese nachbildender Prozess, erregt seit kurzem viel Aufmerksamkeit, weil dadurch die Lichtenergie synthetisch in Form von chemischer Energie gespeichert werden kann. Die Photoelektrolyse von Wasser ist eine Variation der künstlichen Photosynthese, bei der Wasser unter Verwendung von Sonnenlicht in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird. Ein künstliches Photosynthesesystem für die Erzeugung von Solarbrennstoff erfordert typischerweise Antennen-Reakti-

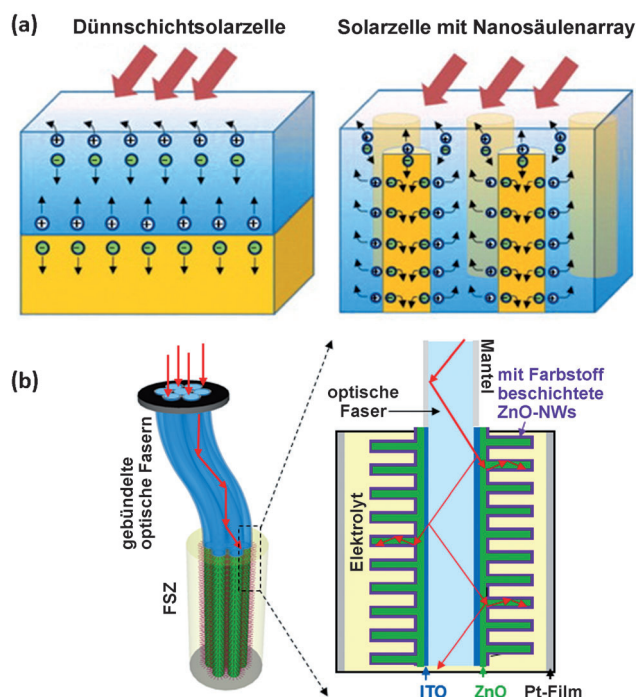


Abbildung 4. a) Ladungstrennung in planaren Dünnschichtsolarzellen und Nanodraht/Nanosäulen-basierten Solarzellen (aus Lit. [63b], Copyright 2009 Nature Verlagsgruppe) und b) eine auf optischen Fasern basierende, dreidimensionale Solarzelle (aus Lit. [39b]).

onsenzentrum-Komplexe, um ein elektrochemisches Potential aufzubauen, sowie geeignete Katalysatoren zur Oxidation von Wasser und zur Reduktion der Substrate zu Wasserstoff.^[72a] Was die Konzipierung von Technologien zum Nachahmen der natürlichen Photosynthese und die Entwicklung einer effizienten Technologie zur Wasserspaltung angeht, wurden beachtliche Fortschritte erreicht.^[73] Bei der Entwicklung einer effizienten photoelektrochemischen Wasserspaltungszelle wurden vorwiegend Konfigurationen mit mehreren Übergängen untersucht, die Halbleiter mit verschiedenen Bandlücken umfassen, wobei die sich ergänzende Absorption und die verbesserte Stabilität ausgenutzt wurden.^[73c,74] Weitere Bemühungen konzentrierten sich auf die Entwicklung neuer Materialien zur Optimierung von sowohl Anoden- als auch Kathodenprozessen und auf die Vernetzung von Photoelektrolysezellen mit anderen Strukturen, z. B. PV-Zellen, die zusätzliche Spannung zum Betreiben der Wasserspaltungsreaktionen bieten und so den Gesamtwirkungsgrad erhöhen.^[73c,75] So wurde eine monolithische PV-Elektrolyse-Konfiguration mit mehreren Übergängen und einem Wirkungsgrad von 16% für die Solarenergie-Wasserstoff-Umwandlung unter Verwendung eines GaInP₂/GaAs-Systems vorgestellt.^[76] Seit kurzem wächst auch das Interesse an einer Verwendung von nanostrukturierten Materialien als Photoanode in Photosyntheseanwendungen, wodurch die große Oberfläche, die kurze laterale Diffusionslänge und die geringe Reflexion dieser nanostrukturierten Materialien ausgenutzt werden können.^[77] Die Verwendung von strukturierten, auf Halbleiter-NW basierenden Photoelektroden mit bevorzugter Bandlücke und einem in die Bandlücke eingefügten Zwischenenergieniveau wurde ebenfalls hinsichtlich der Verbesserung des Wirkungsgrads der Wasserspaltung durch Verstärkung der Lichtabsorption im sichtbaren Bereich und verbesserter Elektronentransfereffizienz durch die einkristalline Natur der niederdimensionalen Halbleiternanostrukturen untersucht.^[78] Hohe Aspektverhältnisse der Photoelektrodenoberfläche, die durch eine Steuerung der Morphologie der Nanostrukturen ermöglicht werden, ermöglichen zudem die Verwendung von weniger aktiven, aber billigeren Katalysatoren. Die Fähigkeit zur Abstimmung der Zusammensetzung der Nanomaterialien auf atomarer Ebene und zur Synthese von Nanostrukturen mit verschiedenen Morphologien, und zwar jeweils auf kontrollierte Weise, könnte sich durch ein effizienteres Lichtabsorptionsmanagement ebenfalls vorteilhaft auf den Wirkungsgrad in künstlichen Photosyntheseanwendungen auswirken.

Fragestellungen der geringen photokatalytischen Effizienz oder des Hochskalierens von Herstellungsprozessen müssen ebenfalls angemessen behandelt werden, bevor künstliche Photosynthesysteme in praktischen Anwendungen kostengünstig eingesetzt werden können. Zudem ist es ebenso wichtig, künstliche Photosynthesysteme auf bezahlbare und umweltverträgliche Weise unter Verwendung reichlich verfügbarer Materialien für eine Energieumwandlung und -speicherung zu entwickeln.^[72b] Es ist zu erwarten, dass künstliche Photosynthesysteme eine potenziell wichtige Rolle bei der Bereitstellung von nachhaltigen und sauberen Energiequellen für MNS in Anwendungen wie Umweltüberwachung oder Fernerkundung spielen werden, wobei

das künstliche Photosynthesystem die erzeugte Solarenergie in Brennstoff umwandeln und für spätere Anwendungen im System speichern kann, was so die Möglichkeit von autarken MNS eröffnet.

3.3. Gewinnung von thermoelektrischer Energie

In den letzten Jahrzehnten ist das Interesse an thermoelektrischen (TE) Materialien für eine direkte Energiegewinnung aus natürlichen Wärmequellen und von Motoren abgegebener Abwärme kontinuierlich gestiegen,^[79] da man sich hiervon eine Verringerung des Verbrauchs an fossilen Brennstoffen und somit der CO₂-Emissionen erhofft. Zusätzlich zur Nutzung von Wärme im makroskopischen Bereich, richtete sich das Augenmerk auch auf die Nutzung der von Menschen abgeführten Wärme zum Betreiben von miniaturisierten Sensoren in Anwendungen wie einer biomedizinischen Überwachung und „Body-Area“-Netzwerken (BAN).^[80]

Die direkte Erzeugung von Strom durch einen Temperaturgradienten, also Thermoelektrizität, basiert auf dem Seebeck-Effekt, bei dem ein Gleichgewicht zwischen der Ladungsträgerdiffusion von der heißen zur kalten Seite des Materials und eine Wanderung der Ladungsträger von der kalten zur heißen Seite aufgrund eines angelegten elektrischen Feldes erreicht wird. Als Resultat des Temperaturgradienten baut sich im Innern des Materials ein elektrochemisches Potential auf, das einen externen Verbraucher mit Strom versorgen kann.^[79a] Die Effizienz der TE-Umwandlung wird im Wesentlichen durch $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ beschrieben, wobei ZT der Gütefaktor des Materials ist und S , ρ , κ sowie T für den Seebeck-Koeffizienten, den elektrischen Widerstand, die thermische Leitfähigkeit des Materials bzw. die absolute Temperatur stehen.^[81] Für eine effiziente TE-Umwandlung und mit herkömmlicher Stromerzeugung konkurrenzfähige, praktische Anwendungen sind große ZT -Werte erwünscht.^[82] Diese ließen sich durch eine Verringerung der thermischen Leitfähigkeit, Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und Maximierung der Ladungsträgerkonzentration erreichen. Was die Suche und Konzipierung von Materialien mit optimierten TE-Eigenschaften angeht, gibt es intensive Forschungsbemühungen, die sich in zwei Hauptzweige aufteilen lassen: die Entwicklung von hochentwickelten TE-Bulkmaterialien und die Untersuchung von niederdimensionalen Materialsystemen.^[83]

3.3.1. Hochentwickelte thermoelektrische Bulkmaterialien

Hier führte ein synergistischer „Klapper“-Effekt, der durch das Füllen von Lücken mit extrinsischen Gastatomen ermöglicht wird, zu einer signifikanten Verbesserung von auf Skutteruditen basierenden TE-Bauteilen, wobei der ZT -Wert von 1.25 bei höheren Temperaturen durch eine gleichzeitige Verringerung der thermischen Gitterleitfähigkeit und eine weitere Optimierung der Ladungsträgerkonzentration erreicht wurde.^[84] Eine ähnliche Strategie wurde auch bei auf Clathraten sowie auf intermetallischen, halben Heusler-Legierungen basierenden TE-Anwendungen untersucht,^[79c,83c]

wobei jüngste Fortschritte für $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ bei 900 K einen $ZT=1.35$ und für n-Typ-Clathrate bei Raumtemperatur einen $ZT=0.4$ ergaben,^[85] was zeigt, dass sich herkömmliche Hochtemperatur-TE-Materialien wie p-Typ-Si-Ge-Legierungen in zukünftigen Anwendungen potenziell ersetzen lassen.^[86] Auch Metalloxide haben erst kürzlich Interesse hinsichtlich Hochtemperatur-TE-Anwendungen auf sich gezogen und zeigen vielversprechende Ergebnisse, insbesondere für p-Typ-TE-Materialien.^[87] Die Forschung hinsichtlich einer Entwicklung von verschiedenen Derivaten von Chalkogenid-Verbindungen, den bisher am meisten eingesetzten TE-Materialien für Anwendungen nahe Raumtemperatur bis zu mittleren Temperaturen, hat zu beträchtlichen Fortschritten bei TE-Bauteilen mit besserem Leistungsvermögen geführt,^[88] und damit nicht nur die TE-Leistung in gewöhnlichen Temperaturbereichen verbessert, sondern auch deren Anwendung zu noch tieferen Temperaturen hin ausgeweitet.

Trotz der Möglichkeiten, die diese TE-Bulkmaterialien bieten, und trotz des erreichten Fortschritts steht die geringe Effizienz einer breiteren Anwendung der aktuell verfügbaren TE-Bauteile im Weg. Die jüngsten Bemühungen zur Herstellung von nanostrukturierten TE-Bulkmaterialien haben allerdings zu beachtlichen Verbesserungen der TE-Eigenschaften geführt. Darunter haben Nanokomposite aus TE-Bulkmaterialien sich als am vielversprechendsten für kommerzielle Anwendungen erwiesen, und zwar weil diese sich großtechnisch herstellen lassen und mit bestehenden TE-Bauteilkonfigurationen kompatibel sind.^[79a,b] Die Implementierung von Nanokompositen hat zu beachtlichen Steigerungen der ZT -Werte in verschiedenen Materialsystemen geführt,^[88c,89] weil die Nanostrukturen innerhalb dieser Materialien kleiner sind als die mittlere freie Phononenweglänge, jedoch größer als die mittlere freie Weglänge für Ladungsträger, wodurch Phononen an den Grenzflächen stärker gestreut werden als Ladungsträger.^[79a] Unter Verwendung von nanostrukturierten Bulk- Bi_2Te_3 -Legierungen wurde vor kurzem ein solarthermoelektrischer Hochleistungsgenerator (STEG) mit einem Wirkungsgrad für die Umwandlung von Solarwärme in elektrische Energie von 4,6 % verwirklicht, der einen 7- bis 8-mal höheren Wert aufweist als der bislang beste flache STEG und Potenzial für praktische großformatige Anwendungen zeigt (Abbildung 5).^[90] Trotz dieser Fortschritte müssen noch viele Faktoren, wie die Steuerung der Nanostrukturbildung und die Mechanismen zur Verbesserung der TE-Leistung durch Nanokomposite, sehr viel besser verstanden werden. Zudem müssen für nachhaltige und umweltverträgliche Anwendungen noch Hochleistungs-TE-Materialien ohne toxische Substanzen wie Tellur und Blei gefunden werden.

3.3.2. Niederdimensionale nanostrukturierte TE-Materialien

Inspiziert durch vorherige theoretische Vorhersagen^[91] und mithilfe der erst kürzlich erworbenen Fähigkeit zur Synthese von nanostrukturierten Materialien in verschiedenen Dimensionen,^[92] ist es nun möglich, TE-Eigenschaften von Materialien auf bisher nicht verfügbare Art und Weise zu modulieren und zu verbessern, und zwar im Wesentlichen über Dimensionseinschränkungseffekte der elektronischen

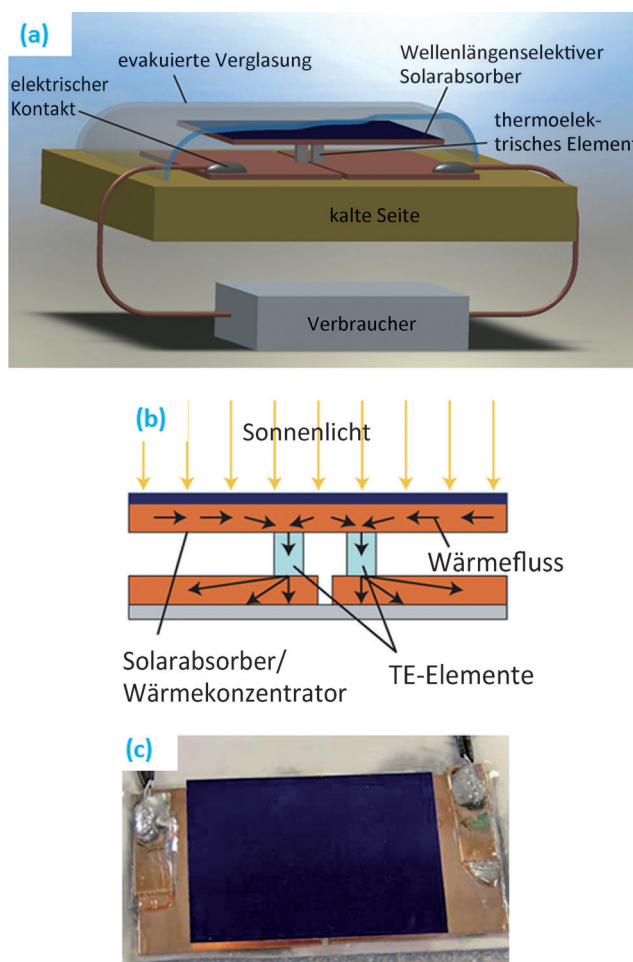


Abbildung 5. Struktur von solarthermoelektrischen Generatoren (STEG), die auf nanostrukturierten Bulkmaterialien basieren. a) Darstellung der STEG-Zelle, b) Darstellung einer thermischen Konzentration und c) Draufsicht auf ein reales STEG-Bauteil (aus Lit. [90]; Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung der Nature Verlagsgruppe, Copyright 2011).

