

纤维状染料敏化太阳能电池研究进展

李政道¹, 陈亮², 周勇^{3*}, 邹志刚^{3*}

1. 南阳师范学院化学与制药工程学院, 南阳 473061;

2. 长沙学院环境光催化应用技术湖南省重点实验室, 长沙 410022;

3. 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 江苏省纳米技术重点实验室, 环境材料与再生能源研究中心, 南京 210093

* 联系人, E-mail: zhouyong1999@nju.edu.cn; zgzhou@nju.edu.cn

2016-07-26 收稿, 2016-09-07 修回, 2016-09-09 接受, 2016-11-14 网络版发表

国家重大科学研究计划(2014CB239302, 2013CB632404)和国家自然科学基金(21473091, 51272101, 21301101)资助

摘要 纤维状染料敏化太阳能电池(F-DSSCs)是将具有光伏功能的单元高效地组装在高曲率非平面结构的纤维状导电基底上所构建的柔性染料敏化太阳能电池. 由于它突破了传统平板基底的限制, 具有可弯折、质量轻、方便运输、应用前景广等优点, 引起各国科研工作者的广泛关注. 本文简要介绍了F-DSSCs的基本结构及工作原理, 并在此基础上结合近年来国内外的相关研究工作, 重点介绍工作电极、对电极、电解质等的研究现状, 同时也展望了F-DSSCs的未来发展趋势及应用前景.

关键词 纤维状染料敏化太阳能电池, 工作电极, 电解质, 对电极, 转换效率

资源耗竭、环境污染是21世纪人类面临的两个重大难题. 太阳能作为一种可再生能源, 具有其他能源不可比拟的优点, 如取之不尽、用之不竭、无污染、安全可靠、不受地理条件限制等, 因此发展太阳能是解决能源和环境问题的一种有效途径. 其中, 染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)以其原料来源丰富、绿色环保、工艺简单和光电转换效率高优点, 备受世界各国科研工作者的青睐. 经过20多年的发展, DSSCs不仅光电转换效率从最初的7.1%^[1]提高到目前的14.7%^[2], 电池形态也日益丰富, 其中区别于传统平板结构的柔性染料敏化太阳能电池最受关注. 特别是随着基于纤维状导电基底光电子器件的研究和发展、各种便携式可穿戴电池模块化的设计与研发, 制作纤维状染料敏化太阳能电池(fiber-shaped dye-sensitized solar cells, F-DSSCs)成为近年来的研究热点. 该新型光伏电池是将具有光伏

功能的单元高效地组装在高曲率非平面结构的纤维状导电基底上构建的柔性染料敏化太阳能电池, 该电池的优点如下: (1) 突破了传统平板光伏电池的透射采光模式, 采用光子采集模式. 电池采光对入射光子的角度依赖性大大降低, 有效地提高了太阳能的利用率; (2) 纤维电池模块正反面的发电功能完全相同, 很容易实现平板柔性太阳能电池不可能实现的“直射光+反射光共发电”的模式, 大幅度提高日均发电能力; (3) 柔软的纤维状电池还具有可编织性. 可通过编织构建各种形态的光伏电池, 应用于各种复杂表面、异形空间甚至随时变化的环境; (4) 纤维状光伏电池相比于平板电池, 具有更好的透风沙能力和容易随风抖动的自清洁能力, 具有更为优良的环境适应性. 因此, 本文首先简要介绍了F-DSSCs的结构和工作原理, 然后重点介绍了F-DSSCs工作电极、对电极和电解质的研究现状, 并对F-DSSCs的发展趋势进行了展望.

引用格式: 李政道, 陈亮, 周勇, 等. 纤维状染料敏化太阳能电池研究进展. 科学通报, 2017, 62: 1480–1491

Li Z D, Chen L, Zhou Y, et al. Research progress on fiber-shaped dye-sensitized solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 1480–1491, doi: 10.1360/N972016-00821

1 F-DSSCs的结构和工作原理

1.1 F-DSSCs的基本结构

F-DSSCs和传统的平板状染料敏化太阳能电池都是由吸附染料敏化剂的工作电极、电解质和对电极组成, 两者的差异是采用的导电基底不同(图1)^[3]. F-DSSCs采用柔性导电纤维作为电极基底, 在基底表面附着一层吸附染料的半导体氧化物薄膜; 传统的对电极是与工作电极直径相同的Pt丝; 电解质由氧化还原电对、有机溶剂和添加剂组成, 氧化还原电解质的能级必须与染料的最高占据分子轨道能级相匹配.

1.2 F-DSSCs的工作原理

工作电极吸附的染料分子在太阳光照射下, 电子吸收光子后, 从基态跃迁为激发态, 注入到半导体的导带, 通过导电基底进入外电路产生光电流, 经由导线传输到对电极; 失去电子的染料分子被电解质中的电子还原, 被氧化的电解质在对电极上获得电子, 回到基态, F-DSSCs完成了1次工作循环; 如此往复进行循环, 从而使外电路得到了稳定电流^[4].

2 F-DSSCs电极的研究现状

在F-DSSCs中, 工作电极和对电极除了发挥其化学、电学性能外, 同时也是电池的外框架, 因而纤维基DSSCs主要是柔性导电纤维作为工作电极与对电极的基底.

2.1 工作电极的研究现状

2.1.1 金属纤维作为工作电极基底

金属材料导电性、耐热性、稳定性优良, 来源广阔, 成本低廉. 金属丝导电基底可以直接与半导体氧

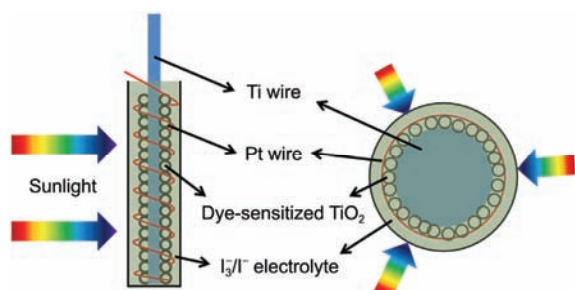


图1 (网络版彩色)F-DSSCs的结构示意图^[3]

Figure 1 (Color online) Structure diagram of the fiber-shaped dye sensitized solar cell^[3]

化物薄膜进行高温烧结, 增加粒子之间以及粒子与导电基底的连接性, 从而提高电子的传输性能, 减少电子-空穴的复合. 其中, 不锈钢丝导电性好、光反射率高、柔性好, 属于常用的金属基底. 2008年, 北京大学邹德春课题组^[5]从基本的电极结构出发, 基于以纳米增效的光子散射/衍射为基础的工作光路, 将TiO₂均匀地涂敷在直径为0.1 mm的不锈钢丝上作为F-DSSCs的工作电极, 相同直径的Pt丝作为对电极. 通过将两电极直接缠绕的方式组装成如图2所示的光伏器件. 当TiO₂层厚度达到3.5 μm时, 电池的短路电流(J_{sc})、开路电压(V_{oc})、填充因子(FF)分别为0.06 mA/cm², 610 mV和0.38. 虽然电池的光电性能较差, 但器件的制作工艺简单, 线状结构的DSSCs长度可任意调控, 同时电池采光效率受入射光子的角度影响较小, 并且输出电压和电流可以通过电池间的串并联进行调节, 实现了DSSCs的纤维化.

