

## 激光与光电子学进展

## 连续电沉积法制备长纤维氧化锌基复合光电极

秦龙<sup>†</sup>, 王韵词<sup>†</sup>, 项思维<sup>\*</sup>

重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

**摘要** 纤维结构电子器件近年来备受关注,但作为其核心部件的纤维结构光电极尚未实现批量化制造。尤其是,在沿长尺寸纤维电极组装纳米结构 ZnO 等常用半导体氧化物的过程中,往往面临前体溶胶长时间稳定保存与局部凝胶快速可控沉积的矛盾。因此提出了一种适合在长纤维基底上连续可控沉积纳米 ZnO 的电沉积方法。研究设计了能沿长纤维移动的微型连续流反应槽,并通过电泳作用强化胶团迁移,触发溶胶在纤维电极局部的快速凝胶化。最终,在长度超过米级的镀金属高分子纤维上,均匀包覆 ZnO 纳米薄层,并进一步在薄层上生长了多孔及纳米棒阵列结构的 ZnO 层,进而开发了一类纤维结构 ZnO 基光电极材料。该材料被成功应用于纤维太阳能电池,其中最佳的器件达到了 0.446 V 的开路电压、3.77 mA·cm<sup>-2</sup> 的短路电流密度和 0.41 的填充因子。相关方法为突破多种纤维结构氧化物半导体电极的批量化制备瓶颈,实现大面积织物电子器件及智能纺织品加工提供了重要思路。

**关键词** 纤维太阳能电池; 纳米氧化物; 可控电沉积; 长纤维电极; 织物电子

中图分类号 TM914.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231043

## Preparation of Long Fiber-Shaped Zinc Oxide Based Composite Photoelectrode by Continuous Electrodeposition

Qin Long<sup>†</sup>, Wang Yunci<sup>†</sup>, Xiang Siwei<sup>\*</sup>

School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

**Abstract** Fiber-structured electronic devices were attractive subjects in recent years, but fiber-structured photoelectrode, as their core component, has not been mass-manufactured. Particularly, there is always a contradiction between long-term stable preservation of precursor sol and rapidly controllable deposition of local gel in the process of assembling common semiconductor oxides such as ZnO nanostructured along long-size fiber electrodes. Therefore, an electrodeposition method was developed, which is suitable for continuous and controllable deposition of nano ZnO on long fiber-shaped substrate. A miniature continuous flow reactor capable of moving along long fibers was designed, meanwhile, the micelle migration was enhanced by electrophoresis, so as to trigger the rapid gelation of the sol on local fiber electrode. Finally, the nano ZnO thin layer was uniformly coated on the metal-plated polymer fiber with more than 1 m in length. Besides, the ZnO layer with porous structure and nanorod array structure were further grown. Thus, a series of fiber structure ZnO-based photoelectrode materials were developed. It has been successfully applied to fiber solar cells, and the best device has achieved an open circuit voltage of 0.446 V, a short circuit current density of 3.77 mA·cm<sup>-2</sup>, and a fill factor of 0.41. The proposed method provides an important idea for breaking through the bottleneck of mass production of various fiber-structured oxide semiconductor electrodes and realizing scalable processing of fabric electronic devices and intelligent textile.

**Key words** fiber solar cells; nano oxide; controlled electrodeposition; long fiber electrode; fabric electronics

## 1 引言

随着物联网与人工智能的快速发展,人们对虚拟现实(VR)、增强现实(AR)等可穿戴电子设备的应用

需求逐渐增加,因此柔性电子器件备受关注<sup>[1-3]</sup>。其中,纤维结构柔性电子器件因其形态与人们日常穿戴的纤维织物最为接近,能很好地贴合人体,并适应人体运动时产生的复杂形变,从而可实现舒适美观的人体

收稿日期: 2023-04-07; 修回日期: 2023-04-30; 录用日期: 2023-05-06; 网络首发日期: 2023-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(22178035)、重庆市英才计划(cstc2021ycjh-bgzxm0335)

通信作者: \*siweixiang@cqu.edu.cn

<sup>†</sup>共同第一作者

穿戴。近年来,不同种类的纤维电子器件被相继开发,如纤维储能电池<sup>[4-5]</sup>、纤维太阳能电池<sup>[6-7]</sup>、纤维传感器<sup>[8]</sup>、纤维摩擦纳米发电机<sup>[9]</sup>等。它们不仅具有与纺织纤维相似的柔性,还能进一步通过梭织、刺绣等工艺形成外观及舒适度与日常衣物相似的织物<sup>[10-11]</sup>。以纤维结构太阳能电池为例,它是由金属纤维电极与涂覆有半导体材料的纤维光电极缠绕或并排组成的。其中,光电极是决定太阳能电池器件性能的核心部件,它是在导电金属纤维、碳纤维或包覆有金属的高分子纤维上,先后涂覆N型或P型半导体等功能层制备而成的。纳米结构ZnO、TiO<sub>2</sub>等是在光伏电池、光催化、传感器中最常用的N型半导体材料<sup>[12-13]</sup>。因此,长尺寸低缺陷的导电纤维/纳米氧化物复合电极是实现纤维及织物结构柔性光电子器件批量化应用的关键。

目前,ZnO等半导体氧化物可以通过化学气相沉积(CVD)<sup>[14-15]</sup>、物理气相沉积(PVD)<sup>[16-17]</sup>、湿法沉积<sup>[18-19]</sup>等方法制备。其中,湿法沉积是最适合用于大尺寸低成本加工制备的方法。而ZnO等半导体的湿法制备大都采用溶胶凝胶法,即先通过金属盐溶液的水解形成稳定的前体溶胶,再将溶胶涂覆在基底上,进而凝胶化形成纳米薄膜。目前通过溶胶凝胶方法制备了纳米棒<sup>[20]</sup>、纳米片<sup>[21]</sup>、纳米颗粒<sup>[22]</sup>、纳米薄膜<sup>[23]</sup>等结构的ZnO。然而,在长纤维上的批量沉积需要溶胶具有长时间的稳定性,但是薄膜生长过程需要快速可控的凝胶化,如果直接涂覆溶胶,就会面临前体溶胶长时间稳定保存与局部凝胶快速可控沉积矛盾的问题。而且由于纤维基底具有高曲率表面,纳米线的方向从平行排列变为径向排列,纤维附近的微小扰动都会导致生长的纳米结构缺陷扩大<sup>[24]</sup>。因此,为了实现在长尺寸纤维基底上生长纳米结构ZnO等常用半导体氧化物,需要对电极上局部的凝胶化过程进行可控强化。

本文提出了一种适合在长纤维基底上连续可控沉积纳米ZnO的电沉积方法。研究设计了一种能沿长纤维基底移动的微型连续流反应槽,并通过电泳作用强化胶团迁移,从而可控触发溶胶在纤维电极局部的快速凝胶化。最终,在长度超过米级的镀金属高分子纤维上,均匀包覆一层ZnO纳米薄层,在该ZnO薄层上进一步生长了多孔及纳米棒阵列结构的ZnO层,进而开发了一类纤维结构ZnO基光电极材料,并成功实现了该纤维光电极在纤维柔性太阳能电池中的应用。该方法所制备的电极材料可广泛应用于纤维太阳能电池、纤维传感器等多种柔性光电子器件,推动可穿戴设备及智能纺织品的批量化制造。