Bandstrukturen und verbesserte Phononenstreuung aufgrund vergrößerter Grenzflächen und Oberflächen.^[93] Durch die Möglichkeit zur Synthese von nanostrukturierten Materialien mit definierter Dimensionalität kann ein Größenquantisierungseffekt für Elektronen im Raum erreicht werden, was die elektronische Zustandsdichte (DOS) nahe am Fermi-Niveau und so den thermoelektrischen Leistungsfaktor erhöht. Aufgrund des erhöhten Oberfläche/Volumen-Verhältnisses und so der größeren Menge an Oberflächen-/Grenzflächenzuständen, kann die Phononstreuung an Oberflächen und Grenzflächen in Nanomaterialien beträchtlich verstärkt werden, jedoch nicht auf Kosten der elektronischen Leitfähigkeit, was als zentraler Beitrag zu einer wesentlichen Verbesserung einiger TE-Anwendungen betrachtet wird.^[91c,94] Halbleiter-NW wurden als vielversprechende TE-Materialien untersucht. Allerdings ist die Genauigkeit der ZT -Messungen in diesen Experimenten weiterhin zweifelhaft. Eine praktische Herausforderung zur Charakterisierung von TE-Eigenschaften von niederdimensionalen Nanostrukturen liegt in der zunehmenden Oberflächenstreuung von Elektronen, was

diese Messungen probenabhängig macht.^[95] Unter diesen niederdimensionalen TE-Materialien zeigen Silicium-NW mit kleinen Durchmessern interessante und vielversprechende TE-Eigenschaften, wobei der berichtete ZT -Wert bei Raumtemperatur 0.6 beträgt^[92b] und bei 200 K an den ZT -Wert von kommerziellen Bauteilen heranreicht. Die Herstellungstechniken zur Synthese dieser Nanostrukturen können jedoch nicht so ohne weiteres auf kommerzielle Bauteile übertragen und hochskaliert werden. Zudem stellt die Konstanz der TE und anderer Eigenschaften der nach der Herstellung nicht weiter behandelten Nanomaterialien eine weitere Aufgabe dar, die erst angemessen gelöst werden muss, bevor eine wie auch immer geartete praktische Anwendung dieser Nanomaterialien für die Gewinnung von TE-Energie erfolgen kann.

TE-Generatoren haben in den vergangenen Jahrzehnten zuverlässig Strom für Anwendungen in abgelegenen Gebieten und für extraterrestrische Anwendungen geliefert.^[79b] Werden dieses Materialkonzept sowie die hochentwickelten Herstellungstechniken umgesetzt, so könnten TE-Systeme nicht nur die Abwärme von Maschinen auf der Makroskala nutzen, um Umweltproblemen global zu begegnen, sondern sie könnten auch als mögliche Energiequelle dienen beim Betrieb kleiner elektronischer Systeme in Anwendungen wie der auf MNS basierenden Gesundheitsüberwachung durch direkte Umwandlung von durch den menschlichen Körper abgestrahlter Wärme in Strom.^[80b,96]

3.4. Die nanobasierte piezoelektrische mechanische Energiegewinnung

Auf Vibrationen basierende, mechanische Energie ist noch ubiquitärer vorhanden als Solarenergie und thermische Energie und überdies besser zugänglich. Mechanische Vibrationen mit Frequenzen in einem breiten Bereich von wenigen Hz bis mehreren kHz kommen in der Umgebung in reichem Maße vor, wobei Energiedichten von wenigen Hundert Mikrowatt bis hin zu Milliwatt pro Kubikzentimeter erreicht werden können,^[97] was den kontinuierlichen und anpassbaren Betrieb von Sensoren, elektronischen Geräten und Systemen möglicherweise erleichtern kann, insbesondere in Umständen, in denen andere Energiequellen wie Solar- oder thermische Energie nicht ohne weiteres zur Verfügung stehen.^[7a,98] Zur Umwandlung von mechanischer Energie in Strom wurden mehrere Methoden entwickelt, wie unter anderem die elektromagnetische Induktion, der elektrostatische Generator sowie piezoelektrische Materialien.^[99] Darunter hat die Gewinnung von mechanischer Energie mithilfe piezoelektrischer Materialien aufgrund der Möglichkeit, mechanische Energie direkt in Elektrizität umzuwandeln, und der Machbarkeit von integrierten Anwendungen immenses Interesse auf sich gezogen. Bleizirconattitanat (PZT) ist das am meisten verwendete Material für die Gewinnung von mechanischer Energie.^[100] Allerdings bringt die extreme Brüchigkeit von PZT-Keramiken sowie das Vorhandensein von Blei Probleme in Bezug auf Zuverlässigkeit, Dauerhaftigkeit und Sicherheit für einen langfristigen, nachhaltigen Betrieb mit sich.

Kürzlich wurde gezeigt, dass piezoelektrische ZnO-Nanodrähte ein vielversprechender Kandidat für die Gewinnung von mechanischer Energie auf der Mikro-/Nanoskala in verschiedenen Konfigurationen von Nanogeneratoren (NG) darstellen^[101] und Potenzial als nachhaltige, effiziente und umweltverträgliche Stromquelle für autarke MNS bieten. Insbesondere übertreffen piezoelektrische NW ihre großen Pendants und zeigen einen verbesserten piezoelektrischen Effekt, überlegene mechanische Eigenschaften sowie eine extreme Empfindlichkeit gegenüber schwächsten Vibrationen.^[97b,102] Die Stromerzeugung unter äußerer Spannung in piezoelektrischen NW basiert im Wesentlichen auf dem Fehlen von Zentrosymmetrie in der Kristallstruktur und dem Vorhandensein eines piezoelektrischen Potentials oder Piezopotentials, was auch das grundlegende Konzept im neuen Bereich der Piezotronik ist.^[15,103] Theoretische Rechnungen für ZnO-NW in klemmenfreien Konfigurationen mit einer am freien Ende angelegten äußeren Kraft zeigten, dass aufgrund der Kristallgitterverzerrung auf den Seitenflächen der NW ein Piezopotential induziert werden kann, wobei die berechnete Verteilung des elektrischen Feldes über den Nanodraht im Einschub von Abbildung 6 gezeigt ist.^[104] Anschließend daran wurden auch theoretische Untersuchungen an piezoelektrischen Nanomaterialien in verschiedenen Morphologien und Konfigurationen durchgeführt, um das grundlegende Verständnis und die damit verbundene Bauteilentwicklung zu fördern.^[105] So wurde gezeigt, dass die berechnete Verteilung des Piezopotentials bei einer typischen Konfiguration aus doppelt geklemmten NW auf flexiblen Substraten in der c -Achse von ZnO-NW und entlang der Dehnungsrichtung mit Werten bis sogar in den Bereich von einhundert Volt hinein liegt, sofern die beträchtlich verringerte Ladungsträgerkonzentration berücksichtigt wird.^[105b] Diese bedeutsame Erkenntnis hat dann die nachfolgenden Fortschritte im Bereich der NG gelenkt (Einschub in Abbildung 6). Frühere Forschungen deuten jedoch darauf hin, dass die Dichte in ZnO-NW eine wesentliche Rolle bei der abgegebenen Leistung von NG spielt.^[106] Die experimentell beobachtete Ausgangsspannung ist viel geringer als das theoretisch berechnete Piezopotential, das bei vorhandener Dotierung im Material vorhanden ist, und zwar aufgrund der Tatsache, dass die durch mechanische Deformation induzierte positive Seite des Piezopotentials partiell durch freie Elektronen abgeschirmt wird, die in ZnO-NW vom n -Typ dominieren. Die negative Seite des Piezopotentials bleibt so lange erhalten, wie die Donorkonzentration nicht zu hoch ist, was für unbeabsichtigt dotiertes, frisch hergestelltes ZnO vom n -Typ der Fall ist. Weitere theoretische Rechnungen sagen voraus, dass das Piezopotential auf der positiven Seite um einen Faktor von fast 10 im Vergleich zur negativen Seite verringert wird, wenn die n -Dotierung $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ erreicht. Daher ist zu erwarten, dass das Piezopotential signifikant erhöht werden kann, wenn die Trägerdichte in ZnO mit technischen Methoden verringert werden kann.^[14a,107] Basierend auf diesen physikalischen Grundlagen hat sich die abgegebene Leistung von NG in den letzten Jahren dramatisch verbessert und kann jetzt für den Betrieb von kommerzieller Elektronik genutzt werden. Die Auftragung in Abbildung 6 gibt den Technologiefortschritt

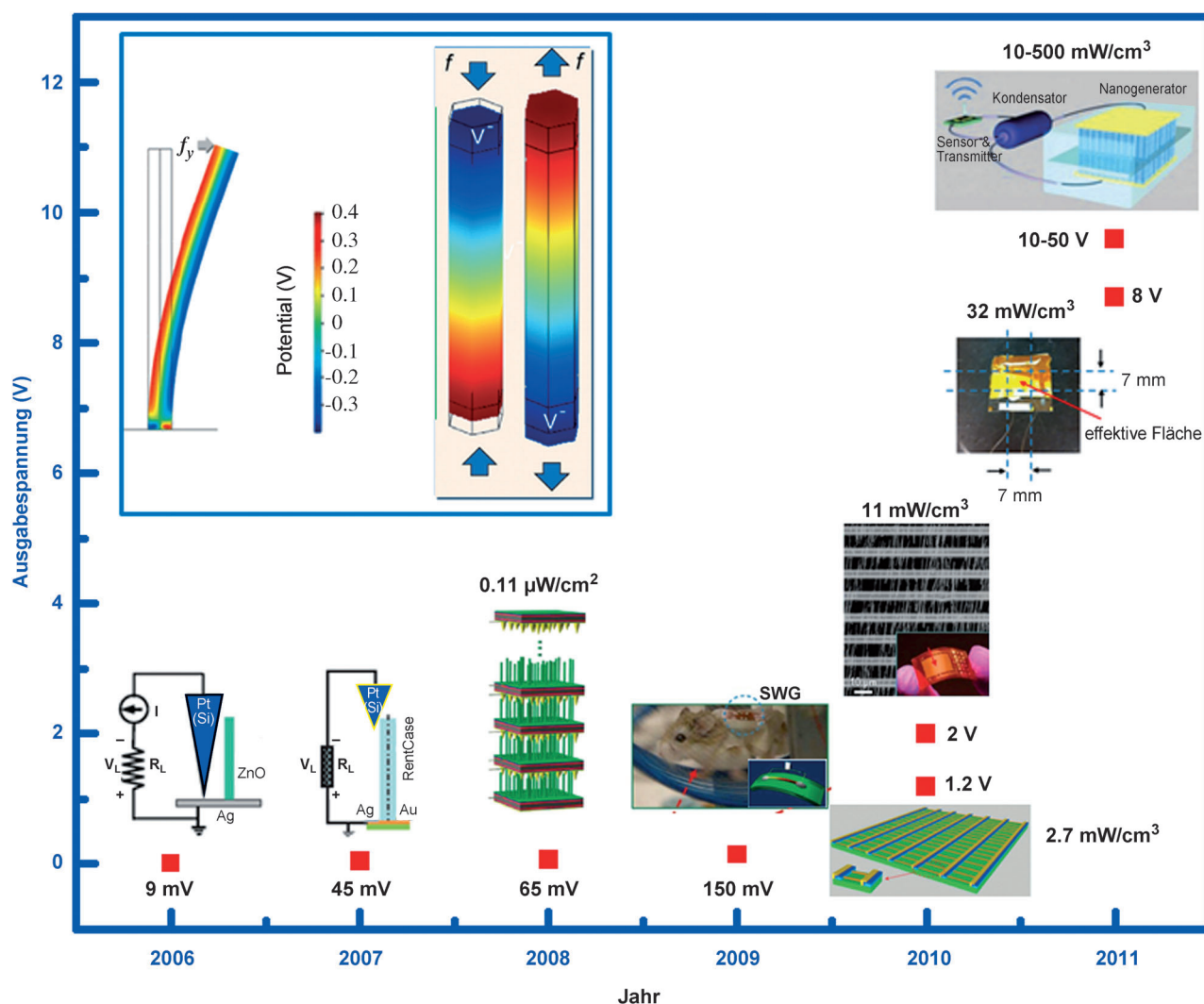


Abbildung 6. Erhöhung der Ausgabespannung von Nanogeneratoren, die auf verschiedenen ZnO-Nanodraht-Konstruktionen basieren. Die jeweils ausgegebene Leistungsdichte ist ebenfalls angegeben. Der Einschub zeigt die simulierten piezoelektrischen Potentialverteilungen in den Nanodrähten des Nanogenerators, die transversal oder axial belastet werden (aus Lit. [104]). SWG = Einzeldrahtgenerator.

wieder, der durch auf ZnO-NW basierenden NG in den letzten Jahren erreicht wurde.