然而, 随后的实验证明不锈钢丝基底和TiO₂的界面能级不匹配, 不利于获得高的开路电压. 另外, TiO₂胶体和不锈钢丝基底间的凝聚力薄弱, 导致薄膜很容易剥落, 电池的光电转换性能不稳定. 而金属

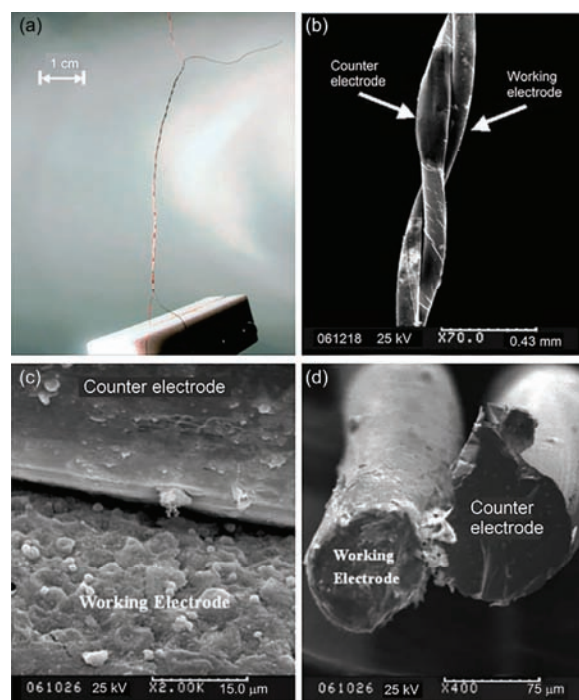


图2 WSF-DSSCs的光学照片(a)和正面扫描电子显微镜(SEM)图(b); 两电极的界面(c)和截面(d)SEM图^[5]

Figure 2 Optical photo (a) and SEM image (b) of a twisted wire-style-fiber-DSSC (WSF-DSSC). The top view (c) and sectional view (d) SEM images of a WSF-DSSC^[5]

Ti丝与其表面附着的TiO₂经高温烧结后, Ti丝表面会形成TiO₂致密层, 致使表面功函数从4.95减少到4.64 eV, 费米能级相应提高, 势垒相应降低, 有效地减少了TiO₂/基底的传输阻力^[6]. 与此同时, Ti表面能承受化学浴和机械抛光处理, 通过改变氧化层成分和形貌提高电荷收集率. 因此, 随后性能优越的Ti丝替代不锈钢丝被广泛用作基底. Wang等人^[7]利用简单的水热法, 在螺旋状的Ti丝表面制备高密度的TiO₂线作为F-DSSCs的工作电极, 该三维结构为液态电解质提供了有效的传输路径, 使得 J_{sc} , V_{oc} , FF和光电转换效率(η)分别达到2.3 mA/cm², 0.616 V, 0.61和0.86%. 此外, Wang等人^[8]用电极氧化法将TiO₂纳米管阵列均匀地沉积在螺旋状的Ti丝表面. 对电极插入敏化的螺旋工作电极中, 装入充满电解质的毛细管中制备F-DSSCs器件, 光电转换效率达到5.6%. 研究者比较了传统的FTO(fluorine-doped tin oxide)为基底的平板DSSCs和F-DSSCs性能. 他们发现, 虽然螺旋结构限制了长形、大面积器件的制备, 但后者具有更好的光谱响应和更高的光电转换性能.

除不锈钢丝和Ti丝这两种常用的F-DSSCs基底外, Wang等人^[9]用化学气相沉积法分别在Fe, Au, Ag和Cu丝上直接合成高度有序、结晶性良好的ZnO纳米线阵列作为F-DSSCs的工作电极, 与充当对电极的Pt丝间隔10 cm, 平行密封入2片透明聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜中组装成电池器件. 实验证明金属基底和ZnO之间形成了肖特基势垒, 其中Fe的还原电势小于Ag和Cu, Fe基F-DSSCs器件的最大弯曲角度可以达到107°, 光电转换效率达到0.96%, 所以Fe也是一种廉价且性能优越的金属基底.

2.1.2 碳纤维作为工作电极基底

碳纤维具有价廉、质轻、稳定、生物相容性好以及柔软性佳等优点, 非常适合用于纤维基底材料. 2012年, Cai等人^[10]首次采用碳纤维作为工作电极基底, 用敏化的TiO₂捕获光子, 碳涂料和碳纤维作为对电极, 制备了全碳F-DSSCs. 通过优化工作电极直径, 电池的光电转换效率达到1.9%, 双面光照下电池效率为3.4%, 对之后的碳纤维基F-DSSCs的研究具有指导意义. 复旦大学彭慧胜课题组^[11]以一根涂敷了TiO₂纳米粒子的取向碳纳米管纤维作为工作电极, 另一根取向碳纳米管纤维作为对电极, 将两电极缠绕在一起制备的基于染料N719和I⁻/I₃⁻电解质的F-DSSCs, 光电转换效率达到了2.94%.

2.1.3 导电光纤作为工作电极基底

Toivola等人^[12]用原子层沉积方法在镀有铝和氧化锌的光纤表面均匀沉积TiO₂作为工作电极, 碳充当对电极, 组装F-DSSCs的 V_{oc} 为0.44 V, 与传统的非柔性平板电池的开路电压值很接近. 王中林课题组^[13]在去除光纤皮层的光纤表面修饰氧化锡(ITO)导电层作为柔性基底, 通过简单的水热法在基底表面垂直生长ZnO制备F-DSSCs(图3). 太阳光从光纤的一端导入, 光子沿光纤传输过程中被多次反射与折射, 大大增加了电池对光子的吸收, 使光电转换效率得到极大提高. 进一步将光纤的形状由圆柱形转变为长方体形后, 电极电荷的收集与传输能力得到了改善, 器件最高效率可达3.3%.

2.1.4 聚合物、复合纤维作为工作电极基底

聚偏氟乙烯(PVDF)除具有良好的耐高温、耐化学腐蚀、抗氧化性能外, 还具有高机械强度及韧度. Li等人^[14]利用喷雾辅助静电纺丝法制备出PVDF/TiO₂复合材料, 并用于F-DSSCs的工作电极. 所制备的纳米纤维能延缓裂纹的生成和传播、减轻外部应力有效防止电极脱落, 显示出良好的柔韧性和稳定性. F-DSSCs的光电转换效率与传统DSSCs相仿, 表明PVDF/TiO₂能够成为高效F-DSSCs中可弯曲的工作电极.

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种不导电有机聚合物纤维, 张晓英^[15]采用简单化学镀的方法在PBT

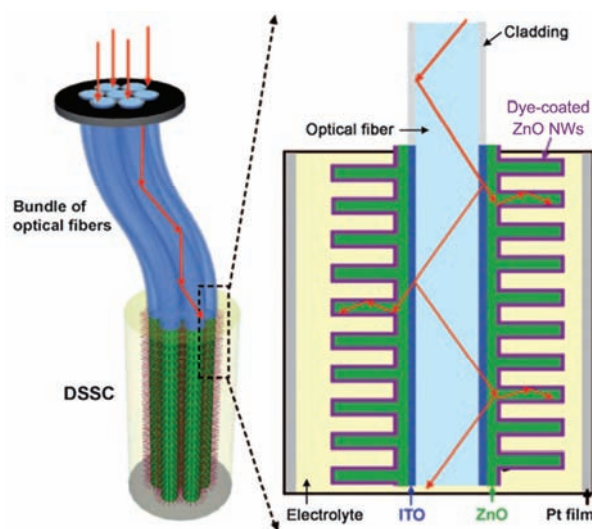


图3 (网络版彩色)三维染料敏化太阳能电池的设计和原理示意图^[13]
Figure 3 (Color online) Design and principle of a three-dimensional DSSC^[13]

表面镀铜,赋予其优良的导电性,接着在镀铜的PBT表面电镀一层Mn,阻止Cu基底与电解质反应.通过化学镀和电镀相结合的制备技术得到PBT/Cu/Mn柔性纤维复合基底,利用水热反应在该基底上制备一维纳米ZnO阵列,最终获得新型纤维工作电极.光电转换效率达到0.33%,与Ti丝F-DSSCs效率(0.32%)相当.另外,类似的技术也可制备其他类型的柔性复合纤维电极,在提高F-DSSCs的光电性能基础上,有效降低制备成本.

