

· 综述 ·

柔性透明电极基底及其在有机光伏中的应用进展

肖政 李龙钰 万相见*

(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 柔性有机太阳能电池(flexible organic solar cells, FOSCs)由于具有柔性、重量轻、成本低和可印刷等优势,在智能建筑、便携式供电设备以及可穿戴器件等领域展现出广阔的市场前景.作为FOSCs的核心组成部分,柔性基底不仅决定了器件的机械性能,还对柔性透明电极的透射率、耐用性等关键特性产生影响.本文系统综述了各类柔性基底的最新研究进展,探讨了柔性基底对器件结构及性能的影响,并分析了不同类型柔性基底所面临的挑战.最后,针对柔性基底在提升器件性能与稳定性方面的关键问题进行了探讨,并展望了其在未来柔性器件中的应用潜力.

关键词 有机太阳能电池, 柔性基底, 柔性透明电极, 机械稳定性

引用: 肖政, 李龙钰, 万相见. 柔性透明电极基底及其在有机光伏中的应用进展. 高分子学报, 2025, 56(11), 1890–1909

Citation: Xiao, Z.; Li, L. Y.; Wan, X. J. Flexible transparent electrode substrates and their application progress in organic photovoltaics. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(11), 1890–1909

1 前言

有机太阳能电池(organic solar cells, OSCs)由于其柔性、重量轻、成本低和可印刷制备等优势,在绿色能源的发展进程当中具有重要地位^[1–7].并且随着电子科技的发展,人们对智能建筑、便携式供电设备以及可穿戴器件等产品的需求日益增加^[8,9].在这种情况下,柔性有机太阳能电池(flexible organic solar cells, FOSCs)因为重量轻、加工方便、光电转化效率(power conversion efficiency, PCE)高成为理想的柔性电源^[10–13].到目前为止,随着各种新型光伏材料被研发出来,有机太阳能电池刚性器件的光电转换效率已经超过20%^[14,15].遗憾的是,尽管OSCs通过对有机光伏材料的发展、器件的优化以及机理的研究在过去的时间内取得了重大的进步,但是最高的PCE

是基于刚性基底获得的,而FOSCs的PCE最高仅有19.40%,低于刚性OSCs的效率^[17–21].

FOSCs电池的典型器件结构如图1所示,主要由以下几个部分组成:柔性基底、柔性透明电极、界面层、光活性层和背电极.与刚性器件相比,FOSCs最主要的区别就在于柔性基底与柔性透明电极,这两个部分显著的影响了器件的PCE、柔韧性以及机械性能^[22,23].通常,为了获

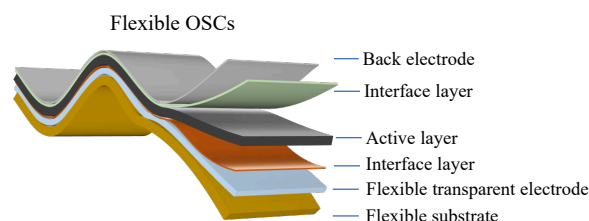


Fig. 1 Typical device architecture of flexible organic solar cells.

2025-06-09收稿, 2025-07-29录用, 2025-09-30网络出版;国家重点研发计划(项目号 2024YFF1401100)和国家自然科学基金(基金号 52025033)资助.

* 通信联系人, E-mail: xjwan@nankai.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25142; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7453

得具备高 PCE 与良好机械性能的柔性器件, 柔性基底需要满足以下几个条件: (1) 高透射率, 使得光可以更多的被光活性层吸收; (2) 低表面粗糙度, 保证器件各层能够形成均匀的薄膜, 避免出现漏电流以及短路; (3) 优异的机械柔性, 满足柔性器件的多种使用场景; (4) 出色的耐溶剂性能, 确保制备过程中不会被各种溶剂溶解侵蚀; (5) 耐高温性能, 足以承受器件制备过程中的高温; (6) 高的表面能, 使得溶液更容易浸润表面; (7) 低热膨胀系数(coefficient of thermal expansion, CTE), 避免器件在制造过程中产生应变和裂纹, 以及避免在使用期间因为温度变化而导致的应力积累^[24,25]; (8) 良好的氧气和水阻隔

性能, 以防止氧气和水蒸气通过, 导致器件性能的降低^[27].

在本综述中, 我们讨论了 FOSCs 中柔性基底的研究进展, 总结了具有代表性的柔性基底所制备的柔性器件的光伏性能(如表 1 所示), 对比了各种柔性基底的优点与不足, 最后提出了柔性基底未来发展的机遇与挑战.

2 柔性玻璃基底

玻璃基底是太阳能电池领域最常用的基底, 凭借当今的玻璃制造技术, 玻璃基底的厚度可降低至 100 μm 以下(如图 2(a)所示), 从而实现柔性. 这种柔性基底可以满足理想太阳能电池的大

Table 1 Summary of photovoltaic parameters of FOSCs based on different flexible substrates.