Der erste Beleg für eine dehnungsinduzierte Stromerzeugung aus piezoelektrischen NW erfolgte unter Verwendung von Rasterkraftmikroskopie (AFM) an Arrays vertikal angeordneter ZnO-NW in einer klemmenfreien Konfiguration.^[108] Der zwischen der AFM-Spitze und dem ZnO-NW gebildete Schottky-Kontakt führt zu einer unipolaren elektrischen Leistungsabgabe (Abbildung 7a). Ähnliche Experimente wurden anschließend an einzelnen ZnO-Drähten mit größeren Abmessungen sowie NW aus anderen Wurtzit-Materialien wie CdS, InN und GaN durchgeführt, wobei die Leistungsabgaben mit mehreren mV bis 1 V ähnlich groß waren.^[109] Inspiriert durch diese ersten Beispiele für die Gewinnung von mechanischer Energie im Nanobereich, wurde die Verwendung von AFM-Spitzen mit einem ersten Prototyp mit integrierten NG für mögliche leistungsstarke Anwendungen auf Pt-beschichtete gezackte Elektrodenanordnungen erweitert, die ultraschallinduzierte Vibrationen der ver-

tikal angeordneten ZnO-NW in Strom umwandeln.^[101a] Aufgrund der In-situ-Gleichrichterwirkung des zwischen der oberen Elektrode und den NW gebildeten Schottky-Kontakts zeigte das Ausgangssignal eine Gleichstromcharakteristik mit einer typischen Leistungsabgabe im Betrieb von ungefähr 2.5 nW cm^{-2} (Abbildung 7b). Diese geringe Leistungsabgabe wurde dem großen Innenwiderstand des Bauteils sowie dem schlechten Kontakt zwischen den NW und der oberen Elektrode zugeschrieben.^[101a] In nachfolgenden Arbeiten wurde die Leistung von auf vertikal angeordneten ZnO-NW basierenden Gleichstrom-NG signifikant auf eine Ausgangsleistungsdichte von 0.11 µW cm^{-2} bei einer Spannung von 62 mV getrieben, indem die metallbeschichteten oberen ZnO-Nanospitzenelektroden mit der aktiven ZnO-NW-Anordnung in einer mehrlagigen Stapelkonfiguration gepaart wurden (Abbildung 7c).^[101e]

Durch Modifizierung der klemmenfreien Konfiguration von vertikal angeordneten ZnO-NW auf geklemmte vertikal angeordnete ZnO-NWs, deren beide Enden mit Elektroden

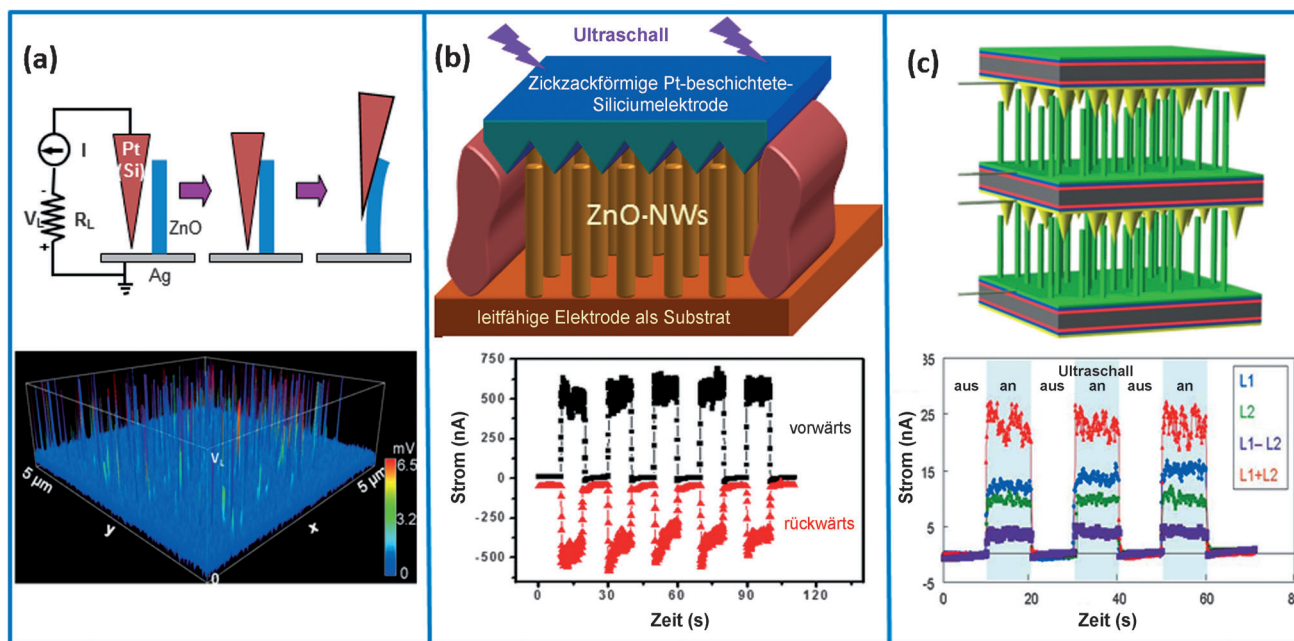


Abbildung 7. Konzepte für Gleichstrom-Nanogeneratoren, die unter Verwendung von vertikalen Nanodrähten hergestellt und transversal von Metallsitzen „getriggert“ werden, die mit den ZnO-Drähten Schottky-Kontakte bilden. (a) aus Lit. [108], (b) aus Lit. [101b] und (c) aus Lit. [101e].

fixiert sind, wurde die Leistungsabgabe der entsprechenden NG von Gleich- auf Wechselstrom umgewandelt (Abbildung 8a). Durch eine dreischichtige Integration konnte darüber hinaus die Leistung dieses Prototyps eines Wechselstrom-Nanogenerators extrem verbessert werden, und zwar bis hin zu einer maximalen Leistungsdichte von etwa 2.7 mW cm^{-3} bei Ausgangsspannungen von 0.243 V, was sogar die Leistung von herkömmlichen PZT-Federhebeln übertraf und Potenzial für die Stromversorgung von kleinen elektronischen Systemen zeigte.^[110] Ein weiterer Prototyp eines Wechselstrom-NG wurde durch einen Dehnungs-Entspannungs-Zyklus eines einzelnen piezoelektrischen feinen Drahts (PFW) realisiert, der lateral auf ein flexibles Substrat gepackt wurde, wobei beide Enden fest mit Metallelektroden verbunden wurden.^[101c] Wird der PFW durch Biegen des Substrats gedehnt, wird entlang des PFW ein Abfall des Piezopotentials erzeugt, und der Elektronenfluss wird im äußeren Stromkreis beim Dehnen und Entspannen des PFW jeweils hin- und hergeschoben (Abbildung 8b). Es wurde berichtet, dass solche Wechselstrom-Einzeldraht-NG eine Wechselstrom-Ausgangsspannung von ungefähr 50 mV und einen Energieumwandlungswirkungsgrad von 6.8 % bei 0.05–0.1 % Spannung erzeugen konnten. Derartige flexible Wechselstrom-NG wurden anschließend eingesetzt, um biomechanische Energie sowohl *in vitro* als auch *in vivo* zu gewinnen,^[111] was die Machbarkeit und das Potenzial von flexiblen Wechselstrom-NG zur Aufnahme niederfrequenter mechanischer Energie sowohl aus der Umgebung als auch aus biologischen Einheiten zeigt.

Obgleich dies potenziell ein robuster Ansatz zur Gewinnung von niederfrequenter mechanischer Energie ist, sind die beschriebenen flexiblen Wechselstrom-NG aufgrund der niedrigen Ausgangsleistung in ihrer Anwendung eingeschränkt. Um eine für praktische Anwendungen brauchbare

Leistungsabgabe zu erreichen, wurde das Konzept der flexiblen Wechselstrom-NG hochskaliert, um Beiträge von großen NW gleichzeitig und kollektiv zu gewinnen, indem die „Top-down“-Mikroherstellung mit der „Bottom-up“-NW-Synthese zusammengeschlossen wurde.^[101d,110,112] Für flexible Hochleistungs-NG, die mit skalierbaren Rasterdruckverfahren hergestellt wurden, wurde über eine beachtlich hohe Leistungsabgabe mit Leerlaufspannungen bis 2.03 V und einer maximalen Ausgangsleistungsdichte von ungefähr 11 mW cm^{-3} berichtet (Abbildung 8c).^[101d] Der erzeugte Strom wurde gespeichert und später erfolgreich eingesetzt, um eine kommerzielle LED leuchten zu lassen, was einen Meilenstein in Richtung der Herstellung von autarken Bauteilen darstellt, die Energie aus der Umgebung gewinnen. Jüngste Fortschritte bei der Entwicklung von Hochleistungs-Wechselstrom-NG senken ein wenig die hohen Anforderungen an die Kontakte bei der Herstellung, bei der die konisch geformten ZnO-NW und eine rationale „Komposit“-Struktur zur Einführung eines unipolaren Aufbaus der konischen NW genutzt werden, was zu einem makroskopischen Piezopotential zur Steuerung des Flusses von induktiven Ladungen zwischen der oberen und unteren Elektrode führt^[101f] (Abbildung 8d). Die abgegebene Leistung solcher Wechselstrom-NG mit Spannungen um 2 V und einem Strom von ca. 50 nA hat sich als ausreichend für kleine elektronische Geräte wie Flüssigkristalldisplays erwiesen.

Auf ZnO-NW basierende NG können auf verschiedenen Substraten hergestellt werden: auf Polymeren, Halbleitern bis hin zu Metallen und sogar auf weniger üblichen, unebenen Substraten wie Fasern. So wurde ein auf einer Textilfaser basierender Nanogenerator zur Gewinnung der Energie von niederfrequenten Vibrationen und Reibung entwickelt,^[101b] bei dem das Gleiten/Auslenken zwischen zwei verwickelten Fasern zur Auslenkung der unbeschichteten ZnO-NW führen

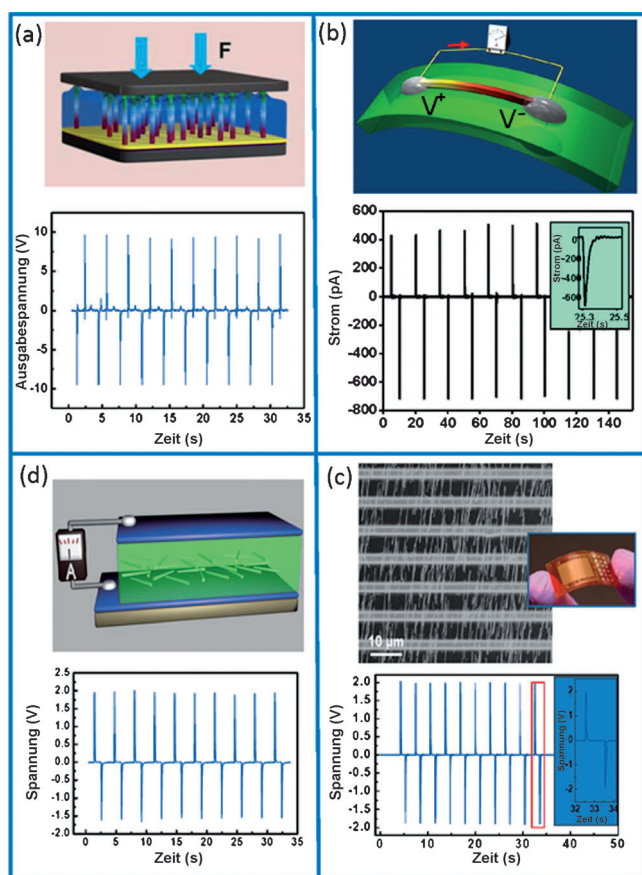


Abbildung 8. a–c) Konzepte für Wechselstrom-Nanogeneratoren, die unter Verwendung von vertikalen und horizontalen Nanodrähten hergestellt werden, die fest mit den beiden Enden der beiden Elektroden kontaktiert sind. Einer der Kontakte muss ein Schottky-Kontakt oder ein Isolator zwischen der Metallelektrode und den Nanodrähten sein. d) Nanogenerator, der aus einer Kompositstruktur aus Nanodrähten und einer Matrix besteht, die senkrecht zum Film eine makroskopische Polarisierung aufweist. (a) aus Lit. [110], (b) aus Lit. [101c], (c) aus Lit. [101d] und (d) aus Lit. [101f].

und so ein Piezopotential für eine elektrische Leistung erzeugen kann (Abbildung 9a). Dieser Prototyp eines auf Textilfasern basierten NG illustriert beispielhaft die Fortschritte bei der Herstellung flexibler, anpassbarer, tragbarer und robuster Energiequellen in beinahe jeder Form. Darüber hinaus kann die Leistung deutlich verbessert werden, indem ein Bündel solcher Fasern in Form von Geweben verwebt wird, z.B. für mögliche Anwendungen wie intelligente Kleidung. Auf ähnlichen Konfigurationen basierende Faser-NG wurden später auch zur Gewinnung von niederfrequenten Vibrationen, die durch Luft-/Flüssigkeitsströme und das Ausatmen/den Herzschlag eines menschlichen Körpers induziert wurden, zur Erzeugung von Strom oder für Sensoranwendungen realisiert (Abbildung 9b).^[113]

Das Nanomaterial, das derzeit vorwiegend für die Entwicklung von NG-Anwendungen untersucht wird, ist ZnO-Nanodraht. Die Biokompatibilität von ZnO-Materialien ermöglicht auch eine Anwendung von ZnO-NW-NG bei der Gewinnung von im menschlichen Körper erzeugter mechanischer Energie, von der allein aufgrund der kontinuierlichen

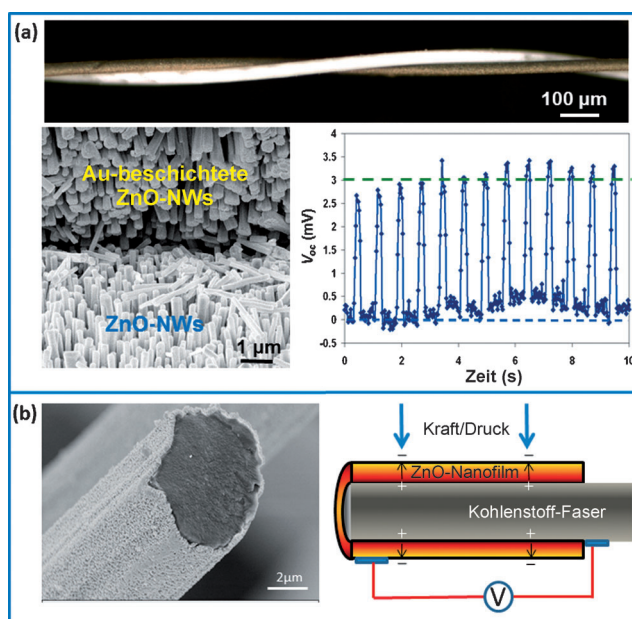


Abbildung 9. a) Faserbasierter Nanogenerator, der auf dem in Lit. [95b] beschriebenen Prinzip beruht. b) Faser-Nanogenerator, der einen auf der Oberfläche einer Kohlenstoff-Faser gebildeten Nanodrahtfilm verwendet. Das Prinzip ist auf der rechten Seite dargestellt. (a) aus Lit. [101b] und (b) aus Lit. [113].