Cu是一种价格低廉、性能优良的导电金属,但由于Cu易与电解质发生复合反应,耐化学腐蚀性能差,Cu丝不适合作为F-DSSCs的电极基底.研究者在Cu丝表面分别电镀金属镍层^[16]和锰层^[17],形成能级匹配、性质稳定的Cu/Ni和Cu/Mn复合导电纤维作为工作电极的导电基底,Au丝作为F-DSSCs的对电极.研究表明,电镀Ni, Mn层的形貌和柔性复合基底表面生长的ZnO纳米阵列结构对F-DSSCs的光电转换性能有很大的影响.优化制备工艺后,所得Cu/Ni纤维基底电池的光电效率为0.43%,全固态Cu/Mn纤维基底电池的光电效率为0.818%,高于传统的不锈钢、Ti纤维丝电池的效率.

2.2 对电极的研究现状

在DSSCs中,对电极主要有2个功能:收集外电路的电子和催化还原电解质中 I_3^- 为 I^- .因此,性能优越的对电极不仅具有高的电导率而且拥有良好电催化活性.

2.2.1 铂系对电极

铂(Pt)材料具有高催化性能、良好的导电性和稳定性,已广泛应用于太阳能电池对电极.在F-DSSCs中,一般选用直径80~100 μm 的商用Pt丝作为对电极材料.然而,自然界铂金的储量比黄金稀少,每克50美元的高昂成本限制了Pt电极的应用.因此,Pt系对电极的主要研究方向是在不影响Pt电极性能的前提下,减少Pt材料的用量,常用的方法有以下2种.

(i) 在导电基底上构筑一层分散均匀的多孔Pt薄膜.通过不同的方法在不锈钢丝及碳纤维等一系列价格低廉的导电基底上沉积Pt颗粒,替代纯Pt作为F-DSSCs的对电极^[18].邹德春课题组^[19]通过磁控溅射的方法在不锈钢丝的表面沉积Pt层制备对电极,直接煅烧涂敷在Ti丝表面的 TiO_2 溶胶得到 TiO_2 纳米薄膜.组装的F-DSSCs成本低并具有高度的柔性,对

电极催化性能与纯Pt丝相当,电池的光电转换效率可达5%~7%.Sun和Cui^[20]将碳纤维浸泡入 H_2PtCl_6 的酒精溶液中,经过热分解过程制备Pt纳米粒子/碳纤维对电极.实验结果表明,Pt纳米粒子/碳纤维应用于F-DSSCs展现出优异的催化活性,电池的光电转换效率2.21%,经 TiCl_4 溶液处理后,转换效率可达3.07%,高于Pt丝为对电极的F-DSSC(1.40%).随后,Jiang等人^[21]用电沉积的方法在碳纳米管的表面均匀沉积Pt颗粒,并且作为F-DSSCs对电极.电池的光电转换效率达到了8.10%,远高于纯碳纳米管(4.91%)和Pt修饰的碳纤维丝(5.50%)作为对电极的F-DSSCs.

(ii) 制备Pt与导电支撑物的复合材料. Yang等人^[22]首先还原氧化石墨烯纤维制备石墨烯纤维,然后通过电沉积的方法在氯铂酸和硫酸的混合溶液中得到石墨烯-Pt复合纤维.作为F-DSSCs的对电极,复合纤维展现了良好的电催化性能,光电转换效率达到了8.45%.Zhang等人^[23]将Pt纳米粒子均匀地分散在碳纳米管内,制备的碳纳米管-Pt复合纤维作为F-DSSCs的对电极.Pt纳米粒子吸附在多孔纳米管内,增强Pt-电解液界面面积并显著降低电解液界面电荷转移电阻.相应的电池器件的光电转换效率达到了4.85%,高于纯Pt丝为对电极的F-DSSCs的光电转换性能(4.23%).这些复合纤维减少了贵金属Pt的使用,降低了设备重量,提高了F-DSSCs的光电转换效率.

2.2.2 柔性非Pt对电极

常用的Pt系对电极虽然催化性能好,但其成本高,而且长期使用易被电解质腐蚀,不利于电池的稳定性.因此,研究人员致力于催化效率更高、导电性能更好、价格更低的非Pt对电极材料的研制和开发.

(i) 碳对电极. 碳材料电导率高、热稳定性好、化学性能稳定,对 I_3^-/I^- 的本征电催化活性较好并且耐碘腐蚀,而且地壳储量丰富,价格又远低于Pt,因而是最有潜力替代金属Pt的一种材料.邹德春课题组^[10]使用碳纤维作为对电极制备了一种高效的透明导电氧化物(transparent conductive oxide, TCO)F-DSSCs,其光电转换效率达到1.9%.彭慧胜课题组^[24]以二氧化钛纳米颗粒附着的碳纳米管作为F-DSSCs的工作电极,碳纳米管纤维作为对电极,两电极直接缠绕组装而成的纤维太阳能电池的转换效率可以达到2.94%,并且光电转换效率不受入射光的角度和电池的长度制约(图4).随后,彭慧胜课题组^[25]以Ti丝作为基底,超薄柔性的多壁碳纳米管作为对电极,组装

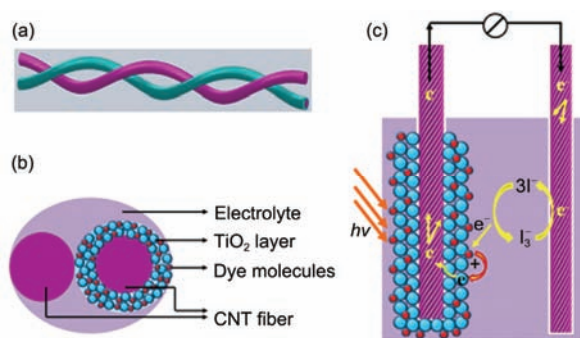


图4 (网络版彩色)F-DSSCs设计示意图. (a) 两电极直接缠绕组装而成的纤维状太阳能电池; (b) 电池的顶视图; (c) 工作机理^[24]
Figure 4 (Color online) Schematic illustration of a wire-shaped DSSC fabricated from two CNT fibers. (a) Two CNT fibers twined into a cell. (b) Top view of a cell. (c) Working mechanism^[24]

F-DSSCs, 提高了电池稳定性, 光电转换效率达到4.6%. 此外, 文献[11,26~29]还报道了基于取向的碳纳米管纤维以及碳纳米管/石墨烯复合纤维等对电极的F-DSSCs, 最高的光电转换效率达到6.8%^[29].

