

激光与光电子学进展

全固态纤维光伏电池研究进展

邹德春^{1*}, 吕志彬^{2†}¹北京大学化学与分子工程学院北京分子科学国家实验室, 北京 100871;²四川大学生物医学工程学院, 四川 成都 610065

摘要 全固态纤维电池是纤维态光伏电池走向实际应用的关键性技术之一。回顾了纤维态光伏电池光学结构的发展历史,重点阐述了无透明导电氧化物的纤维态光伏电池所采用的双电极缠绕结构设计的创新性和重要性。新材料(包括非富勒烯基的有机分子和钙钛矿)和光学活性层的新制备工艺(如气相辅助沉积法、静电纺丝法)的应用使得全固态纤维电池研究取得突破性进展,光电转化效率达到10%~16%。但全固态纤维电池的模块化仍然存在重大挑战。未来面向可穿戴设备的纤维态光伏电池需要融合新材料和新工艺,开发出可回收、可重复利用、高性能、绿色环保、可编织集成的全固态纤维光伏电池。

关键词 纤维光伏电池; 有机-无机杂化钙钛矿; 气相辅助沉积; 静电纺丝; 无透明导电氧化物电极

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231025

Advancement of All-Solid-State Fiber-Shaped Photovoltaic Cells

Zou Dechun^{1*†}, Lü Zhibin^{2†}

¹Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

²College of Biomedical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China

Abstract All-solid-state fiber solar cell is one of the key technologies for the practical application of fiber-shaped photovoltaic cells. This study reviews the development history of the optical structure of fiber-shaped photovoltaic cells, focusing on the innovation and importance of the two-electrode winding structure design adopted in fiber-shaped photovoltaic cells without transparent conductive oxides. The application of new materials, such as non-fullerene-based organic molecules and perovskites, and new preparation processes for the optically active layers, such as the vapor-assisted deposition method, have led to breakthroughs in the research of all-solid-state fiber solar cells that achieve photoelectric conversion efficiencies of 10% to 16%. However, there are still significant challenges in the modularization of all-solid-state fiber batteries. In the future, fiber-shaped photovoltaic cells for wearable devices will need to integrate new materials and processes to develop recyclable, high-performance, environmentally-friendly, and weave-integrated all-solid-state fiber photovoltaic cells.

Key words fiber-shaped photovoltaic cells; organic-inorganic hybrid perovskite; vapor-assisted deposition; electrospinning; photoanode without transparent conductive oxide

1 引言

随着智能物联网的兴起,可穿戴电子设备市场需求极剧扩张。可穿戴电子产品市场预计将以18%的复合年增长率扩张,到2026年全行业市场将提升至2654亿美元^[1]。小型化、可穿戴和多功能性电子设备需求的不断增加和纳米制备技术的持续进步,极大地

促进纤维状单功能和多功能自供电设备的快速发展^[2-4]。同时,随着“双碳”目标的确立,人们对便携式、绿色、纤维态的电源提出更高的要求^[5-6]。纤维态光伏电池具有柔性、可编织、绿色环保、透气、灵活、可拉伸等优势,其已成为最有前景的可穿戴电子设备之一^[7-8]。

纤维态光伏电池概念最早出现在20世纪70年代

收稿日期: 2023-04-03; 修回日期: 2023-04-15; 录用日期: 2023-04-28; 网络首发日期: 2023-05-08

通信作者: *dczou@pku.edu.cn

†共同第一作者

的硅基电池专利中^[9],直到最近二十多年,随着染料敏化太阳能电池、有机太阳能电池和钙钛矿太阳能等新一代光伏电池技术的出现和电池性能的不不断提升,柔性纤维态光伏电池技术快速崛起并蓬勃发展^[10-23]。尤其是,2007年Zou等^[24]报道了不锈钢网上制备无透明导电氧化物的染料敏化光伏电池和2008年^[25-26]Zou等又提出并成功制备得到无透明导电氧化物双电极的液态及全固态纤维态光伏电池后,无透明导电氧化物纤维态光伏电池设计受到国内外科学家的关注。基于此新颖光学结构设计,学者们利用各种新型材料如碳纳米管纤维、纳米二氧化钛、有机光伏材料、有机-无机杂化钙钛矿材料等,来制备和研究柔性纤维态光伏电池^[27-30],不断提高柔性纤维态光伏电池光电转化效率(PCE)和器件稳定性^[31-33]。值得注意的是,钙钛矿材料在柔性光伏电池中的成功应用和持续的性能改进,为制备高性能的纤维态光伏电池奠定材料基础,也使得纤维态光伏电池从早期的液态/半固态染料敏化太阳能电池、低性能的全固态染料敏化太阳能电池及有机光伏电池,步入无透明导电氧化、全固态、高性能、柔性、性能稳定的纤维态光伏电池时代^[34-37]。无透明导电氧化物的高性能全固态纤维光伏技术已成为后续规模化制备和生产编织、针织、捻线和刺绣等功能性可穿戴产品必备的基础性技术之一^[35]。

本文从纤维态光伏电池结构的演变、全固态纤维态光伏电池技术的最新进展,尤其是纤维基有机光伏电池和纤维基钙钛矿电池的最新突破,总结了无透明导电氧化物的全固态纤维太阳能电池技术发展相关的关

键技术突破(包括光学结构设计、材料体系以及制备工艺等),揭示纤维态光伏电池作为一种新型高效光伏电池的潜力,以及其快速发展的技术路线及当前面临的关键挑战和未来发展趋势。

2 纤维态光伏电池光学结构演变

与经典的平板“三明治”构型染料敏化光伏电池、有机光伏电池和钙钛矿基光伏电池相比,纤维态光伏电池必须摆脱使用透明导电氧化物(主要是氧化铟锡ITO或掺杂氟的 SnO_2 透明导电玻璃,即FTO和ITO玻璃)的束缚,该设备具有不同于传统平面构型电池特有的三维光子采集模式,能够更充分吸收电池周围 360° 范围的光子,保证功率的稳定输出,这能够更容易实现聚光设计,还能够波导太阳能器件^[9]。本节回顾纤维态光伏电池光学结构设计的创新性突破,包括从硅基到非硅基,从使用透明导电氧化物到摒弃透明导电氧化物,从同轴电缆型构型到双轴缠绕型等结构演变,揭示光学结构设计对实现高性能、无透明导电氧化物柔性纤维态光伏电池的重要意义和技术价值。

2.1 硅基纤维光伏电池结构设计

硅基光伏作为发展最早、最成熟的技术^[38],将其用于设计纤维光伏电池是非常自然的事情。2006年科学家在玻璃纤维和碳纤维上采用多晶硅气相沉积技术实现硅基光伏电池,不过当时的电池性能较差^[39]。2013年Badding等采用高温气相沉积法在光纤上制备p-i-n结构的长度可达10 m的纤维光伏电池,其PCE只有0.5%^[2],如图1所示。随后,2014年Gibson等^[40]利用