## 2 实 验

### 2.1 实验原料

实验原料包括硫酸铜[成都市科隆化学品有限公司,分析纯(AR)]、乙二胺四乙酸二钠(成都市科隆化学品有限公司,AR)、甲醛(上海阿拉丁生化科技股份

有限公司,AR)、氢氧化钠(重庆川东化工集团,AR)、硫酸锰(成都市科隆化学品有限公司,AR)、乙酸锌(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,AR)、六次甲基四胺(成都市科隆化学品有限公司,AR)、N719 钌基染料(七色光科技,AR)、乙醇(成都市科隆化学品有限公司,AR)、碘化钾(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,AR)、硫代硫酸钠(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,AR)、乙腈(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,AR)、聚甲基丙烯酸甲酯(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,AR)和三氯甲烷(重庆川东化工集团,AR)。

### 2.2 纤维太阳能电池的制备

1)复合金属导电纤维的制备。首先通过化学镀方法在聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)聚合物纤维上沉积一层铜(Cu),制得PBT/Cu纤维。镀液由CuSO<sub>4</sub>(0.03 mol/L)、乙二胺四乙酸二钠盐(0.05 mol/L)、HCHO(0.1 mol/L)和NaOH(0.2 mol/L)组成。然后采用电镀的方法在PBT/Cu纤维上镀一层锰(Mn)。在电镀过程中,PBT/Cu纤维作为阴极,Pb-Sb-Sn-Ag四元合金棒作为阳极,将它们放在含有MnSO<sub>4</sub>(0.059 mol/L)的水性电镀液中电镀后,用去离子水清洗PBT/Cu/Mn复合纤维,然后干燥、备用。

2)电沉积法制备ZnO。分别配制0.5 mol/L的乙酸锌[Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]溶液和六次甲基四胺(HMT)溶液,并按照 $V[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]:V(\text{HMT})=1:1$ 量取后迅速混合。然后,将混合溶液倒入电沉积槽,电压设置为3 V,以钛丝作为阳极,PBT/Cu/Mn复合纤维作为阴极,通过自制的连续电沉积装置移动电沉积槽,进行ZnO层的连续电沉积,得到PBT/Cu/Mn/ZnO纤维电极。

3)纤维太阳能电池器件的组装。采用水热法,将上述电沉积法制备的ZnO作为种子层,在PBT/Cu/Mn/ZnO纤维上生长ZnO纳米阵列。水热反应溶液由0.03 mol/L的Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>和0.03 mol/L的HMT组成。在95 °C下反应12 h后取出,清洗并干燥。然后,置于N719 钌基染料的乙醇溶液中浸泡,进行染料敏化。再涂覆CuI/CH<sub>3</sub>CN溶液(氮气环境)获得均匀且有一定厚度的CuI薄膜作为无皮肤伤害的空穴传输层。其中,CuI是通过CuSO<sub>4</sub>、KI和Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>使用沉淀法合成的。

纤维染料敏化太阳能电池是通过将金丝缠绕在CuI涂层表面,并密封在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中制备得到的。其中封装层是将PMMA溶解在三氯甲烷中,并均匀涂覆在纤维电池上快速干燥形成的。

### 2.3 结构与性能表征

利用扫描电子显微镜(SEM,S-570,日立,日本)来表征ZnO的形貌,电化学工作站(CHI660D,上海辰华仪器有限公司,上海)测试光电化学性能,电位扫描范围为-0.10~0.60 V,扫描速度为0.02 V/s。采用的光源是AM 1.5标准太阳模拟器(XES40,San-Ei

Electric, 日本), 光强度为  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 其中, 光强度是通过标准硅太阳能电池进行校准的。纤维结构的太阳能电池的有效光照面积是光阳极的投影面积, 短路电流密度具体计算如下: 短路电流密度 = 电流 / 投影面积, 其中投影面积 = 器件直径  $\times$  受光长度。

### 3 实验结果与讨论

图 1(a) 的纤维光电极是在 PBT/Cu/Mn 复合金属导电基底上通过连续可控电沉积方法生长纳米 ZnO 层制备的。该装置结构如图 1(b) 所示, 金属 Mn 镀层和 Cu 层均通过此装置沉积。该装置主要包括用于长纤维结构复合金属导电基底的固定装置, 盛有电沉积液与固定纤维金属钛丝阳极的反应槽, 以及能控制反应槽连续水平移动的传送装置。反应槽中长纤维结构复合金属导电基底为阴极, 钛丝为阳极, 两极间距为 2 cm。

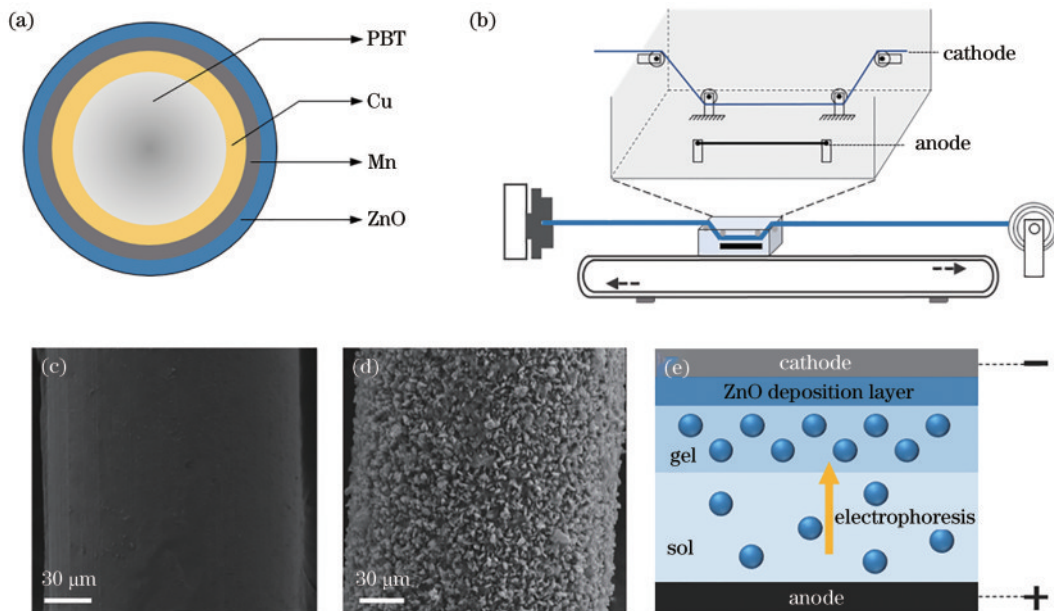


图 1 纤维 ZnO 基光电极的结构和电沉积过程示意图。(a) 结构示意图; (b) 在长纤维基底上连续可控电沉积纳米 ZnO 的装置示意图; (c) 致密结构纳米 ZnO 的 SEM 图; (d) 多孔结构纳米 ZnO 的 SEM 图; (e) 电沉积 ZnO 的机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of structure and electrodeposition process of fiber ZnO-based photoelectrode. (a) Structural schematic diagram; (b) schematic diagram of the device for continuously controlled electrodeposition of nano ZnO on a long fiber substrate; (c) SEM image of dense nano ZnO; (d) SEM image of porous nano ZnO; (e) schematic diagram of ZnO electrodeposition mechanism