(ii) 有机导电聚合物对电极. 为了进一步扩大基底的选择范围, Fu等人^[30]通过浸涂的方法在不锈钢丝表面附着1~2 μm厚的导电聚合物聚3,4-乙烯二氧噻吩(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)): 3,4-乙烯二氧噻吩(poly(styrene sulfonate)) (PEDOT:PSS)层充当对电极, 附着在Ti丝上的TiO₂作为工作电极, 组装的F-DSSCs不仅具有很强的柔韧性, 而且可以从电池的正反两面捕获太阳光, 电池的光电转换效率可以达到2.42%, 为大规模生产太阳能电池提供了更多的材料选择. Hou等人^[31]把棉线浸渍在导电聚合物PEDOT:PSS中制备导电棉线. 实验证明其导电性达到了109 S/cm, 并具有良好的催化活性和柔韧性. 用该导电棉线作为F-DSSCs的对电极, 电池的光电转换效率达到了4.8%. 该制备方法有望制备出导电羊毛和丝质品, 为进一步制备可穿戴的F-DSSCs提供了可能性.

(iii) 无机化合物对电极. 过渡金属化合物具有较高的催化活性和良好的化学稳定性, 并且种类丰富、制备过程简单、制备方法多样. 研究发现, 过渡金属硫化物、氮化物、氧化物和碳化物等作为DSSCs对电极材料时, 电池具有较好的光电性能. 本课题组^[32]以碳纤维(CF)为柔性基底, 通过溶剂热法合成垂直于碳纤维的TiO₂纳米片, 氮化后转化为单晶TiN多孔纳米片, 得到TiN-碳纤维的核壳结构纤维对电极(图5). 研究结果表明, TiN单晶结构有利于电子高

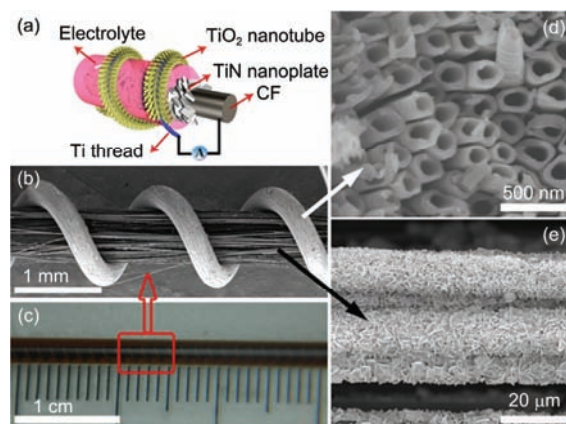


图5 (网络版彩色)F-DSSCs的设计图(a), SEM图(b)和光学照片(c). (d) 生长在Ti表面的TiO₂ SEM图; (e) 附着于碳纤维表面TiN的SEM图^[32]
Figure 5 (Color online) Schematic setup (a), SEM image (b) and optical photo (c) of the F-DSSC. (d) SEM image of TiO₂ nanotube growing on Ti thread. (e) SEM image of TiN nanoplates coating on CF^[32]

效快速的传输; 介孔结构TiN纳米片交错自组装生成的多孔薄膜具有较多的活性位点和大量的I₃⁻/I⁻离子扩散通道, 从而展现出优异的电催化活性. 以TiN-碳纤维为对电极的F-DSSCs转换效率为7.2%, 高于Pt丝为对电极的转化效率(6.23%). 4根长为21 cm的纤维电池相并联, 制备的全柔性纤维基可编织光伏器件, 在太阳光下, 可带动1个功率为2.5 W的小电扇正常运转.

与二元化合物相比, 三元化合物具有可利用改变组分含量来有效调节其性能的优点. 三元的硫钴镍与两元的硫化钴或硫化镍相比具有更丰富的电化学性质和更高的电导率. 本课题组^[33]采用易操作、低成本的水热法, 在碳纤维表面合成CoNi₂S₄薄膜, 作为F-DSSCs的对电极. 通过改变反应前驱物的种类, 有效地控制生成的CoNi₂S₄形貌, 并研究形貌对CoNi₂S₄电催化性能的影响. 结果表明, CoNi₂S₄纳米带状(110)晶面分布有较多的金属元素, 相应的催化活性位点多于CoNi₂S₄纳米棒状, 具有良好的电催化性能. CoNi₂S₄纳米带基F-DSSCs的光电转换效率达到7.03%, 高于CoNi₂S₄纳米棒基(4.10%)和Pt丝基F-DSSCs性能(6.45%). 合理设计并构筑三元硫钴镍纳米结构和高活性暴露面, 可以有效提升其作为对电极的电催化性能, 有望取代昂贵的Pt电极, 解决F-DSSCs对电极原料及制备的成本问题.

碳纤维具有良好的耐腐蚀和耐高温性, 可以在极端反应条件下, 在其表面合成无机化合物, 获得性

能优异的纤维对电极。但单根碳纤维直径只有6~8 μm ，为了避免在实际操作中出现断裂现象，实验者一般将大量单根碳纤维整齐地聚集成纤维束作为F-DSSCs的电极基底。在电极制备过程中，由于碳纤维束并不是根根分散，导致活性材料很难生长于被包裹在内部的碳纤维表面上，难以控制基底活性材料的量，实验重复性较差，电池性能不稳定。因此，本课题组^[34]选用成本低廉的Co和Ni丝作为对电极导电基底，采用低温溶剂热法，在金属丝表面原位生长金属硒化物纳米片，得到 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 和 $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ 的 $\text{M}_{0.85}\text{Se}$ -M核壳型纤维。 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 和 $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ 本身具有优良的电催化性，加之由于是原位生长，生成物与金属基底之间的连接紧密，有利于电子快速高效转移。另外，纳米片组装成多孔薄膜，在提供高比表面积的同时利于电解质渗透浸润对电极。最终， $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ 和 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 纳米片基的F-DSSCs光电转换效率分别达到7.07%和6.55%，与Pt基电池6.54%的效率相当。

综上所述，非Pt材料作为对电极不仅可以有效地承担催化作用，而且一些材料还可以有效解决被电解质腐蚀的问题。同时，纤维对电极具有柔性、可编织成各种纺织品，可集成各种光伏设备等优点^[35~37]。相信经过科研人员不断的研究，低价高效性能稳定的对电极在未来将有很大的市场竞争力。

2.3 柔性纤维基电极的制备方法

制备电极前，先利用溶剂或乳液除柔性纤维基底表面的油脂及其他类似的表面附着物，易于电极材料的生长和附着。

2.3.1 浸渍-烧结法

研究初期，一般采用浸渍-烧结法制备F-DSSCs的工作电极。将金属丝浸润入半导体胶体，使胶体均匀地涂敷在金属丝表面，然后高温烧结制备半导体薄膜，相同直径的商用Pt丝作为对电极，组装F-DSSCs器件^[38,39]。Peng等人^[40]把直径为250 μm 的Ti丝浸入四异丙氧基锡后，在450℃烧结，重复操作后，Ti丝表面形成了致密的 SnO_2 层。再利用浸渍-烧结的方法在 SnO_2 层表面制备 TiO_2 ，构筑 SnO_2 - TiO_2 复合膜。两者的协同效应增强了F-DSSCs的短路电流，电池的光电转换效率达5.8%。然而，用此方法制备的半导体薄膜与纤维基底的附着力较弱，导致电极弯曲形变时，薄膜易脱落。另外，纤维基底上制备的薄膜厚度难以控制，导致F-DSSCs的重复性、稳定性和柔性较差，