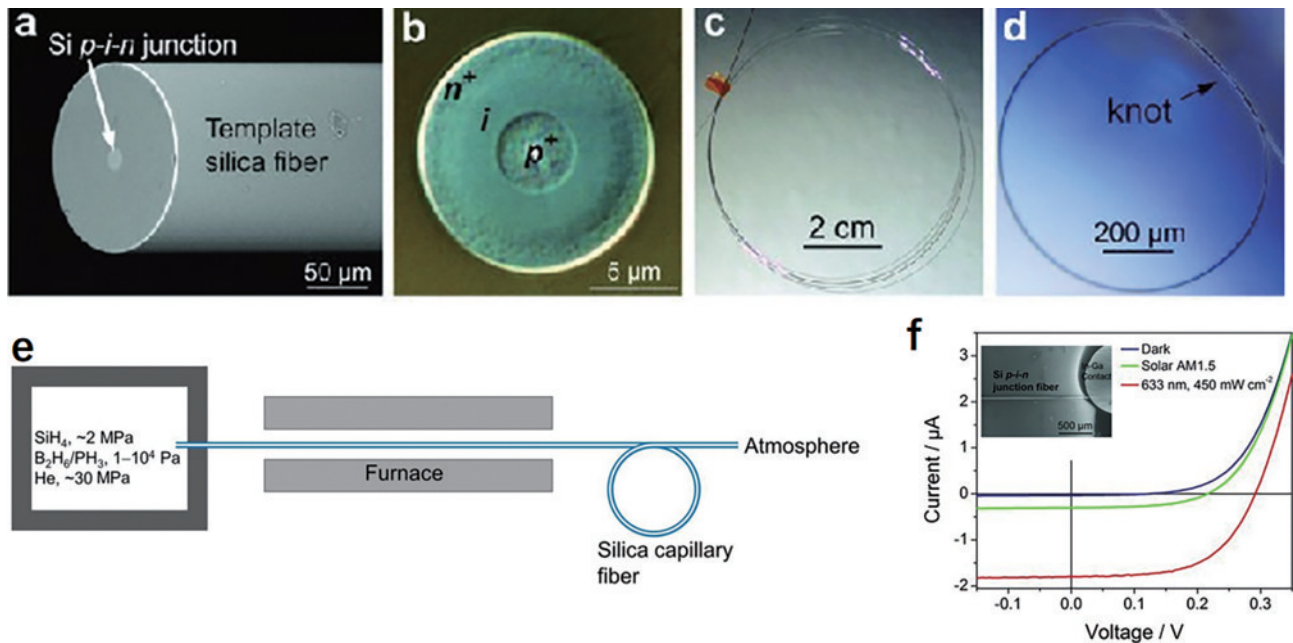


图1 硅基纤维态光伏电池结构、制备和性能^[2,38-39]。(a)光纤上p-i-n结;(b)光纤上p-i-n结断面;(c)硅基纤维态电池实物;(d)气相沉积法制备光纤p-i-n结;(e)电流-电压曲线

Fig. 1 Structure, preparation and performance of silicon-based fibrous photovoltaic cells^[2,38-39]. (a) P-i-n junction on the fiber; (b) p-i-n junction section on the fiber; (c) silicon-based fiber solar cell; (d) preparation of the p-i-n junction on the fiber by vapor deposition; (e) current-voltage curve

光纤同轴拉伸、刻蚀技术和气相沉积技术实现了光纤微丝径向结太阳能电池, PCE 达到 3.6%, 如图 2 所示。由图 2 可知, 高性能的硅基纤维态光伏电池不能摆脱透

明导电氧化物; 另外, 使用化学气相沉积、精密刻蚀、磁控溅射等多种复杂技术也限制了硅基纤维态光伏电池的发展。因此, 有关硅基纤维态光伏电池的报道较少^[9]。

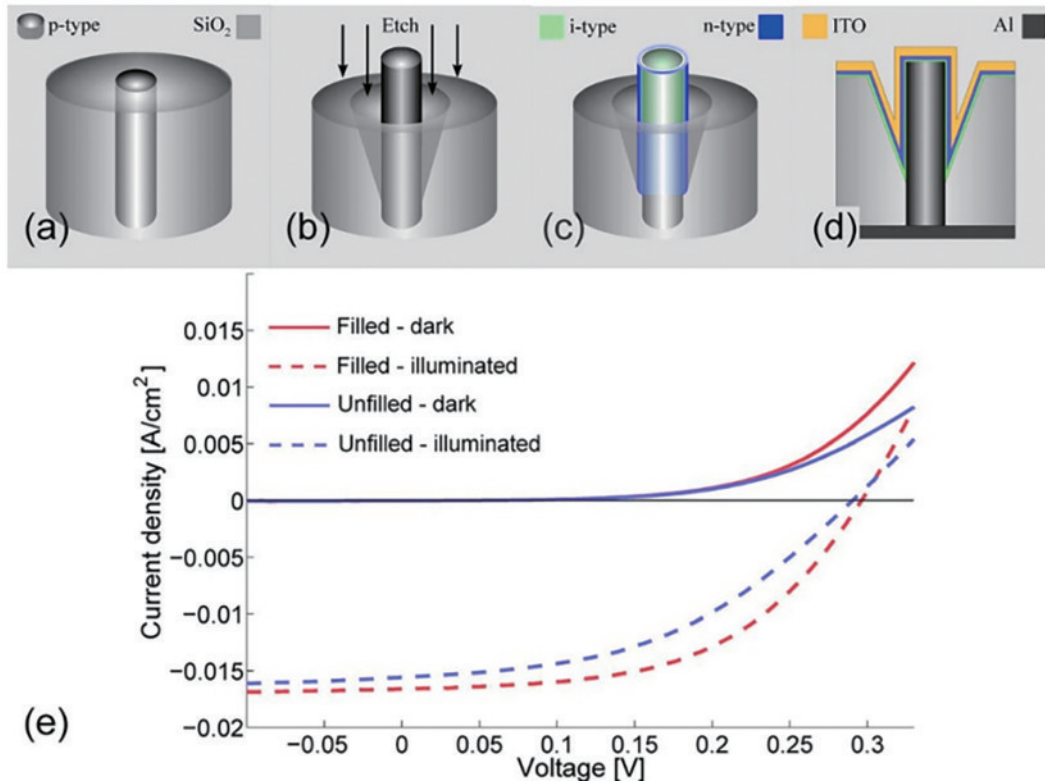


图 2 光纤微丝径向结太阳能电池制备的和性能^[40]。(a)氟化氢选择性蚀刻;(b)暴露的纤维芯-空腔结构;(c)使用 PECVD 技术制备的 p-i-n 结;(d)ITO 层和铝电极;(e)电流密度-电压曲线

Fig. 2 Preparation and performance of optical fiber micro-radial junction solar cell^[40]. (a) Selectively etched with hydrogen fluoride; (b) exposed fiber core cavity structure; (c) p-i-n junctions formed by PECVD; (d) ITO layer and aluminum electrode; (e) current density-voltage curve

2.2 非硅基纤维光伏电池结构设计

2.2.1 透明导电氧化物基纤维光伏电池

此类电池的朴素设计思想是将平面电池(包括有机光伏电池、液态染料敏化电池和铜铟硒类固态电池)的三明治结构转移到纤维基底上, 该设计离不开 ITO 等透明导电氧化物。光纤基有机光伏电池通过在光纤先沉积或涂覆 ITO、光伏活性层、铝电极层等形成的波导型光伏电池的 PCE 小于 2%, 如图 3(a)、图 3(b)所示。光纤基染料敏化太阳能电池, 是在光纤外壁沉积 ITO 后依次通过水热法生长 ZnO 纳米线、负载电解质以及 Pt 对电极^[41], 该电池的 PCE 为 3.3%, 如图 3(c)、图 3(d)所示。CuInSe₂(CIS)纤维态光伏电池是在 Mo 丝上依次通过电沉积 CuInSe₂层、化学浴沉积 CdS、射频磁控溅射 ZnO 和 ITO 层, 该电池的 PCE 为 2.3%, 如图 3(e)、图 3(f)所示; CIS 纤维态光伏电池是一种全固态电池, 具有较好的稳定性。3 类电池都使用了 ITO, 该材料成本高, 且导致器件制备工艺复杂, 难以形成高质量的薄膜, 也限制器件性能的提升。