在反应温度为  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ 、沉积电压为 3 V、电沉积液浓度为 0.5 mol/L 的条件下, 研究了反应槽的水平移动速度对电沉积纳米 ZnO 形貌的影响。如图 2(a) 所示, 反应槽的移动会在纤维表面形成连续流动的流场, 流场与外加电场在电沉积过程中共同作用, 使纤维电极表面的微扰增大, 从而影响 ZnO 的形貌。在不同的反应槽移动速度下, 沉积的 ZnO 形貌如图 2(b)~(f) 所示。当反应槽的移动速度为 1.33 cm/s 时, 沉积的 ZnO 层覆盖得最致密[图 2(e)]; 当反应槽的移动速度较慢时, ZnO 会在局部长时间沉积, 导致 ZnO 颗粒多层堆积甚至团聚, 得到的 ZnO 层过厚且覆盖不均匀,

图 1(c)、(d) 分别显示了制得的致密结构和多孔结构纳米 ZnO 层的形貌: 制备致密结构纳米 ZnO 层的反应温度为  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应槽移动速度为 1.33 cm/s、沉积电压为 3 V、电沉积液浓度为 0.5 mol/L; 制备多孔结构纳米 ZnO 层的反应温度为  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应槽移动速度为 1.33 cm/s、沉积电压为 3 V、电沉积液浓度为 0.03 mol/L。

如图 1(e) 所示, 在外加电场的作用下, 带正电的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  胶粒发生了电泳现象, 往阴极定向迁移。随着迁移到阴极表面的胶粒数量增多, 胶粒之间相互作用增强并逐渐连接, 形成网架结构, 即溶胶发生凝胶化反应。当纤维结构阴极表面的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  浓度超过临界值时, ZnO 开始成核生长, 并形成 ZnO 沉积层。最终, 在长度超过米级的复合金属导电纤维上均匀包覆一层 ZnO 纳米薄层, 并且沉积的 ZnO 形貌可通过溶液温度、反应槽移动速度、沉积电压等工艺参数调控。

不利于电子的快速有效传输[图 2(b)~(d)]; 当反应槽的移动速度较快时, ZnO 在纤维基底表面沉积的时间变短, ZnO 层较薄, 且不能完全覆盖纤维电极[图 2(f)], 会导致基于此光电极制备的光电子器件短路。

对于在长纤维基底上电沉积 ZnO, 在反应槽速度为 1.33 cm/s、沉积电压为 3 V、电沉积溶液浓度为 0.5 mol/L 的实验条件下, 还探究了反应槽中溶液温度对 ZnO 形貌的影响。温度可以影响溶液黏度、溶液稳定性及粒子热运动速率等, 从而影响 ZnO 的电沉积行为。如图 3(a) 所示, 当温度较高时, 溶液更易凝胶化, 溶液中  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  溶胶粒子增多且胶团半径更大,

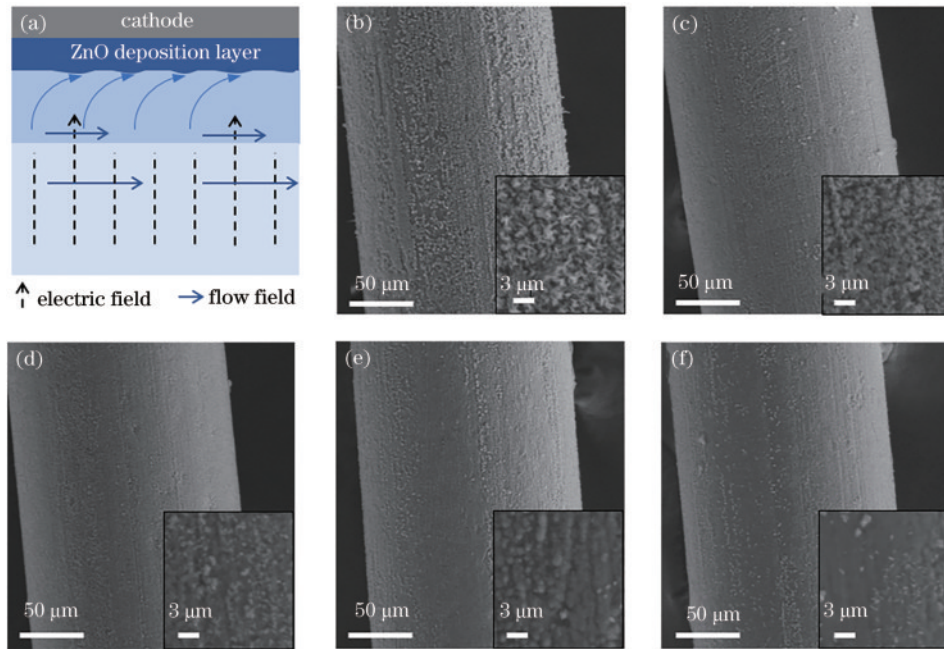


图 2 反应槽的移动速度对电沉积 ZnO 的影响。(a)原理示意图;(b)~(f)移动速度分别为 0.16 cm/s、0.33 cm/s、0.67 cm/s、1.33 cm/s、2.67 cm/s 时,ZnO 的形貌

Fig. 2 Effect of movement speed of reaction tank on the electrodeposition of ZnO. (a) Schematic diagram; (b)–(f) morphologies of ZnO at movement speeds of 0.16 cm/s, 0.33 cm/s, 0.67 cm/s, 1.33 cm/s, and 2.67 cm/s, respectively

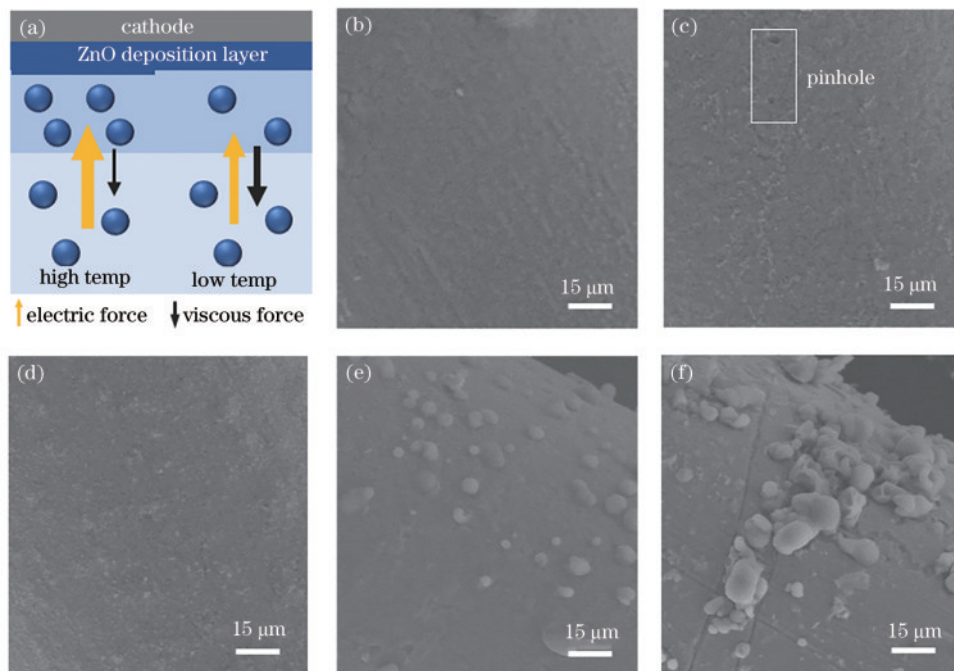


图 3 温度对 ZnO 电沉积行为及形貌的影响。(a)不同温度下 ZnO 的电沉积行为;(b)~(f)温度分别为 22 °C、24 °C、26 °C、28 °C、30 °C 时,ZnO 的形貌