Aktivitäten wie Atmung und Herzschlag, aber auch durch diskontinuierliche Bewegungen wie Gehen und Muskeldehnungen große Mengen zur Verfügung stehen. Damit sollen in Zukunft auf MNS basierende biomedizinische Geräte, Gesundheitsüberwachungseinheiten und sogar PC mit Strom versorgt werden können. Außer ZnO-NW wurden aber auch andere Materialsysteme, z. B. Fasern/Bänder aus Poly(vinylidenfluorid) (PVDF), PZT-Nanobänder und andere Halbleitermaterialien, im Zusammenhang mit NG zur Gewinnung von mechanischer Energie auf der Mikro-/Nanoskala untersucht.^[112a,b,114] Unter all den anderen piezoelektrischen Nanomaterialien zeigen PZT-Nanobänder und PVDF-Mikrofaser/-Bänder Potenzial für eine Einbindung in funktionelle Systeme. In piezoelektrischen Energieumwandlern wurden bisher üblicherweise einkristalline Perowskitmaterialien wie Bleizirkonattitanat (PZT) genutzt.^[115] PZT hat einen sehr viel höheren piezoelektrischen Koeffizienten als andere piezoelektrische Materialien wie PVDF oder ZnO, doch wird seine Energieumwandlungseffizienz durch seine hohe Permittivität verringert, sodass seine Leistung für diesen Zweck in etwa gleich der von ZnO ist oder sogar noch etwas geringer. Darüber hinaus ist die Hochtemperaturherstellung von PZT von Nachteil, und das Material kann aufgrund seiner Brüchigkeit und Steifigkeit nur begrenzt eingesetzt werden, sodass entsprechende Bauteile nur geringen Spannungsdeformationen ausgesetzt werden dürfen und deswegen nur in eine begrenzte Klasse von Substraten eingebunden werden können.^[112b,114f] Dünne Membranen/Bänder aus PZT mit einer Dicke im Nanometerbereich, die einen hohen piezoelektrischen Koeffizienten haben und über die notwendige Flexibilität verfügen, um großen Spannungsdeformationen zu widerstehen, können für eine adaptive und flexible Energiegewinnung auf

beinahe jedes Substrat gedruckt werden, insbesondere auch auf deformierbare und dehnbare. Allerdings bereiten Biokompatibilität und Umweltverträglichkeit nach wie vor Probleme.

Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) hat dagegen gute piezoelektrische und mechanische Eigenschaften.^[112a,114a] Seine chemische Stabilität und Biokompatibilität ermöglichen auch seine Anwendung zum Abtasten, Schalten und Energiegewinnen in biologischen Systemen. Allerdings kann unbehandeltes PVDF mehrere gemischte kristalline Phasen umfassen und muss mechanisch gestreckt und elektrisch gepolt werden, um die β -Phase für piezoelektrische Anwendungen zu erhalten.^[116] Es konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von piezoelektrischen Nanomaterialien zur Gewinnung von mechanischer Energie auf der Mikro-/Nanoskala Möglichkeiten für Anwendungen in zukünftigen autarken MNS bietet. Trotz aktueller Bemühungen bei der Materialverarbeitung und der Optimierung des NG-Konzepts müssen die Leistungsdichte und Energieumwandlungseffizienz für tatsächliche Anwendungen von NG zum Versorgen kleiner elektronischer Geräte und Mikro-/Nanosysteme mit Energie ausreichend hoch sein. Darüber hinaus müssen andere Aspekte wie die mechanischen Eigenschaften der Materialien auf der Nanoskala, die Anpassung der elektrischen Eigenschaften der Materialien und eine praktikable Massenfabrikation/-produktion der Materialien auf geeignete Weise behandelt werden.

3.5. Biobrennstoffzellen für die Gewinnung chemischer/biochemischer Energie

Eine Brennstoffzelle erzeugt Energie auf eine elektrochemische Weise, indem die chemische Energie eines Brennstoffs wie Wasserstoff, Methanol usw. durch eine chemische Reaktion mit einem Oxidationsmittel wie Sauerstoff oder Luft in Strom umgewandelt wird.^[117] Anders als bei Batterien, die elektrische Energie chemisch speichern, extrahieren Brennstoffzellen chemische Energie aus den Reaktanten und wandeln die extrahierte chemische Energie so lange in Strom um, wie Reaktanten zur Verfügung stehen. Es handelt sich zwar um eine ausgereifte Technologie, die weitestgehend im Makrobereich zahlreiche praktischen Anwendungen findet, aber dennoch leidet die Brennstoffzellentechnologie inhärent an einer Reihe von Nachteilen, z.B. den verwendeten Materialien, Herstellungskosten und Größenbeschränkungen für eine kosteneffiziente Energieversorgung von MNS in neuen Anwendungen wie implantierten biomedizinischen Sensoren. Eine Biobrennstoffzelle (BFC) ist einfach eine Brennstoffzelle, die biologische Enzyme anstelle von Edelmetallen nutzt, um die Anoden- und/oder Kathodenreaktion zu katalysieren. BFC wurden bisher in zwei Kategorien unterteilt: Mikrobielle Brennstoffzellen (MFC), wenn die beteiligten katalytischen Enzyme aus lebenden Zellen stammen, und enzymatische BFC, wenn die beteiligten katalytischen Enzyme sich nicht in lebenden Zellen befinden^[118] (Abbildung 11a). Chemische Reaktionen in BFC können entweder durch direkten Elektronentransfer (DET), bei dem die Elektronen direkt zwischen Enzymen und

Elektroden übertragen werden, oder über vermittelten Elektronentransfer (mediated electron transfer, MET) auftreten, bei dem Mediatoren den Transfer der Elektronen zwischen Enzymen und Elektroden unterstützen, um die kinetische Barriere zu verringern.^[118a] Das Enzym muss bei einem DET durch entweder physikalische oder kovalente Bindung gut auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert sein, und zudem muss das Redoxzentrum des Enzyms nahe an der Elektrode lokalisiert sein, um ein effizientes Tunneln der Elektronen zu ermöglichen. Dies ist schwer zu erreichen und auch nachteilig für die Enzymaktivität. Zudem sind die Transfargeschwindigkeit und demzufolge die Stromdichten beim DET gering. Ein direkter Weg für einen Elektronentransfer zwischen dem Redoxzentrum des Enzyms und der Elektrode zur Verbesserung der DET-Effizienz kann über die Immobilisierung einer Enzymspezies über leitfähige Linker oder nanostrukturierte leitende Pfade auf der Elektrode erreicht werden.^[119] Diese Verfahren sind jedoch entweder teuer oder für langfristige Anwendungen nicht zuverlässig genug. Andererseits kann die Elektronentransferrate zwischen den aktiven Stellen des Enzyms und der Elektrode und somit die Stromdichte durch eine Redoxvermittlung beim MET signifikant verbessert werden. Die Ausgangsspannung im MET-Prozess ist wegen des vermittelten Transfers dennoch geringer, und das Angebot an geeigneten Mediatoren ist ebenfalls eingeschränkt auf solche mit Redoxpotentialen nahe dem der in der BFC genutzten Enzyme.

Als neue Technologie zur Erzeugung von Strom aus erneuerbarer Biomasse können MFC biologisch abbaubare organische Materialien über mikrobielle Katalyse in Strom umwandeln.^[120] Anders als herkömmliche Brennstoffzellensysteme nutzt die MFC lebende Mikroorganismen, um die metabolische Zersetzung von organischen Substraten unter milden Bedingungen effizient zu katalysieren, und so sind die in MFC verwendeten Materialien in der Regel reichlich vorhanden, nicht toxisch und vergleichsweise preiswert.^[120b] Während die von MFC produzierte Ausgangsleistung nach wie vor nicht für den Betrieb der meisten heutzutage genutzten elektronischen Geräte ausreicht, waren doch in den vergangenen Jahrzehnten beträchtliche Fortschritte in der MFC-Technologie zu verzeichnen, was Leistungsdichten, verbesserte Zuverlässigkeit und diversifizierte Funktionalitäten angeht.^[121] Erst kürzlich wurden Plattformen wie die Mikrofluidik in die Entwicklung neuartiger MFC eingeführt.^[122] Zudem wurde gezeigt, dass der mit MFC gewonnene Strom in situ genutzt werden kann, um andere, in das gleiche System eingebundene Reaktionen zu betreiben.^[123] Darüber hinaus können MFC regenerativ Strom erzeugen und dabei gleichzeitig Abwasser behandeln,^[124] zeigen also Potenzial als eine Energiequelle zum Betreiben autarker Sensoren in der Umweltüberwachung und möglicherweise in biomedizinischen In-vivo-Anwendungen.

Während MFC einzigartige Eigenschaften aufweisen, die von enzymatischen BFC nicht erreicht werden, wie Langzeitstabilität und Brennstoffeffizienz, sind die Leistungsdichten von MFC aufgrund eines ineffizienten Massentransfers durch Zellmembranen typischerweise geringer,^[118a] was möglicherweise im Vergleich zu enzymatischen BFC zu eingeschränkten Anwendungen von MFC in miniaturisierten

elektronischen Geräten führt. Anders als MFC verwendet die enzymatische BFC für die katalytische Erzeugung von Strom isolierte Enzyme, die aus lebenden Zellen stammen und ohne weiteres in einer kostengünstigen Massenproduktion erhalten werden können. Die bei der enzymatischen BFC verwendeten Enzyme können auch preiswerte organische Verbindungen verarbeiten, die in herkömmlichen Brennstoffzellen mit metallischen Katalysatoren aufgrund einer Vergiftungswirkung nicht verwendet werden können.^[125] Zusätzlich zu den einfachen Strukturen, bei denen die enzymatischen Elektroden in eine Pufferlösung getaucht werden, wurde auch über enzymatische BFC berichtet, deren Wirkungsgrad mithilfe von ausgeklügelten Konzepten erhöht werden sollte, etwa durch Integration von Mikrofluidik^[126] und eine Luft atmende Kathode.^[127] Verglichen mit MFC können in enzymatischen BFC beträchtliche Katalysatorkonzentrationen und eine Beseitigung der Massentransfer-Barrieren ohne weiteres erreicht werden, um die Erzeugung eines höheren Stroms und von Leistungsdichten unterhalb des mWcm^{-2} -Bereichs zu erleichtern, was deren Potenzial zum Betreiben von miniaturisierten Geräten und Systemen belegt.^[118a] Enzymatische BFC mit einer Leistungsdichte von 1.25 mWcm^{-3} unter Verwendung von Mehrfachstapel-Strukturen wurden kürzlich erfolgreich zum Betrieb von persönlicher Elektronik vorgeführt.^[127a] Einerseits bietet das Arbeitsprinzip von enzymatischen BFC Potenzial als biokompatible und nachhaltige Energiequelle für auf MNS basierende biochemische/biomedizinische In-vivo-Anwendungen durch Gewinnung biochemischer Energie direkt aus dem menschlichen Körper. Andererseits leiden die aktuellen BFC jedoch normalerweise unter einer geringen Stabilität aufgrund der begrenzten Lebenszeit der extrazellulären Enzyme und der Unfähigkeit, Brennstoffe vollständig zu oxidieren.

3.6. Hybridzellen zur gleichzeitigen Gewinnung von mehreren Energiearten

In den vergangenen Jahrzehnten wurden rational entworfene Materialien und Technologien zur Umwandlung verschiedener Arten von Energie wie Solar-, thermischer, mechanischer und chemischer Energie in Strom entwickelt, wie oben bereits diskutiert wurde. Diese bestehenden Ansätze wurden jedoch basierend auf deutlich unterschiedlichen physikalischen Prinzipien und diversen Ansätzen untersucht und entwickelt, um spezifisch eine bestimmte Art von Energie zu gewinnen, während die anderen Arten von Energie ungenutzt blieben. So müssen innovative Ansätze zur gemeinsamen Gewinnung mehrerer Arten von Energie unter Verwendung von vernetzten Strukturen/Materialien entwickelt werden, sodass die verfügbaren Energieressourcen effektiv und einander ergänzend genutzt werden können, wann immer und wo immer eine oder alle zur Verfügung stehen.^[24] Auf einer kleineren Skala variiert die zeitliche/räumliche Verteilung und Verfügbarkeit von Energiequellen zum Betrieb von MNS drastisch. Die Gewinnung mehrerer Arten von Energie aus der Umgebung durch ein einziges, integriertes Gerät ist daher als vielversprechender Ansatz für einen nachhaltigen und wartungsfreien Betrieb von MNS neu

in den Fokus gerückt. Ausgehend von der ersten Vorstellung einer auf Nanotechnologie basierenden Hybridzelle (HZ) durch die Gruppe von Wang, mit der mehrere Arten von Energie unter Verwendung eines einzigen Geräts gleichzeitig gewonnen werden können,^[128] hat sich die Entwicklung dieser Technologie rasant beschleunigt.

3.6.1. Hybridzellen zur Gewinnung von Solarenergie und mechanischer Energie

Die erste auf Nanotechnologie basierende Hybridzelle wurde 2009 von der Gruppe um Wang zur Gewinnung von Solar- und mechanischer Energie mit einem einzelnen Gerät entwickelt, wobei im Wesentlichen eine Farbstoffsolarzelle und ein piezoelektrischer Nanogenerator, die beide auf ZnO-NW-Arrays basieren, auf einem gemeinsamen Substrat zusammengeschlossen wurden.^[128] Die Kathode des NG und die Anode der FSZ wurden auf dem gleichen Siliciumsubstrat vernetzt und bildeten so eine Reihenschaltung von FSZ und NG. Die FSZ- und NG-Einheiten in der HZ können unabhängig voneinander arbeiten, wenn entweder Solar- oder mechanische Energie verfügbar ist. Es wurde auch gezeigt, dass die HZ sowohl Solar- als auch mechanische Energie gleichzeitig und synergistisch gewinnen kann. Die praktische Nutzung der oben beschriebenen HZ wird jedoch durch Probleme mit der Zuverlässigkeit behindert, die durch Lösungsmittelleckagen/Verdampfung entstehen, sowie durch eine geringe Leistungsabgabe. Um diesen Problemen zu begegnen, wurde ein Prototyp einer kompakten HZ vorgestellt, in der ein auf einer ZnO-NW-Anordnung basierender NG und eine Festkörper-FSZ zusammengeschlossen wurden. Diese Kombination zeigt eine verbesserte Leistung und Lebensdauer gegenüber der vorher beschriebenen HZ durch Einführung eines Festkörperelektrolyten und gerollten Strukturen aus NG und FSZ^[129] (Abbildung 10).

