

特约专栏

银纳米线基柔性有机太阳能电池研究进展

孙延娜, 万相见, 李晨曦, 陈永胜

(南开大学化学学院 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 柔性是有机太阳能电池最为显著的特点和优势。但是, 目前柔性有机太阳能电池的性能仍然滞后于刚性器件, 这主要是因为缺乏同时具有低电阻、高透光度和低表面粗糙度的高性能柔性透明电极。传统的氧化铟锡透明电极因其脆性以及铟元素的稀缺, 限制了其在柔性器件中的发展与应用。因此, 开发新型、高性能的柔性透明电极是柔性有机太阳能电池发展和应用的基础。在新型的柔性透明导电材料中, 金属纳米线, 特别是银纳米线 (AgNWs), 以其优异的综合光电性能和柔韧性成为柔性透明电极中的明星导电材料。同时, 基于 AgNWs 柔性透明电极构筑柔性有机太阳能电池也被广泛研究, 并取得了一系列进展。综述了近年来基于 AgNWs 透明电极的柔性有机太阳能电池的研究进展, 重点介绍了 AgNWs 柔性透明电极的性质对柔性有机太阳能电池性能的影响, 并对未来的研究方向进行了展望。

关键词: 柔性电子器件; 柔性有机太阳能电池; 柔性透明电极; 银纳米线; 高效率

中图分类号: TM914.4; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)03-0188-08

引用格式: 孙延娜, 万相见, 李晨曦, 等. 银纳米线基柔性有机太阳能电池研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(3): 188-195.

SUN Y N, WAN X J, LI C X, *et al.* Recent Progress of Flexible Organic Solar Cells Based on Silver Nanowire Transparent Electrodes[J]. Materials China, 2022, 41(3): 188-195.

Recent Progress of Flexible Organic Solar Cells Based on Silver Nanowire Transparent Electrodes

SUN Yanna, WAN Xiangjian, LI Chenxi, CHEN Yongsheng

(Key Laboratory of Functional Polymer Materials, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Flexibility is the most distinguishing characteristic for organic solar cells (OSCs) that outweighs the inorganic photo-voltaic technologies. However, the current power conversion efficiencies (PCEs) of flexible OSCs still lag behind those of rigid counterparts. This is mainly due to the lack of high-performance flexible transparent electrodes (FTEs) that simultaneously offer low resistance, high transparency, and low surface roughness. Traditional indium tin oxide (ITO) conductive films are widely used in organic optoelectronic devices due to their excellent optoelectric properties. However, the intrinsic brittleness of ITO and the scarcity of indium have limited its development and application in flexible devices. Therefore, it is very important and urgently needed to develop new high-performance flexible transparent conductive materials and apply them to flexible OSCs. Among the various FTE materials, metal nanowires, especially silver nanowires (AgNWs),

have become the star conductive material in FTEs with their excellent optoelectric properties and flexibility. Meanwhile, the flexible OSCs using AgNWs-based FTEs have also been extensively studied, and great progress has been made in the past decades. In this review, the recent progress of flexible OSCs with AgNWs-based FTEs has been summarized, focusing on the impact of the AgNWs-based FTEs properties on the performance of flexible OSCs. Finally, the prospects and challenges of flexible OSCs are discussed.

Key words: flexible electronic devices; flexible organic solar cells; flexible transparent electrodes; silver nanowire; high efficiency

收稿日期: 2021-07-16 修回日期: 2021-09-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52025033, 21935007);
国家重点研发计划项目 (2019YFA0705900); “111”
引智计划资助项目 (B12015)

第一作者: 孙延娜, 女, 1992 年生, 博士

通讯作者: 万相见, 男, 1978 年生, 教授, 博士生导师,

Email: xjwan@nankai.edu.cn

陈永胜, 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师,

Email: yschen99@nankai.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202107026

1 前言

当前,能源安全与生态环境问题日益凸显,开发利用太阳能成为世界各国能源战略的重要部署。其中,利用光伏打效应将光能直接转换为电能实现太阳能发电,对能源结构转型发挥着至关重要的作用。与其它无机光伏发电技术相比,有机太阳能电池(organic solar cells, OSCs)具有质轻、柔性、低成本以及可大面积印刷制备等诸多优点,被认为是最有希望的绿色清洁能源之一^[1-7]。在 OSCs 的诸多优势中,柔性是其优于传统硅基太阳能电池最为显著的特征,因此,开发高效的柔性 OSCs 是有机光伏领域的重要研究方向^[8-12]。近年来,得益于新型有机光伏材料的发展和器件优化工艺的共同进步,实验室中刚性 OSCs 已经实现了单结器件超过 18%,叠层器件超过 17% 的高能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)^[13-20]。但是,目前柔性 OSCs 的性能仍然滞后于刚性器件。

如图 1 所示,典型的柔性 OSCs 由柔性透明电极(flexible transparent electrodes, FTEs)、活性层、电荷传输层和顶电极构成,其中, FTE 是柔性器件的关键组件,对柔性器件效率和柔韧性具有决定性作用。为了实现高效的柔性 OSCs,高性能的 FTE 应同时满足以下条件:① 高导电率,以降低器件的串联电阻;② 高透光率,使活性层可以吸收更多光子;③ 合适的功函,确保有效的电荷提取;④ 低表面粗糙度,避免器件短路或者刺穿;⑤ 优异的机械稳定性,保证器件在弯曲条件下正常使用;⑥ 低成本和溶液可加工性,与“卷对卷”溶液印刷制备工艺相兼容,有利于大规模生产^[8, 11, 21]。作为传统的透明电极材料,氧化铟锡(ITO)透明导电薄膜以其出色的光电性能广泛应用于有机光电器件中,但是,由于 ITO 固有的脆性及铟元素的稀缺,使得柔性 ITO 电极无法满足柔性器件对理想 FTE 的要求^[22]。因此,开发适用于高效柔性 OSCs 的新型柔性透明电极对于提升器件性能至关重要。