Fig. 3 Effect of temperature on electrodeposition behavior and morphologies of ZnO. (a) Electrodeposition behavior of ZnO at different temperatures; (b)–(f) morphologies of ZnO at temperatures of 22 °C, 24 °C, 26 °C, 28 °C, and 30 °C, respectively

Zn(OH)<sub>2</sub>溶胶粒子在电场作用下的迁移数量更多。因此,在高温下形成的 ZnO 沉积层较厚。如图 3(b)~(f)所示,在溶液温度为 26 °C 时,沉积的 ZnO 层覆盖最完整,颗粒最均匀。当温度较低时,Zn(OH)<sub>2</sub>溶胶粒子减少且胶团半径降低,Zn(OH)<sub>2</sub>溶胶粒子的迁移数量也

减少。ZnO 沉积层会出现厚薄不均和针孔[图 3(c)]等问题。当溶液温度过高时,电泳沉积速度会加快,ZnO 膜厚增加,容易出现团聚甚至起皱等现象。同时温度过高会让溶剂蒸发变快,加速槽液老化,使槽液产生结块和沉淀。

经过上述对溶液温度、反应槽移动速度,以及沉积电压、电沉积液浓度等工艺参数的优化,在长度超过米级的PBT/Cu/Mn复合金属纤维上,电沉积制备了一层ZnO纳米薄层。复合金属纤维的形貌如图4(a)~(c)所示,Mn镀层均匀覆盖在纤维基底上,厚度约为1300 nm。包覆了ZnO层的复合金属纤维形貌如

图4(d)~(f)所示,ZnO薄层覆盖完整,厚度约为100 nm。该致密ZnO层可用于传感器<sup>[25]</sup>、摩擦纳米发电机<sup>[26]</sup>等器件的制造。此外,可以在该ZnO薄层上,进一步通过多次电沉积生长多孔状ZnO层,或者通过水热反应生长纳米棒阵列状ZnO,进而开发一类具有不同结构和用途的纤维结构ZnO基光电电极材料。

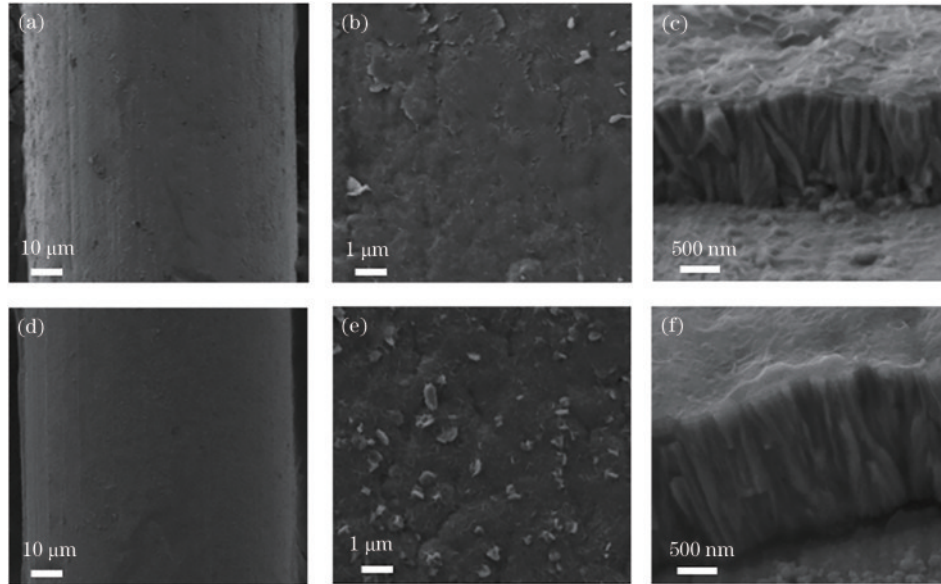


图4 复合金属纤维与包覆致密ZnO层复合金属纤维的SEM图。(a)复合金属纤维表面及(b)局部放大图;(c)复合金属纤维截面图;(d)包覆致密ZnO层复合金属纤维表面及(e)局部放大图;(f)包覆致密ZnO层复合金属纤维截面图  
Fig. 4 SEM images of composite metal fiber and composite metal fiber coated with dense ZnO layer. (a) Surface and (b) partial enlarged view of composite metal fiber; (c) cross sectional view of composite metal fiber; (d) surface and (e) partially enlarged view of composite metal fiber coated with dense ZnO layer; (f) cross section view of composite metal fiber coated with dense ZnO layer

在复合金属导电纤维上电沉积ZnO纳米薄层后,进一步通过多次电沉积的方法生长了多孔状ZnO层。研究考察了反应温度对ZnO形貌的影响。温度的高低会影响溶液黏度、Zn(OH)<sub>2</sub>溶胶粒子的迁移速率,以

及基底表面Zn(OH)<sub>2</sub>胶团脱水形成ZnO的反应速率,从而对沉积的ZnO形貌产生影响。不同反应温度下,电沉积ZnO的形貌如图5(a)~(h)所示:当反应温度为90 °C时[图5(a)和(b)],得到的ZnO形貌为团簇状;

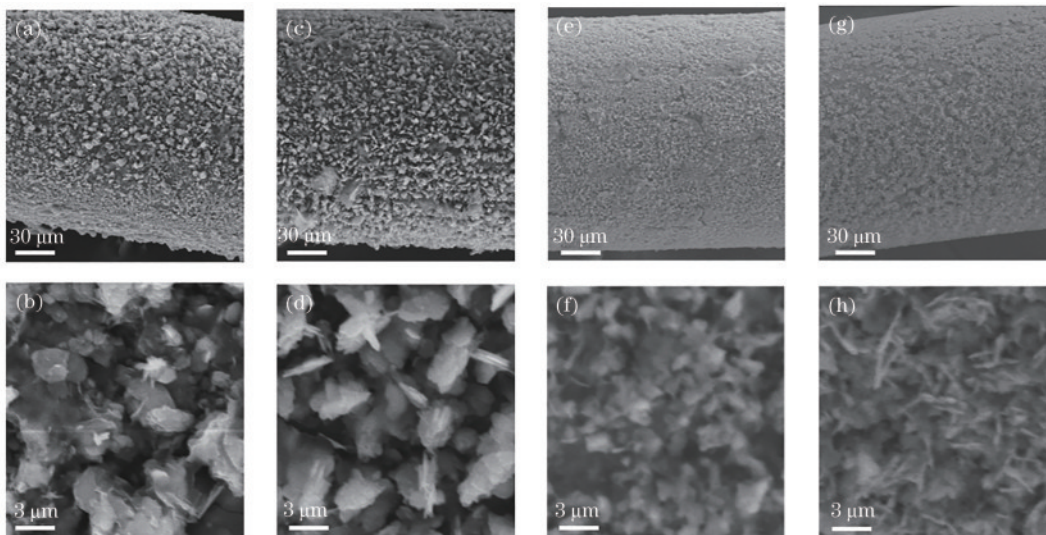


图5 在不同反应温度下生长的纳米ZnO层SEM图。(a) (b) 90 °C;(c) (d) 70 °C;(e) (f) 50 °C;(g) (h) 30 °C  
Fig. 5 SEM images of nano ZnO layer grown at different reaction temperatures. (a) (b) 90 °C; (c) (d) 70 °C; (e) (f) 50 °C; (g) (h) 30 °C