不利于大规模生产。

2.3.2 阳极氧化法

电化学阳极氧化蚀刻法可以控制反应参数，制备高度有序排列结构的材料。一维纳米管具有大的比表面积，因而具有较高的吸附能力，作为F-DSSCs的电极，可望提高电池的光电转换效率。邹德春课题组^[41]采用阳极氧化法，在直径250 μm 的Ti丝表面原位制备出 TiO_2 的纳米管阵列^[42]。用此方法制备 TiO_2 时，不仅可以通过改变阳极氧化时间来控制纳米管长度，而且制备的纳米管与内部未被氧化Ti丝的结合牢固，且在不同弯曲形变下薄膜不易脱落，仍保持原有的光电性能。 TiO_2 的纳米管基纤维电池器件平均效率达到6%，最高光电转化效率达到7%。随后，该课题组^[43]用氢氟酸和盐酸活化处理Ti丝(0.25 mm)表面，通过阳极氧化的方法在金属丝表面制备有序致密的Ti/ TiO_2 微米圆锥体阵列。用涂敷和烧结结合的方法相继在圆锥体阵列表面制备500 nm的金红石相 TiO_2 和多孔 TiO_2 作为散射层和电极层，直径为0.04 mm的Pt丝缠绕到工作电极上组装F-DSSCs，优化了器件整体结构后，光电转换效率高达8.07%(图6)。基于阳极氧化法制备的纤维光伏电池光电性能具有很高的重复性，改善了F-DSSCs的稳定性、重复性和柔性差等缺点。

2.3.3 原子层沉积法

原子层沉积法是以单原子膜形式一层一层地镀在基底表面的方法。此方法能很好地控制薄膜的成分和厚度，制备的薄膜均匀、保形性好且纯度高，是目前很有潜力的一种低成本室温沉积技术。Song等人^[44]采用原子层沉积法在 TiO_2 纳米颗粒薄膜表面沉积 TiO_2 层，提高了基底Ti丝和制备 TiO_2 的界面性质，有效地减少了薄膜内部电阻，促进了电子的传输，提高了电荷收集效率。薄膜厚度可由沉积时间控制，经过优化，在10 μm 厚 TiO_2 纳米颗粒层上沉积厚度为15 nm的 TiO_2 薄膜制备工作电极，F-DSSCs的光电转换效率最高达到了7.41%。

2.3.4 气相沉积法

取向碳纳米管纤维不仅具有优异的力学硬度和强度，而且具有良好的热学和电学性能。取向碳纳米管纤维通过物理性质、取向度和改进生产工艺的优化，可达到近于金属纤维的热导率和电导率，是理想的F-DSSCs的电极材料。目前，常用的制备取向碳纳米管纤维的方法是可纺阵列纺丝法，首先用气相沉

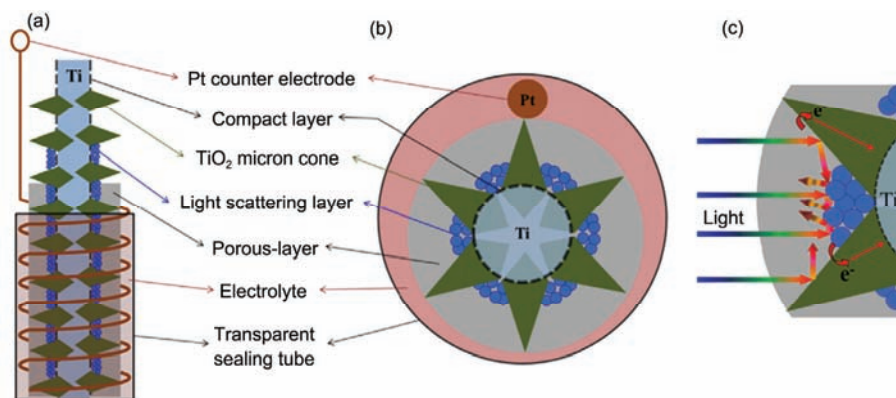


图6 (网络版彩色)F-DSSCs设计图。(a) 侧视图;(b) 顶视图;(c) 电极内光散射和电子传输^[43]

Figure 6 (Color online) Schematic illustrations of the novel F-DSSC from the side (a) and top (b) views. (c) Light scattering and electron transferring in the novel photoanode^[43]

积法合成碳纳米管阵列, 然后将其纺制成取向纤维^[45]。彭慧胜课题组^[11,26~29]展开了一系列以碳纳米管纤维为基底的F-DSSCs研究。用Fe/Al₂O₃作为催化剂, 乙烯为碳源, 以混有6% H₂的氩气作为载气, 在750℃高温下利用化学蒸汽沉积法制备取向碳纳米管纤维并用于F-DSSCs的工作电极^[46]。根据三维跳跃传导模型, 染料产生的光电子能高效快速地通过取向碳纳米管/染料复合纤维传输, 所得V_{oc}, J_{sc}和FF分别为0.47 V, 10.3 mA/cm²和0.45, 光电转换效率可以达到2.2%。

2.3.5 原位生长法

原位生长法制备在高曲率纤维表面的半导体薄膜, 厚度易于控制, 界面结合强度较高, 增强了电池的填充因子。该方法省去了繁琐的预处理工序, 简化了制备工艺。本课题组^[47]用洁净的Ti丝与不同浓度的NaOH溶液在水热条件下反应, 然后将表面形成Na₂Ti₂O₅·3H₂O纳米线的Ti丝在盐酸中浸泡, 通过离子交换得到H₂Ti₂O₄(OH)₄。最后在500℃下烧结样品, 在Ti丝表面原位制备出TiO₂纳米线阵列。以此作为F-DSSCs的工作电极时, 一维TiO₂纳米线为电子输运提供了直接通道, 加快了电子在薄膜内的传输速率。同时, 由于原位生长, 制备TiO₂纳米线与柔性基底Ti丝之间的连接牢固, 有利于电子快速地转移, 提高电荷收集率, 提升了器件的性能及稳定性。通过控制NaOH溶液浓度, 可调控纳米线长度, 优化结果表明, 长度为10 μm的TiO₂纳米线阵列作为工作电极的F-DSSCs光电转换效率达到了5.38%。

2.3.6 电泳沉积法

电泳沉积是指在对浸入悬浮溶液中的电极施加

直流电场时, 带电粒子移向相对电极表面放电而形成沉积层的材料加工技术。该方法的优点如下: (1) 装置简单, 并且无需煅烧有机黏结剂, 工艺绿色化; (2) 可通过改变电化学参数控制膜厚(如电解液浓度、电场强度、沉积时间等); (3) 无基底材料形状的限制。与此同时, 理论和实践已经证明微/纳分级结构集中了纳米材料和微米材料的优点, 可以有效地提高DSSCs的光电转换效率。其原因可以归因于以下3点: (1) 微米级的组合体充当光散射中心, 提高光吸收效率; (2) 纳米级结构使其具有较大的比表面积, 有利于染料的吸附, 提高了DSSCs的短路电流; (3) 微米体之间彼此接触的相邻区域为注入电子提供直接的传输通道, 有效地提高了电子寿命。然而, 纤维状基底曲率较大, 结构复杂的三维微/纳分级结构材料很难直接在其表面生成。本课题组^[48]运用电泳沉积的方法, 使纳米颗粒组装的介孔微米球致密均匀地沉积在Φ=250 μm的Pt丝上(图7)。通过改变电泳时间有效调节膜的厚度, 最高光电转换效率达到3.8%, 为复杂的三维结构材料引入柔性太阳能电池提供了有效的方法。本课题组^[49]还采用多重电泳沉积法在Ti丝表面制备TiO₂微米球薄膜, 二次电泳沉积能很好地填充第1次电泳沉积制备的薄膜干燥后出现的裂缝, 有效提高了F-DSSCs的填充因子。该方法不仅适用于单一物质, 还适用于复合物在基底表面的沉积。简单的水热法制备石墨烯-TiO₂复合物, 用多重电泳沉积法在Ti丝表面均匀致密地沉积复合物, 经TiCl₄溶液处理后, 提高粒子间的连接能力, 抑制了电子复合, 并延长了电子寿命, 最大光电转换效率达到3.26%, 为F-DSSCs提供了更大的发展空间。