2.2.2 无透明导电氧化物基纤维光伏

2008 年, Zou^[24]在前期开发的无透明导电氧化物不锈钢丝网电极的基础上, 创造性地使用两个根金属丝制备双股缠绕型染料敏化光伏电池(锈钢/TiO₂/染料/电解质/Pt 丝)^[25-26], 如图 4(a)~图 4(c)所示。其中, 一根金属丝作为光阳极, 另一根金属丝作为对电极。光子可直接入射到光阳极。2009 年 Gaudiana 等^[42]采用类似的思路也制备出基于有机光伏材料的纤维有机光伏电池^[42-43], 如图 4(d)所示。考虑到主要光阳极光伏活性层在缠绕卷曲过程会受损, 现在高性能纤维光电池(包括液态纤维基染料敏化太阳能电池、纤维态钙钛矿光伏电池^[44]、纤维态有机电池^[45])都采用单股缠绕结构如图 4(e)~图 4(g)所示, 即对电极卷曲缠绕在光阳极上。这种光学结构设计具有多个技术优势^[9,46-48]: 1) 极大地拓展商用廉价纤维的使用, 如不锈钢丝、碳纤维甚至棉线; 2) 可采用浸涂等简便工艺制备光阳极活性层; 3) 可通过简单的界面工程和纳米材料合成制备高效能光阳极; 4) 可实现电池的 3D 设计和聚光设计; 5) 便于与其他能源器件和纤维光电子器件进行集成。

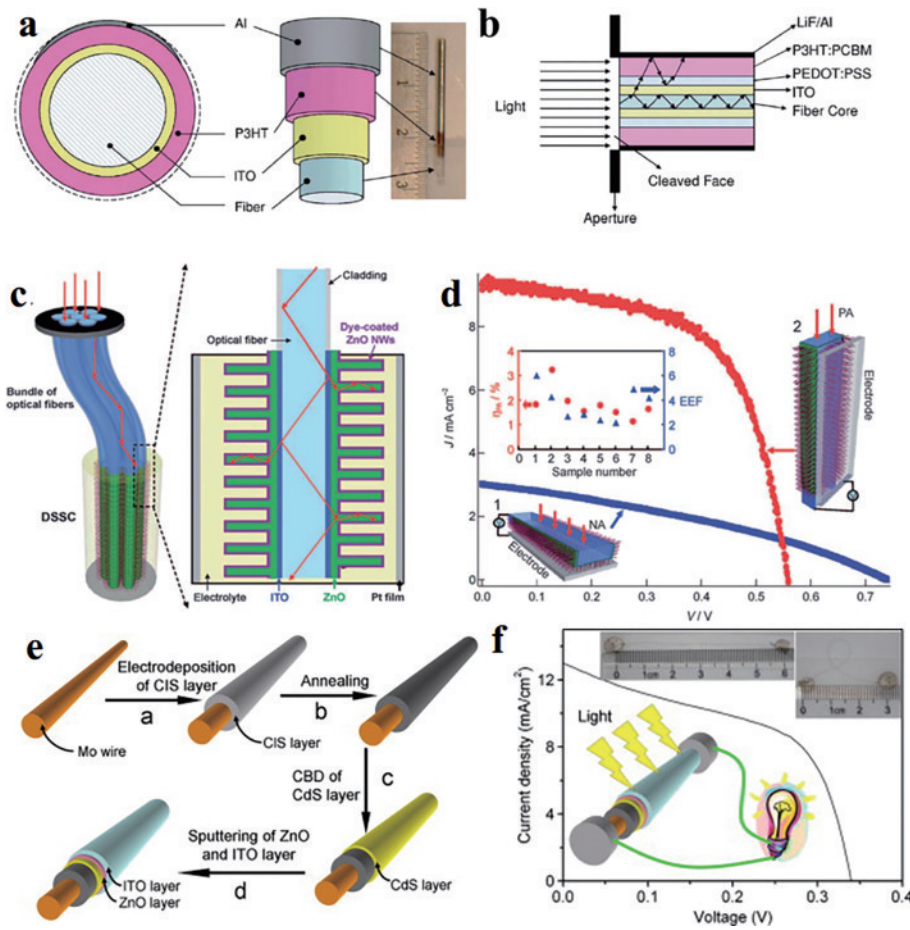


图 3 基于 ITO 的纤维态光伏电池^[9,41]。(a)(b)纤维态有机光伏电池结构；(c)光纤基染料敏化电池结构；(d)光纤基染料敏化电池的电流密度-电压曲线；(e)CIS 纤维态光伏电池结构；(f)CIS 纤维态光伏电池的电流密度-电压曲线

Fig. 3 ITO-based fibrous photovoltaic cells^[9,41]. (a)(b) Structure of fibrous organic photovoltaic cells; (c) structure of fiber-based dye-sensitized cells; (d) current density-voltage curve of fiber-based dye-sensitized cells; (e) structure of CIS fibrous photovoltaic cells; (f) current density-voltage curve of CIS fibrous photovoltaic cells

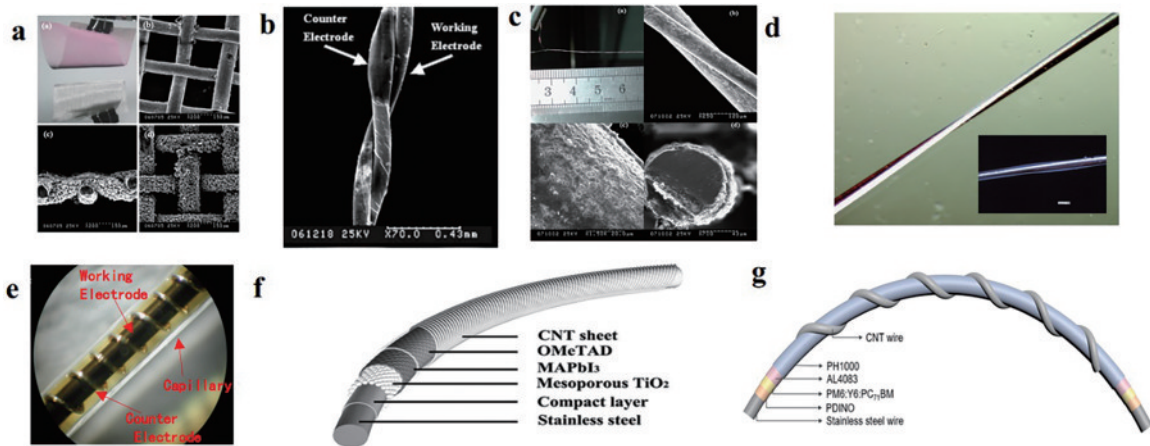


图 4 无透明导电氧化物的纤维态光伏电池结构设计^[24-26,31,42-43]。(a)不锈钢丝网光阳极；(b)双电极缠绕结构的液态染料敏化纤维电池；(c)双电极缠绕结构的固态染料敏化纤维电池；(d)双电极缠绕有机光伏纤维电池；(e)对电极缠绕光阳极型的液态染料敏化光伏电池；(f)对电极缠绕光阳极型的钙钛矿光伏电池；(g)对电极缠绕光阳极型的有机光伏电池

Fig. 4 Structural design of fiber-based photovoltaic cells without transparent conductive oxides^[24-26,31,42-43]. (a) Stainless steel wire mesh photoanode; (b) two-electrode wound structure based liquid state dye-sensitized photovoltaic cells; (c) two-electrode wound structure based all-solid state dye-sensitized photovoltaic cells; (d) two-electrode wound organic photovoltaic fiber cells; (e) liquid dye-sensitized photovoltaic cells of counter electrode wound photoanode type; (f) perovskite photovoltaic cells of counter electrode wound photoanode type; (g) organic photovoltaic cells of counter electrode wound photoanode type