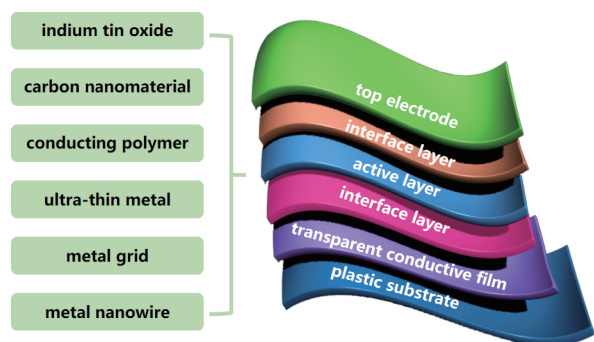


图1 基于不同类型柔性透明电极的柔性有机太阳能电池的结构示意图

Fig. 1 Structure schematic of flexible organic solar cells (OSCs) based on various flexible transparent electrodes (FTEs)

为了满足上述高性能 FTE 的要求,研究人员开发了系列新型导电材料,如碳纳米材料^[23, 24]、导电聚合物^[25, 26]、超薄金属^[27, 28]、金属网格^[29, 30]和金属纳米线^[21, 31]等,并研究了它们在 OSCs 等光电器件中的应用。其中,碳基和聚合物基 FTE 因固有电导率相对较低,使其光电性能受限^[32, 33]。而金属材料作为自然界中导电性能最好的一类材料,铜、银、金等材料的导电性是 ITO 的 50 倍以上,但是金属块体材料不透光,要想保证其良好的透光性,需降低其厚度约至 10 nm。然而,随着金属导电薄膜厚度的降低,其电阻会急剧增加,因此,金属导电薄膜作为透明电极材料并不被十分看好。随后,一些新型的金属基 FTE 被提出,主要是基于金属网格和金属纳米线的导电薄膜。金属网格基 FTE 具有相对较高的电导率,但是其存在莫尔干涉条纹,这对电极的性能有所损害^[29]。尽管可以通过提升制备技术(如使用黄光显影或精密印刷等)、降低导线宽度($< 5 \mu\text{m}$)消除莫尔干涉条纹,但是其相应的制备成本迅速增加;此外, $5 \mu\text{m}$ 的金属网格容易断裂、存在易反射、材料氧化等问题,这都使得金属网格电极备受考验^[30]。与金属网格电极相比,金属纳米线优势比较明显,如常见的银纳米线(AgNWs),其直径一般在 200 nm 以下,不存在莫尔效应,光透过率更高^[34]。此外, AgNWs 具有高的导电性和透光性、优异的柔韧性,可溶液制备且适用于大规模“卷对卷”生产工艺,因此被认为是下一代透明电极材料中最有发展前景的材料(图 2)^[35]。近年来,基于 AgNWs 透明电极的柔性 OSCs 研究获得了巨大进展^[21, 31, 36-38], 本文将对此进行系统总结,介绍 FTEs 的性质对柔性 OSCs 性能的影响,并对其未来发展与挑战进行展望。

2 研究进展

2002 年,夏幼南教授课题组^[39]通过向反应液中引入铂纳米颗粒作为晶种,成功合成直径约 40 nm、长度约 $10 \mu\text{m}$ 的 AgNWs。随后,研究人员采用不同的合成方法制备了不同长径比的 AgNWs,包括 CuCl_2 晶种法、 FeCl_3 水溶液法、PEO 和 PVA 作为表面活性剂等方法,可有效调控 AgNWs 的长径比^[40-43]。2008 年,Peumans 教授课题组^[44]首次将 AgNWs 柔性透明电极用于柔性 OSCs 中,该电极完全由溶液法制备,在低温下退火处理即可获得,其方阻为 $16 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$,透光度为 86%。基于该电极,采用 CuPc 与 PTCBI 作为给受体构筑双层异质结的柔性 OSCs,其短路电流密度(J_{sc})比相应的 ITO 刚性器件高 19%,这得益于 AgNWs 电极高的透光率。2011 年,尤为教授课题组^[45]通过喷涂法制备了 PET/AgNWs 柔性电极,达到方阻为 $30.8 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 、透光度为 96.2% 的优异性能。众所周知,除了电极,器件的活性层材料、薄膜结构对器件的