Substrate	Thickness (μm)	Electrode	Active layer	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)	Ref.
Flexible glass	100	PEDOT:PSS	BQR:PC ₇₂ BM	14.2	0.86	63.00	7.7	[5]
PET	—	PEDOT:PSS	PBDB-T:IT-M	0.93	15.49	70.27	10.12	[6,7]
PET	—	AgNWs	D18:N3:DOY-C4	0.853	27.34	0.768	17.91	[16]
PET	125	FlexAgNE	PTB7-Th:PC ₇₁ BM:O6T-4F	0.696	26.85	69.45	13.02	[26]
PET	125	FlexAgNE	PBDB-T:F-M/ PTB7-Th:PC ₇₁ BM:O6T-4F	1.629	13.99	69.70	16.01	[26]
PET	125	FlexAgNE	PM6:BTP-4F-12	0.837	24.92	74.8	15.60	[30]
PET	—	AgNWs	D18:Y6:PC ₇₁ BM	0.864	27.16	77.21	18.12	[32]
PEN	—	PEDOT:PSS	PTB7-Th:PC ₇₁ BM	0.770	14.22	77.00	7.70	[34]
PEN	—	ITO	PBDB-TF:BTP-eC9	0.838	26.41	75.53	16.71	[36]
Patterned PDMS	—	PEDOT:PSS	PM6:BTP-4Cl	0.853	25.00	72.30	15.30	[37]
DBR PDMS	—	AgNWs	D18:Y6:PC ₇₁ BM	0.860	26.94	76.48	17.72	[39]
TPU	—	AgNWs	PBQx-TCI:PYF-IT:N2200	0.900	20.86	66.90	12.57	[41]
TPU	30–35	AgNWs/S-PH1000	PM6:L8-BO	0.871	25.44	73.66	16.32	[43]
TPU	—	AgNWs/PH1000	PNTB6-Cl:BTP-Si4:Y6	0.920	72.1	25.70	17.00	[44]
PI	—	ITO	PM6:PBQx-TF:PY-IT:PU	0.950	25.46	79.87	19.40	[20]
CPI	9	AgNWs@CPI	PM6:BTP-4Cl	0.780	24.77	74.35	14.37	[47]
HB-PI	9	AgNWs@HB-PI	PM6:BTP-4Cl	0.791	23.46	72.84	13.52	[48]
tPI	3	ITO	PM6:Y6	0.823	25.30	70.00	14.60	[49]
C-PVA	30	AgNWs	PM6:Y6	0.830	24.90	76.20	15.80	[50]
PVA	—	AgNWs-em-PVA	PM6:BTP-eC9:PC ₇₁ BM	0.840	25.43	76.00	16.23	[52]
SF	20	AgNWs	PTB7:PC ₇₁ BM	0.700	14.56	65.00	6.62	[53]
Papery	390	HcPEDOT:PSS	P3HT:PCBM	0.400	2.06	38.4	0.40	[54]
CNF	40	ITO	P3HT:PC ₆₁ BM	0.378	2.41	23.00	0.21	[55]
TOCN	100	AgNWs	PM6:Y6	0.811	17.00	54.20	7.47	[57]
CNC	—	Ag	PBDTTT-C:PCBM	0.650	7.50	54.00	2.70	[58]
CV-20	15–80	ITO	PM6:BTP-eC9	0.850	26.66	76.61	17.36	[60]
EC/PI	90	AgNWs	PM6:L8-BO	0.875	26.38	78.26	18.05	[61]
AR-EC@ETPTA	8	AgNWs	PM6:L8-BO	0.876	27.67	77.13	18.71	[62]

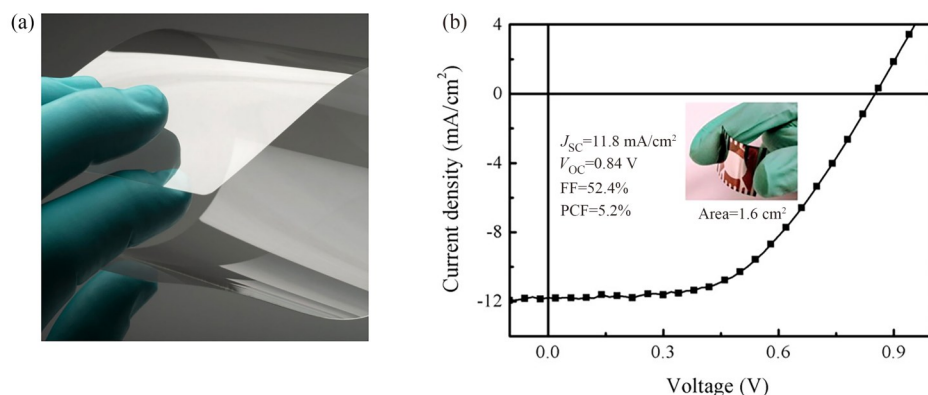


Fig. 2 (a) Flexible and bendable ultra-thin glass sheet (photo courtesy of corning.com). (b) The J - V characteristics of a device fabricated on flexible willow glass and the device being flexed (Reprinted with permission from Ref.[5]; Copyright (2017) John Wiley & Sons).

部分要求. 超薄玻璃基底具有超过 90% 的透射率, 使得光活性层可以获得更多的光子. 除此之外, 超薄玻璃基底还能耐受几乎所有的化学溶剂, 具有 $3\sim 3.5 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ 的低 CTE, 可以承受高于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度^[28], 还能通过改变化学成分和加工方法来改变玻璃的“颜色”, 使得超薄玻璃基底可以在特定的波长范围内保持透明^[29]. 玻璃基底的成本也很低, 构成玻璃的硅元素和氧元素是地壳中最丰富的两种元素. 此外, 玻璃基底的表面粗糙度可以小于 1 nm , 有利于器件各个功能层保持均匀的形貌^[31].

柳叶玻璃是一种铝硅酸盐的柔性玻璃, 具有很高的透明度和较薄的厚度, 使得基底柔性得到提升^[33]. 柳叶玻璃的高表面能也使得它能够兼容各种制备方法, 包括 R2R、光刻、印刷、镀膜、层压、真空沉积、图案化、蚀刻和转印^[35]. 2019 年, Yu 等^[5]在 $100 \mu\text{m}$ 厚度的柔性柳叶玻璃上制备了高导电率的改性 PEDOT:PSS 作为柔性透明电极(flexible transparent electrodes, FTE). 基于玻璃的耐溶剂性可以避免柔性器件制备过程中对基底的腐蚀, 他们成功制备了高效率的无掺锡氧化铟(indium tin oxide, ITO)的 FOSCs, 并取得了 8.0% 的 PCE (如图 2(b)所示). 将具有 PEDOT:PSS 的 FOSs 按比例放大至 1.6 cm^2 , 可以获得 5.2% 的效率, 并且具有良好的稳定性. 玻璃基底耐高温的特性可以进一步拓宽器件的加工工艺, Han 等^[38]在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温下在银纳米线网络电极上以溶液法制备氧化锌, 获得了氧化锌(zinc oxide, ZnO)和银纳米线(AgNWs)混合电极, 其方块电阻为 $30 \Omega/\square$, 透射率为 87%. 该混合电极可

以作为一种高效的透明电极和电子传输层, 用于聚合物有机太阳能电池. 与传统的溶胶凝胶 ZnO 相比, 高温 ZnO 具有更高的导电性, 从而提高了整个吸收范围内的外部量子效率, 而由于燃烧衍生氧化锌中存在纳米孔, 其独特的光散射效应进一步提高了 $450\sim 550 \text{ nm}$ 波长范围内的透射率. 通过使用燃烧反应 ZnO/AgNWs 混合透明电极, 基于 PTB7-Th 的 PSCs 的 PCE 达到了 8.48%.