3 全固态纤维光伏电池

过去几年,采用液体电解质的染料敏化纤维太阳能电池效率已达 10%^[49],但液体电解质的封装困难和易泄漏,因此开发高效的全固态纤维态光伏电池已成为重要趋势^[50]。当前全固态纤维光伏电池主要有 3 类:染料敏化光伏电池、有机纤维光伏电池和钙钛矿纤维电池。近年来,固态染料敏化纤维电池受制于固态电解质的发展,该类型纤维电池的 PCE 提升有限^[51]。据最新报道,2022 年 Kim 等^[52-53]采用在金属有机框架 MOF-801 制备多孔 TiO₂ 的钛丝光阳极上涂覆双-(三氟甲烷)磺酰亚胺锂盐(Li-TFSI)浸泡的碘化物作为固态电解质,得到了 PCE 为 6.5% 的染料敏化型纤维光伏电池,这是目前已公开报道的效率最高的此类固态纤维电池。与染料敏化纤维电池相比,受益于新型光伏活性层材料的应用及其性能的提升,纤维基有机光伏电池和纤维基钙钛矿纤维电池,尤其是后者,受到更多关注,且两类固态纤维光伏电池性能也取得突破性跃升。本部分将重点阐述后两类固态纤维光伏电池的最新研究进展。

3.1 有机光伏电池

与染料敏化光伏电池和钙钛矿纤维电池相比,有

机纤维光伏电池在过去十年的 PCE 长期徘徊在 2%~3%^[42,54]。纤维态有机光伏电池性能差,主要受制于富勒烯基的有机半导体材料的光电性能^[55]。通常使用富勒烯基的平板有机光伏电池性能很难超过 10%^[55]。随着非富勒烯基有机半导体材料在有机光伏电池中的应用,平板型有机光伏电池的性能得到的 PCE 大于 18%^[45,56-57]。非富勒烯型有机光伏电池具有许多优势^[57]:1) 能带间隙通常在 1.2~2.2 eV 之间,高度可调,覆盖从红光到蓝光的大范围光谱区;2) 电荷分离效率高;3) 受体能够显著减少辐射与非辐射复合,开路电压损失小;4) 非富勒烯受体分子能更有效控制活性层的共混薄膜形貌,能提高器件稳定性。

鉴于非富勒烯材料体系的有机光伏具有较宽的能带覆盖、可控的薄膜形态、较低的能量补偿、较低的开路电压 V_{oc} 损耗和较好的稳定性等优势,结合富勒烯材料与非富勒烯材料光谱互补吸收特性,2022 年 Liu 等^[31]尝试在工业不锈钢丝的基底上采用溶液法涂覆茈二胺衍生物((N,N-二甲基铵 N-氧化物)丙基茈二胺 (PDINO))与 [6,6]-苯基-C60-丁酸异甲酯(PCBM)混合物,并利用物碳纳米管(CNT)纱线或银丝作为对电极缠绕在工作电极上,该有机纤维光伏电池的 PCE 高达 9.40%^[31],如图 5(a)~5(e)所示。在露

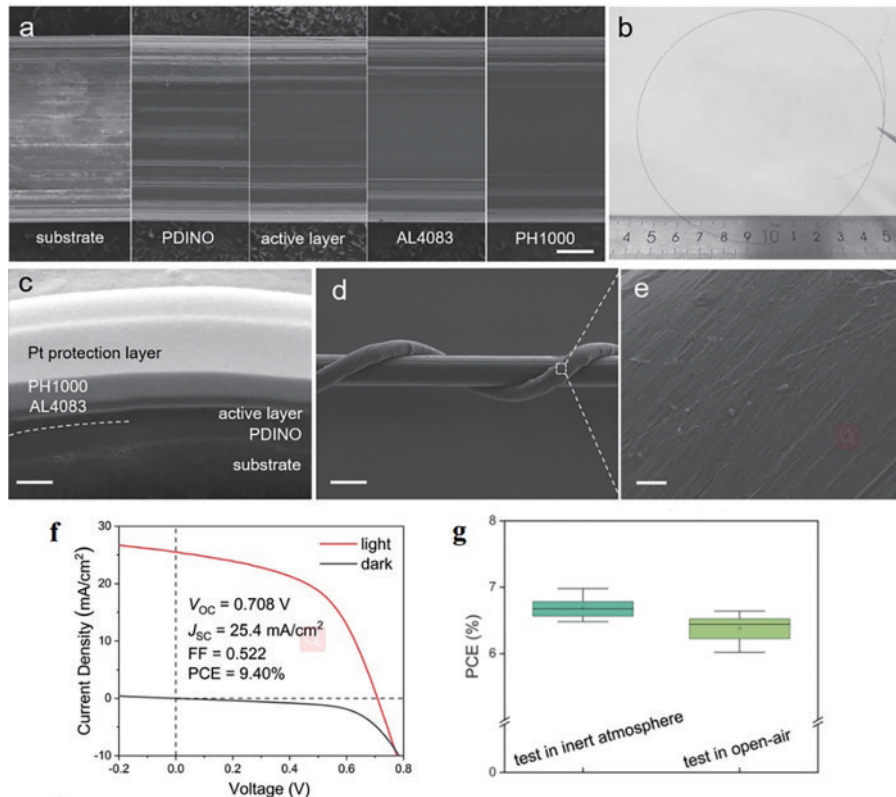


图 5 有机纤维光伏电池^[31]。(a)功能层的表面形态;(b)涂覆多层膜的全视图图像;(c)横截面扫描电子显微镜(SEM)图像;(d)完整的有机纤维光伏电池 SEM 图像;(e)CNT 纱线对电极的放大视图;(f)有机光伏电池的电流强度-电压曲线;(g)统计效率箱式图
Fig. 5 Organic fiber photovoltaic cells^[31]. (a) Surface morphology of functional layers; (b) full-view image of the multilayer film coating; (c) cross-sectional scanning electron microscopy(SEM) image; (d) SEM image of the complete organic fiber photovoltaic cells; (e) enlarged view of the CNT yarn counter electrode; (f) current intensity-voltage curve of organic photovoltaic cells; (g) box plot of statistical efficiency

天和惰性气氛条件下测试时,该类电池的平均效率分别为 6.41% 和 6.69%,如图 5(f)、5(g)所示。

3.2 钙钛矿光伏电池

过去的十多年,以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为代表的有机-无机杂化钙钛矿材料及其衍生物的光伏平板电池的 PCE 实验室测定值从 3.8% 提高到 25.7%,第三方权威机构认定值也达 24%^[66]。钙钛矿纤维基光伏电池性能也随着平板电池性能的提升而缓慢提升,如今最高的 PCE 达到 15.7%^[33]。这种性能的提升源自有机-无机杂化钙钛矿材料优异的光电特性,包括较长的载流子寿命 (>400 ns)、较高的载流子迁移率 ($24\sim 135\text{ cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)、较长的载流子扩散长度 ($>175\text{ }\mu\text{m}$)、优异的界面电荷转移能力、较好的缺陷容纳能力等^[57, 67-69]。

不同于平板电池结构,纤维基电池的基底是曲面且平整度不均,简单浸涂等方式不易获得高性能的纤

维基钙钛矿光伏电池^[70]。早期的纤维基钙钛矿光伏电池采用与平板电池类似的工艺, TiO_2 纳米多孔电极和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿层都采用简单浸涂工艺,获得的器件 PCE 只有 3% 左右^[44, 58-60]。而后通过在钛丝上进行电化学阳极氧化生长 TiO_2 纳米管、采用高导电的金丝作为对电极, PCE 进一步提高到 5%~7.5%^[61, 63, 71]。因此,有必要针对钙钛矿纤维电池的制备工艺进行新探索。最近开发的气相辅助沉积^[32]和静电纺丝法^[33]制备固态纤维电池技术极具特色,且制备得到的纤维电池 PCE 也得到极大的提升。另外,经典钙钛矿电池使用了铅元素(铅元素具有毒性),摒弃使用铅元素也是纤维钙钛矿电池必然的发展趋势。总结了近年纤维基钙钛矿光伏电池的器件结构、主要工艺和器件性能参数如表 1 所示,表 1 中: V_{oc} 为开路电压; J_{sc} 为短路电流密度;FF 为填充因子。

表 1 纤维钙钛矿光伏电池的代表性器件性能比较

Table 1 Performance comparison of representative devices of fiber perovskite photovoltaic cells