当反应温度为 70 °C 时 [图 5(c) 和 (d)], 得到的 ZnO 形貌为花瓣状; 当反应温度为 50 °C 时 [图 5(e) 和 (f)], 得到的 ZnO 形貌为颗粒状; 当反应温度为 30 °C 时 [图 5(g) 和 (h)], 得到的 ZnO 形貌为片状。当反应温度为 90 °C 时, Zn(OH)<sub>2</sub> 脱水速率较快, ZnO 沉积速度也快, 对应的 ZnO 形貌为团簇状。当温度逐步降低时, ZnO 沉积速度也随之降低, ZnO 形貌也逐渐变成了花瓣状、颗粒状和片状。因此, 在 70 °C 的反应温度下, 电沉积出了花瓣状的纳米 ZnO, 可作为多孔状 ZnO 层, 用于后续太阳能电池<sup>[27]</sup>、锂离子电池<sup>[11]</sup>等纤维器件的制造。

纤维状太阳能电池的光阳极需要快速的电子转移能力, 来促进电子-空穴分离, 提高太阳能电池的性能。其中, ZnO 一维纳米结构由于其高电子迁移率, 可以提高电子传输, 减少电子重组损失<sup>[28]</sup>, 在太阳能电池中的应用比介孔结构更有优势。ZnO 一维纳米结构通常是在 ZnO 种子层上生长出来的。种子层可以降低 ZnO 纳米棒的成核能垒, 并促进其在基底上有序、垂直生长<sup>[20]</sup>。以上述在复合导电纤维上沉积的致密 ZnO 层为种子层, 用水热法进一步生长 ZnO 纳米半导体阵列, 以此作为适用于纤维染料敏化太阳能电池的光阳极。

首先, 考察了不同水热反应溶液浓度对 ZnO 纳米

阵列生长的影响。反应液浓度会影响溶液 pH 值、形成的 Zn(OH)<sub>2</sub> 溶胶浓度及粒子迁移速率等因素。如图 6(a)~(e) 所示, 在溶液浓度为 0.03 mol/L 时, ZnO 纳米阵列整体长得最规整, 且没有明显的团簇产生。ZnO 纳米棒的直径分布在 100~300 nm, 长度分布在 4~5 μm。当溶液浓度较低时, 在 ZnO 种子层表面形成的成核位点较少, 生长的 ZnO 纳米棒之间几乎没有相互作用, 可以在任何方向生长, 导致生长的 ZnO 十分杂乱, 而且形成的 Zn(OH)<sub>2</sub> 溶胶浓度较低, 纳米棒长度较短 [图 6(a)]。随着溶液浓度增加, 在纤维基底上形成的成核位点增加, 生长的 ZnO 纳米棒之间相互作用, 并朝着纤维基底的径向生长。而且, 随着浓度的增加, 生长的纳米棒的长度增加, 并形成均匀的纳米阵列 [图 6(b) 和 (c)], 但也伴随着少量团簇的产生。随着溶液浓度进一步增加到 0.04 mol/L 和 0.05 mol/L, 纤维基底上的成核位点数量达到了临界值, ZnO 纳米棒依旧朝着纤维基底的径向生长, 同时生长的纳米棒直径变粗 [图 6(d) 和 (e)]。可知: 浓度为 0.04 mol/L 对应的纳米棒直径和长度分别为 400~800 nm 和 7~8 μm; 浓度为 0.05 mol/L 对应的纳米棒直径和长度分别为 900~1600 nm 和 11~12 μm。溶液浓度过高时,

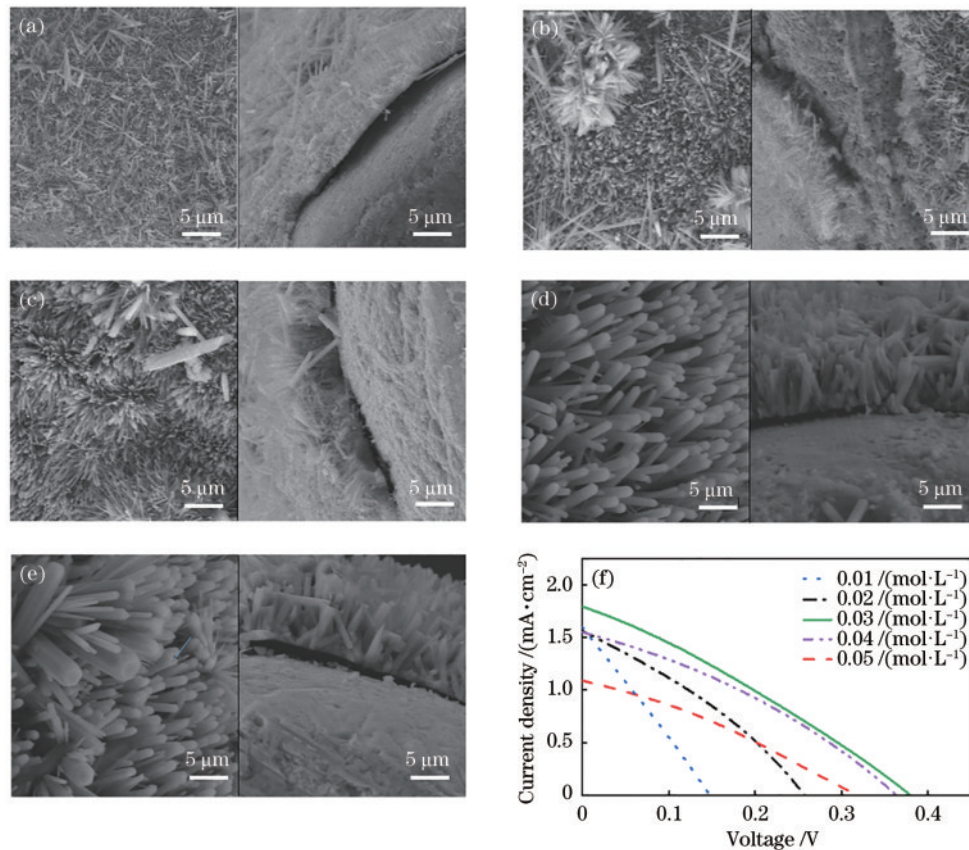


图 6 不同水热反应溶液浓度下的纳米 ZnO 的 SEM 图和对应纤维太阳能电池的性能。(a) 0.01 mol/L; (b) 0.02 mol/L; (c) 0.03 mol/L; (d) 0.04 mol/L; (e) 0.05 mol/L; (f) 对应纤维太阳能电池的性能

Fig. 6 SEM images of nano ZnO at different hydrothermal reaction solution concentrations and the performance of corresponding fiber solar cells. (a) 0.01 mol/L; (b) 0.02 mol/L; (c) 0.03 mol/L; (d) 0.04 mol/L; (e) 0.05 mol/L; (f) performance of corresponding fiber solar cells