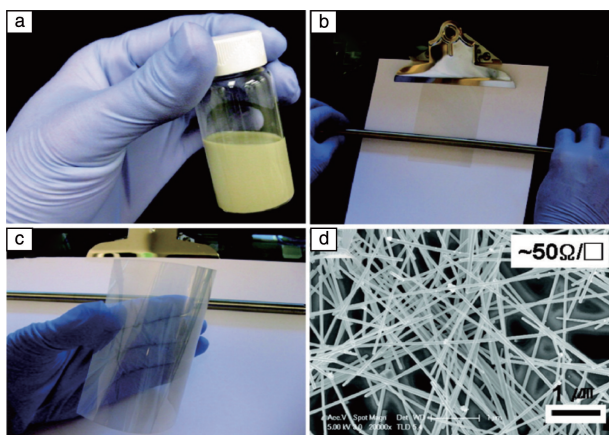


图 2 浓度为 $2.7 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 AgNWs/乙醇分散液(a); 迈耶棒涂覆制备大面积 AgNWs 导电薄膜, 将 PET 塑料基底放在平板玻璃板上, 将迈耶棒置于导电墨水上滚动, 获得均匀厚度的 AgNWs 墨水, 其厚度范围为 $4 \sim 60 \text{ } \mu\text{m}$ (b); AgNWs 柔性透明电极(c); AgNWs 导电薄膜的 SEM 照片, 薄层电阻约为 $50 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ (d)^[35]

Fig. 2 AgNWs ink in ethanol solvent with concentration of $2.7 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (a); Meyer rod coating setup for scalable AgNWs coating on plastic substrate, the PET plastic substrate is put on a flat glass plate and a Meyer rod is pulled over the ink and substrate, which leaves a uniform layer of AgNWs ink with thicknesses ranging from 4 to $60 \text{ } \mu\text{m}$ (b); AgNWs film coating on PET substrate, the AgNWs coating looks uniform over the entire substrate (c); SEM image of AgNWs coating, the sheet resistance is $\sim 50 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ (d)^[35]. Reproduced with permission. Copyright 2010, American Chemical Society

效率也有着重要影响, 基于此, 他们采用 3 种不同的聚合物给体材料(P3HT、PBnDT-FTAZ 和 PBnDT-DTfBT)与 PC_{61}BM 共混, 制备了具有体异质结活性层的柔性 OSCs, 所制得器件的 J_{sc} 与对应的刚性 ITO 器件都相当, 但是其开路电压(V_{oc})相比于刚性器件下降约 0.3 V , 这是由于 PEDOT 作为界面层使得 AgNWs/PEDOT 的功函降低以及 AgNWs 与 PEDOT 及活性层之间不良的欧姆接触引起的。

尽管早期基于 AgNWs 电极的柔性 OSCs 取得了一些进展, 但是仍然存在诸多问题与挑战, 譬如, 如何精准地调控 AgNWs 导电网络结构、减小 AgNWs 之间的接触电阻及降低电极的表面粗糙度等。为了解决这些问题, 研究人员提出各种策略, 包括掺杂、后处理(热退火、施加压力)、利用聚合物、金属氧化物等保护层对 AgNWs 进行包埋等^[21, 46-55]。2011 年, 裴启兵教授课题组^[49]报道了 AgNW-聚甲基丙烯酸酯复合电极(图 3), 利用长 AgNWs ($> 20 \text{ } \mu\text{m}$, AgNWs-L) 与短 AgNWs ($4 \sim 10 \text{ } \mu\text{m}$, AgNWs-S)结合的方法, 希望在保证高透光率的情况下, 提升 AgNWs 的表面覆盖率, 从而提升其对电荷的收集能力, 最终电极实现了较为优异的光电性能(方阻为 $10 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$, 透光度为 80%)。分析其原因, 发现较小的、

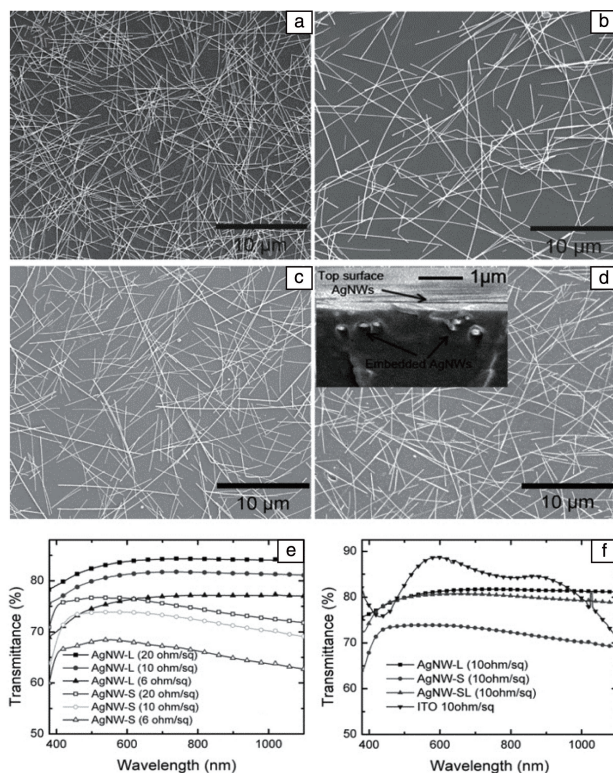


图 3 方阻均为 $10 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 的基于 AgNWs-S(a)和 AgNWs-L(b)的刚性电极 SEM 照片; 方阻 $10 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 的基于 AgNWs-SL 刚性电极的 SEM 照片(c); 方阻 $10 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 的 AgNWs-SL/聚合物复合电极的表面 SEM 照片, 插图为复合电极的横截面, 其顶部表面和嵌入的 AgNWs 均清晰可见(d); 不同方阻的 AgNWs-S 和 AgNWs-L 复合电极的透射光谱(e); AgNWs-S、AgNWs-L 和 AgNWs-SL 复合电极与 ITO/玻璃电极的透射光谱(方阻均为 $10 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$), 所有透射率测试都包括基底(f)^[49]