Year	Material	TiO ₂ layer	Perovskite layer	V _{oc} /V	J _{sc} / (mA/cm ²)	FF	PCE /%
2014 ^[44]	Stainless Steel Wire/TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /OMeTAD/CNT sheet	Dip-coating	Dip-coating	0.664	10.20	0.487	3.30
2015 ^[58]	Ti-wire/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /OMeTAD/Ag-NW	Dip-coating	Dip-coating	0.732	11.87	0.370	3.21
2015 ^[59]	CNTTiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /P3HT-SWNT/Ag-NW /CNT sheet	Dip-coating	Dip-coating	0.615	8.75	0.565	3.03
2015 ^[60]	Ti-wire/dense-TiO ₂ /TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /OMeTAD/CNT sheet/elastic fibers	Dip-coating	Dip-coating	0.630	3.52	0.380	1.01
2016 ^[61]	Ti-wire /TiO ₂ -nanotube/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /CNT sheet	Anonizing	Dip-coating	0.850	14.20	14.000	7.10
2016 ^[61]	PEN/ITO/TiO ₂ / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /CNT sheet	Dip-coating	Dip-coating	0.950	15.90	0.656	9.49
2016 ^[62]	Ti-wire /dense-TiO ₂ /TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /OMeTAD/Au-wire	Dip-coating	Dip-coating	0.713	12.32	0.609	5.35
2018 ^[63]	Ti-wire/dense-TiO ₂ /TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /OMeTAD/Au-wire	Dip-coating	Dip-coating	0.960	14.18	0.660	7.53
2019 ^[32]	Ti-wire/dense-TiO ₂ /TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /OMeTAD/Au/Au-wire	Dip-coating	Vapor deposition	0.950	15.14	0.750	10.79
2020 ^[33]	Silver-wire/P3HT/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ -PVP/SnO ₂ -PCBM/caborn-fiber	None	Electrospinning	1.920	11.94	0.542	15.70
2021 ^[64]	Caborn-fiber/P3HT/CH ₃ NH ₃ SnI ₂ :C ₆₁ -PVP/Silver-wire	None	Electrospinning PCBM-dopping	1.520	4.75	0.725	6.59
2022 ^[65]	Reduced graphene fiber/TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Silver-wire	Dip-coating	Reaction <i>in-situ</i>	0.510	7.09	0.310	1.20

3.2.1 气相辅助沉积法

2019年 Zou 等^[32]针对纤维基底高曲率表面难以成膜、浸涂成膜的钙钛矿膜层覆盖率低、晶体质量差和载流子传输性能低等缺陷,利用气相辅助沉积技术开发一种适用于纤维状钙钛矿太阳能电池的新型成膜方法,并利用此法制备得到的电池 PCE 达到 10.79%。

该器件采用钛丝/致密 TiO_2 /TiO₂/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/OMeTAD/金/金丝的结构。其中, TiO_2 纳米多孔电极采用浸涂法,如图 6 所示。由于 Ti/TiO₂ 界面存在一侧

载流子浓度较低的情况,首先要在清洗干净的钛丝生成一层致密的 TiO_2 薄膜,以阻止空穴的反向迁移,降低电子复合,提高器件性能^[20, 72]。通常有两种做法,一种是空气高温加热法,在温度为 500 °C 下的空气中加热 2 min,另一种是通电法,即在空气中通入 1.58 A 电流 2 min。这样即可在钛丝表面形成一层致密的 TiO_2 薄膜,该 TiO_2 致密层很薄,对电极的导电性很小,同时在 TiO_2 多孔与钛基底形成过渡层,实现更好的功函匹配。在致密层的基础上, TiO_2 纳米多孔层的制备方法

也有两种:一是通过自研装置上在钛丝上浸涂一层 TiO_2 胶体,然后通过 1.58 A 电流 20 min,利用电极的焦耳热去除 TiO_2 胶体的有机物质和溶液,反复多次即可形成多孔纳米 TiO_2 电极^[62];二是采用与平板电池类似的工艺,先浸涂一层 TiO_2 胶体以 1 圈/秒的速度旋转下电加热到 100 °C,再升温到 500 °C 加热 10 min,反复操作多次形成 TiO_2 纳米孔电极^[32]。从目前的结果来看,空气加热法比电加热法制备的电极性能更佳,这可能是空气加热是从外向里,加热面积更大,更能充分去除 TiO_2 胶体中的有机物质和溶液,而电加热法是由里向外,加热面积相对较小,有可能导致基底 TiO_2 致密层变厚,进而影响电极的电子传输性能。利用 PbI_2 和

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 蒸汽之间的气相反应、在密封室真空状态 (50 Pa),温度为 120 °C 下反应 4 h 制备得到钙钛矿活性层,然后将所制备的阳极置于手套箱中,在温度为 120 °C 下退火 30 min,浸涂 spiro-OMeTAD 溶液制备空穴传输层。最后,通过磁控溅射制备了薄金电极,并用一根直径为 25 μm 的金线缠绕在光阳极上。平板电池通常采用异丙醇漂洗法不能将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 去除干净,还会对钙钛矿膜造成很大的损伤,会降低器件性能^[73];采用真空气相沉积的好处是制备得到成膜性和结晶性更佳的钙钛矿薄膜,同时可直接升华器件表上残留的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$,避免溶剂清洗对膜层的破坏^[73]。

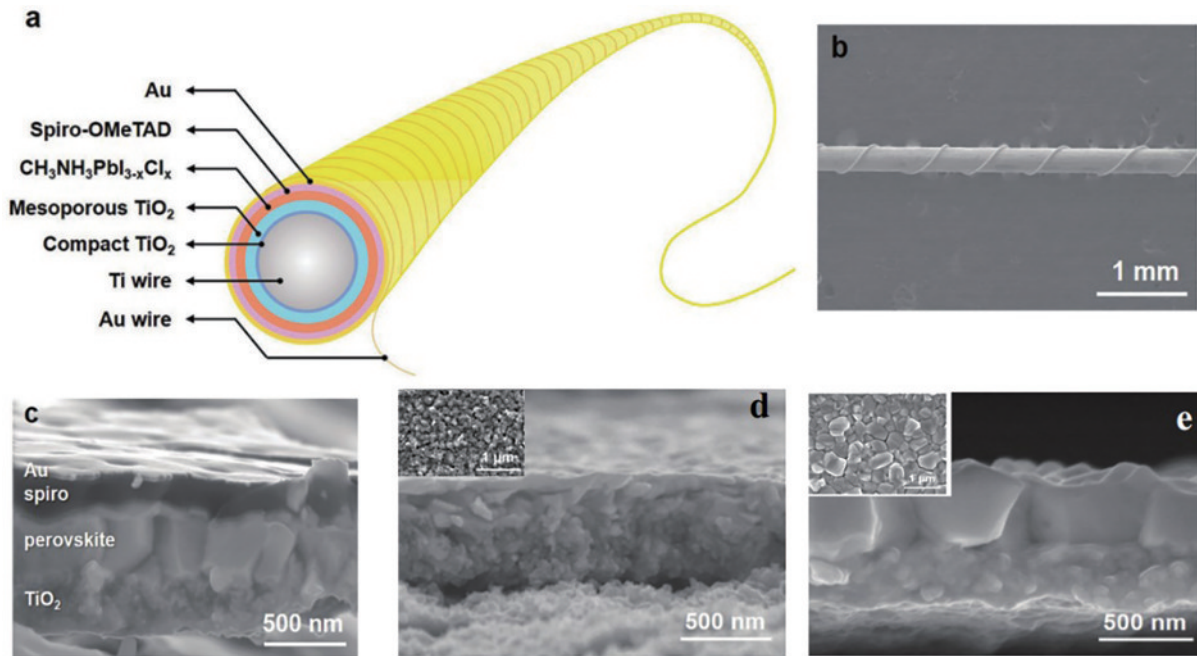


图 6 纤维态钙钛矿光伏电池^[32]。(a) 电池活性层结构; (b) 电池实物图; (c) 光学活性层的 SEM 图像; (d) 浸涂法的钙钛矿 SEM 图; (e) 气相辅助沉积法制备的钙钛矿活性层 SEM 图