Choi et al. entwickelten dann eine auf einer ZnO-NW-Anordnung basierende, flexible HZ, um Abhilfe für Nachteile der oben vorgestellten HZ-Prototypen wie Nebensignaleffekte und zusätzliche Montageschritte zu schaffen.^[130] Die ZnO-NW-Anordnung in dieser flexiblen HZ dient nicht nur als NG, sondern durch die Integration mit einem infiltrierten organischen Polymer gleichzeitig auch als Solarzellenteil. Eine maßgebliche Eigenschaft dieser flexiblen HZ ist, dass die Ausgangssignale aus dem Solarzellenteil Gleichstrom liefern, während die Ausgangssignale aus dem NG ursprünglich Wechselstrom liefern. Durch eine Regelung der mechanischen Spannung kann das Wechselstromsignal in ein Gleichstrom-ähnliches Signal umgewandelt werden. Basierend auf einer solchen Regelbarkeit des Ausgabeverhaltens kann die abgegebene Leistung der HZ synergistisch durch den Beitrag des NG-Teils erhöht werden. Lee et al. haben einen Prototypen einer HZ mit ähnlichem Konzept vorgestellt, das auf dem Zusammenschluss eines ZnO-NW-NG mit eingelagerten, die NW umgebenden Quantenpunkten (QP) basiert und insbesondere gleichzeitig Energie aus Schall und Sonnenlicht gewinnt.^[131] Außerdem wurde über ein weiteres Beispiel eines Zusammenschlusses von mehreren Bauteilen zur Energiegewinnung mit einer Speichervorrichtung entlang einer einzelnen Faser unter Verwendung von ZnO-Nano-

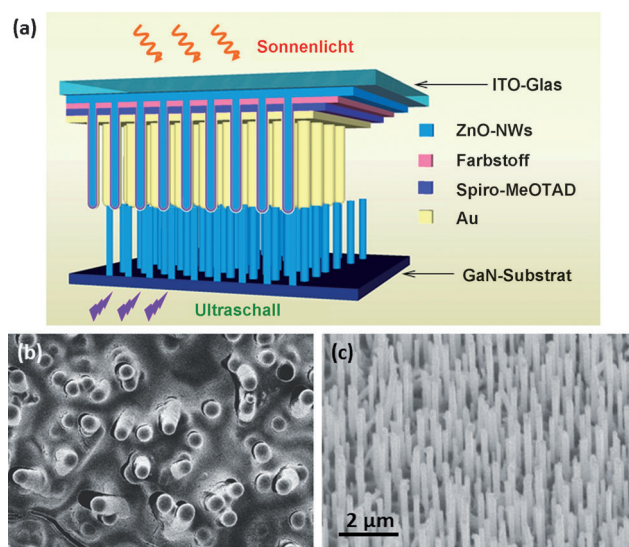


Abbildung 10. a) Eine kompakte, aus einer Solarzelle und einem Nanogenerator bestehenden Hybridzellen-Struktur, die mit Sonnenlicht von oben beleuchtet und von unten mit Ultraschallwellen angeregt wird. b,c) Die erzeugten Deckschicht- und Bodenkomponenten der Hybridzelle. Die Hybridzelle gewinnt gleichzeitig Solar- und mechanische Energie (aus Lit. [129]). Spiro-MeOTAD = 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di(4-methoxyphenyl)amino)-9,9'-spirobifluoren.

drähten und Graphen berichtet,^[132] was die gleichzeitige Gewinnung von Solar- und mechanischer Energie sowie die In-situ-Speicherung dieser gewonnenen Energie für mögliche Anwendungen in flexibler und tragbarer Elektronik ermöglicht.

3.6.2. Hybridzellen zur Gewinnung von biomechanischer und biochemischer Energie

Der Bedarf an nachhaltig mit Energie versorgten, implantierbaren, drahtlosen Mikro-/Nanogeräten für biomedizinische In-vivo-Anwendungen, vorzugsweise ohne den Einbau von Batterien, wächst stetig. Ein praktikabler Ansatz ist, gleichzeitig Energie aus mehreren Energiequellen innerhalb der biologischen Einheit zu gewinnen. Inhärent ist aufgrund der Bewegung des Körpers, Muskeldehnungen und metabolischer Prozesse in der biologischen Einheit ausreichend mechanische und biochemische Energie vorhanden. Um dem oben beschriebenen Anwendungsbedarf zu begegnen, wurde ein Prototyp für eine Energie abgreifende Hybridvorrichtung entwickelt, mit der mechanische und biochemische Energie in einer biofluiden Umgebung direkt gewonnen werden können.^[133] Diese Energie abgreifende Hybridvorrichtung besteht aus einem auf einer piezoelektrischen PVDF-Nanofaser basierenden NG zur Gewinnung der mechanischen Energie, z. B. aus Atmung und Blutstrom in den Gefäßen, der mit einer flexiblen enzymatischen BFC zur Gewinnung der biochemischen Energie aus den chemischen Prozessen zwischen Glucose und O₂ in biologischen Fluiden verbunden wurde. Diese beiden Ansätze zur Energiegewinnung, die innerhalb eines einzelnen Bauteils miteinander verbunden sind, können entweder einzeln oder synergistisch arbeiten. Diese HZ zur Gewinnung von biochemischer und

biomechanischer Energie leidet unter ähnlichen Problemen wie die vorherigen HZ: Ihre beiden Komponenten sind separat und ohne eine ausgeklügelte Einbindung auf dem Substrat aufgebracht, was zu technischen Problemen wie Nebensignaleffekten und somit zu einer verschlechterten Gesamtleistung führt. Um dieses Problem zu lösen, wurde eine kompakte Struktur entwickelt, die auf der Einbindung eines ZnO-NW-NG und einer BFC auf einer einzelnen Kohlenstoff-Faser beruht.^[134] Der NG zur Gewinnung der mechanischen Energie basiert auf einem texturierten ZnO-NW-Film und wird radial auf der Kohlenstoff-Faser gezüchtet, die sowohl als Kernelektrode als auch als Substrat für das ZnO-Wachstum dient (Abbildung 11b). Die BFC zur Umwandlung der chemischen Energie aus der umgebenden Bioflüssigkeit wird am anderen Ende der gleichen Kohlenstoff-Faser hergestellt. Anders als bei herkömmlichen BFCs reduziert die Beseitigung der Trennmembran und des Mediators die Größe der hier verwendeten BFC beträchtlich. Die vorgestellte integrierte Struktur verbessert die Leistung sowie die Anpassbarkeit der HZ zur Gewinnung von biomechanischer und biochemischer Energie.

3.6.3. Hybridzellen zur Gewinnung von Solarenergie und thermischer Energie

Während des PV-Umwandlungsprozesses in Solarzellen wird ein großer Teil der ungenutzten Energie in Wärme umgewandelt, was zu einem Temperaturanstieg in den Solarzellen führt. Außerdem können einfallende Photonen mit längeren Wellenlängen, die nicht an der PV-Umwandlung teilnehmen können, ebenfalls in Wärme umgewandelt werden. Um den Wirkungsgrad zu verbessern und das Sonnenspektrum vollständiger zu nutzen, haben Guo et al. eine HZ entwickelt, um damit neben der Sonnenenergie auch diese Wärme zu nutzen.^[135] Die aus zwei Kammern bestehende Hybridtandemzelle besteht aus einer FSZ und einer thermoelektrischen Zelle (TZ). Zunächst wird Solarenergie in der FSZ in Strom umgewandelt, während die in diesem Prozess induzierte Wärme dann an die TZ für eine nachfolgende TE-Umwandlung weitergeleitet wird. Diese vorgestellte HZ erreicht höhere Wirkungsgrade als eine einzelne Energiegewinnungsvorrichtung und nutzt in vollem Umfang die Energie aus dem Sonnenspektrum. Erst kürzlich wurde eine neue photovoltaisch-thermoelektrische (PV-TE) Hybridvorrichtung vorgestellt, die aus einer in Reihe geschalteten FSZ, einem SSA und einem TE-Generator besteht,^[136] wofür ein beträchtlich erhöhter Wirkungsgrad von 13 % berichtet wurde.

Auch wenn das Konzept und die vorgeschlagenen Konstruktionen der oben beschriebenen Hybrid-Energiegewinnungsvorrichtung vielversprechend sind, müssen doch noch mehrere praktische Aspekte behandelt werden, bevor tatsächliche Anwendungen dieser Prototypen umgesetzt werden können. Eines der größten Probleme ist, das Netzwerk auf die unterschiedlichen Energiegewinnungsvorrichtungen abzustimmen. Aus den oben diskutierten Berichten wird ersichtlich, dass die Leistungsabgabe aus den verschiedenen Energiegewinnungssystemen sich beträchtlich unterscheidet, und daher sollten Konzepte für deren Anpassung und Abstim-

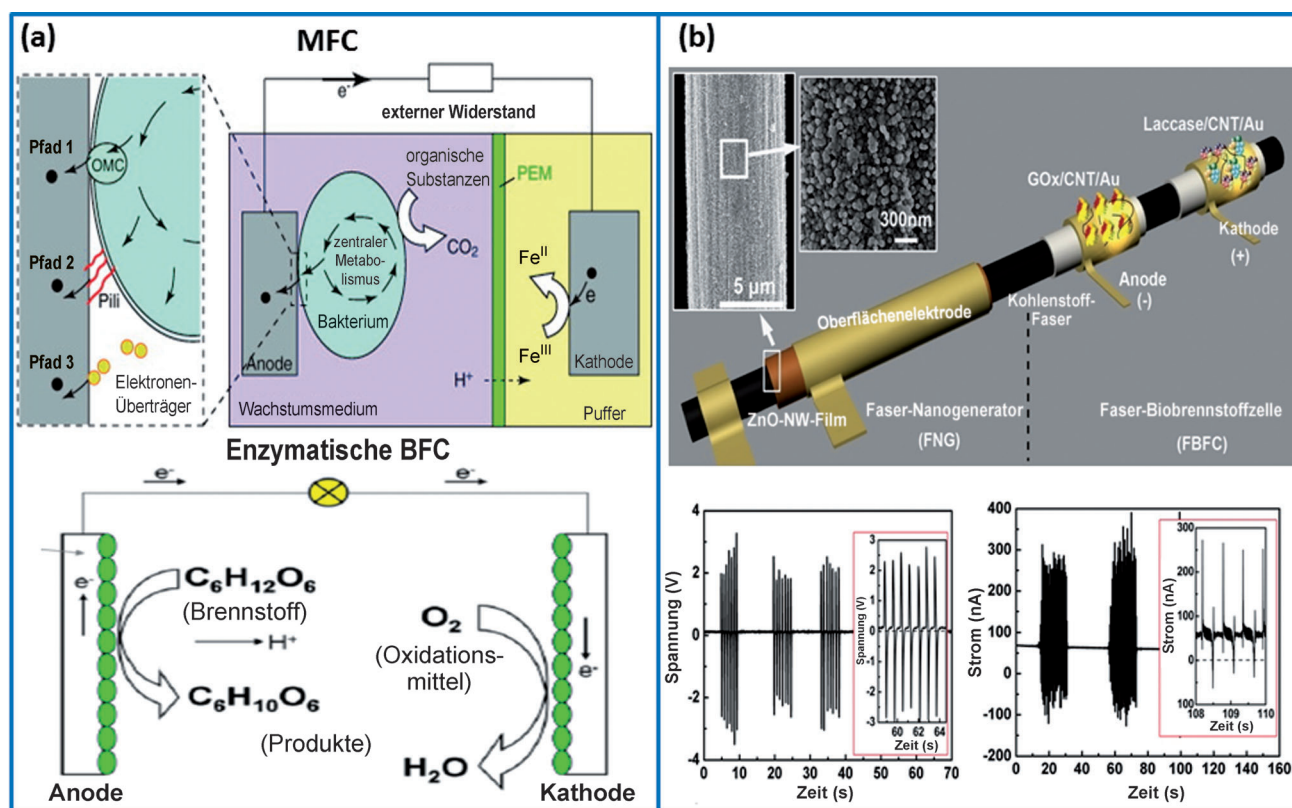


Abbildung 11. a) Arbeitsprinzip einer mikrobiologischen Brennstoffzelle (MFC; aus Lit. [120b], Copyright 2011 Elsevier) und einer enzymatischen Biobrennstoffzelle (BFC aus Lit. [118b], Copyright 2010 MDPI AG). b) Eine Hybridzelle, die entlang einer einzelnen Kohlenstoff-Faser hergestellt wurde und einerseits aus einem Nanogenerator für die Gewinnung mechanischer Energie und andererseits aus einer Biobrennstoffzelle für eine biochemische Energieumwandlung besteht. Darunter ist die jeweilige abgegebene Leistung gezeigt (aus Lit. [134]). CNT = Kohlenstoffnanoröhre, GOx = Glucose-Oxidase, OMC = geordneter mesoporöser Kohlenstoff, PEM = Protonenaustauschermembran.

mung gezielt umgesetzt werden. Andererseits könnten diese Lösungen auch zu einer Kostensteigerung sowie Schwierigkeiten bei der Herstellung führen. Insgesamt ist jedoch zu vermuten, dass das Konzept einer Hybridenergiegewinnung bei der Umsetzung von neuartigen, nachhaltigen Mikro-/Nanosystemen mit größerer Flexibilität und Anpassbarkeit eine entscheidende Rolle spielen wird. Zudem ist zu erwarten, dass über die hier beschriebenen Hybridenergiegewinnungssysteme hinaus auch Hybridsysteme entwickelt werden können, die gleichzeitig Energie aus noch mehr Arten von Quellen gewinnen können.

4. Autarke Mikro-/Nanosysteme

4.1. Das Konzept der autarken MNS

Der Schwerpunkt des rasanten Fortschritts in der Mikro-/Nanotechnologie wird sich von nun an allmählich von der Präsentation diskreter Bauteile hin zur Entwicklung komplexerer, integrierter Systeme verlagern, die durch Vernetzung individueller Bauteile über gängige Mikroherstellungstechnologien zahlreiche Funktionen wie Abtasten, Schalten/Reagieren, Kommunizieren und Regeln ausführen können. Dabei wird sich die Aufmerksamkeit bei den multifunktio-

nalen MNS zunächst auf einen drahtlosen und eigenständigen Betrieb ohne die Nutzung einer Batterie richten, insbesondere in Anwendungen wie Fernerkundung und implantierter Elektronik. Mit diesem Konzept lassen sich nicht nur die Lebensdauer verlängern, die Anpassbarkeit dieser MNS und die Umweltbilanz verbessern und die Kosten des Gesamtsystems verringern, sondern auch die Anpassbarkeit dieser MNS an die Umgebung erhöhen, in der sie eingesetzt werden. Mit den schrumpfenden Abmessungen der individuellen Bauteile sinkt auch der Stromverbrauch entsprechend auf ein recht niedriges Niveau, sodass es ausreicht, diese Bauteile durch Abschöpfung der Energie direkt aus der Umgebung zu betreiben. Das Konzept der autarken Nanotechnologie wurde zuerst von der Gruppe um Wang vorgeschlagen und entwickelt,^[7b,c, 25, 108, 137] und zielt auf den Aufbau eines Systems ab, das so arbeitet, dass Energie aus der direkten Nachbarschaft des Systems gewonnen und diese in nutzbare elektrische Leistung für drahtlos, eigenständig und unabhängig ablaufende Prozesse umgewandelt wird. Ein typisches autarkes MNS sollte mit einer Mikrosteuereinheit mit geringem Energieverbrauch, hochleistungsfähigen Komponenten für Datenverarbeitung und -speicherung, drahtlosen Signalempfängern, höchstempfindlichen, auf mikro-/nanoelektromechanischen Systemen (MEMS/NEMS) basierenden Sensoren und