会形成由尺寸更大(直径可达  $3.5\ \mu\text{m}$ )的纳米棒组成的不规则团簇。此外,ZnO 纳米棒的比表面积降低,染料吸附量减少,会导致纳米 ZnO 层的电子传输效率降低,组装的太阳能电池性能下降。

将上述在不同水热反应溶液浓度下得到的 ZnO 基纤维电极作为光阳极,组装了纤维染料敏化太阳能电池。所得太阳能电池的电流密度-电压曲线如图 6(f)所示,当水热反应溶液浓度为  $0.03\ \text{mol/L}$  时,制备的太阳能电池获得了最大的开路电压( $0.38\ \text{V}$ )、短路密度电流( $1.78\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )与填充因子( $0.38$ )。由 ZnO 纳米阵列的形貌以及太阳能电池的性能可以看出,水热反应溶液的最佳浓度为  $0.03\ \text{mol/L}$ 。

然后,考察了不同水热反应溶液体积对 ZnO 纳米阵列生长的影响。反应液体积会影响溶液中形成  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  溶胶粒子的总量和高温下的釜内压强,从而影响粒子迁移速率、粒子间的碰撞及反应速度,生成不同的 ZnO 形貌。图 7(a)~(e)展示了在不同水热反应溶液体积下生长的 ZnO 形貌。当溶液体积为  $60\ \text{mL}$  和  $70\ \text{mL}$  时,ZnO 生长缓慢,纳米棒的直径较小,为  $100\sim 400\ \text{nm}$ [图 7(a)和(b)],且生长的纳米棒长度较短,局

部甚至没有明显的 ZnO 生长,这会增大后续太阳能电池短路的风险。当体积增加到  $80\ \text{mL}$  时,ZnO 生长速度加快,纳米棒直径增加,为  $300\sim 500\ \text{nm}$ [图 7(c)],纳米棒组成了纳米阵列,均匀包覆在纤维基底上,并且在纳米阵列上已经开始出现少量团簇。当体积进一步增加到  $90\ \text{mL}$  和  $100\ \text{mL}$  时,ZnO 生长速度进一步加快,ZnO 纳米棒直径明显变粗[图 7(d)和 7(e)],分别达到了  $600\ \text{nm}$  和  $700\ \text{nm}$ ,而且形成了由直径接近  $2\ \mu\text{m}$  的纳米棒组成的团簇,覆盖在纳米阵列上层,这会降低 ZnO 纳米棒的比表面积以及染料吸附量,导致纳米 ZnO 层的电子传输效率降低,组装的太阳能电池性能下降。

将上述在不同水热反应溶液体积下得到的 ZnO 基纤维电极作为光阳极,进一步组装了纤维染料敏化太阳能电池。所得太阳能电池的电流密度-电压曲线如图 7(f)所示,当水热反应溶液体积为  $80\ \text{mL}$  时,制备的太阳能电池获得了最优的光电性能,其开路电压为  $0.40\ \text{V}$ 、短路电流密度为  $2.25\ \text{mA}\ \text{cm}^{-2}$ 、填充因子为  $0.42$ 。因此,由 ZnO 纳米阵列的形貌以及太阳能电池的性能可以看出,水热反应溶液的最佳体积为  $80\ \text{mL}$ 。

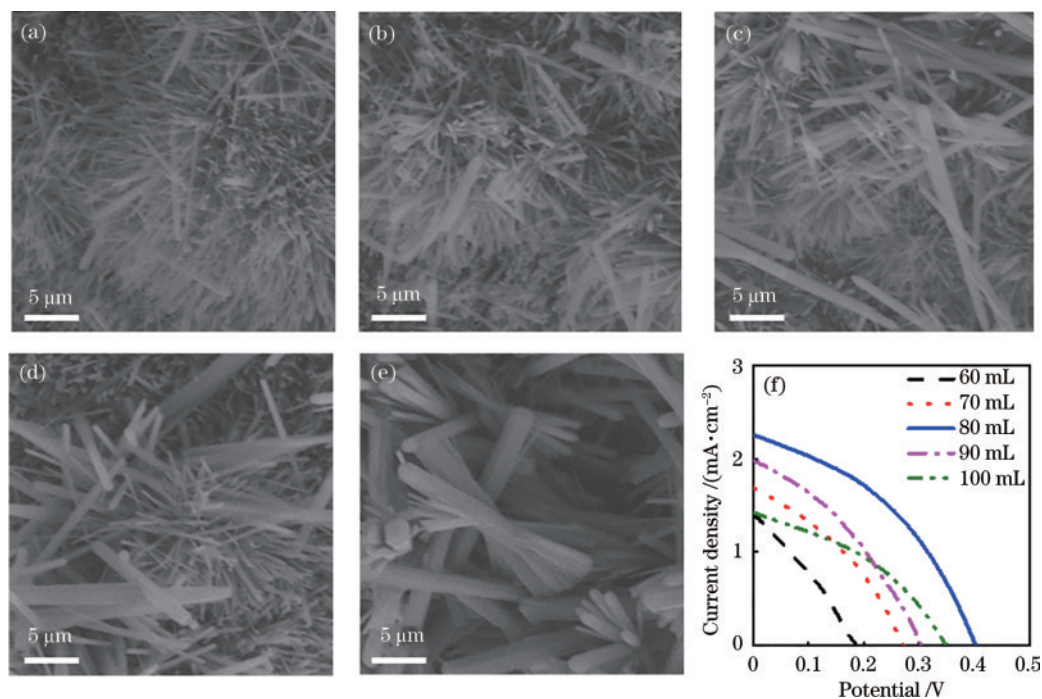


图 7 不同水热反应溶液体积下的纳米 ZnO 的 SEM 图和对应纤维太阳能电池的性能。(a)  $60\ \text{mL}$ ; (b)  $70\ \text{mL}$ ; (c)  $80\ \text{mL}$ ; (d)  $90\ \text{mL}$ ; (e)  $100\ \text{mL}$ ; (f) 对应纤维太阳能电池的性能

Fig. 7 SEM images of nano ZnO at different hydrothermal reaction solution volume and the performance of corresponding fiber solar cells. (a)  $60\ \text{mL}$ ; (b)  $70\ \text{mL}$ ; (c)  $80\ \text{mL}$ ; (d)  $90\ \text{mL}$ ; (e)  $100\ \text{mL}$ ; (f) performance of corresponding fiber solar cells

经过上述对水热反应溶液浓度、体积,以及反应时间等参数的优化,在沉积有致密 ZnO 纳米薄层的长纤维基底上,进一步生长了一层形貌规整、高度均一的 ZnO 纳米阵列。其形貌如图 8(a)~(c)所示,ZnO 纳米阵列均匀生长在纤维基底上,厚度约为  $7\sim 8\ \mu\text{m}$ 。ZnO 层良好的均匀性有利于后续其他功能层的涂覆。如

图 8(d)~(f)所示,在 ZnO 纳米阵列上进一步涂覆了直径及厚度均匀的 CuI 薄层作为无皮肤伤害的空穴传输层,其厚度为  $5\sim 6\ \mu\text{m}$ 。该纤维可以作为各功能层均匀包覆的光阳极,用于组装高性能的纤维染料敏化太阳能电池。