然而, 玻璃基底仍存在局限性, 最大问题在于其弯曲刚度. 虽然降基底材厚度可以增加柔性, 但是玻璃基底的刚性仍然比相同厚度的聚合物板材高得多. 因此, 2015 年, Schou 等^[40]在柔性更好的氧化锆柔性基底上制造了铜锌锡硫化硒太阳能电池, 并获得了 11.5% 的 PCE. 不过与柔性玻璃基底相比, 氧化锆基底重量大、价格昂贵且表面粗糙度高(约 25 nm), 不适合大规模的商业化器件制备.

3 常规聚合物柔性基底

常规聚合物如聚对苯二甲酸乙二醇酯(poly(ethylene terephthalate), PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(poly(ethylene naphthalate), PEN)、聚酰亚胺(polyimide, PI)等是应用最广泛的柔性基底材料, 用来制备柔性透明电极及柔性有机光伏器件, 基于上述基底的 FOSCs 近年来性能不断提升, 促进了领域的发展.

3.1 PET 与 PEN 基底

在 FOSCs 研究领域, PET 和 PEN 作为常见的石油基聚合物柔性基底, 因其成熟的工艺、可加工性和机械柔韧性成为研究热点. PET 和 PEN

是已经商业化的聚酯家族优异的半结晶热塑性聚合物树脂,与玻璃和金属一样,它们具有悠久的工业使用历史,两者都广泛用作各种电子器件及光伏器件的柔性基底材料.另外,它们具备良好的光学性质,在可见光区的透射率高于85%,也具有良好的延展性,断裂伸长率高达70%,以及由于低杨氏模量而在弯曲或屈曲情况下具备机械柔性^[42].此外,这2种柔性基底是疏水聚合物,对各种化学品具有良好的有机溶剂耐受性和优异的介电性能,并且水氧透过率较低,100 μm厚的PET基底的水蒸气透过率约为9 g·m⁻²·d⁻¹,PEN基底约为2 g·m⁻²·d⁻¹,低于其他常见聚合物基底^[45,46].

Ge 等^[6]在低温下采用甲磺酸处理 PEDOT:PSS 电极用于替代价格昂贵的 ITO 电极, 不仅避免了高温溅射对 PET 的破坏, 作为弱酸的甲磺酸也避免强酸处理对 PET 的侵蚀, 如图 3(a) 所示, 最终全溶液处理的柔性器件产生了 10.12% 的最高转换效率, 填充因子超过 70%. 该研究团队后续通过引入具有长柔性烷基接头和低聚合度的 DOY-C4, 采用 PET 作为柔性基底, D18:N3:DOY-C4 为活性层的柔性器件表现出 17.91% 的 PCE, 并且在连续 2000 次弯曲循环后仍能保留 98% 的初始 PCE^[16].