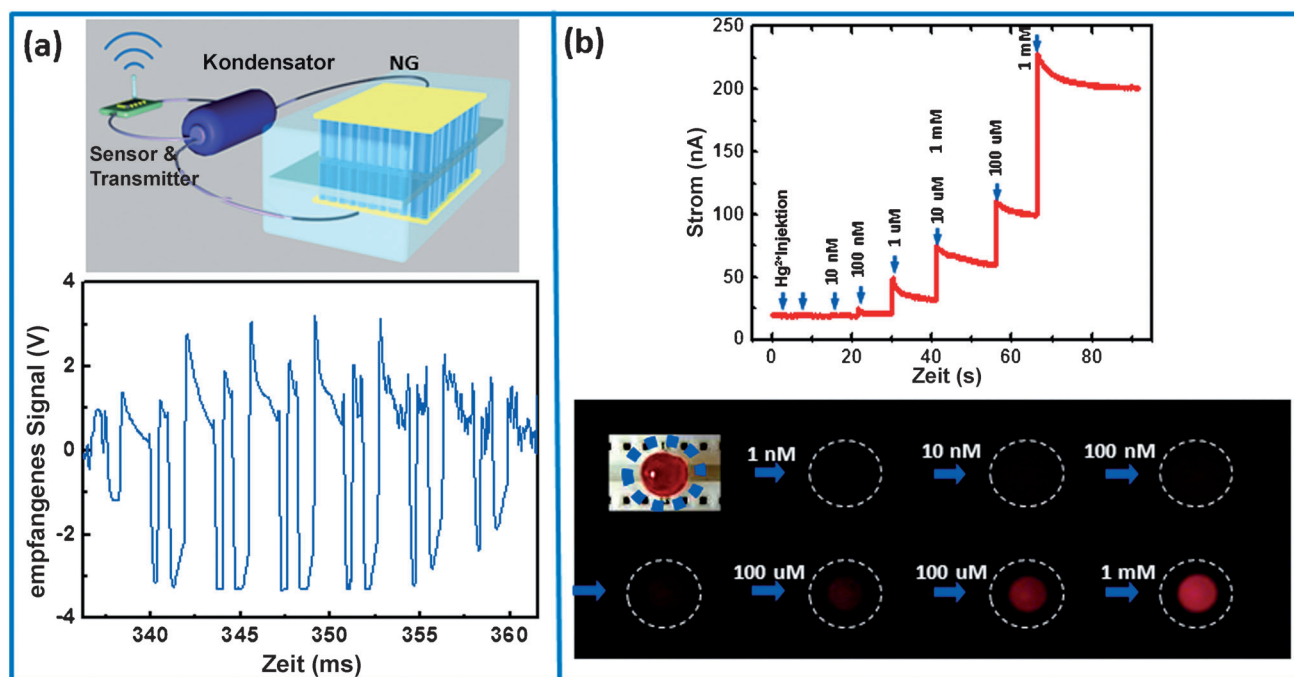


Abbildung 12. Autarke Nanosensorsysteme für a) eine optische Abtastung mit einer drahtlosen Datenübermittlung, und b) Hg^{2+} -Erfassung mit einem Anzeigesignal. Beide Systeme werden durch piezoelektrische Nanogeneratoren mit Strom versorgt. (a) aus Lit. [13b], (b) aus Lit. [131].

insbesondere mit integrierten Energieversorgungs- und Speichereinheiten ausgestattet sein (Abbildung 12).

4.2. Beispiele für autarke Sensoren und Systeme

Die Gruppe um Wang hat nun dieses Konzept einer autarken Mikro-/Nanotechnologie ausgeweitet und ein erstes großformatiges integriertes autarkes Nanosystem ohne externe Energieversorgung vorgestellt, bei dem der NW-pH-Sensor und der UV-Sensor durch einen integrierten ZnO-NW-NG angetrieben wurden.^[110] Zudem wurde über ein autarkes nanoelektronisches System berichtet, das auf diskreten Kern-Schale-Silicium-NW-Photovoltaikbauteilen basiert,^[14c] und ebenso wurden Farbstoffsolarzellen auf der Basis von hochdichten Anordnungen vertikal ausgerichteter ZnO-Nanoröhren als Energiequelle zum Betrieb eines Feuchtigkeitssensors untersucht.^[138]

Auch die Entwicklung von autarken MNS wurde erforscht, was sich in Berichten über verschiedene Prototypen niederschlug. So wurde ein autarkes, drahtloses Übermittlungssystem zur drahtlosen und eigenständigen Übermittlung von Daten vorgestellt, das aus einem Nanogenerator zur Gewinnung von mechanischer Energie, einem verlustarmen Vollweg-Brückengleichrichter mit einem Kondensator zur Energiespeicherung, einem Infrarot-Photodetektor und einem drahtlosen Datenübermittler bestand (Abbildung 12a). Damit wurde das Potenzial von ZnO-NW-NG für Anwendungen in drahtloser Biosensorik, Umwelt-/Infrastrukturüberwachung oder in drahtlosen Sensornetzwerken demonstriert.^[13b] In einem anderen Beispiel wurde ein autarker Umweltsensor, der auf einem Feldeffekttransistor

(FET) mit einwandigen CNT (SWNT) und einem ZnO-NW-NG basierte, zur Detektion von Hg^{2+} -Ionen und zur Bestimmung ihrer Konzentration in Wasser implementiert, was für die Überwachung der Wasserqualität von Bedeutung sein könnte.^[139] Dabei diente das auf einem SWNT-Netzwerk basierende Sensorarray als Hg^{2+} -Sensor und der ZnO-NW-NG als der energiegewinnende Teil (Abbildung 12b). In einer kürzlich erschienenen Arbeit wird ein ZnO-NW-NG in die innere Oberfläche eines Reifens eingearbeitet und gewinnt mechanische Energie aus der Deformation des Reifens während der Bewegung. Die gewonnene Energie wird verwendet, um ein Flüssigkristalldisplay (LCD) mit Energie zu versorgen, was die Möglichkeit der Realisierung eines autarken Reifendruckensors und eines Geschwindigkeitsdetektors in Fahrzeugen demonstriert.^[107] Autarke Nanobauteile für biomedizinische In-vivo-Anwendungen wurden ebenfalls erforscht, indem die NW-basierten Sensoren mit der gewonnenen biochemischen Energie^[140] oder einer Kombination aus biomechanischer und biochemischer Energie betrieben wurden.^[133–134] Inspiriert durch die grundlegenden Arbeiten von Wang und anderen ließen sich weltweit rasante Fortschritte im Bereich der autarken Mikro-/Nanotechnologie bei Anwendung von Korrosionsüberwachung über dezentralisierte Sensoren bis hin zu einer Umweltüberwachung verzeichnen.^[141]

4.3. Aussichten und Herausforderungen bei der Entwicklung von autarken MNS

Es ist zu vermuten, dass autarke MNS eine entscheidende Rolle bei der Einführung von implantierbarer Elektronik,

Tabelle 1: Vergleich verschiedener Energiegewinnungstechniken und deren Potential für autarke MNS.

Energiequellen	Gewinnungsprinzip	Leistungsdichte	Vorteile	Nachteile	Anwendungsmöglichkeiten in autarken MNS
Solar	Photovoltaisch	10–100 mWcm ⁻²	Kompatibel mit einer Mikroherstellung, ausgereifte Technologie, lange Lebensdauer, hohe Leistungsabgabe	Einschränkungen durch Umweltbedingungen, nicht in biologischen Einheiten anwendbar	Fernerkundung und Umweltüberwachung
Thermisch	Thermoelektrisch	10–100 μWcm ⁻²	Keine beweglichen Teile erforderlich, lange Lebensdauer, hohe Realität, kontinuierliche Leistungsabgabe	Geringe Effizienz, große Größe; es ist ein großer und konstanter Wärmegradient erforderlich	SHM für Motoren, Maschinen; tragbare, biomedizinische Geräte
Mechanische Vibrationen	Piezoelektrisch	1–10 mWcm ⁻²	Ubiquitär und reichlich in der Umgebung vorhanden, breite Frequenz- und Leistungsbereiche	Geringe Effizienz, diskontinuierliche Leistungsabgabe	Fernerkundung und Umweltüberwachung, SHM, tragbare Systeme; In-vivo-Anwendungen
Biochemisch	Biochemische Reaktionen	0.1–1 mWcm ⁻²	Biokompatibel/abbaubar, saubere Energie, umweltverträglich, preiswert, reichlich vorhanden in biologischen Einheiten	Geringe Ausgabeleistung, schlechte Zuverlässigkeit, begrenzte Lebensdauer	In-vivo-Anwendungen; Umweltüberwachung/Sensortechnik

mobilen Umwelt- und Fernsensoren, Nanorobotern, intelligenten MEMS/NEMS und neuer tragbarer persönlicher Elektronik spielen werden. Autarke MNS sind auch die Schlüsselkomponenten für großformatige fehlertolerante Sensornetzwerke. Durch den Ersatz der herkömmlichen Einzelsensoren durch eine große Zahl an über ein Feld verteilten Sensorknoten kann eine statistische Analyse der durch das Netzwerk aus verteilten Sensoren gesammelten Signale exakte und zuverlässige Informationen für Verfolgungs- und Überwachungszwecke bieten. Die Vernetzung von Objekten/Produkten und Geräte mit Datenbanken und Netzwerken wird in Bereichen wie Gesundheitspflege, medizinischer Überwachung, Infrastruktur-/Umweltüberwachung, Logistik und intelligenten Häuser zu grundlegenden Veränderungen führen.^[142]

Ein entscheidender Faktor bei der Umsetzung autarker MNS ist die erfolgreiche Entwicklung von Energiegewinnungstechnologien, um geeignete Stromquellen bereitzustellen, die innerhalb eines breiten Bereichs an Bedingungen über längere Zeiträume zuverlässig arbeiten. Zum Vergleich sind die hier diskutierten Energiegewinnungstechniken und ihre Anwendungsaussichten in autarken MNS in Tabelle 1 noch einmal zusammengefasst.

Bei allen Fortschritten in der autarken Mikro-/Nanotechnologie müssen nach wie vor einige Fragen beantwortet werden, um die vielversprechenden Möglichkeiten dieses noch jungen Gebiets voll auszuschöpfen. Die Konstruktion und Produktion künftiger autarker MNS sollte hochskalierbar und – ganz wesentlich – mit der Mikrofabrikationstechnologie kompatibel sein. Beinahe alle vorgestellten Prototypen wurden bisher auf einem Niveau hergestellt, das für eine Massenproduktion nicht geeignet ist. Gängige Mikrofabrikationstechniken wurden kaum genutzt, was einen verbreiteten Einsatz dieser autarken MNS stark einschränkt. Darüber hinaus sollten bei künftigen autarken MNS beachtet werden, dass mehrere Arten von Energie mithilfe von ausreichend leistungsfähigen Hybridsystemen synergistisch gewonnen werden können. Schließlich ist es für einen nicht nur eigenständigen, sondern auch nachhaltigen Betrieb der ein-

gesetzten Bauteile/Systeme in Anwendungen wie drahtlosen biomedizinischen Sensoren unbedingt erforderlich, autarke MNS zu entwickeln, die umweltverträgliche, biokompatible und biologisch abbaubare Materialien verwenden. Nimmt man sich dieser Fragestellungen an, so können eigenständige Mikro-/Nanosysteme einen nachhaltigen neuen Weg eröffnen, um auf wichtigen Gebieten wie Sensorik, Medizin, Infrastruktur-/Umweltüberwachung, Verteidigungstechnologien und persönliche Elektronik entscheidende Fortschritte zu bringen.

Addendum

Triboelektrische Nanogeneratoren

Kürzlich wurde ein triboelektrischer Nanogenerator (TENG) hergestellt. Zu diesem Zweck wurden zwei Polymerschichten aus Materialien mit deutlich voneinander verschiedenen triboelektrischen Eigenschaften aufeinander gestapelt, und anschließend wurden Metallfilme auf der Ober- und Unterseite dieser Struktur abgeschieden.^[143] Bei mechanischer Verformung kommt es aufgrund von nanoskaliger Oberflächenrauigkeit zu Reibungsphänomenen, und auf den beiden Filmen werden gleiche Mengen entgegengesetzter Ladungen erzeugt, sodass an der Grenzfläche eine triboelektrische Potentialschicht entsteht. Der TENG liefert Ausgabespannungen bis 18 V bei einer Stromdichte um 0.13 μA cm⁻²,^[144] kürzlich wurde auch eine Ausgabespannung von etwa 200 V erreicht.^[145] TENGs können Energie aus menschlichen Aktivitäten, rollenden Reifen, Meereswellen, mechanischen Vibrationen und weiteren Quellen beziehen. Sie haben ein großes Anwendungspotential in selbstangetriebenen Systemen für persönliche Elektronik, Umweltüberwachung, Medizin und sogar für die Energiegewinnung im größeren Maßstab.

Pyroelektrischer Nanogenerator

Die Nutzung thermoelektrischer Energie beruht vornehmlich auf dem Seebeck-Effekt, bei dem ein Temperaturunterschied zwischen zwei Enden einer Einheit als Triebkraft für die Ladungsträgerdiffusion genutzt wird. In einer Umgebung ohne räumlichen Temperaturgradient kann der pyroelektrische Effekt genutzt werden, der einer spontanen Polarisierung bestimmter anisotroper Festkörper als Folge zeitabhängiger Temperaturschwankungen entspringt. Im Zusammenhang mit diesem Effekt gelang uns die erste Anwendung pyroelektrischer ZnO-Nanodrahtarrays zur Umwandlung von Wärmeenergie in Elektrizität.^[146] Die Kombination der pyroelektrischen und Halbleitereigenschaften von ZnO führt bei zeitabhängigen Temperaturschwankungen zu einem elektrischen Polarisationsfeld und zur Ladungstrennung entlang der ZnO-Nanodrähte. Pyroelektrische Nanogeneratoren können auch aus Kompositnanodrähten oder dünnen Filmen hergestellt werden.^[147]

Unsere Forschung wurde unterstützt von der DARPA, der NSF, dem BES DOE, dem NIH, der NASA, der U.S. Airforce, der MANA, dem NIMS (Japan), Samsung, der Chinese Academy of Sciences, und dem Georgia Institute of Technology. Unser Dank gilt auch meinen Gruppenmitgliedern für ihre diversen Beiträge (in willkürlicher Reihenfolge): Jinhui Song, Xudong Wang, Rusen Yang, Jun Zhou, Yong Qin, Sheng Xu, Yong Ding, Chen Xu, Yaguang Wei, Youfan Hu, Yan Zhang, Qing Yang, Caofeng Pan, Puxian Gao, Jin Liu, Jr-Hau He, Ming-Pei Lu, Jung-il Hong, Yifan Gao, Weihua Liu, Yifeng Lin, Minbaek Lee, Peng Fei, Ying Liu, Chi-Te Huang, Tei-Yu Wei, Ben Hansen, Guang Zhu, Ya Yang, Ying Liu, Sihong Wang, Yusheng Zhou, Xiaonan Wen, Long Lin, Simiao Niu, Xinyu Xue, Lin Dong und weiteren sowie meinen Kooperationspartnern: Charles M. Lieber, L.-J. Chen, S. Y. Lu, L. J. Chou, R. L. Snyder, R. Dupuis, J. F. Wu, Gang Bao, Liming Dai, Jing Zhu, Yue Zhang, Aifang Yu, Peng Jiang, M. Willander, C. Falconi.