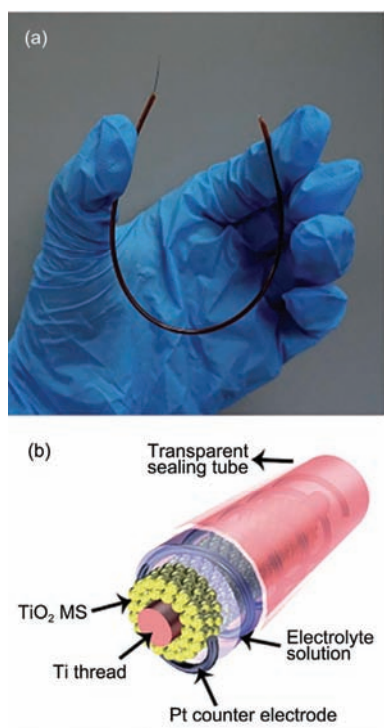


图7 (网络版彩色)F-DSSCs器件的光学图片(a)和结构示意图(b)^[48]

Figure 7 (Color online) Optical photo (a) and the corresponding schematic setup (b) of the F-DSSC^[48]

3 电解质的研究现状

在F-DSSCs中,电解质的功能是还原染料正离子及在两电极之间传输电荷的作用,直接影响电池的长期稳定性和光电转换性能.根据物理状态不同,分为液态、准固态和固态电解质.其中,液态电解质因具有离子扩散速度快、电导率高、渗透性好、光电转换效率高等优势,最初被F-DSSCs采用,并取得了较高的光电转换效率.可是,液态电解质中有机溶剂易于挥发及泄漏,还可能发生除氧化还原循环之外的不可逆反应,导致器件性能下降甚至失效,限制了F-DSSCs的实际应用.为了达到改善电池稳定性及延长电池寿命的效果,研究者对准固态和固态电解质进行了研究.

3.1 准固态电解质

准固态电解质是在液态电解质基础上加入胶凝剂形成的凝胶体系.胶凝剂具有网格结构,液态电解质可以填充其中达到固化的目的,因此准固态电解质既具有液体的流动性,又具有固态物质的黏性,在一定程度上有效地防止了电解质的挥发渗漏,延长了电池的使用寿命.Sun等人^[50]用1-乙基-3-甲基碘化

咪唑鎓(EMII),碘化1-丙基-3-甲基咪唑盐(PMII)和碘的混合物制备准固态电解质.垂直生长于Ti丝上的TiO₂纳米管作为工作电极,多壁碳纳米管作为对电极,组装同轴F-DSSCs器件的 J_{sc} 为7.29 mA/cm², V_{oc} 为0.61 V,FF为59%,光电转换效率达2.6%.Li等人^[51]用疏水性离子液体作为凝胶剂开发出准固态凝胶电解质.该凝胶电解质在室温到98℃均保持准固态状态,并可维持到高温300℃,具有更强的环境适应性.以此凝胶电解质制备的F-DSSCs获得的光电转换效率达到5.47%,接近相同条件下以液态电解质制备的F-DSSCs的效率(5.99%).器件在30 d后,效率仅下降了10%,具有较高的稳定性.

3.2 固态电解质

准固态电解质可减缓有机溶剂的挥发,但随着电池光照时间的延长,其长期稳定性仍存在一定问题,因此研究者致力于固态电解质的开发.基于固态电解质的F-DSSCs可以完全避免电解质泄漏挥发的问题,具有优良稳定性,更长的寿命.固态电解质是空穴传导电解质,即电极之间的电荷转移是依靠空穴在电解质材料中的“跳跃”来实现的,常用的空穴传输材料是无机p-型半导体.Fan等人^[52]用CuI作为固态电解质组装了全固态F-DSSCs, J_{sc} 和 V_{oc} 分别为0.032 mA/cm²和304 mV.Li等人^[53]制备EMII,PMII,把EMII溶解在PMII和碘的乙腈溶液中,混合均匀后,除去乙腈制备固态电解质.组装的F-DSSCs器件在110℃仍保持良好的柔韧性和稳定性(图8).虽然固态电解质不存在泄漏和挥发的问题,其电池的密封材料也易选择,但工作电极与电解质之间的接触性能差,增加了电荷复合过程发生的几率;固态电解质本身的导电率很低,使其光电转换效率较低于液态电解质.如果改进固态电解质的离子液体添加剂或者开发出新型的空穴传输材料,全固态电池器件的性能还能继续得到提高.

4 展望

纤维状太阳能电池突破了原有太阳能电池材料方面的束缚,将金属、导电纤维、光纤等低价、柔性材料用于电极的制备.其非平板的形态不仅增加了电极对反射、散射光的吸收,而且扩大了电池对安装环境和工作环境的适应性.更重要的是,纤维状太阳能电池在打破多数传统电池必须使用透明导电氧化

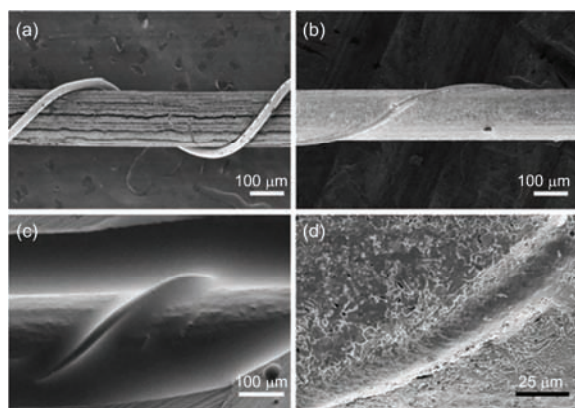


图 8 (网络版彩色)F-DSSCs SEM图. (a) 无电解质的电极; (b)~(d) 不同放大倍数下, 合并电解质后的电极. 直径为 25 μm的Pt丝充当对电极^[53]

Figure 8 (Color online) SEM images of the wire-shaped DSC. (a) Without electrolyte; (b)~(d) after incorporation of the eutectic melts at different magnifications. Pt wire with a diameter of 25 μm was employed as the counter electrode^[53]

物的局限性的基础上, 也为太阳能电池成为可穿戴电子器件提供了一种有效的方法, 拥有最令人期待的发展前景. 近年来, 随着科研工作者对纤维电池研究的不断深入, 相继出现的新型纤维状聚合物太阳能电池^[36,54]和纤维状钙钛矿太阳能电池^[55,56]亦拓宽了设计纤维状太阳能电池的思路. 纤维状染料敏化

太阳能电池广泛应用的仍然是液体电解质, 导致器件封装麻烦, 稳定性低, 而纤维状聚合物太阳能电池中无液体成分, 所以其稳定性相对更好, 但光电转换效率则相对较低. 纤维状钙钛矿太阳能电池凭借良好的吸光性和电荷传输速率, 效率纪录不断被刷新, 但稳定性仍有待提高.

与此同时, F-DSSCs也存在一些亟需突破的问题. 首先, 与传统的平板DSSCs相比, F-DSSCs在光电转换效率上还存在一定的差距. 对此, 科研工作者正在致力于以下几方面的研究: (1) 制备低成本、高柔性、高导电性、高温稳定的基底和高效的固体电解质; (2) 研究使用多种不同染料的协同敏化以获得与太阳光谱更匹配的吸光范围; (3) 提高太阳光吸收及电荷传输、收集的效率. 其次, 如何提高稳定性. 众所周知, DSSCs对水蒸气非常敏感, 尽管目前F-DSSCs的稳定性在逐渐提高, 但相比于传统晶硅电池的25年寿命, 依然有非常大的差距. 再次, 如何实现F-DSSCs从单根电池到可编织、大面积的连续制备. 实验室所制得的器件尺寸较小, 与产业化生产和实际应用还有距离. 尽管纤维状太阳能电池还面临着不少方面的挑战, 相信随着研究的推进, 纤维状太阳能电池在应用上一定会体现出更大的优势.