Fig. 6 Fiber perovskite photovoltaic cells^[32]. (a) Structure of battery active layer; (b) physical image of battery; (c) SEM image of optical active layers; (d) SEM image of perovskite by dip-coating method; (e) SEM image of perovskite active layer prepared by vapor-assisted deposition method

3.2.2 静电纺丝法

2020 年 Yang 和 Zabihi 等^[33]针对钙钛矿纤维电池存在的功率转换效率低,耐折性、性能长期稳定性、光伏活性层厚度及成膜质量难以控制等问题,提出了利用静电纺丝制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -聚乙烯吡咯烷酮(PVP)连续纳米纤维的方法制备高性能纤维钙钛矿纤维电池,如图 7 所示。为了适应静电纺丝制备光阳极以及提高电池的 PCE,该研究在材料体系上进行创新:一是在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 (摩尔比为 1:1,质量浓度为 0.68 g/mL) 溶液加入 PVP (钙钛矿:PVP 的质量比为 9:1),采用静电纺丝得到纤维并经过 120 °C 的高温处理后得到黑色的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -PVP 纤维;二是使用浸涂 P3HT 的银丝替代钛丝或不锈钢丝作为阳极基底,

使用涂覆 SnO_2 -PCBM 的碳纤维作为对电极,形成了银丝/P3HT/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -PVP/ SnO_2 -PCBM/碳纤维的器件构型。不同的材料体系会导致器件界面功能变化不同于经典的 $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{OMeTAD}/\text{Au}$ 丝, Yang 和 Zabihi 等制备得到的钙钛矿纤维电池具有极高的 V_{oc} ($V_{oc}=1.92\text{ V}$),该结果是 Zou 等采用气相辅助沉积法制备经典材料体系电池 V_{oc} 的两倍;同时,器件保持较高的短路电流 (11.54 mA/cm^2),不过 FF 只有 0.542,最终 PCE 达到 15.7%。2021 年 Yang 和 Zabihi 等^[64]还基于该技术,利用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 替代 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 制备得到首个无铅钙钛矿纤维光伏电池,但该电池的 PCE 只有 6.59%。

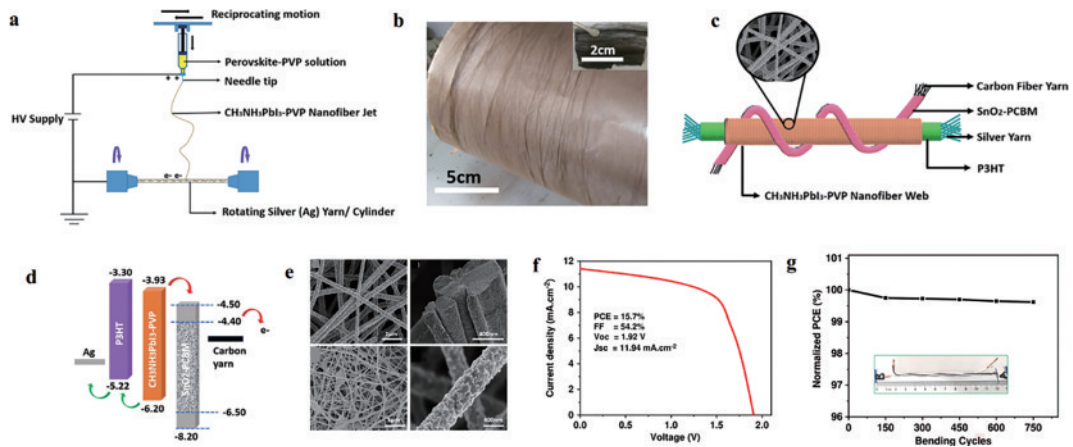


图7 纤维态钙钛矿光伏电池^[33]。(a)静电纺丝制备光伏活性层和电池缠绕工艺；(b)静电纺丝得到的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-PVP}$ 纤维退火前后对比；(c)电池结构示意图；(d)电池功能层的功函关系；(e) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-PVP}$ 纤维 SEM 图；(f)电流密度-电压曲线；(g)耐弯折实验结果

Fig. 7 Fiber perovskite photovoltaic cells^[33]. (a) Electrospinning preparation of photovoltaic active layer and cell winding process; (b) comparison of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-PVP}$ fibers obtained by electrospinning before and after annealing; (c) schematic diagram of the battery structure; (d) working-function relationship of functional layers; (e) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-PVP}$ fiber SEM images; (f) current density-voltage curve; (g) bending resistance test results

3.3 全固态纤维电池的模块化

液态纤维光伏电池利用透明柔性塑料毛细管能够解决电池的模块化,并实现一定的编织性,如图 8(a)、

图 8(b)所示。全固态纤维电池的模块化尚处于模块化技术演示阶段。如有机纤维态光伏电池可将一根根电池平行编入柔性非导电织物中,并实现串并联,如

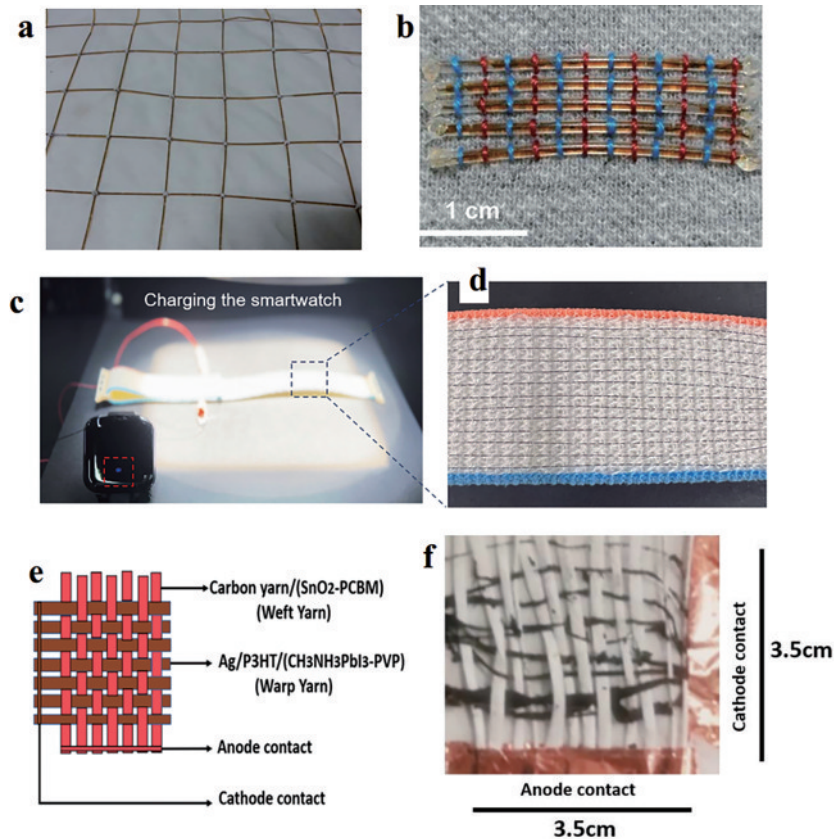


图8 纤维电池的封装以及模块化^[9,31,33]。(a)(b)液态纤维电池的封装和模块化；(c)(d)有机纤维电池的模块化；(e)(f)静电纺丝获得的钙钛矿纤维电池的模块化示意图和实物图

Fig. 8 Encapsulation and modularization of fiber solar cells^[9,31,33]. (a) (b) Encapsulation and modularization of liquid fiber solar cells; (c) (d) modularity of organic fiber solar cells; (e) (f) modular schematic and physical diagram of a perovskite fiber solar cells obtained by electrospinning