Eingegangen am 1. März 2012

Online veröffentlicht am 4. November 2012

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen

- [1] Themenheft über Nachhaltigkeit und Energie: *Science* **2007**, 315, 721–896.
- [2] N. S. Lewis, *Science* **2007**, 315, 798–801.
- [3] W. E. Glassley, *Geothermal Energy: Renewable Energy and the Environment*, CRC, Boca Raton, **2010**.
- [4] M. E. Himmel, *Science* **2007**, 316, 982–982.
- [5] A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 141–145.
- [6] M. Satyanarayanan, *IEEE Pers. Commun.* **2001**, 8, 10–17.
- [7] a) J. A. Paradiso, T. Starner, *IEEE Pervas. Comput.* **2005**, 4, 18–27; b) Z. L. Wang, *Nano Today* **2010**, 5, 512–514; c) Z. L. Wang, *Nano Res.* **2008**, 1, 1–8.
- [8] P. Harrop, R. Das, *Wireless Sensor Networks 2011–2021*, ID-TechEX, **2011**.
- [9] D. Diamond, S. Coyle, S. Scarmagnani, J. Hayes, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 652–679.
- [10] D. Sanders, *Sensor Rev.* **2008**, 28, 273–274.
- [11] S. Kim, S. Pakzad, D. Culler, J. Demmel, G. Fenves, S. Glaser, M. Turon, *Proceedings of the Sixth International Symposium on Information Processing in Sensor Networks* **2007**, pp. 254–263.
- [12] H. X. Zhang, M. Fallahi, S. Pau, R. A. Norwood, N. Peyghambarian, *Sensors, and Command, Control, Communications, and Intelligence (C3i) Technologies for Homeland Security and Homeland Defense IX*, **2010**, 7666.
- [13] a) Y. Hao, R. Foster, *Physiol. Meas.* **2008**, 29, R27–R56; b) Y. F. Hu, Y. Zhang, C. Xu, L. Lin, R. L. Snyder, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2011**, 11, 2572–2577.
- [14] a) W. Z. Wu, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2011**, 11, 2779–2785; b) W. Z. Wu, Y. G. Wei, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4711–4715; c) B. Z. Tian, X. L. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. F. Yu, G. H. Yu, J. L. Huang, C. M. Lieber, *Nature* **2007**, 449, 885–889.
- [15] Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 4632–4646.
- [16] a) M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 621–629; b) J. R. Miller, P. Simon, *Science* **2008**, 321, 651–652.
- [17] H. Shao, C. Y. Tsui, W. H. Ki, *IEEE Trans. VLSI Syst.* **2009**, 17, 1138–1142.
- [18] J. H. Eo, S. H. Kim, Y. C. Jang, *IEICE Trans. Electron.* **2011**, E94c, 1798–1801.
- [19] Y. Huang, X. F. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K. H. Kim, C. M. Lieber, *Science* **2001**, 294, 1313–1317.
- [20] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. M. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, R. S. Williams, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 429–433.
- [21] a) Texas Instruments, http://www.ti.com/pdfs/wtbu/cc2560_slyt377.pdf **2010**; b) Broadcom, <http://pdf.eccn.com/pdfs/Datasheets/Broadcom/BCM4329.pdf> **2008**.
- [22] a) B. Z. Tian, T. Cohen-Karni, Q. Qing, X. J. Duan, P. Xie, C. M. Lieber, *Science* **2010**, 329, 830–834; b) Y. Cui, Q. Q. Wei, H. K. Park, C. M. Lieber, *Science* **2001**, 293, 1289–1292; c) D. H. Kim, N. S. Lu, R. Ma, Y. S. Kim, R. H. Kim, S. D. Wang, J. Wu, S. M. Won, H. Tao, A. Islam, K. J. Yu, T. I. Kim, R. Chowdhury, M. Ying, L. Z. Xu, M. Li, H. J. Chung, H. Keum, M. McCormick, P. Liu, Y. W. Zhang, F. G. Omenetto, Y. G. Huang, T. Coleman, J. A. Rogers, *Science* **2011**, 333, 838–843; d) A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. J. Dai, *Nature* **2003**, 424, 654–657; e) Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, 291, 1947–1949; f) W. H. Ko, *Sens. Actuators A* **2007**, 136, 62–67.
- [23] a) H. Yan, H. S. Choe, S. W. Nam, Y. J. Hu, S. Das, J. F. Klemic, J. C. Ellenbogen, C. M. Lieber, *Nature* **2011**, 470, 240–244; b) Y. M. Lin, A. Valdes-Garcia, S. J. Han, D. B. Farmer, I. Meric, Y. N. Sun, Y. Q. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris, K. A. Jenkins, *Science* **2011**, 332, 1294–1297; c) C. Thelander, H. A. Nilsson, L. E. Jensen, L. Samuelson, *Nano Lett.* **2005**, 5, 635–638; d) A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* **2001**, 294, 1317–1320; e) P. H. Yeh, Z. Li, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4975–4978; f) E. Stern, J. F. Klemic, D. A. Routenberg, P. N. Wyrembak, D. B. Turner-Evans, A. D. Hamilton, D. A. LaVan, T. M. Fahmy, M. A. Reed, *Nature* **2007**, 445, 519–522.
- [24] Z. L. Wang, *Nanogenerators for Self-powered Devices and Systems*, Georgia Institute of Technology, SMARTech digital repository, Atlanta, **2011**.
- [25] Z. L. Wang, X. D. Wang, J. H. Song, J. Liu, Y. F. Gao, *IEEE Pervas. Comput.* **2008**, 7, 49–55.
- [26] Z. L. Wang, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2011**, 241, Meeting Abstract: 187-FUEL.
- [27] H. S. Cao, V. Leung, C. Chow, H. Chan, *IEEE Commun. Mag.* **2009**, 47, 84–93.
- [28] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 20142–20142.
- [29] <http://www.ecnmag.com/News/2011/11/Global-PV-Installations-to-Hit-24-GW-in-2011-Predicts-IMS-Research/>.

- [30] K. Palmer, D. Burtraw, *Energ. Econ.* **2005**, 27, 873–894.
- [31] T. Esram, P. T. Krein, B. T. Kuhn, R. S. Balog, P. L. Chapman, *2008 IEEE Energy 2030 Conference* **2008**, S. 594–598.
- [32] S. Wojtczuk, X. Zhang, C. Harris, D. Pulver, M. Timmons in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 37th IEEE* **2011**.
- [33] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737–740.
- [34] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, 4, 145–153.
- [35] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891–2959.
- [36] K. D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7759–7767.
- [37] a) M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, P. D. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 455–459; b) L. Li, T. Zhai, Y. Bando, D. Golberg, *Nano Energy* **2012**, 1, 91–106.
- [38] a) Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 432–436; b) X. Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z. L. Wang, *Science* **2004**, 303, 1348–1351; c) P. X. Gao, Y. Ding, W. J. Mai, W. L. Hughes, C. S. Lao, Z. L. Wang, *Science* **2005**, 309, 1700–1704.
- [39] a) Y. G. Wei, C. Xu, S. Xu, C. Li, W. Z. Wu, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2010**, 10, 2092–2096; b) B. Weintraub, Y. G. Wei, Z. L. Wang, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9143–9147; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8981–8985; c) W. Guo, C. Xu, G. Zhu, C. Pan, C. Lin, Z. L. Wang, *Nano Energy* **2012**, 1, 176–182.
- [40] A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Y. Yi, A. K. Chandiran, *Science* **2011**, 334, 1203–1203.
- [41] a) U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature* **1998**, 395, 583–585; b) B. Li, L. D. Wang, B. N. Kang, P. Wang, Y. Qiu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, 90, 549–573.
- [42] D. J. Lipomi, Z. N. Bao, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3314–3328.
- [43] a) M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338–344; b) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. C. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595–6663.
- [44] a) C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183–185; b) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789–1791.
- [45] a) B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 62–82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 58–77; b) H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1924–1945.
- [46] a) C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, S. P. Williams, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3839–3856; b) S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nat. Photonics* **2009**, 3, 297–302; c) Y. Y. Liang, Z. Xu, J. B. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. P. Yu, *Adv. Mater.* **2010**, 22, E135–E138.
- [47] F. C. Krebs, T. Tromholt, M. Jørgensen, *Nanoscale* **2010**, 2, 873–886.
- [48] M. Jørgensen, K. Norrman, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92, 686–714.
- [49] a) A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, 271, 933–937; b) W. C. W. Chan, S. M. Nie, *Science* **1998**, 281, 2016–2018.
- [50] S. Kan, T. Mokari, E. Rothenberg, U. Banin, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 155–158.
- [51] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **1961**, 32, 510–519.
- [52] a) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 545–610; b) A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, J. C. Johnson, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6873–6890.
- [53] O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H. Y. Chen, J. B. Gao, A. J. Nozik, M. C. Beard, *Science* **2011**, 334, 1530–1533.
- [54] D. J. Binks, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 12693–12704.
- [55] a) R. Plass, S. Pelet, J. Krueger, M. Grätzel, U. Bach, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7578–7580; b) W. T. Sun, Y. Yu, H. Y. Pan, X. F. Gao, Q. Chen, L. M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1124–1125.
- [56] S. Dayal, N. Kopidakis, D. C. Olson, D. S. Ginley, G. Rumbles, *Nano Lett.* **2010**, 10, 239–242.
- [57] a) D. Mocatta, G. Cohen, J. Schattner, O. Millo, E. Rabani, U. Banin, *Science* **2011**, 332, 77–81; b) P. K. Santra, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2508–2511.
- [58] E. Ozbay, *Science* **2006**, 311, 189–193.
- [59] H. A. Atwater, A. Polman, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 205–213.
- [60] X. Chen, B. H. Jia, J. K. Saha, B. Y. Cai, N. Stokes, Q. Qiao, Y. Q. Wang, Z. R. Shi, M. Gu, *Nano Lett.* **2012**, 12, 2187–2192.
- [61] R. Yu, Q. Lin, S.-F. Leung, Z. Fan, *Nano Energy* **2012**, 1, 57–72.
- [62] E. C. Garnett, M. L. Brongersma, Y. Cui, M. D. McGehee, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, 41, 269–295.
- [63] a) M. D. Kelzenberg, S. W. Boettcher, J. A. Petykiewicz, D. B. Turner-Evans, M. C. Putnam, E. L. Warren, J. M. Spurgeon, R. M. Briggs, N. S. Lewis, H. A. Atwater, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 368–368; b) Z. Y. Fan, H. Razavi, J. W. Do, A. Moriwaki, O. Ergen, Y. L. Chueh, P. W. Leu, J. C. Ho, T. Takahashi, L. A. Reichertz, S. Neale, K. Yu, M. Wu, J. W. Ager, A. Javey, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 648–653; c) J. Zhu, Z. F. Yu, G. F. Burkhard, C. M. Hsu, S. T. Connor, Y. Q. Xu, Q. Wang, M. McGehee, S. H. Fan, Y. Cui, *Nano Lett.* **2009**, 9, 279–282.
- [64] a) J. B. Baxter, E. S. Aydil, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 053114; b) W. Wei, X. Y. Bao, C. Soci, Y. Ding, Z. L. Wang, D. Wang, *Nano Lett.* **2009**, 9, 2926–2934; c) R. Kapadia, Z. Fan, K. Takei, A. Javey, *Nano Energy* **2012**, 1, 132–144.
- [65] M. D. Kelzenberg, S. W. Boettcher, J. A. Petykiewicz, D. B. Turner-Evans, M. C. Putnam, E. L. Warren, J. M. Spurgeon, R. M. Briggs, N. S. Lewis, H. A. Atwater, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 239–244.
- [66] a) M. D. Ye, X. K. Xin, C. J. Lin, Z. Q. Lin, *Nano Lett.* **2011**, 11, 3214–3220; b) J. Liu, S. Wang, Z. Bian, M. Shan, C. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 173107; c) Y. H. Yu, P. V. Kamat, M. Kuno, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1464–1472; d) E. Garnett, P. D. Yang, *Nano Lett.* **2010**, 10, 1082–1087.
- [67] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. T. Jiu, M. Sakamoto, F. M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14943–14949.
- [68] a) M. D. Kelzenberg, D. B. Turner-Evans, M. C. Putnam, S. W. Boettcher, R. M. Briggs, J. Y. Baek, N. S. Lewis, H. A. Atwater, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 866–871; b) K. Cho, D. J. Ruebusch, M. H. Lee, J. H. Moon, A. C. Ford, R. Kapadia, K. Takei, O. Ergen, A. Javey, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 203101.
- [69] J. Wang, Z. Q. Lin, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 579–584.
- [70] Y. P. Dan, K. Seo, K. Takei, J. H. Meza, A. Javey, K. B. Crozier, *Nano Lett.* **2011**, 11, 2527–2532.
- [71] a) T. J. Kempa, B. Z. Tian, D. R. Kim, J. S. Hu, X. L. Zheng, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2008**, 8, 3456–3460; b) J. Y. Tang, Z. Y. Huo, S. Brittman, H. W. Gao, P. D. Yang, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 568–572.
- [72] a) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1890–1898; b) M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. X. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6446–6473.
- [73] a) Y. Terazono, G. Kodis, K. Bhushan, J. Zaks, C. Madden, A. L. Moore, T. A. Moore, G. R. Fleming, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2916–2922; b) X. C. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 76–80; c) S. Y. Reece, J. A. Hamel, K. Sung, T. D. Jarvi, A. J. Esswein, J. J. H. Pijpers, D. G. Nocera, *Science* **2011**, 334, 645–648.
- [74] J. Brillet, M. Cornuz, F. Le Formal, J.-H. Yum, M. Grätzel, K. Sivula, *J. Mater. Res.* **2010**, 25, 17–24.
- [75] M. Hambourger, M. Gervald, D. Svedruzic, P. W. King, D. Gust, M. Ghirardi, A. L. Moore, T. A. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2015–2022.
- [76] O. Khaselev, A. Bansal, J. A. Turner, *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, 26, 127–132.
- [77] a) V. Berube, M. Dresselhaus, *Life-Cycle Analysis for New Energy Conversion and Storage Systems* **2008**, 1041, 51–61; b) S. S. Mao, X. B. Chen, *Int. J. Energy Res.* **2007**, 31, 619–636;