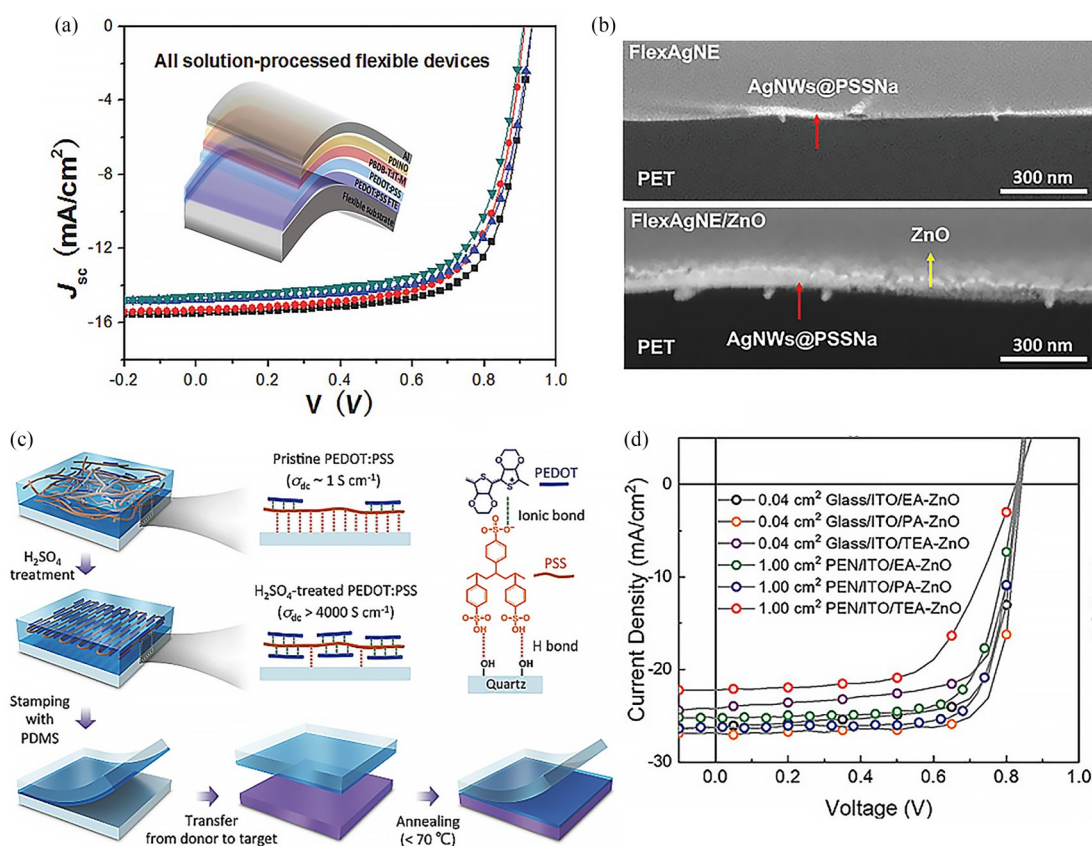


Fig. 3 (a) Device structure diagram and J - V curves based on PET/PODOT:PSS flexible transparent electrode (Reprinted with permission from Ref.[6]; Copyright (2018) John Wiley and Sons). (b) Surface SEM and cross-sectional SEM images of FlexAgNEs/ZnO films (Reprinted with permission from Ref.[30]; Copyright (2021) John Wiley & Sons). (c) Schematic representation of the steps involved in printing a PEDOT:PSS film (Reprinted with permission from Ref.[34]; Copyright (2015) John Wiley & Sons). (d) The J - V curves of 1 cm² FOSCs based on PEN/ITO (Reprinted with permission from Ref.[36]; Copyright (2021) John Wiley & Sons).

Chen 等^[26]通过在 PET 上制备 AgNWs 柔性透明电极, 单结和串联 FOSCs 的 PCE 分别为 13.02% 和 16.5%. 此外, 上述柔性器件表现出良好的机械稳定性. 在弯曲半径为 5 mm 的 1000 次

循环弯曲测试后,所有测试的器件均保留了其初始效率的95%.在随后的工作中,Chen等^[30]使用PM6:Y6作为单结FOSCs的活性层获得了15.60%的PCE.这些柔性器件的出色机械性能主要归因

于 ZnO 和 AgNWs 的协同作用. 而强大的机械粘附则归因于亲水性聚电解质和臭氧处理的 PET 基底之间的强相互作用(如图 3(b)所示). Tang 等^[32]在 PET 柔性基底上制备了 AgNWs, 通过热纳米压印使 AgNWs 发生变形, 得到侧边突出的纳米结构, 使得 AgNWs 的表面等离子体激元通过非辐射阻尼被释放, 从而减少等离子体激元的能量损失. 增强的辐射能量传递使得 AgNWs 的光学透射率增加, 产生的最高值为 91.2%, 平均值为 87.56%. 并且通过 PET 上制备减反射结构和改进的 AgNWs 电极的协同效应, 柔性有机光致发光材料的功率转换效率与它们的对应物相比提高了 8.7%, 实现了 18.1% 的 PCE. 然而, PET 玻璃化转变温度(T_g)相对较低, 为 78~120 °C^[51]. 然而在器件制备过程中往往需要高温处理, 限制了其应用. PEN 具有与 PET 相似的化学结构, 不同之处在于 PEN 用更刚性的萘环取代了 PET 分子链中的苯环. 因此, 萘环结构 PEN 具有比 PET 更高的物理机械性能、气体阻隔性能、化学稳定性、耐热性、耐紫外线和耐辐射性^[6]. 所以 PEN 基底可以在较为严苛的情况下代替 PET 基底. 如 Kim 等^[34]在 2004 年发表了关于 FTE 的研究, 提出了一种转移印刷方法, 将在苛刻条件(如浓 H_2SO_4)下制造的电极转移到 PEN 基底上(如图 3(c)所示), 用于制 FOSCs 与有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED). Hou 等^[36]开发了一种

用于 FOSCs 的溶胶-凝胶 ZnO, 使用丙胺代替常规使用的乙醇, 将原本 200 °C 的退火温度降低到 130 °C, 也能形成高质量的 ZnO 薄膜. 尽管温度降低了, PET 基底仍难以承受 130 °C 的高温, 因此他们采用 PEN/ITO 作为 FTE, PM6:BTP-eC9 作为活性层构建了 FOSCs, 最终有效面积为 1.00 cm² 的 FOSCs 获得了 16.71% 的 PCE (如图 3(d)). 但是与 PET 相比, PEN 相对昂贵的制造成本限制了它的进一步发展.

3.2 聚二甲基硅氧烷基底

聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 是一种常用的柔性基底材料, 由硅氧烷主链与甲基基团构成. PDMS 的分子骨架链段可表示为重复单元 $-(Si(CH_3)_2-O)-_n$. 有机硅家族的聚合物通常是透明的橡胶状材料, 具有非常低的氧气/水蒸气透过率^[56]. 除此之外, PDMS 还具有非常高的可拉伸性、高的透射率以及高的耐溶剂性, 这使其成为应用于可拉伸电子器件的理想基底.

Yu 等^[59]通过软压印光刻法制备了基于一侧倒置蛾眼纳米结构的减反射 PDMS 基底(如图 4(a)), 可以通过增强其活性层对光的捕获来改善 OSC 的转化效率. 在活性层为 PBDTTT-C:PCBM 的柔性器件中使用该基底, 由于增加了对光的捕获, 使得器件的 J_{sc} 由 17.25 mA·cm⁻² 提高到了 19.74 mA·cm⁻², 最终获得了 5.48% 的 PCE.