将上述开发的纤维结构 ZnO 光电极置于 N719 染

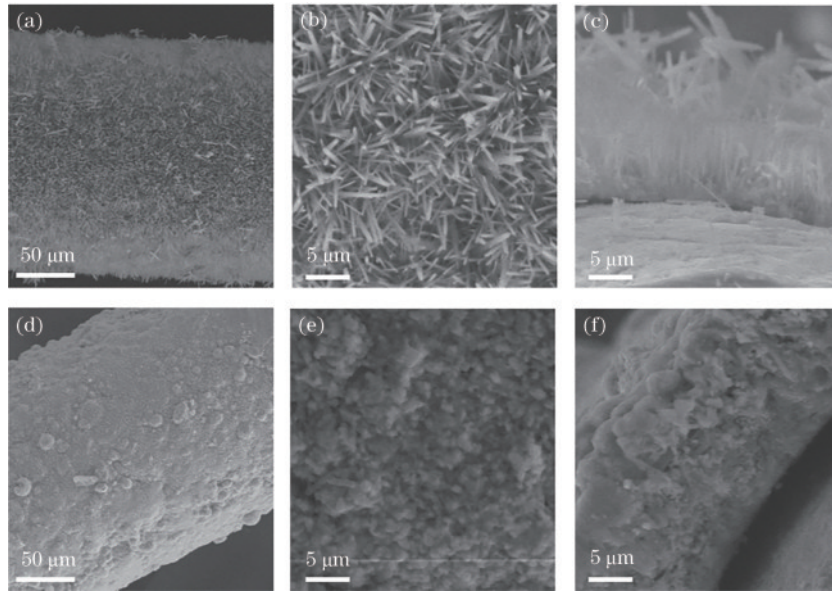


图 8 生长了 ZnO 纳米阵列的纤维电极与包覆有 CuI 的纤维电极 SEM 图。(a) ZnO 纳米阵列表面; (b) ZnO 纳米阵列表面放大; (c) ZnO 纳米阵列截面; (d) CuI 表面; (e) CuI 表面放大; (f) CuI 截面

Fig. 8 SEM images of fiber electrode grown with ZnO nanoarrays and fiber electrode coated with CuI. (a) Surface of ZnO nanoarrays; (b) enlarged view of surface of ZnO nanoarrays; (c) cross section of ZnO nanoarrays; (d) surface of CuI; (e) enlarged view of surface of CuI; (f) cross section of CuI

料中敏化 24 h, 再涂覆 CuI/CH<sub>3</sub>CN 溶液以获得均匀且有一定厚度的 CuI 薄膜, 最后将金丝缠绕在 CuI 涂层表面, 并密封在聚甲基丙烯酸甲酯中得到纤维太阳能电池器件。组装的纤维染料敏化太阳能电池性能如

图 9 所示, 该纤维太阳能电池展现出良好的光电性能、柔韧性和稳定性。如图 9(a) 所示, 在标准太阳条件光强 (1000 W·m<sup>-2</sup>) 下, 纤维太阳能电池的短路电流密度为 3.67 mA·cm<sup>-2</sup>、开路电压为 0.42 V, 而且其短路电

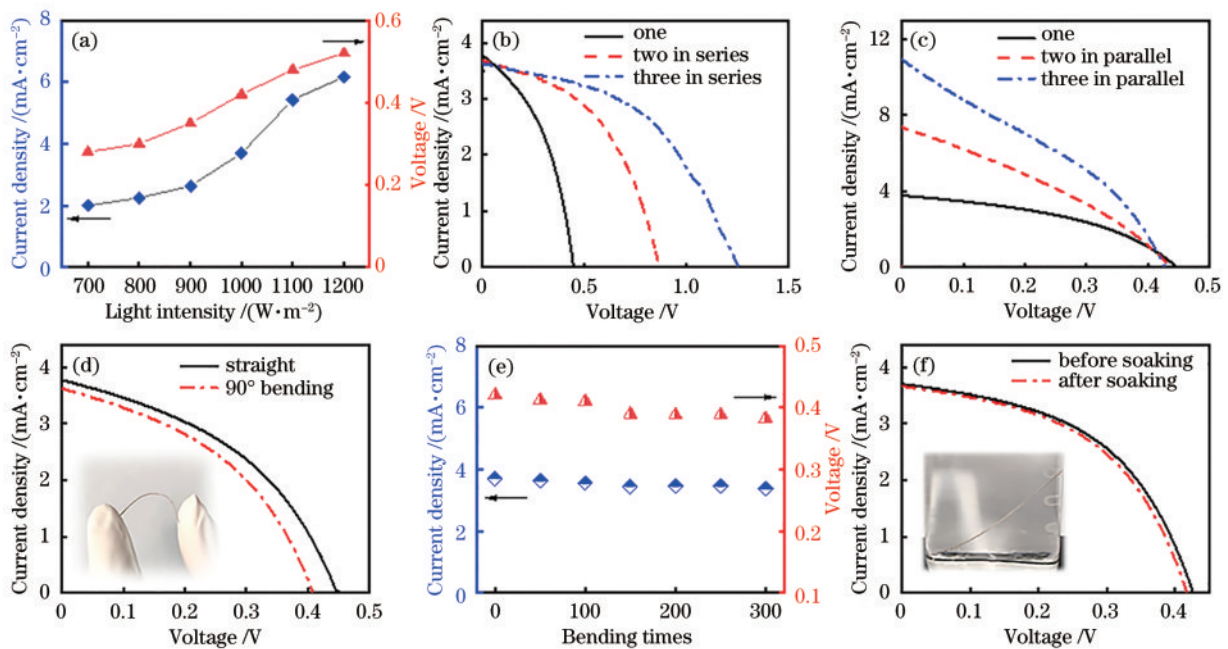


图 9 纤维染料敏化太阳能电池的性能图。(a) 不同光强下的短路电流密度和开路电压; (b) 串联时电池的电流密度-电压曲线; (c) 并联时电池的电流密度-电压曲线; (d) 弯曲前后的电流密度-电压曲线; (e) 弯曲不同次数后的短路电流密度和开路电压; (f) 在水里浸泡前后的电流密度-电压曲线

Fig. 9 Performance of fiber dye sensitized solar cells. (a) Short circuit current density and open circuit voltage at different light intensities; (b) current density-open circuit voltage curve of the batteries in series; (c) current density-open circuit voltage of the batteries in parallel; (d) current density-open circuit voltage curve before and after bending; (e) short circuit current density and open circuit voltage after different bending times; (f) current density-open circuit voltage curve before and after being soaked in water



流密度与开路电压随光强度的增加而线性增加。为了获得更高的输出电压,可以将太阳能电池串联,如图 9(b)所示,随着太阳能电池串联数量的增加,开路电压线性增加,而短路电流密度几乎不变。也可以将太阳能电池并联,以获得更高的短路电流密度,如图 9(c)所示,随着太阳能电池并联数量的增加,短路电流密度线性增加,而开路电压保持不变。