- c) S. G. Chen, M. Paulose, C. Ruan, G. K. Mor, O. K. Varghese, D. Kouzoudis, C. A. Grimes, *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *177*, 177–184.
- [78] a) X. Y. Yang, A. Wolcott, G. M. Wang, A. Sobro, R. C. Fitzmorris, F. Qian, J. Z. Zhang, Y. Li, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2331–2336; b) H. M. Chen, C. K. Chen, Y. C. Chang, C. W. Tsai, R. S. Liu, S. F. Hu, W. S. Chang, K. H. Chen, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6102–6105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5966–5969.
- [79] a) A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 466–479; b) W. Liu, X. Yan, G. Chen, Z. Ren, *Nano Energy* **2012**, *42*–56; c) J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8768–8792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8616–8639.
- [80] a) A. P. Chandrakasan, N. Verma, D. C. Daly, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2008**, *10*, 247–274; b) V. Leonov, R. J. M. Vullers, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, *1*, 062701.
- [81] M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 648–659.
- [82] A. Majumdar, *Science* **2004**, *303*, 777–778.
- [83] a) M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, P. Gogna, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1043–1053; b) A. I. Hochbaum, P. D. Yang, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 527–546; c) G. S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis, *MRS Bull.* **2006**, *31*, 199–205.
- [84] X. Tang, Q. Zhang, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 093712.
- [85] a) A. Bentien, V. Pacheco, S. Paschen, Yu. Grin, F. Steglich, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 165206; b) A. Saramat, G. Svensson, A. E. C. Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G. K. Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan, G. D. Stucky, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 0237080.
- [86] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, G. J. Snyder, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1873–1877.
- [87] K. Fujita, T. Mochida, K. Nakamura, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers **2001**, *40*, 4644–4647.
- [88] a) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **2001**, *413*, 597–602; b) D. Y. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Science* **2000**, *287*, 1024–1027; c) K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, *Science* **2004**, *303*, 818–821.
- [89] a) B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Science* **2008**, *320*, 634–638; b) P. F. R. Poudeu, J. D'Angelo, A. D. Downey, J. L. Short, T. P. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3919–3923; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3835–3839.
- [90] D. Kraemer, B. Poudel, H.-P. Feng, J. C. Caylor, B. Yu, X. Yan, Y. Ma, X. Wang, D. Wang, A. Muto, K. McEnaney, M. Chiesa, Z. Ren, G. Chen, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 532–538.
- [91] a) L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 16631–16634; b) L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 12727–12731; c) Y.-M. Lin, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 075304.
- [92] a) T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, *Science* **2002**, *297*, 2229–2232; b) A. I. Hochbaum, R. Chen, R. Diaz Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, *Nature* **2008**, *451*, 163–167; c) A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard III, J. R. Heath, *Nature* **2008**, *451*, 168–171.
- [93] J. R. Szczech, J. M. Higgins, S. Jin, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4037–4055.
- [94] a) G. Q. Zhang, Q. X. Yu, W. Wang, X. G. Li, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1959–1962; b) J. M. Higgins, A. L. Schmitt, I. A. Guzei, S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16086–16094.
- [95] a) A. Boukai, K. Xu, J. R. Heath, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 864–869; b) F. Zhou, J. Szczech, M. T. Pettes, A. L. Moore, S. Jin, L. Shi, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1649–1654.
- [96] V. Leonov, T. Torfs, P. Fiorini, C. Van Hoof, *IEEE Sens. J.* **2007**, *7*, 650–657.
- [97] a) S. Roundy, E. S. Leland, J. Baker, E. Carleton, E. Reilly, E. Lai, B. Otis, J. M. Rabaey, P. K. Wright, V. Sundararajan, *IEEE Pervas. Comput.* **2005**, *4*, 28–36; b) X. Wang, *Nano Energy* **2012**, *1*, 13–24.
- [98] a) C. Ó. Mathúna, T. O'Donnell, R. V. Martinez-Catala, J. Rohan, B. O'Flynn, *Talanta* **2008**, *75*, 613–623; b) P. D. Mitcheson, E. M. Yeatman, G. K. Rao, A. S. Holmes, T. C. Green, *Proc. IEEE* **2008**, *96*, 1457–1486.
- [99] a) E. Bouendeu, A. Greiner, P. J. Smith, J. G. Korvink, *IEEE Sens. J.* **2011**, *11*, 107–113; b) P. D. Mitcheson, P. Miao, B. H. Stark, E. M. Yeatman, A. S. Holmes, T. C. Green, *Sens. Actuators A* **2004**, *115*, 523–529; c) M. J. Ramsay, W. W. Clark, *Smart Structures and Materials 2001: Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies* **2001**, 4332, 429–438.
- [100] H. Chen, C. Jia, C. Zhang, Z. Wang, C. Liu in *2007 IEEE International Symposium on Circuits and Systems, Vols. 1–11*, **2007**, S. 557–560.
- [101] a) X. D. Wang, J. H. Song, J. Liu, Z. L. Wang, *Science* **2007**, *316*, 102–105; b) Y. Qin, X. D. Wang, Z. L. Wang, *Nature* **2008**, *451*, 809–U805; c) R. S. Yang, Y. Qin, L. M. Dai, Z. L. Wang, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 34–39; d) G. A. Zhu, R. S. Yang, S. H. Wang, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3151–3155; e) S. Xu, Y. G. Wei, J. Liu, R. Yang, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4027–4032; f) Y. F. Hu, Y. Zhang, C. Xu, G. A. Zhu, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 5025–5031.
- [102] a) M. S. Majdoub, P. Sharma, T. Cagin, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 125424; b) Z. L. Wang, *Mater. Sci. Eng. R* **2009**, *64*, 33–71.
- [103] a) Z. L. Wang, *Nano Today* **2010**, *5*, 540–552; b) Z. L. Wang, *Mater. Today* **2007**, *10*, 20–28.
- [104] Y. Gao, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2499–2505.
- [105] a) Y. Zhang, Y. Liu, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3004–3013; b) Z. Gao, J. Zhou, Y. Gu, P. Fei, Y. Hao, G. Bao, Z. L. Wang, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 113707; c) C. Sun, J. Shi, X. Wang, *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 034309.
- [106] J. Liu, P. Fei, J. H. Song, X. D. Wang, C. S. Lao, R. Tummala, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 328–332.
- [107] Y. F. Hu, C. Xu, Y. Zhang, L. Lin, R. L. Snyder, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4068–4071.
- [108] Z. L. Wang, J. H. Song, *Science* **2006**, *312*, 242–246.
- [109] a) Y.-F. Lin, J. Song, Y. Ding, S.-Y. Lu, Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 022105; b) C. T. Huang, J. H. Song, C. M. Tsai, W. F. Lee, D. H. Lien, Z. Y. Gao, Y. Hao, L. J. Chen, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4008–4013; c) C. T. Huang, J. H. Song, W. F. Lee, Y. Ding, Z. Y. Gao, Y. Hao, L. J. Chen, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4766–4771; d) J. H. Song, J. Zhou, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1656–1662.
- [110] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. G. Wei, R. S. Yang, Z. L. Wang, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 366–373.
- [111] a) R. Yang, Y. Qin, C. Li, G. Zhu, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1201–1205; b) Z. Li, G. A. Zhu, R. S. Yang, A. C. Wang, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2534–2537.
- [112] a) C. E. Chang, V. H. Tran, J. B. Wang, Y. K. Fuh, L. W. Lin, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 726–731; b) Y. Qi, N. T. Jafferis, K. Lyons, C. M. Lee, H. Ahmad, M. C. McAlpine, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 524–528; c) M. Y. Choi, D. Choi, M. J. Jin, I. Kim, S. H. Kim, J. Y. Choi, S. Y. Lee, J. M. Kim, S. W. Kim, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2185–2189; d) S. N. Cha, J. S. Seo, S. M. Kim, H. J. Kim, Y. J. Park, S. W. Kim, J. M. Kim, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4726–4730.
- [113] Z. T. Li, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 84–89.
- [114] a) C. L. Sun, J. Shi, D. J. Bayerl, X. D. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4508–4512; b) J. H. Jung, M. Lee, J. I. Hong, Y.

- Ding, C. Y. Chen, L. J. Chou, Z. L. Wang, *ACS Nano* **2011**, *5*, 10041–10046; c) S. Cha, S. M. Kim, H. Kim, J. Ku, J. I. Sohn, Y. J. Park, B. G. Song, M. H. Jung, E. K. Lee, B. L. Choi, J. J. Park, Z. L. Wang, J. M. Kim, K. Kim, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5142–5147; d) Z. Y. Wang, J. Hu, A. P. Suryavanshi, K. Yum, M. F. Yu, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2966–2969; e) K. I. Park, S. Xu, Y. Liu, G. T. Hwang, S. J. L. Kang, Z. L. Wang, K. J. Lee, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4939–4943; f) X. Feng, B. D. Yang, Y. M. Liu, Y. Wang, C. Dagdeviren, Z. J. Liu, A. Carlson, J. Y. Li, Y. G. Huang, J. A. Rogers, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3326–3332.
- [115] a) S. Priya, *J. Electroceram.* **2007**, *19*, 167–184; b) H. Jaffe, D. A. Berlincourt, *Pr. Inst. Electr. Elect.* **1965**, *53*, 1372–1386.
- [116] P. Calvert, *Nature* **1975**, *256*, 694.
- [117] G. Hoogers, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC, Boca Raton, **2003**.
- [118] a) S. Calabrese Barton, J. Gallaway, P. Atanassov, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4867–4886; b) I. Ivanov, T. Vidakovic-Koch, K. Sundmacher, *Energies* **2010**, *3*, 803–846.
- [119] a) B. Willner, E. Katz, I. Willner, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2006**, *17*, 589–596; b) D. Ivnitski, K. Artyushkova, R. A. Rincon, P. Atanassov, H. R. Luckarift, G. R. Johnson, *Small* **2008**, *4*, 357–364.
- [120] a) B. E. Logan, B. Hamelers, R. A. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 5181–5192; b) F. Qian, D. E. Morse, *Trends Biotechnol.* **2011**, *29*, 62–69.
- [121] a) B. R. Ringeisen, E. Henderson, P. K. Wu, J. Pietron, R. Ray, B. Little, J. C. Biffinger, J. M. Jones-Meehan, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 2629–2634; b) A. Dekker, A. Ter Heijne, M. Saakes, H. V. M. Hamelers, C. J. N. Buisman, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 9038–9042.
- [122] a) F. Qian, Z. He, M. P. Thelen, Y. Li, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 5836–5840; b) C. P. B. Siu, M. Chiao, *J. MEMS* **2008**, *17*, 1329–1341.
- [123] S. Cheng, B. E. Logan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 18871–18873.
- [124] a) K. Rabaey, K. Van de Sompel, L. Maignien, N. Boon, P. Aelterman, P. Clauwaert, L. De Schampelaire, H. T. Pham, J. Vermeulen, M. Verhaege, P. Lens, W. Verstraete, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 5218–5224; b) H. Liu, R. Ramnarayanan, B. E. Logan, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 2281–2285.
- [125] C. Lamy, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1581–1588.
- [126] a) M. Togo, A. Takamura, T. Asai, H. Kaji, M. Nishizawa, *J. Power Sources* **2008**, *178*, 53–58; b) A. Zebda, J. Renaud, M. Cretin, F. Pichot, C. Innocent, R. Ferrigno, S. Tingry, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 592–595.
- [127] a) H. Sakai, T. Nakagawa, Y. Tokita, T. Hatazawa, T. Ikeda, S. Tsujimura, K. Kano, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 133–138; b) W. Gellett, J. Schumacher, M. Kesmez, D. Le, S. D. Minteer, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B557–B562.
- [128] C. Xu, X. D. Wang, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5866–5872.
- [129] C. Xu, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 873–877.
- [130] D. Choi, K. Y. Lee, M. J. Jin, S. G. Ihn, S. Yun, X. Bulliard, W. Choi, S. Y. Lee, S. W. Kim, J. Y. Choi, J. M. Kim, Z. L. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4607–4613.
- [131] M. Lee, R. Yang, C. Li, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2929–2935.
- [132] J. Bae, Y. J. Park, M. Lee, S. N. Cha, Y. J. Choi, C. S. Lee, J. M. Kim, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3446–3449.
- [133] B. J. Hansen, Y. Liu, R. S. Yang, Z. L. Wang, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3647–3652.
- [134] C. F. Pan, Z. T. Li, W. X. Guo, J. Zhu, Z. L. Wang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11388–11392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11192–11196.
- [135] X. Z. Guo, Y. D. Zhang, D. Qin, Y. H. Luo, D. M. Li, Y. T. Pang, Q. B. Meng, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7684–7690.
- [136] N. Wang, L. Han, H. C. He, N. H. Park, K. Koumoto, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3676–3679.
- [137] a) Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3553–3567; b) Z. L. Wang, *Sci. Am.* **2008**, *298*, 82–87.
- [138] J. Han, F. Fan, C. Xu, S. Lin, M. Wei, X. Duan, Z. L. Wang, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 405203.
- [139] M. Lee, J. Bae, J. Lee, C. S. Lee, S. Hong, Z. L. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3359–3363.
- [140] C. F. Pan, Y. Fang, H. Wu, M. Ahmad, Z. X. Luo, Q. A. Li, J. B. Xie, X. X. Yan, L. H. Wu, Z. L. Wang, J. Zhu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5388–5392.
- [141] a) Y. Yu, G. F. Qiao, J. P. Ou, *IEEE Sens. J.* **2010**, *10*, 1901–1902; b) Y. Yang, W. Guo, J. Qi, J. Zhao, Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 223113; c) E. Sardini, M. Serpelloni, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **2011**, *60*, 1838–1844.
- [142] N. Gershenfeld, R. Krikorian, D. Cohen, *Sci. Am.* **2004**, *291*, 76–81.
- [143] F. R. Fan, Z. Q. Tian, Z. L. Wang, *Nano Energy* **2012**, *1*, 328–324.
- [144] F. R. Fan, L. Lin, G. Zhu, W. Z. Wu, R. Zhang, Z. L. Wang, *Nano Letters* **2012**, *12*, 3109–3114.
- [145] G. Zhu, C. F. Pan, W. X. Guo, C.-Y. Chen, Y. S. Zhou, R. M. Yu, Z. L. Wang, *Nano Letters* **2012**, *12*, 4960–4965.
- [146] Y. Yang, W. X. Guo, K. C. Pradel, G. Zhu, Y. S. Zhou, Y. Zhang, Y. F. Hu, L. Lin, Z. L. Wang, *Nano Letters* **2012**, *12*, 2833–2838.
- [147] Y. Yang, J. H. Jung, B. K. Yun, F. Zhang, K. C. Pradel, W. X. Guo, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2012**, DOI: 10.1002/adma.201201414.