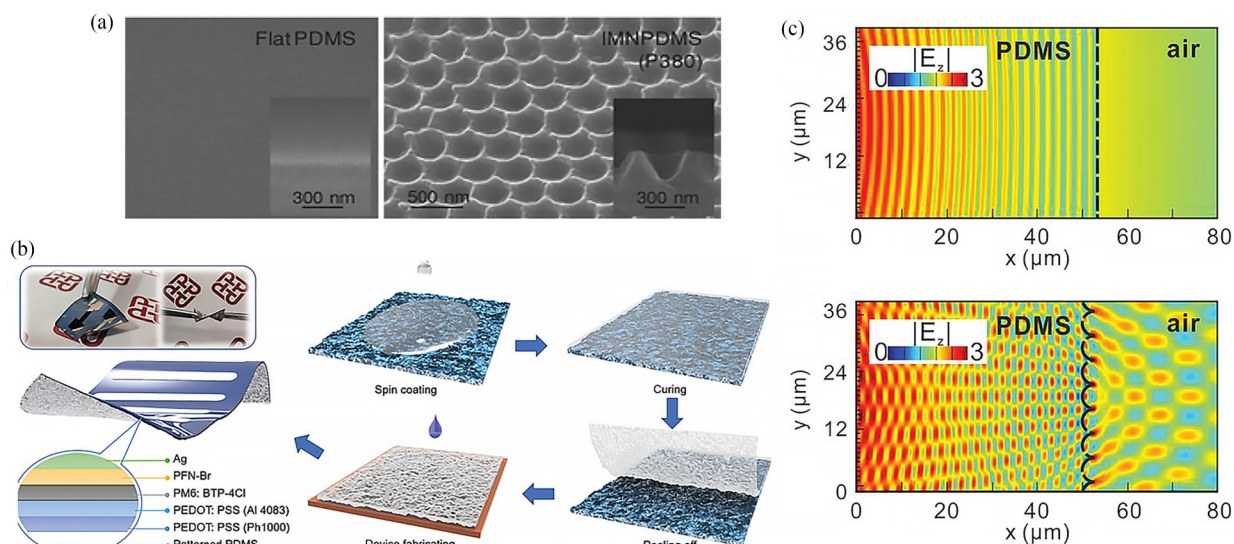


Fig. 4 (a) SEM images of the flat PDMS film and IMN PDMS film (Reprinted with permission from Ref.[59]; Copyright (2014) John Wiley & Sons). (b) Schematic diagram for surface-textured PDMS substrate fabrication and corresponding device structure (Reprinted with permission from Ref.[37]; Copyright (2021) John Wiley & Sons). (c) Simulated electric field distribution profiles of PDMS (Reprinted with permission from Ref.[39]; Copyright (2023) John Wiley & Sons).

Li 等^[37]根据 PDMS 可拉伸性能高的特点, 基于 PDMS 基底制备了无 ITO 的可拉伸的 FOSCs. 他们使用商业化的 3M 砂纸简单而方便的在 PDMS 基底上构建规则的纳米或微米结构, 具有微观结构的 PDMS 的器件具有良好的弯曲性和拉伸性, 并且微观结构带来的高漫反射率和雾度效应导致了优异的抗反射性能(如图 4(b)). 基于此 PDMS 基底, 采用 PEDOT:PSS 为 FTE 制备的柔性器件获得了 15.3% 的高 PCE, 具有比光滑的 PDMS 更高的 J_{sc} . 此外, 具有微观结构的 PDMS 基底的柔性器件在室内光的照射下表现出令人印象深刻的 20.5% 的 PCE, 这与基于玻璃/ITO 基底的刚性器件(20.8%)相当. 这是因为 PDMS 的微观结构增加了入射光路径, 从而充分改善了室内光的利用率.

Tang 等^[39]在 PDMS 基底上构建了由亚波长半球图案和分布式布拉格反射器(distributed Bragg reflector, DBR)组成的光谱选择性耦合结构(selective coupling structure, SSCS), 以增强红外区域中的辐射外耦合, 但保持了光活性层的有效光捕获, 通过提高光热辐射传递(如图 4(c)), 提高了器件的被动辐射制冷的能力, 同时保持器件的柔性和便携性. SSCS 使柔性器件的 PCE 超过 17%, 并且将器件在连续阳光照射下的工作温度降低了 9.6 °C. 在真实的户外应用场景中, 效率降低到初始值的 80% 的时间可以延长到 350 天, 而没有 SSCS 的柔性器件只有约 102 天. 这些实验结果证明了 PDMS 的可拓展性, 但是 PDMS 的耐温度性与柔性还有待提升. 此外, PDMS 的表面能使得它不容易润湿, 器件功能层成膜状况差, 并且 T_g 较低(约 -50 °C), 使得其在器件制备过程中受到较大限制^[63].

3.3 热塑性聚氨酯基底

热塑性聚氨酯(thermoplastic polyurethane, TPU)在 OSCs 当中的应用主要集中在柔性基底、封装材料或器件结构优化等方面, 以提高电池的机械柔性、稳定性和性能^[64,65]. TPU 具有光滑的表面和良好的润湿性^[66], 可以作为柔性基底. 并且由于 TPU 具有高弹性模量和抗疲劳性, 也使其成为可拉伸柔性 OSC 的优秀选择^[67]. 2021 年, Lee 等^[68]将 TPU 基底/PEDOT:PSS 底部电极和共晶镓-铟(eutectic gallium-indium, EGaIn)顶部电极集成来制造可拉伸有机太阳能电池(stretchable organic solar cell, SOSCs). 并通过整合多个可拉

伸的功能层, 获得了超过 11% 的 SOSCs, 当经受 10% 的拉伸应变 1000 次循环时, 依然保持了超过 74% 的初始 PCE (如图 5(a)所示). 在 2023 年, 他们通过 TPU 中的氢键与 PDMS 中的硅氧烷键合^[69], 以及 PDMS 中的硅烷基团在氧等离子体处理之后与 PSS 形成的氢键构成了一种双重锁定方案, 加强了 PEDOT:PSS 与 TPU 基底中的物理与化学吸附. 因此, 该双锁 SOSCs 的 PCE 达到了 10.2%, 在应变为 40% 时仍能保持 79.7% 的初始 PCE.