Fig. 3 SEM images of $10 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ AgNWs-S (a), $10 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ AgNWs-L (b), $10 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ AgNWs-SL (c) electrode on glass; and the conductive surface SEM image of a $10 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ AgNWs-SL/polymer composite electrode (d), the inset shows a cross-sectional view of the composite electrode with the top surface and the embedded AgNWs both visible; transmittance spectra of AgNWs-S and AgNWs-L composite electrodes with specified sheet resistance values (e); transmittance spectra of $10 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ sheet resistance AgNWs-S, AgNWs-L, and AgNWs-SL composite electrodes, the spectrum of $10 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ ITO/glass is also shown for reference all transmittances are inclusive of the substrate (f)^[49]. Reproduced with permission. Copyright 2011, Wiley-VCH

相对较低粘度的甲基丙烯酸酯分子可以轻松渗透到多孔隙的 AgNWs 网络中, 填充 AgNWs 之间的空隙, 此外, 甲基丙烯酸酯单体固化后, 沿着 AgNWs 骨架可以形成致密的聚合物网络结构。AgNWs-S 与玻璃基板直接接触, 因此从玻璃基板上剥离下来后, 暴露在 AgNWs-聚甲基丙烯酸酯复合电极表面的是一层 AgNWs-S。裸露的 AgNWs-S 层形成导电表面, 与嵌入复合材料表面下方的 AgNWs-L 结合,

进一步降低了薄层电阻。将此电极用于柔性 OSCs 中, 以 P3HT:PCBM 作为活性层, 柔性器件获得了 3.28% 的 *PCE*, 与基于 ITO 的刚性器件性能相当 (3.34%)。

2017 年, Seo 教授课题组^[55]提出在室温条件下, 利用冷等静压 (cold isostatic pressure, CIP) 技术构筑 AgNWs 柔性电极 (图 4), 该策略的使用不仅有效降低了电极的表面粗糙度, 而且促使 AgNWs 结点之间紧密接触, 降低接触电阻, 进一步提升其电导率。尽管 CIP 处理获得了表面非常均匀的 AgNWs 电极, 但 FTE 与活性层之间的界面层在制备高效柔性 OSCs 时也发挥着重要作用。在电子传输层中, 溶胶凝胶法制备 ZnO 是最具代表性的电子传输层材料, 但需要在 200 °C 以上高温退火才能形成均匀的 ZnO 层。然而, 当在塑料基板 PET 上采用溶胶凝胶法制备 ZnO 时, 由于 PET 的玻璃化转变温度 (120 °C 左右) 较低, 加热过程中基板变形, 很容易发生短路。为了解决这个问题, 他们采用无需任何退火处理的 ZnO 纳米颗粒 (ZnO NPs), 获得了非常低的表面粗糙度。基于基板/CIP-AgNWs/ZnO NPs/PTB7-Th:PC₇₁BM/三氧化钼 (MoO₃)/Ag 器件结构制备柔性器件, 获得了 8.75% 的 *PCE*, 在弯曲半径 4.8 mm、弯曲 1000 次后, 器件仍能保持其初始效率的 95.5%, 说明 CIP-AgNWs 电极与 ZnO NPs 结合具有优异的机械耐弯曲性能。

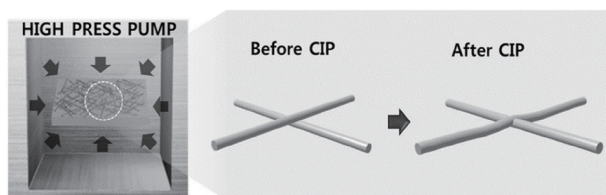


图 4 使用冷等静压法制备 AgNWs 电极的示意图及 AgNWs 结点的变化情况^[55]

Fig. 4 Schematic of the fabrication of a silver nanowires (AgNWs) electrode using cold isostatic pressing (CIP) for AgNWs junctions on a suspended plastic substrate in water^[55]. Reproduced with permission. Copyright 2017, Wiley-VCH

为了获得同时具有高导电、高透光、低表面粗糙度以及制备方法简单、绿色的柔性透明电极, 陈永胜教授团队^[21]提出了一种简便且有效的策略, 即离子静电排斥策略: 向水系 AgNWs 分散液中引入负电性聚电解质, 聚苯乙烯磺酸钠 (PSSNa), 促使 AgNWs 组装成“类网格”结构的透明导电薄膜, 获得了同时满足上述性能的高质量 AgNWs 电极 (FlexAgNEs, 图 5)。此柔性透明电极实现了优异的性能, 方阻为 $10 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 、透光度为 92%、低表面粗糙度 (8.2 nm)。为证明其在有机光电器件中的实用性, 基于其构筑柔性 OSCs。研究发现, 该电极可适用于不同给受体类型活性层的单结及叠层的 OSCs。柔性 OSCs 与

使用商业 ITO 玻璃电极的器件性能相当, 其中, 以 PTB7-Th:O6T-4F:PC₇₁BM 和 PBDB-T:F-M/PTB7-Th:O6T-4F:PC₇₁BM 为活性层材料制备的单结和叠层柔性器件分别实现了 13.1% 和 16.5% 的高 *PCE*, 连续弯曲 1000 次 (弯曲半径 5 mm), 器件仍能保持初始效率的 95% 以上。