参考文献

- O'Regan B, Grätzel M. Low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, 353: 737–740
- Burschka J, Pellet N, Moon S, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, 499: 316–319
- Chen L. Fabrication and properties of low-cost counter electrodes for fiber-shaped dye-sensitized solar cells (in Chinese). Doctor Dissertation. Nanjing: Nanjing University, 2016 [陈亮. 纤维状染料敏化太阳能电池低成本对电极的制备及其性能研究. 博士学位论文. 南京: 南京大学, 2016]
- Smestad G P, Grätzel M. Demonstrating electron transfer and nanotechnology: A natural dye-sensitized nanocrystal-line energy converter. *J Chem Education*, 1998, 75: 752–756
- Fan X, Chu Z, Wang F, et al. Wire-shaped flexible dye-sensitized solar cells. *Adv Mater*, 2008, 20: 592–595
- Wang D, Hou S, Wu H, et al. Fiber-shaped all-solid state dye sensitized solar cell with remarkably enhanced performance via substrate surface engineering and TiO₂ film modification. *J Mater Chem*, 2011, 21: 6383–6388
- Wang H, Liu Y, Li M, et al. Hydrothermal growth of large-scale macroporous TiO₂ nanowires and its application in 3D dye-sensitized solar cells. *Appl Phys A*, 2009, 97: 25–29
- Wang H, Liu Y, Huang H, et al. Low resistance dye-sensitized solar cells based on all-titanium substrates using wires and sheets. *Appl Surf Sci*, 2009, 255: 9020–9025
- Wang W, Zhao Q, Li H, et al. Transparent, double-sided, ITO-free, flexible dye-sensitized solar cells based on metal wire/ZnO nanowire arrays. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 2775–2782
- Cai X, Hou S, Wu H, et al. All-carbon electrode-based fiber-shaped dye-sensitized solar cells. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 125–130
- Cai F, Chen T, Peng H. All carbon nanotube fiber electrode-based dye-sensitized photovoltaic wire. *J Mater Chem*, 2012, 22: 14856–14860

- 12 Toivola M, Ferenets M, Lund P, et al. Photovoltaic fiber. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 2799–2802
- 13 Weintraub B, Wei Y, Wang Z. Optical fiber/nanowire hybrid structures for efficient three-dimensional dye-sensitized solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 8981–8985
- 14 Li Y, Lee D, Kim J Y, et al. Highly durable and flexible dye-sensitized solar cells fabricated on plastic substrates: PVDF-nanofiber-reinforced TiO₂ photoelectrodes. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 8950–8957
- 15 Zhang X Y. Study on the preparation of all-solid-state F-DSSC on manganese plated electrode (in Chinese). Master Dissertation. Chongqing: Chongqing University, 2015 [张晓英. 锰复合基全固态纤维染料敏化太阳能电池的制备研究. 硕士学位论文. 重庆: 重庆大学, 2015]
- 16 Liu Z, Feng H, Fan X, et al. Wet-process preparation of nickel-based photoanode for TCO-less fiber-shaped dye-sensitized solar cells. *J Solid State Electrochem*, 2014, 18: 763–769
- 17 Fan X, Zhang X, Zhang N, et al. Wet-process fabrication of low-cost all-solid wire-shaped solar cells on manganese-plated electrodes. *Electrochim Acta*, 2015, 161: 358–363
- 18 Hou S, Cai X, Fu Y, et al. Transparent conductive oxide-less, flexible, and highly efficient dye-sensitized solar cells with commercialized carbon fiber as the counter electrode. *J Mater Chem*, 2011, 21: 13776–13779
- 19 Fu Y, Peng M, Lv Z, et al. A novel low-cost, one-step and facile synthesis of TiO₂ for efficient fiber dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*, 2013, 2: 537–544
- 20 Sun M, Cui X. Needle-shaped 3D dye-sensitized solar cells using anodized Ti wire and Pt nanoparticle/carbon fiber electrodes. *J Power Sources*, 2013, 223: 74–78
- 21 Jiang Y, Sun H, Peng H. Synthesis and photovoltaic application of platinummodified conducting aligned nanotube fiber. *Sci China Mater*, 2015, 58: 289–293
- 22 Yang Z, Sun H, Chen T, et al. Photovoltaic wire derived from graphene composite fiber achieving an 8.45% energy conversion efficiency. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 7545–7548
- 23 Zhang S, Ji C, Bian Z, et al. Porous, platinum nanoparticle-adsorbed carbon nanotube yarns for efficient fiber solar cells. *ACS Nano*, 2012, 6: 7191–7198
- 24 Chen T, Qiu L, Cai Z, et al. Intertwined aligned carbon nanotube fiber based dye-sensitized solar cells. *Nano Lett*, 2012, 12: 2568–2572
- 25 Chen T, Qiu L, Yang Z, et al. Designing aligned inorganic nanotubes at the electrode interface: Towards highly efficient photovoltaic wires. *Adv Mater*, 2012, 24: 4623–4628
- 26 Pang S, Yang Z, Li H, et al. Efficient dye-sensitized photovoltaic wires based on an organic redox electrolyte. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10622–10625
- 27 Sun H, You X, Yang Z, et al. Winding ultrathin, transparent, and electrically conductive carbon nanotube sheets into high-performance fiber-shaped dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 12422–12425
- 28 Pan S, Yang Z, Chen P, et al. Carbon nanostructured fibers as counter electrodes in wire-shaped dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 16419–16425
- 29 Fang X, Yang Z, Qiu L, et al. Core-sheath carbon nanostructured fibers for efficient wire-shaped dye-sensitized solar cells. *Adv Mater*, 2014, 26: 1694–1698
- 30 Fu Y, Lv Z, Hou S, et al. TCO-free, flexible, and bifacial dye-sensitized solar cell based on low-cost metal wires. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 37–41
- 31 Hou S, Lv Z, Wu H, et al. Flexible conductive threads for wearable dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem*, 2012, 22: 6549–6552
- 32 Chen L, Dai H, Zhou Y, et al. Porous, single crystalline titanium nitride nanoplates grown on carbon fibers: Excellent counter electrodes for low-cost, high performance, fiber-shaped dye-sensitized solar cells. *Chem Commun*, 2014, 50: 14321–14324
- 33 Chen L, Dai H, Zhou Y, et al. One-step growth of CoNi₂S₄ nanoribbonson carbon fibers as platinum-free counter electrodes for fiber-shaped dye-sensitized solar cells with high performance: Polymorph-dependent conversion efficiency. *Nano Energy*, 2015, 11: 697–703
- 34 Chen L, Yin H, Zhou Y, et al. *In situ* direct growth of single crystalline metal (Co, Ni) selenium nanosheets on metal fibers as counter electrodes toward low-cost, high performance fiber-shaped dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 2016, 8: 2304–2308
- 35 Yang Z, Deng J, Sun X, et al. Stretchable, wearable dye-sensitized solar cells. *Adv Mater*, 2014, 26: 2643–2647
- 36 Zhang Z, Yang Z, Wu Z, et al. Weaving efficient polymer solar cell wires into flexible power textiles. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 761–785
- 37 Yun M, Cha S, Seo S, et al. Highly flexible dye-sensitized solar cells produced by sewing textile electrodes on cloth. *Sci Rep*, 2014, 4: 5322
- 38 Fu Y, Lv Z, Hou S, et al. Conjunction of fiber solar cells with groovy micro-reflectors as highly efficient energy harvesters. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3379–3383