此外,纤维太阳能电池表现出优异的柔韧性、机械耐久性和防水性。如图 9(d)所示,开路电压和短路电流密度分别为 0.446 V 和  $3.77 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的纤维太阳能电池,在  $90^\circ$  弯曲时,其开路电压和短路电流密度仍能保持在 0.408 V 和  $3.61 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,只降低了 4.2% 和 8.5%,并且在弯曲 300 次后,输出电流和电压衰减都不超过 10% [图 9(e)]。另外,纤维太阳能电池封装采用的疏水性 PMMA 为其带来了良好的防水性能,如图 9(f)所示,在水中浸泡 3 s 后,电池的开路电压和短路电流密度几乎没有衰减。因此,该纤维染料敏化太阳能电池可以克服实际穿戴时的重复弯曲,抵抗水雾侵袭,作为稳定的适合人体穿戴的能源器件,为可穿戴电子设备供能。

## 4 结 论

本文提出了一种连续式电沉积方法,并设计了一种能沿长纤维移动的微型连续流反应槽,用于在长纤维基底上连续可控地沉积纳米 ZnO。经过对电沉积过程中溶液温度及反应槽移动速度的优化,实现了在长度超过米级的金属复合高分子纤维上均匀包覆 ZnO 纳米薄层。此外,在 ZnO 纳米薄层基础上,不仅通过多次的电沉积方法生长了多孔 ZnO 层,还通过水热法生长了 ZnO 纳米阵列,从而开发了一类纤维结构 ZnO 基光电极材料。将其应用在纤维染料敏化太阳能电池中,获得了良好的光电性能(开路电压 0.446 V、短路电流密度  $3.77 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )、防水特性以及弯曲 300 次后性能衰减低于 10% 的机械稳定性。该 ZnO 基电极还在光电子学、能量收集、催化等领域具有广泛的应用前景。相关方法为突破多种纤维结构氧化物半导体电极的批量化制备瓶颈,实现大面积纤维传感器、纤维摩擦纳米发电机等纤维电子器件以及织物电子器件加工提供了重要思路。

## 参 考 文 献

- [1] Khan Y, Thielens A, Muin S, et al. A new frontier of printed electronics: flexible hybrid electronics[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(15): 1905279.
- [2] Mohammed M G, Kramer R. All-printed flexible and stretchable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(19): 1604965.
- [3] Wang P P, Hu M M, Wang H, et al. The evolution of flexible electronics: from nature, beyond nature, and to nature[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(20): 2001116.
- [4] He J Q, Lu C H, Jiang H B, et al. Scalable production of high-performing woven lithium-ion fibre batteries[J]. *Nature*, 2021, 597(7874): 57-63.
- [5] Mo F N, Liang G J, Huang Z D, et al. An overview of fiber-shaped batteries with a focus on multifunctionality, scalability, and technical difficulties[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(5): 1902151.
- [6] Chen J, Huang Y, Zhang N N, et al. Micro-cable structured textile for simultaneously harvesting solar and mechanical energy[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16138.
- [7] 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.
- [8] Meng K Y, Chen J, Li X S, et al. Flexible weaving constructed self-powered pressure sensor enabling continuous diagnosis of cardiovascular disease and measurement of cuffless blood pressure[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(5): 1806388.
- [9] Zhao T M, Fu Y M, Sun C X, et al. Wearable biosensors for real-time sweat analysis and body motion capture based on stretchable fiber-based triboelectric nanogenerators[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 205: 114115.
- [10] Wei X F, Zhang W, Fan X. Nonprinted IC textiles for wearable electronics[J]. *Accounts of Materials Research*, 2022, 3(12): 1201-1205.
- [11] Zhang G H, Hou S C, Zhang H, et al. High-performance and ultra-stable lithium-ion batteries based on MOF-derived ZnO@ZnO quantum dots/C core-shell nanorod arrays on a carbon cloth anode[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(14): 2400-2405.
- [12] Cao J, Wu B H, Chen R H, et al. Efficient, hysteresis-free, and stable perovskite solar cells with ZnO as electron-transport layer: effect of surface passivation[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(11): 1705596.
- [13] Li Z X, Wang P, Ma C, et al. Single-layered MXene nanosheets doping  $\text{TiO}_2$  for efficient and stable double perovskite solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(6): 2593-2600.
- [14] 孙立奇, 王登魁, 房丹, 等. CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线快速响应的紫外光电探测器[J]. *中国激光*, 2022, 49(13): 1303001.  
Sun L Q, Wang D K, Fang D, et al. CdSe quantum dot modified ZnO micro-wire fast response ultraviolet photoelectric detector[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(13): 1303001.
- [15] Xing X Y, Zheng K B, Xu H H, et al. Synthesis and electrical properties of ZnO nanowires[J]. *Micron*, 2006, 37(4): 370-373.
- [16] Kaady E, Alhussein A, Bechelany M, et al.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZnO atomic layer deposited nanolaminates for improving mechanical and corrosion properties of sputtered CrN coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2022, 759: 139476.
- [17] Yamaguchi N, Kuroyama T, Okuhara Y, et al. Properties of Al doped zinc oxide films prepared by electron beam-PVD[J]. *Journal of the Ceramic Society of*

- Japan, 2013, 121(1420): 981-983.
- [18] 商世广, 高浪, 任卫, 等. ZnO 纳米墙的电化学沉积法制备及紫外探测性能分析[J]. 光学学报, 2021, 41(7): 0716001.
- Shang S G, Gao L, Ren W, et al. Fabrication of ZnO nanowalls by electrochemical deposition and ultraviolet detection performance[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(7): 0716001.
- [19] 胡韩飞, 徐英添, 李莉, 等. 基于溶胶凝胶法制备的  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$  纳米棒紫外光电探测器[J]. 光学学报, 2022, 42(14): 1423001.
- Hu H F, Xu Y T, Li L, et al.  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$  nanorod ultraviolet photoelectric detector prepared by sol-gel method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(14): 1423001.
- [20] Wang M D, Xing C C, Cao K, et al. Alignment-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2014, 75(7): 808-817.
- [21] Zhu S B, Shan L M, Tian X, et al. Hydrothermal synthesis of oriented ZnO nanorod-nanosheets hierarchical architecture on zinc foil as flexible photoanodes for dye-sensitized solar cells[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(8): 11663-11670.
- [22] Rai P, Yu Y T. Citrate-assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanoparticles for gas sensor application[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 173: 58-65.
- [23] Liang H X, Hu Y C, Tao Y R, et al. Existence of ligands within sol-gel-derived ZnO films and their effect on perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(46): 43116-43121.
- [24] Tao P, Guo W W, Du J, et al. Continuous wet-process growth of ZnO nanoarrays for wire-shaped photoanode of dye-sensitized solar cell[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 478: 172-180.
- [25] Li Z S, Liu X H, Zhou M, et al. Plasma-induced oxygen vacancies enabled ultrathin ZnO films for highly sensitive detection of triethylamine[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125757.
- [26] Liu B, Wang M Z, Chen M D, et al. Effect of TC(002) on the output current of a ZnO thin-film nanogenerator and a new piezoelectricity mechanism at the atomic level [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(13): 12656-12665.
- [27] Chen K, Tang W J, Chen Y, et al. A facile solution processed  $\text{ZnO}@\text{ZnS}$  core-shell nanorods arrays for high-efficiency perovskite solar cells with boosted stability[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 61: 553-560.
- [28] Chen H N, Zhu L Q, Liu H C, et al. Growth of ZnO nanowires on fibers for one-dimensional flexible quantum dot-sensitized solar cells[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(7): 075402.