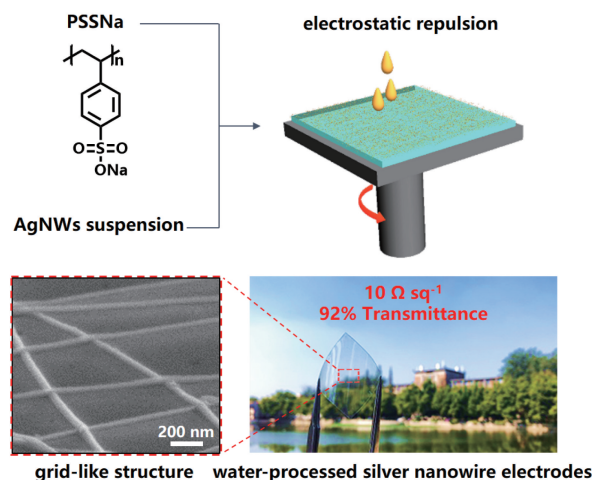


图 5 FlexAgNEs 柔性电极的制备示意图^[21]

Fig. 5 Schematic diagram of the preparation of FlexAgNEs^[21]. Reproduced with permission. Copyright 2019, Springer Nature

随着新型明星分子 Y6 及其衍生物的出现, OSCs 的效率取得了新的突破。判断 FlexAgNEs 在新型高效率材料体系中是否具有普适性是非常重要且必要的。基于 FlexAgNEs 电极和 Y6 类新型材料 (PM6:BTP-4F-12) 构筑柔性器件, 获得了单结器件 15.6% 的高 *PCE*, 证明 Flex-AgNEs 在高效体系中依然具有很好的普适性^[56]。此外, 器件在弯曲半径趋近于 0 mm、弯曲 1000 次后, 仍能保持初始效率的 83% 以上, 也证明了 FlexAgNEs 优异的机械耐弯曲性能。上述优异的弯曲性能主要得益于: ① PET 基材和亲水性聚电解质 (PSSNa) 之间的氢键作用; ② 随着水挥发, AgNWs 结点之间的毛细作用; ③ 电子传输层 ZnO NPs 在 AgNWs 网络空隙中紧密填充 (图 6)。

为了获得高柔韧性的 AgNWs 电极, 李永舫院士、李耀文教授课题组^[31]提出一种“焊接”的设计策略: 由 Al 掺杂的 ZnO (AZO) 和 AgNWs 组成上电极, 利用二次生长的 AZO 和毛细作用力得到良好的“焊接”, 从而降低 AgNWs 结点的接触电阻 (图 7)。同时, 在 AgNWs 中嵌入改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯, 其与上电极中的 AgNWs 连接, 从而增强了电极与基板的粘合力。值得注意的是, 电子传输层 AZO 为二次旋涂制得, 二次生长的 AZO (AZO-SG) 紧紧包裹在 AgNWs 周围, 焊接 AgNWs 的连接点, 并充分填充 AgNWs 网络中的空隙。在此过程中, 将低温退火和 AZO-SG

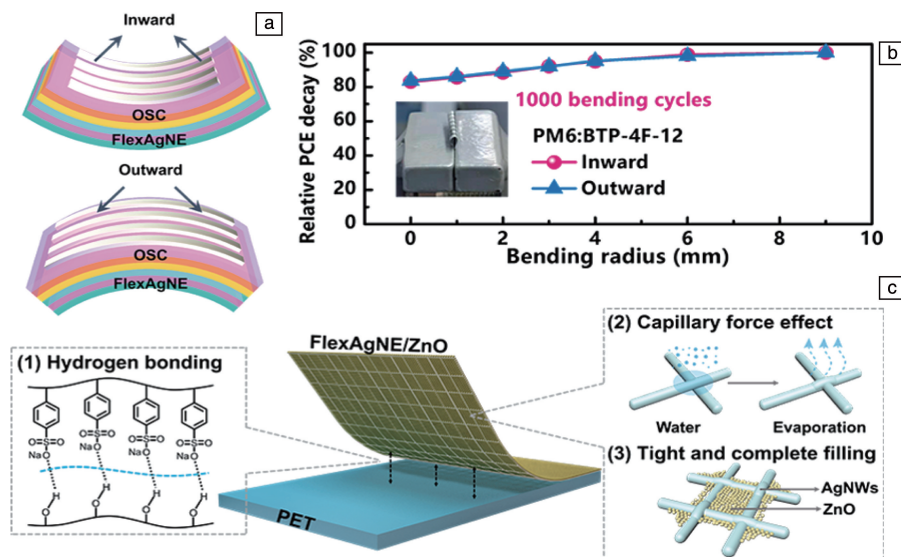


图 6 向内和向外弯曲测试示意图(a); 基于 FlexAgNEs 的柔性 OSCs 在不同弯曲半径(0~9 mm)下的效率保持率(b); 耐弯曲机理示意图(c); PET 基材和亲水性聚电解质(PSSNa)之间的氢键作用(1); 随着水挥发, AgNWs 结点存在毛细作用(2); ZnO 在 AgNWs 网络中紧密填充(3)^[56]

Fig. 6 Schematics of inward and outward bending tests(a); relative PCE decay for flexible OSCs based on FlexAgNEs with different bending radius (0~9 mm) after 1000 bending cycles (b); schematic diagram of the mechanism of FlexAgNEs good mechanical stability (c): the hydrogen bond effect between the PET substrate and the hydrophilic polyelectrolyte (PSSNa) (1), the capillary force effect of crossed AgNWs junction (2), and tight and complete filling of ZnO in grid-like AgNWs network (3)^[56]. Reproduced with permission. Copyright 2021, Wiley-VCH.