- 39 Lv Z, Fu Y, Hou S, et al. Large size, high efficiency fiber-shaped dye-sensitized solar cells. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 10076–10083
- 40 Peng M, Cai X, Fu Y, et al. Facial synthesis of SnO₂ nanoparticle film for efficient fiber-shaped dye-sensitized solar cells. *J Power Sources*, 2014, 247: 249–255
- 41 Lv Z, Yu J, Wu H, et al. Highly efficient and completely flexible fiber-shaped dye-sensitized solar cell based on TiO₂ nanotube array. *Nanoscale*, 2012, 4: 1248–1253
- 42 Yu J, Wang D, Huang Y, et al. A cylindrical core-shell-like TiO₂ nanotube array anode for flexible fiber-type dye-sensitized solar cells. *Nanoscale Res Lett*, 2011, 6: 1–9
- 43 Liu G, Peng M, Song W, et al. An 8.07% efficient fiber dye-sensitized solar cell based on a TiO₂ micron-core array and multilayer structure photoanode. *Nano Energy*, 2015, 11: 341–347
- 44 Song W, Wang H, Liu G, et al. Improving the photovoltaic performance and flexibility of fiber-shaped dye-sensitized solar cells with atomic layer deposition. *Nano Energy*, 2016, 19: 1–7
- 45 You X, Sun X M, Peng H S. Aligned carbon nanotube fiber for energy conversion and storage (in Chinese). *Mater China*, 2014, 8: 449–457 [尤晓, 孙雪梅, 彭慧胜. 取向碳纳米管纤维及其能源应用. *中国材料进展*, 2014, 8: 449–457]
- 46 Chen T, Wang S, Yang Z, et al. Flexible, light-weight, ultrastrong, and semiconductive carbon nanotube fibers for a highly efficient solar cell. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1815–1819
- 47 Chen L, Zhou Y, Dai H, et al. Fiber dye-sensitized solar cells consisting of TiO₂ nanowires arrays on Ti thread as photoanodes through a low-cost, scalable route. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 11790–11794
- 48 Zhang D, Yin H, Li Z, et al. Controllable electrophoresis deposition of TiO₂ mesoporous spheres onto Ti threads as photoanodes for fiber-shaped dye-sensitized solar cells. *RSC Adv*, 2015, 5: 65005–65009
- 49 Li Z, Zhou Y, Yang Y, et al. Electrophoretic deposition of graphene-TiO₂ hierarchical spheres onto Ti thread for flexible fiber-shaped dye-sensitized solar cells. *Mater Design*, 2016, 105: 352–358
- 50 Sun H, Li H, You X, et al. Quasi-solid-state, coaxial, fiber-shaped dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 345–349
- 51 Li H, Guo J, Sun H, et al. Stable hydrophobic ionic liquid gel electrolyte for stretchable fiber-shaped dye-sensitized solar cell. *Chem-NanoMat*, 2015, 1: 399–402
- 52 Fan X, Chu Z, Chen L, et al. Fibrous flexible solid-type dye-sensitized solar cells without transparent conducting oxide. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 113510
- 53 Li H, Yang Z, Qiu L, et al. Stable wire-shaped dye-sensitized solar cells based on eutectic melts. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 3841–3846
- 54 Zhang Z, Chen X, Chen P, et al. Integrated polymer solar cell and electrochemical supercapacitor in a flexible and stable fiber format. *Adv Mater*, 2014, 26: 466–470
- 55 Qiu L, Deng J, Lu X, et al. Integrating perovskite solar cells into a flexible fiber. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 10425–10428
- 56 Deng J, Qiu L, Lu X, et al. Elastic perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 21070–21076

Summary for “纤维状染料敏化太阳能电池研究进展”

Research progress on fiber-shaped dye-sensitized solar cells

LI ZhengDao¹, CHEN Liang², ZHOU Yong^{3*} & ZOU ZhiGang^{3*}

¹Chemistry and Pharmaceutical Engineering College, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China;

²Hunan Key Laboratory of Applied Environmental Photocatalysis, Changsha University, Changsha 410022, China;

³Nanjing National Laboratory of Microstructures, Jiangsu Key Laboratory for Nano Technology, Eco-Materials and Renewable Energy Research Center (ERERC), Nanjing University, Nanjing 210093, China

* Corresponding authors, E-mail: zhouyong1999@nju.edu.cn; zgzou@nju.edu.cn

As the increasingly serious problems of fossil energy depletion and environmental pollutions, exploiting the clean renewable energy resources has become the urgency. Solar energy is one of the important renewable energy resources, and its effective utilization will exert a great influence on solving energy and environmental problems. Solar cells, which convert solar energy to electrical energy, represent a promising candidate to use renewable energies. In the past 20 years, the dye-sensitized solar cells (DSSCs) have drawn much attention from both academia and industry due to its low cost, environment-friendliness and high efficiency. It was reported that the efficiency of traditional DSSCs using fluorine-doped tin oxide (FTO) glass as the working electrode substrate exceeded 12% (100 mW/cm²). But rigid flat-shaped DSSCs are unfavorable for installation, transportation, and application as a result of their extreme brittleness and heaviness. Therefore, the development of flexible cells has become a challenge. Fiber-shaped dye-sensitized solar cells (F-DSSCs) are flexible DSSCs that fabricated by assembling the photovoltaic function on the surface of fiber-shaped conductive substrate with high curvature structure. The fiber cells show unique and promising advantages: (1) Since they have a three-dimensional structure and very low dependence on incident light angle, they can catch more photons from all directions and gather diffused/reflected light to improve the power output of the cell. (2) The fiber cell has smaller package area ratio. A larger area cell can be assembled by simply increasing the length of the cell. The characteristic of F-DSSCs is that when the cells go up to some extent, the package area of the cell remains basically unchanged, which has a great significance in maintaining the stability of F-DSSCs with larger size. (3) F-DSSCs can directly adopt traditional preparation technology, even under milder processing conditions, such as low temperature. (4) F-DSSCs are lightweight so that they are easy to be woven into clothes or integrated into other structures by existing textile techniques, which enables applications in electronic textiles and various complex devices. Therefore, extensive attention has recently been paid to develop F-DSSCs photovoltaic devices, and the maximum energy conversion efficiencies have exceeded 8%. However, a few critical scientific issues still need to be addressed. Firstly, it is necessary to make further and deeper research on solid-state electrolytes to improve the stability of F-DSSCs. Secondly, more efforts are required to explore new photoactive materials and electrodes. Meanwhile, optimizing the F-DSSCs structures and developing the scale-up technologies will enhance the conversion efficiencies which are currently much lower than traditional planar DSSCs counterparts. Thirdly, F-DSSCs may be integrated with other energy storage parts to produce more efficient devices. To accomplish this, much more efforts should be made to optimize the structure and improve the performance of the integrated fiber. In this review, the basic structure and working principle of F-DSSCs are briefly introduced. The related researches in recent years are reviewed in detail, including working electrodes, counter electrodes and electrolytes. At the same time, future development trends are forecasted.

fiber-shaped dye-sensitized solar cells, working electrode, counter electrode, electrolyte, conversion efficiency

doi: 10.1360/N972016-00821