为了进一步 TPU 为柔性基底的 SOSCs 的拉伸性能与效率, 研究者进一步对 FTE 与活性层材料进行了优化. 与这些电极相关的制造工艺^[70,71]. Ye 等^[41]通过喷涂的方式制备了均匀的 AgNWs, 并将其嵌入 TPU 柔性基底当中, 制造名为 Strem-AT 的可拉伸透明电极, 并应用于 SOSCs 和可拉伸应变传感器中(如图 5(b)所示), 具有多种功能. 与表面喷涂方法的比较分析证实, 嵌入策略为 AgNWs 提供了良好的保护, 得到了更均匀、更光滑的电极表面和更稳定的电性能. 该传感器具有灵敏度高、响应速度快、检测范围宽等优点. 此外, 使用该电极构建的 SOSCs 实现了超过 12.5% 的 PCE, $PCE_{80\%}$ 超过了 50%, 在经历 1000 次 50% 变形循环后, 仍然保留了初始 PCE 的 76%. Chen 等^[43]通过在 TPU 基底上构建 PH1000 与 AgNWs 混合电极, 获得了具有光滑的表面、优异的拉伸性能, 提高了导电性能的可拉伸透明电极, 并且基于此电极获得了 PCE 为 16.32% 的 SOSCs, 在 20% 应变下拉伸 500 次循环保留了初始 PCE 的 82%. 超薄超轻的基底使得 OSCs 可以如图 5(c)所示一样被蒲公英支撑起. 最近, Shao 等^[44]通过有机硅烷官能化的小分子受体 BTP-Si4 与聚合物给体 PNTB6-Cl 的共混物实现了大于 16% 的 PCE 与大于 95% 的极限应变(ϵ_u). 性能的提升在于 BTP-Si4 中的 Si 支化点, 抑制共混物中的过度结晶, 并促进与给体相的相容性. 尽管 TPU 作为 OSCs 的柔性基底有着显著的优势, 但在实际应用中 TPU 较低的 T_g (80~120 °C)以及对氯仿、氯苯等有机溶剂较差的耐受性则限制了它的进一步发展, 而较低的透射率也会影响器件对光子的吸收, 这也是 TPU 柔性基底需要改进的方向^[65,72-74].

3.4 聚酰亚胺基底

聚酰亚胺(PI)是酰亚胺单体的聚合物, 含有

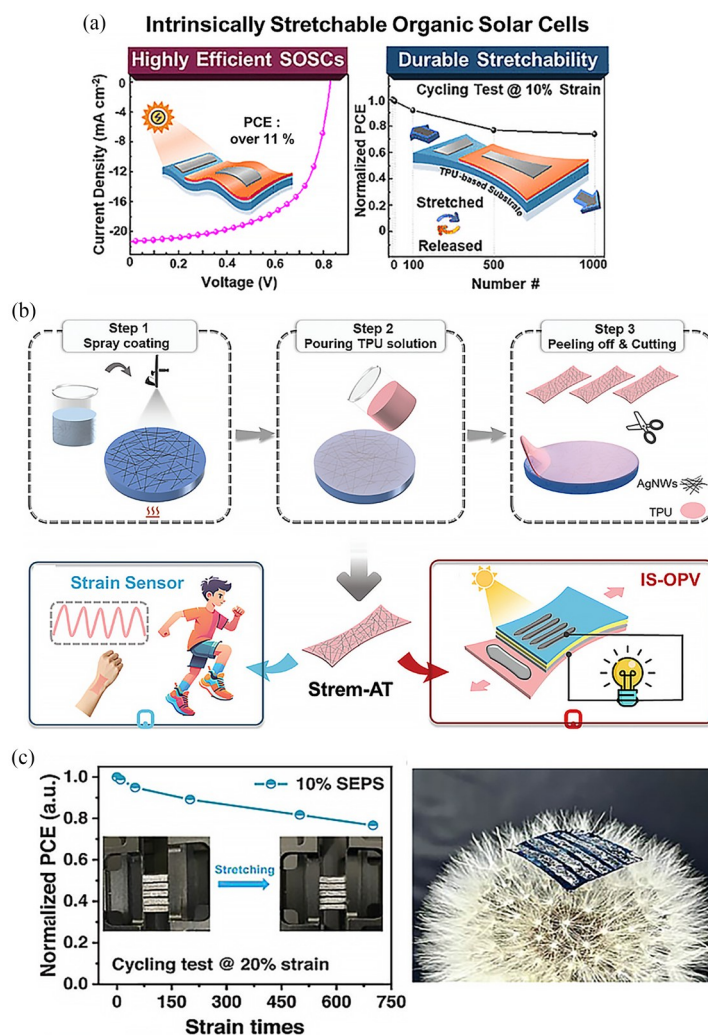


Fig. 5 (a) The $J-V$ characteristic curves of SOSC and normalized PCE of the applied tensile strain to the SOSC (Reprinted with permission from Ref.[68]; Copyright (2021) American Chemical Society). (b) Schematic diagram of Strem-AT and the application of Strem-AT in stretchable strain sensor and SOSCs (Reprinted with permission from Ref.[41]; Copyright (2024) John Wiley & Sons). (c) The PCE evolution of SOSCs with 20% strain and the display of SOSCs device on the crown of the dandelion (Reprinted with permission from Ref.[43]; Copyright (2024) John Wiley & Sons).

由连接到氮原子的2个酰基部分组成的官能团, 通常被认为是许多柔性电子器件的理想基底, 具备其所需的基础结构和组成基团的共同性质, 并且可以基于官能团进行调整. PI最重要的特性是与其他聚合物材料相比, 在高温下具有相对好的稳定性和强的耐溶剂性, 能抵抗半导体制造工业中常用的化学试剂^[27]. 由于超薄柔性有机太阳能电池要求器件整体厚度要小于10 μm , 所以对超薄柔性基底提出了极高的要求. PI具备优异的机械性能, 即使基底很薄也能保持支撑性与化学稳定性, 是超薄柔性基底最佳选择之一. Chen等^[20]在2024年制备了效率超过19%的柔性器件, 并且基于PI超薄柔性基底制备的超薄柔性大面积

模组也获得了14.61%的PCE (图6(a)).