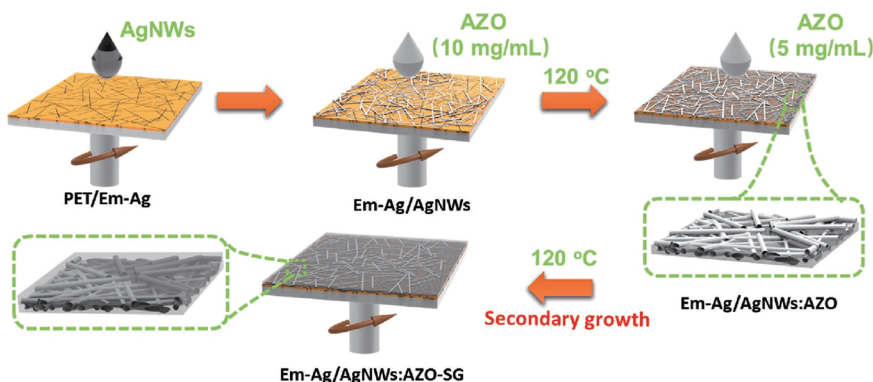


图 7 AgNWs:AZO/聚合物电极制备示意图^[31]

Fig. 7 Schematic diagram of the fabrication of AgNWs:AZO/Polymer electrode^[31]. Reproduced with permission. Copyright 2020, Wiley-VCH

均用于优化 AgNWs 结点的形态并将其焊接, 从而形成 AgNWs:AZO-SG 的上部混合电极。通过这种“焊接”策略, 可以全面解决 FTE 在光电和机械柔性等方面的关键瓶颈问题, 电极由此获得了优异的性能(方阻 $18 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$, 透光率 95%)。基于 AgNWs/AZO 的电极/电子传输层结构制备柔性器件, 采用 PM6:Y6 作为活性层材料, 柔性器件实现了 15.21% 的高 PCE。此外, 即使在极端的测试条件下(几乎完全折叠, 弯曲半径接近 0 mm), 仍得以保留初始 PCE 的 81.7%。上述结果表明, 集成底层基板和上电极层的 FTE 设计可以有效增强柔性 OSCs 的机械性能。

除了上述突破性进展, 近期, 唐建新教授课题组^[38]提出模拟叶片的内部解剖结构的设计策略, 制备了一种具有高效光捕获能力和平滑表面的仿生 AgNWs 柔性电极。为了模拟叶子的内部解剖结构, 仿生 FTE 由 AgNWs、光散射聚苯乙烯(PS)、柔性聚酰亚胺(PI)、电子传输层 ZnO 构建组成(图 8)。该策略的实施使得 FTE 同时获得了高的透光率(88.2%)、低方阻($23.4 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$)和低表面粗糙度(2.4 nm)。使用柔性仿生电极/ZnO/活性层/MoO₃/Ag 的倒置结构制造了 OSCs, 以 PM6:N3:PC₇₁BM 为活性层材料, 基于仿生电极构筑的柔性 OSCs

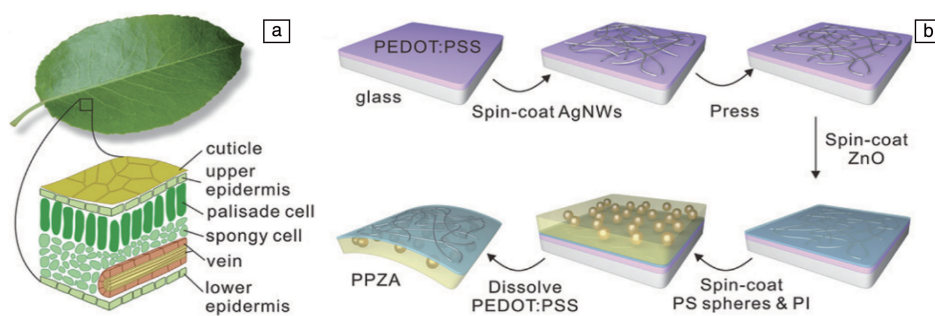


图8 叶子照片及其内部结构示意图(a), 仿生电极制备示意图(b)^[38]

Fig. 8 Photograph of a leaf and schematic of its internal anatomy(a), schematic of the fabrication of the biomimetic electrode (b)^[38]. Reproduced with permission. Copyright 2020, Wiley-VCH

实现了 16.1% 的高 *PCE*。而且, 柔性器件表现出优异的机械柔韧性, 在弯曲半径低至 1 mm、弯曲 5000 次, 器件仍能维持其初始效率的 85%, 表明仿生电极的高机械柔韧性及其在柔性 OSCs 中的适用性。

马昌期教授课题组^[37]报道了一种凹版印刷技术, 将 AgNWs 半嵌入到 PET 薄膜中构筑大面积的 FTE, 此电极实现了方阻为 $10 \sim 30 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 、透光率为 88%~91% 的优异的综合光电性能。以 PM6:Y6 为活性层, 小面积和大面积 (0.04 cm² 和 1 cm²) 柔性 OSCs 的 *PCE* 分别达到 15.28% 和 13.61%。凹版印刷方法制备的电极表现出很好的均匀性, 由此大面积器件性能更好地得以维持。以上结果表明, 凹版印刷制备大面积柔性 FTE 是一种可行方法。