图 8(c)、图 8(d) 所示^[31]。电池之间存在一定距离,可实现电池间的非接触性短路等,而固态钙钛矿电池能实现电池间的经纬编织化,利用光阳极和对电极的网格化直接接触,实现编织化和模块,如图 8(e) 所示。不过该技术还不成熟,已报道的演示模块非常粗糙,如图 8(f) 所示^[33]。纤维光伏电池的封装和模块化还面临众多挑战:1) 液态纤维电池能实现较好封装,但仍可能泄漏电解质,而固态电池最外层的透明绝缘性封装保护尚未有较好的方案;2) 电池产品本身品质的控制仍处于非常原始的器件演示阶段,如图 8(f) 所示。

4 总结与展望

柔性可穿戴电子设备的发展和最终实现“双碳”目标离不开绿色柔性、可适应不同物体形状、持续稳定的自供电源。全固态纤维基光伏电池是赋予上述电源设备特性的最有前途的技术之一^[74-75]。不过目前该领域的研究还处于初级阶段,仍有较大的发展空间。

未来,需关注利用高效能的有机光伏材料和钙钛矿光活性材料来提高全固态纤维光伏电池的性能,更需要突破经典材料体系和制备工艺的局限,利用新思路如气相辅助沉积制膜法、静电纺丝制备光活性层等,更好地推动此类光伏器件的发展。同时,需要关注利用其他元素取代铅元素、面向实用化的固态纤维电池的封装技术、集成模块编织技术,最大限度提高全固态纤维电池的材料环保性、减少由露天条件造成的材料性能退化。同时,固态纤维电池本身也存在一些天然的缺陷:1) 高度弯曲表面制备高性能薄膜难度大,这也是有机纤维固态电池比钙钛矿电池性能低的重要原因之一,前者对薄膜的厚度以及质量要求更高;2) 目前高性能器件使用金和银等贵金属元素,电极材料的廉价化仍充满挑战;3) 当前器件的模组化和规模化制备大都处于技术可行性演示阶段,仍需开发纤维电池规模化制备和模组集成技术,以便实现真正的工业生产;4) 针对器件长期稳定的透明绝缘封装技术还没有彻底解决和系统性研究。不过,随着稳定且高性能的钙钛矿材料和有机光伏材料合成技术的进步,纤维态光伏电池先进制备工艺、封装工艺和模组化技术的持续发展,相信绿色环保、可重复利用、高性能的全固态纤维电池将逐步走向实用化,推动纤维光电子学和柔性可穿戴设备的进一步发展。

参 考 文 献

- [1] Balilonda A, Li Z Q, Fu Y Q, et al. Perovskite fiber-shaped optoelectronic devices for wearable applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(18): 6957-6991.
- [2] Ma W J, Zhang Y, Pan S W, et al. Smart fibers for energy conversion and storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(12): 7009-7061.
- [3] Rafique A, Ferreira I, Abbas G, et al. Recent advances and challenges toward application of fibers and textiles in integrated photovoltaic energy storage devices[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 40.
- [4] Tian X W, Guo Y S, Zhang J Q, et al. Performance enhancement strategies of fibrous solar cells for wearable hybrid energy systems[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(7): 3210-3244.
- [5] Bandara T M W J, Hansadi J M C, Bella F. A review of textile dye-sensitized solar cells for wearable electronics [J]. *Ionics*, 2022, 28(6): 2563-2583.
- [6] Xu Y M, Lin Z H, Zhang J C, et al. Flexible perovskite solar cells: material selection and structure design[J]. *Applied Physics Reviews*, 2022, 9(2): 021307.
- [7] Li L, Lou Z, Chen D, et al. Recent advances in flexible/stretchable supercapacitors for wearable electronics[J]. *Small*, 2018, 14(43): 1702829.
- [8] 李建军, 褚春艳, 卢玮彤, 等. 微透镜阵列的制备与应用研究进展[J]. *光学学报*, 2021, 41(21): 2100001. Li J J, Chu C Y, Lu W T, et al. Development of microlens arrays: from fabrication to photonic applications [J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(21): 2100001.
- [9] Peng M, Zou D C. Flexible fiber/wire-shaped solar cells in progress: properties, materials, and designs[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(41): 20435-20458.
- [10] Lund P D, Halme J, Hashmi G, et al. Application of dye-sensitized and perovskite solar cells on flexible substrates[J]. *Flexible and Printed Electronics*, 2018, 3(1): 013002.
- [11] Nakazaki J, Segawa H. Evolution of organometal halide solar cells[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2018, 35: 74-107.
- [12] Peng M, Dong B, Zou D C. Three dimensional photovoltaic fibers for wearable energy harvesting and conversion[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(3): 611-621.
- [13] Cai X, Hou S C, Wu H W, et al. All-carbon electrode-based fiber-shaped dye-sensitized solar cells[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(1): 125-130.
- [14] Cai X, Lü Z B, Wu H W, et al. Direct application of commercial fountain pen ink to efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(19): 9639-9644.
- [15] Fu Y P, Lü Z B, Hou S C, et al. Conjunction of fiber solar cells with groovy micro-reflectors as highly efficient energy harvesters[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3379-3383.
- [16] Fu Y P, Lü Z B, Hou S C, et al. TCO-free, flexible, and bifacial dye-sensitized solar cell based on low-cost metal wires[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(1): 37-41.
- [17] Hou S C, Cai X, Fu Y P, et al. Transparent conductive oxide-less, flexible, and highly efficient dye-sensitized solar cells with commercialized carbon fiber as the counter electrode[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(36): 13776.
- [18] Hou S C, Cai X, Wu H W, et al. Flexible, metal-free composite counter electrodes for efficient fiber-shaped

- dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 215: 164-169.
- [19] Hou S C, Lü Z B, Wu H W, et al. Flexible conductive threads for wearable dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(14): 6549-6552.
- [20] Lü Z B, Fu Y P, Hou S C, et al. Large size, high efficiency fiber-shaped dye-sensitized solar cells[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(21): 10076.
- [21] Lü Z B, Yu J F, Wu H W, et al. Highly efficient and completely flexible fiber-shaped dye-sensitized solar cell based on TiO₂ nanotube array[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(4): 1248-1253.
- [22] Zou D C, Lü Z B, Cai X, et al. Macro/microfiber-shaped electronic devices[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(2): 273-281.
- [23] 方红华, 黎潇泽, 周运科, 等. 钙钛矿中热载流子的超快光谱探测[J]. *光学学报*, 2021, 41(8): 0823009. Fang H H, Li X Z, Zhou Y K, et al. Ultrafast spectroscopy of hot carriers in perovskites[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(8): 0823009.
- [24] Fan X, Wang F Z, Chu Z Z, et al. Conductive mesh based flexible dye-sensitized solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(7): 073501.
- [25] Fan X, Chu Z Z, Chen L, et al. Fibrous flexible solid-type dye-sensitized solar cells without transparent conducting oxide[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(11): 113510.
- [26] Fan X, Chu Z Z, Wang F Z, et al. Wire-shaped flexible dye-sensitized solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(3): 592-595.
- [27] Liu J Q, Li Y, Yong S, et al. Flexible printed monolithic-structured solid-state dye sensitized solar cells on woven glass fibre textile for wearable energy harvesting applications[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 1362.
- [28] Pérez-Tomás A. Functional oxides for photoneuromorphic engineering: toward a solar brain[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(15): 1900471.
- [29] Xue J J, Wu T, Dai Y Q, et al. Electrospinning and electrospun nanofibers: methods, materials, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(8): 5298-5415.
- [30] Hashemi S A, Ramakrishna S, Aberle A G. Recent progress in flexible-wearable solar cells for self-powered electronic devices[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(3): 685-743.
- [31] Lü D, Jiang Q Q, Shang Y Y, et al. Highly efficient fiber-shaped organic solar cells toward wearable flexible electronics[J]. *NPJ Flexible Electronics*, 2022, 6: 38.
- [32] Dong B, Hu J, Xiao X Y, et al. High-efficiency fiber-shaped perovskite solar cell by vapor-assisted deposition with a record efficiency of 10.79% [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(7): 1900131.
- [33] Li Q, Balilonda A, Ali A, et al. Flexible solar yarns with 15.7% power conversion efficiency, based on electrospun perovskite composite nanofibers[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(9): 2000269.
- [34] Balilonda A, Li Q, Tebyetekerwa M, et al. Perovskite solar fibers: current status, issues and challenges[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2019, 1(2): 101-125.
- [35] Hussain I, Chowdhury A R, Jaksik J, et al. Conductive glass free carbon nanotube micro yarn based perovskite solar cells[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 327-333.
- [36] Hu Y X, Ding S S, Chen P, et al. Flexible solar-rechargeable energy system[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 32: 356-376.
- [37] Long J A, Huang Z Q, Zhang J Q, et al. Flexible perovskite solar cells: device design and perspective[J]. *Flexible and Printed Electronics*, 2020, 5(1): 013002.
- [38] 刘浩然, 颜鑫, 袁学光, 等. 底部反射增强的 GaAs 纳米线径向 p-i-n 结阵列太阳能电池[J]. *光学学报*, 2021, 41(20): 2013001. Liu H R, Yan X, Yuan X G, et al. Solar cells based on bottom-reflectivity-enhanced GaAs radial p-i-n junction nanowire array[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(20): 2013001.
- [39] Kuraseko H, Nakamura T, Toda S, et al. Development of flexible fiber-type poly-Si solar cell[C]//2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference, May 7-12, 2006, Waikoloa, HI, USA. New York: IEEE Press, 2007: 1380-1383.
- [40] Martinsen F A, Smeltzer B K, Nord M, et al. Silicon-core glass fibres as microwire radial-junction solar cells [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6283.
- [41] Weintraub B, Wei Y G, Wang Z L. Optical fiber/nanowire hybrid structures for efficient three-dimensional dye-sensitized solar cells[J]. *Angewandte Chemie*, 2009, 121(47): 9143-9147.
- [42] Lee M R, Eckert R D, Forberich K, et al. Solar power wires based on organic photovoltaic materials[J]. *Science*, 2009, 324(5924): 232-235.
- [43] Liu D Y, Zhao M Y, Li Y, et al. Solid-state, polymer-based fiber solar cells with carbon nanotube electrodes[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(12): 11027-11034.
- [44] Qiu L B, Deng J, Lu X, et al. Integrating perovskite solar cells into a flexible fiber[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(39): 10425-10428.
- [45] Wu X M, Gao C S, Chen Q Z, et al. High-performance vertical field-effect organic photovoltaics[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 1579.
- [46] Pan S W, Ren J, Fang X, et al. Integration: an effective strategy to develop multifunctional energy storage devices [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(4): 1501867.
- [47] Weng W, Chen P N, He S S, et al. Smart electronic textiles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(21): 6140-6169.
- [48] Liao M, Ye L, Zhang Y, et al. The recent advance in fiber-shaped energy storage devices[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(1): 1800456.
- [49] Ren J, Xu Q F, Li Y G. Flexible fiber-shaped energy storage devices: principles, progress, applications and challenges[J]. *Flexible and Printed Electronics*, 2018, 3(1): 013001.
- [50] Li Z D, Chen L A, Zhou Y, et al. Research progress on fiber-shaped dye-sensitized solar cells[J]. *Chinese Science*

- Bulletin, 2017, 62(14): 1480-1491.
- [51] Bibi A, Wageh S, Al-Sehemi A G, et al. Solid state fiber-dye sensitized solar cells (SS-FDSSC): a mini review[J]. *Materials Letters*, 2023, 331: 133437.
- [52] Kim J H, Park H W, Koo S J, et al. High efficiency and stable solid-state fiber dye-sensitized solar cells obtained using TiO₂ photoanodes enhanced with metal organic frameworks[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 67: 458-466.
- [53] An P, Kim J H, Shin M, et al. Efficient and stable fiber dye-sensitized solar cells based on solid-state Li-TFSI electrolytes with 4-oxo-TEMPO derivatives[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(13): 2309.
- [54] Hilal M, Han J I. Development of flexible, stable, and efficient inverted organic solar cells harvesting light in all directions[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 326: 134985.
- [55] Chen L X. Organic solar cells: recent progress and challenges[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(10): 2537-2539.
- [56] Zhang M, Zhu L, Zhou G Q, et al. Single-layered organic photovoltaics with double cascading charge transport pathways: 18% efficiencies[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 309.
- [57] Zhou Z C, Xu S J, Song J N, et al. High-efficiency small-molecule ternary solar cells with a hierarchical morphology enabled by synergizing fullerene and non-fullerene acceptors[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(11): 952-959.
- [58] Lee M, Ko Y, Jun Y. Efficient fiber-shaped perovskite photovoltaics using silver nanowires as top electrode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(38): 19310-19313.
- [59] Li R, Xiang X, Tong X, et al. Wearable double-twisted fibrous perovskite solar cell[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(25): 3831-3835.
- [60] Deng J, Qiu L B, Lu X, et al. Elastic perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(42): 21070-21076.
- [61] Qiu L B, He S S, Yang J H, et al. Fiber-shaped perovskite solar cells with high power conversion efficiency[J]. *Small*, 2016, 12(18): 2419-2424.
- [62] Qiu L B, He S S, Yang J H, et al. An all-solid-state fiber-type solar cell achieving 9.49% efficiency[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(26): 10105-10109.
- [63] Hu H, Dong B, Chen B X, et al. High performance fiber-shaped perovskite solar cells based on lead acetate precursor[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, 2(1): 79-84.
- [64] Balilonda A, Li Q, Bian X H, et al. Lead-free and electron transport layer-free perovskite yarns: designed for knitted solar fabrics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128384.
- [65] Mei D Q, Bai B, Qiu L L, et al. Stabilized preparation of fiber-shaped perovskite solar cells with Ti and graphene substrates[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(12): 18811-18820.
- [66] Hou Y, Aydin E, De Bastiani M, et al. Efficient tandem solar cells with solution-processed perovskite on textured crystalline silicon[J]. *Science*, 2020, 367(6482): 1135-1140.
- [67] Lee J, Zambrano B L, Woo J, et al. Recent advances in 1D stretchable electrodes and devices for textile and wearable electronics: materials, fabrications, and applications [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(5): 1902532.
- [68] Fakharuddin A, Li H Z, Di Giacomo F, et al. Fiber-shaped electronic devices[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(34): 2101443.
- [69] Bohr C, Lê K, Fischer T, et al. Triaxial perovskite composite fibers spinning the way to flexible solar cells[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2022, 24(1): 2100773.
- [70] Zou D C, Wang D, Chu Z Z, et al. Fiber-shaped flexible solar cells[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(9/10): 1169-1178.
- [71] Hu H, Yan K, Peng M, et al. Fiber-shaped perovskite solar cells with 5.3% efficiency[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(10): 3901-3906.
- [72] Que Y, Weng J, Hu H, et al. Applications of titanium dioxide in perovskite solar cells[J]. *Progress in Chemistry*, 2016, 28(1): 40-50.
- [73] Chen Q, Zhou H P, Hong Z R, et al. Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(2): 622-625.
- [74] Xu C, Song Y, Han M D, et al. Portable and wearable self-powered systems based on emerging energy harvesting technology[J]. *Microsystems & Nanoengineering*, 2021, 7: 25.
- [75] Huang Z Q, Li L, Wu T Q, et al. Wearable perovskite solar cells by aligned liquid crystal elastomers[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 1204.