Li等^[47]通过在低温下将AgNWs电极嵌入化学亚胺化的无色聚酰亚胺(CPI)基底中开发了超薄的柔性透明电极(图6(b)), 并在此基础上构建了高性能的超柔性有机太阳能电池. 嵌入式的AgNWs@CPI复合FTE的方块电阻为12.7 $\Omega/\square$, 在550 nm处的透射率为86.3%, 与ITO性能相当. 并且有着0.32 nm的光滑表面, 在0.5 mm的弯曲半径下, 进行5000次的弯曲循环, 归一化方块电阻增加不到3.5%. 基于这种复合电极的超柔性器件显示出平均14.15%的PCE和出色的机械稳定性. 在此基底的基础之上, 该课题组开发出了一种强氢键物理交联的聚酰亚胺(表示为

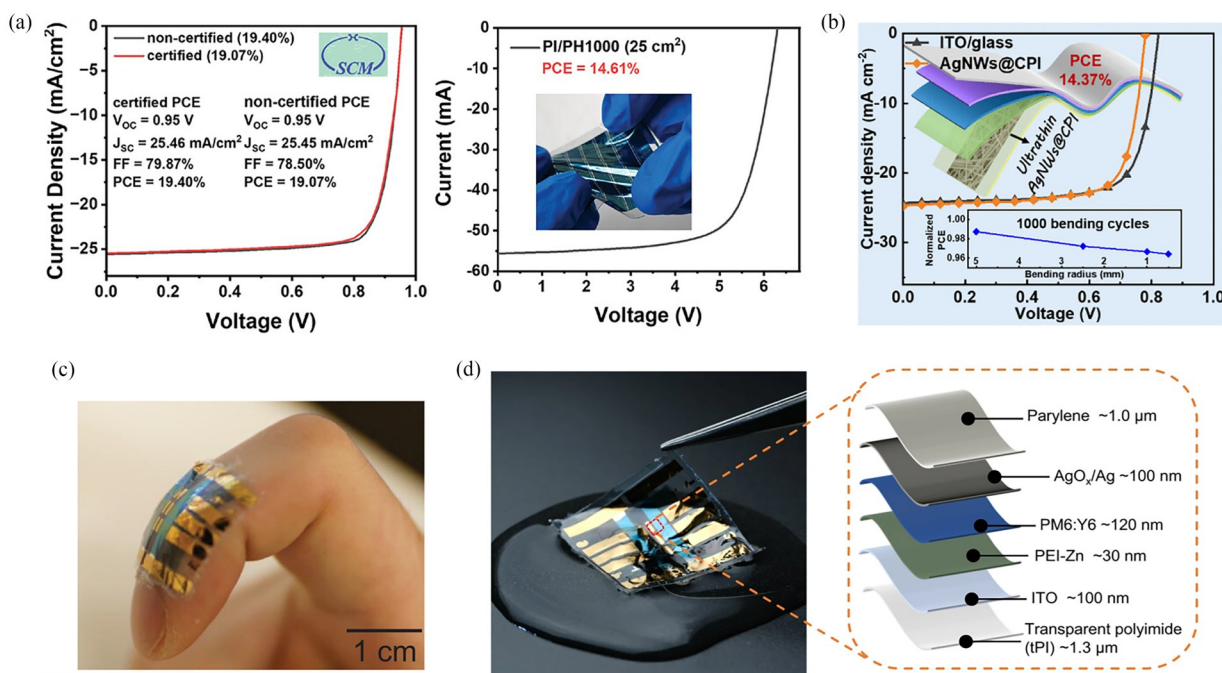


Fig. 6 (a) The J - V characteristic curves based on flexible device and attachable modules (Reprinted with permission from Ref.[20]; Copyright (2024) John Wiley & Sons). (b) Flexible devices based on AgNWs@CPI (Reprinted with permission from Ref.[47]; Copyright (2022) American Chemical Society). (c) Photograph of the freestanding ultrathin OSC attached on a bent finger (Reprinted with permission from Ref.[49]; Copyright (2022) John Wiley & Sons). (d) Photograph of the ultraflexible and schematic device structure of the waterproof OSC (Reprinted with permission from Ref.[75]; Copyright (2024) Springer Nature).

HB-PI)^[48]. 与 CPI 相比, HB-PI 的机械性能、热稳定性、耐溶剂性和紫外光过滤性质(截止波长为 376 nm)大大增强. 利用嵌入 AgNWs 在 HB-PI 衬底中的策略, 获得了具有约 12.5 Ω/□、在 550 nm 处的透射率为 83.8%、0.23 nm 粗糙度的光滑表面的 AgNWs@HB-PI 柔性透明电极. 基于该 AgNWs@HB-PI 柔性透明电极的柔性器件获得了 13.52% 的 PCE, 具有出色的机械稳定性, 在 0.5 mm 的小弯曲半径下 1000 次弯曲循环后保持在初始效率的 96% 以上. 此外, 由于 HB-PI 基底的紫外线过滤能力, 在紫外光下照射 10 h 后, 转化效率仅下降不到 4%, 而刚性器件的效率下降了初始值的约 15%.

Someya 等^[49]也以 PI 作为超柔基底, ITO 为导电电极, 通过抑制 ZnO 电子传输层中锌扩散的离子螯合界面层, 增强了超柔有机太阳能电池的性能、环境稳定性和机械耐久性. 厚度仅为 3 μm 的超柔器件表现出高达 15.8% 的 PCE 和 33.8 W·g⁻¹ 的高单位重量功率比. 同时, 该超柔器件还表现出优秀的储存、热和光稳定性, 在室温的黑暗条件下在空气中储存 1574 h 后保持 89.6% 的初始 PCE, 在黑暗条件下的空气中

85 °C 加热 172 h 后, 依然保持了 92.4% 的初始 PCE, 在空气中进行 1500 min 的光照稳定性测试后还有 77.1% 的初始 PCE. 此外, 也表现出机械耐久性, 即使在 5000 次压缩拉伸循环和 33% 压缩后仍保持 87.3% 的初始 PCE (如图 6(c)). 最近, Someya 等还基于 PI/ITO 柔性透明电极提出了一种 3 μm 厚的如图 6(d)所示的超柔有机太阳能电池, 具有优异的防水性^[75]. 通过 AgO_x 空穴传输层的原位生长, 加强了电极和活性层界面的粘附力, 即使在机械变形下也具备优异的防水性. 在水下浸泡 240 min 和 300 次拉伸/释放循环后, 分别保持 89% 和 96% 的初始 PCE, 并且该超柔器件能够承受机洗过程. 最终该超柔器件获得了 14.3% 的最高 PCE, 优于现有的防水 OSCs.