此外, 周印华教授课题组^[36]也设计了超薄的聚萘二甲酸乙二醇酯 PEN (1.3 μm)/AgNWs 电极, 提出了以

Zn²⁺ 夹层-螯合聚乙烯亚胺 (PEI-Zn) 作为电子传输层, 与传统 ZnO 相比, 它可以承受比 ZnO 高两倍的最大弯曲应变, 以此构筑了超柔性 OSCs。以 PM6:Y6 为活性层, 超柔性 OSCs 获得了 15.1% 的高 *PCE*, 这是目前超柔性 OSCs 效率的最高纪录。而且, 该超柔性 OSCs 在经过 100 次压缩变形后, 器件的性能几乎没有衰减, 证明了超薄 PEN/AgNWs 电极与 PEI-Zn 电子传输层优异的耐弯曲性能。

综上所述, 基于 AgNWs 的柔性电极表现出优异的光电性能和机械柔韧性, 采用其制备的柔性 OSCs 实现了高的 *PCE*。为了方便对比, 将代表性的柔性器件性能总结在表 1 中。

尽管目前 AgNWs 基柔性 OSCs 效率已经取得了很大突破, 但是面向柔性 OSCs 的 AgNWs 柔性电极仍然存在一些问题, 如 AgNWs 电极在后续使用过程中存在 Ag 的迁移、氧化等问题, 仍有待进一步研究解决。

表 1 代表性柔性有机太阳能电池的光化参数及弯曲性能

Table 1 Summary of photovoltaic parameters and bending performance of representative flexible OSCs

FTE	Active layer	V_{oc} /V	J_{sc} /(mA · cm ⁻²)	<i>FF</i> /%	<i>PCE</i> /%	Bending radius /(mm/Times)	<i>PCE</i> _{after bending} /%	Efficiency maintenance /%	Ref.
PET/AgNWs	PTB7-Th:PC ₇₁ BM	0.76	17.4	64.2	8.75	4.8/1000	6.35	95.5	[55]
	PTB7-Th:O6T-4F:PC ₇₁ BM	0.698	27.0	69.7	13.1	5/1000	12.63	96.0	[21]
PET/AgNWs (FlexAgNE)	PBDB-T:F-M/ PTB7-Th:O6T-4F:PC ₇₁ BM	1.64	14.2	71.0	16.5	5/1000	15.78	95.3	
	PM6:BTP-4F-12	0.837	24.92	74.8	15.6	3/1000 ~0/1000	14.20 12.95	91 83	[56]
PEN/AgNWs	PM6:Y6	0.83	25.4	71.0	15.1	—	—	—	[36]
PET/AgNWs	PM6:Y6	0.83	25.1	73.6	15.28	—	—	—	[37]
PET/AgNWs/AZO	PM6:Y6	0.830	25.1	73.0	15.21	4/1200	14.25	93.7	[31]

3 结 语

本文对基于银纳米线(AgNWs)电极的柔性有机太阳能电池(OSCs)的研究进展进行了总结,同时对柔性 OSCs 中 AgNWs 电极性质与器件性能进行了详细讨论并简述了其潜在的构性关系。考虑到柔性 OSCs 仍有很大的改进空间,对柔性透明电极、活性层材料、电荷传输层的协同优化非常必要,未来柔性 OSCs 的研究可从如下 3 个方面展开:

(1)高质量的 AgNWs 柔性透明电极,其应具有优异的综合性能,包括低方阻、高透明度、光滑的表面、良好的稳定性(不易迁移、不易氧化)、优异的柔韧性以及简便、有效的制备方法。

(2)高效的活性层材料,活性层材料对器件的性能具有决定性作用,因此开发高效的活性层材料对于提升柔性器件性能至关重要。可以通过理性的设计,例如对中间单元、侧链以及末端基团的设计,提供与新型非富勒烯受体材料适配的给体材料。

(3)可低温溶液加工的电荷传输层,为了与“卷对卷”印刷工艺相兼容,避免对柔性塑料基底的损坏,开发可低温溶液加工的电荷传输层必不可少。此外,探索具有低陷阱态和高电导率的电荷传输层有利于获得厚膜的界面层,为柔性器件的大规模生产提供重要保障。

参考文献 References

- [1] YAN C, BARLOW S, WANG Z, *et al.* Nature Reviews Materials[J], 2018, 3(3): 18003.
- [2] QIAN D, ZHENG Z, YAO H, *et al.* Nature Materials[J], 2018, 17(8): 703–709.
- [3] ZHANG J, TAN H S, GUO X, *et al.* Nature Energy[J], 2018, 3(9): 720–731.
- [4] LIU S, YUAN J, DENG W, *et al.* Nature Photonics[J], 2020, 14(5): 300–305.
- [5] WAN X J, LI C X, ZHANG M T, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2020, 49(9): 2828–2842.
- [6] CUI M, LI D, DU X, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(38): 2002973.
- [7] MENG Y, WU J, GUO X, *et al.* Science China Chemistry[J], 2019, 62(7): 845–850.
- [8] FUKUDA K, YU K, SOMEYA T. Advanced Energy Materials[J], 2020, 10(25): 2000765.
- [9] WANG G, ADIL M A, ZHANG J, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(45): 1805089.
- [10] LI G, ZHU R, YANG Y. Nature Photonics[J], 2012, 6(3): 153–161.
- [11] LI Y, XU G, CUI C, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(7): 1701791.
- [12] MENG X, ZHANG L, XIE Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(41): 1903649.
- [13] CUI Y, YAO H, ZHANG J, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10(1): 2515.
- [14] YAO J, QIU B, ZHANG Z G, *et al.* Nature Communications[J], 2020, 11(1): 2726.
- [15] ZHAN L, LI S, LAU T K, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2020, 13(2): 635–645.
- [16] LIU Q, JIANG Y, JIN K, *et al.* Science Bulletin[J], 2020, 65(4): 272–275.
- [17] ZHU C, YUAN J, CAI F, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2020, 13(8): 2459–2466.
- [18] LIN Y, ADILBEKOVA B, FIRDAUS Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(46): 1902965.
- [19] LUO Z, MA R, LIU T, *et al.* Joule[J], 2020, 4(6): 1236–1247.
- [20] MENG L X, ZHANG Y M, WAN X J, *et al.* Science[J], 2018, 36(6407): 1094–1098.
- [21] SUN Y N, CHANG M J, MENG L X, *et al.* Nature Electronics[J], 2019, 2(11): 513–520.
- [22] MORALES-MASIS M, de WOLF S, WOODS-ROBINSON R, *et al.* Advanced Electronic Materials[J], 2017, 3(5): 1600529.
- [23] BAE S, KIM H, LEE Y, *et al.* Nature Nanotechnology[J], 2010, 5(8): 574–578.
- [24] PARK S, VOSGUERICHIAN M, BAO Z. Nanoscale[J], 2013, 5(5): 1727–1752.
- [25] VOSGUERICHIAN M, LIPOMI D J, BAO Z. Advanced Functional Materials[J], 2012, 22(2): 421–428.
- [26] SONG W, FAN X, XU B, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(26): 1800075.
- [27] KANG H, JUNG S, JEONG S, *et al.* Nature Communications[J], 2015, 6(1): 6503.
- [28] HUANG J, LI C Z, CHUEH C C, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2015, 5(15): 1500406.
- [29] SHIN D K, PARK J. Journal of Display Technology[J], 2015, 11(1): 110–117.
- [30] SHIN D K, PARK J. Displays[J], 2015, 38: 9–19.
- [31] CHEN X, XU G, ZENG G, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(14): 1908478.
- [32] PASQUIER A D, UNALAN H E, KANWAL A, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2005, 87(20): 203511.
- [33] WU J, BECERRIL H A, BAO Z, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2008, 92(26): 263302.
- [34] RAMBERG E G. Proceedings of the IRE[J], 1952, 40(8): 916–923.
- [35] HU L, KIM H S, LEE J Y, *et al.* ACS Nano[J], 2010, 4(5): 2955–2963.
- [36] QIN F, WANG W, SUN L, *et al.* Nature Communications[J], 2020, 11(1): 4508.
- [37] WANG Z, HAN Y, YAN L, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2021, 31(4): 2007276.

- [38] QU T Y, ZUO L J, CHEN J D, *et al.* Advanced Optical Materials [J], 2020, 8(17): 2000669.
- [39] SUN Y, GATES B, MAYERS B, *et al.* Nano Letters [J], 2002, 2(2): 165–168.
- [40] CHEN D, QIAO X, QIU X, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science [J], 2010, 344(2): 286–291.
- [41] KORTE K E, SKRABALAK S E, XIA Y. Journal of Materials Chemistry [J], 2008, 18(4): 437–441.
- [42] JIU J, TOKUNO T, NOGI M, *et al.* Journal of Nanoparticle Research [J], 2012, 14(7): 1–11.
- [43] SUN Y, XIA Y. Advanced Materials [J], 2002, 14(11): 833–837.
- [44] LEE J Y, CONNOR S T, CUI Y, *et al.* Nano Letters [J], 2008, 8(2): 689–692.
- [45] YANG L, ZHANG T, ZHOU H, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2011, 3(10): 4075–4084.
- [46] GUO X, LIU X, LUO J, *et al.* RSC Advances [J], 2015, 5(32): 24953–24959.
- [47] NAM S, SONG M, KIM D H, *et al.* Scientific Reports [J], 2014, 4(1): 4788.
- [48] AHN Y, LEE D, JEONG Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry C [J], 2017, 5(9): 2425–2431.
- [49] YU Z, LI L, ZHANG Q, *et al.* Advanced Materials [J], 2011, 23(38): 4453–4457.
- [50] LU H, LUO J, LIU Y, *et al.* IEEE Journal of Photovoltaics [J], 2019, 9(3): 710–714.
- [51] YE N, LIANG T, ZHAN L, *et al.* IEEE Journal of Photovoltaics [J], 2019, 9(1): 214–219.
- [52] WANG B Y, LEE E S, OH Y J, *et al.* RSC Advances [J], 2017, 7(83): 52914–52922.
- [53] WEI B, PAN S, WANG T, *et al.* Nanotechnology [J], 2016, 27(50): 505208.
- [54] SONG M, PARK J H, KIM C S, *et al.* Nano Research [J], 2014, 7(9): 1370–1379.
- [55] SEO J H, HWANG I, UM H D, *et al.* Advanced Materials [J], 2017, 29(30): 1701479.
- [56] SUN Y N, MENG L X, WAN X J, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2021, 31(16): 2010000.

(编辑 吴 锐)