然而 PI 会吸收可见光区域中的蓝光, 使其具有黄色色调, 降低基底的透射率, 这可能会限制其在柔性显示器以及柔性光伏器件中的应用. 使用 PI 作为基底的另一个问题是其有限的弹性应变, PI 的弹性应变小于 1%, 低于大多数的聚合物基底, 并且在用于可拉伸电子器件或需要大的应变的场合时存在问题. 目前的 PI 产品在某些极性溶剂中具有良好的溶解性, 这表明 PI 基底

在溶液处理的逐层制造过程中可能被破坏. 因此, 透射率低和溶剂耐受性差也是PI基底目前面临的关键问题^[76].

3.5 聚乙烯醇基底

聚乙烯醇(poly(vinyl alcohol), PVA)是一种绝缘材料, 可以在低温下在水中加工得到, 因其理想的透射率、柔韧性、机械稳定性和高水溶性被用作柔性基底^[77,78]. 然而, PVA 聚合物链中的羟基容易与水形成氢键, 导致PVA薄膜具有强吸湿性, 限制了它作为柔性基底的使用场景, 并且降低了FOSCs的稳定性. 因此, 常通过交联的方式提升PVA的耐溶剂性^[79~81]. Huang等^[50]将交联

的PVA (C-PVA)和PDMS依次覆盖到AgNWs网络上, 形成双层聚合物基底. 通过C-PVA交联后优异的耐溶剂性能, 有效地弥补了PDMS较差的耐溶剂性的缺陷, 并且PDMS也能提供更优异的拉伸性能. 采用嵌入式结构的AgNWs/C-PVA/PDMS可拉伸透明电极(stretchable transparent electrode, STE)导电性能优异且表面平坦, 基于此STE的柔性器件获得了15.2%的PCE, 在弯曲半径为0.5 mm (图7(a))的条件下进行4000次循环的循环弯曲试验之后依然保留了96%的初始PCE.

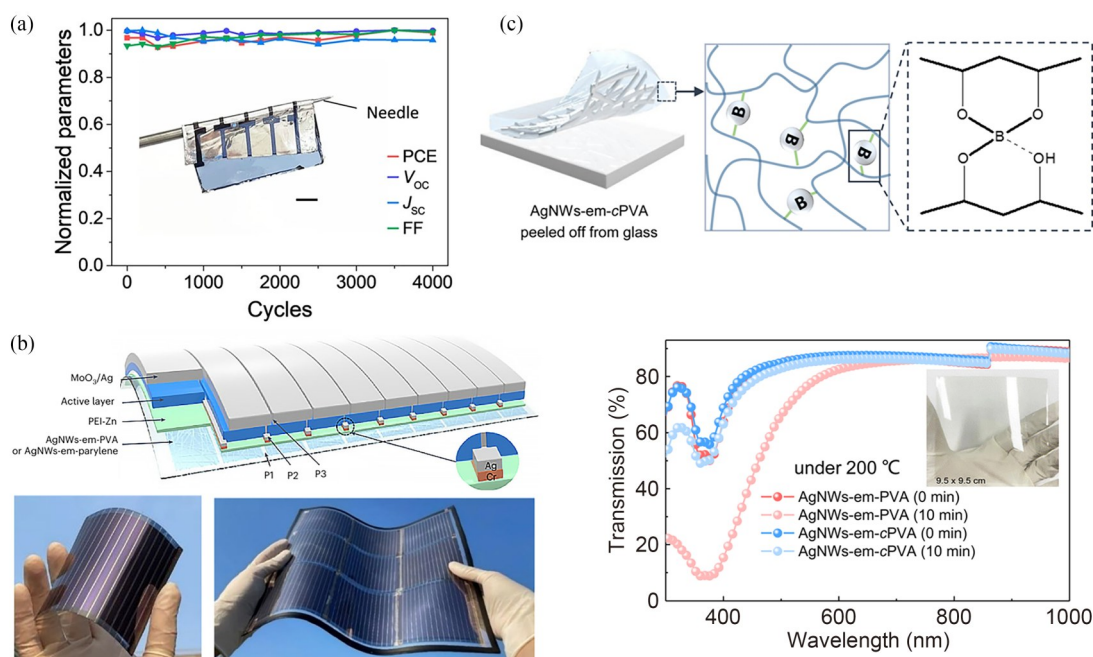


Fig. 7 (a) Dependence of normalized performance parameters and bending cycles. The inset is OPVs coiling around a needle (Reprinted with permission from Ref.[50]; Copyright (2021) Springer Nature). (b) Device structure and a picture of the flexible modules (Reprinted with permission from Ref.[52]; Copyright (2024) Springer Nature). (c) Schematic of the preparation of AgNWs-em-cPVA FTE and the pictures and transmission of the FTE (Reprinted with permission from Ref.[82]; Copyright (2021) Elsevier).

将AgNWs嵌入PVA基底构成的FTE, 可以降低表面粗糙度, 从而减少电分流. 基于此, Zhou等^[52]通过改进电接触实现了高性能和稳定的大面积FOSCs模组, 在如图7(b)所示的大面积模组的P2处引入Cr (5 nm)与Ag (40 nm)线以改善相邻子电池之间的电接触, 同时抑制Ag膜在热退火下的聚集以及对FTE中AgNWs的破坏. 最终获得了认证效率为14.04% (有效面积为41 cm²)和13.10% (有效面积为370 cm²)的大面积柔性模组, 并且在连续照明912 h后可以保持初始效率

的90.4%. 该课题组在运用PVA作为柔性基底时, 不仅发现了PVA除了较差的耐水性, 还有较差的耐热性, 这使得PVA薄膜不能承受高温退火. 这限制了大面积柔性FOSCs模组的电子与空穴传输层或活性层的优化. 因此, 他们采用硼酸与PVA交联(命名为cPVA), 形成具有交联的聚合物网络复合基底, 提升了PVA薄膜对水分和高温的耐受性^[82]. 如图7(c)所示, 将AgNWs包埋入基底中, 形成的AgNWs-em-cPVA FTE具有良好的湿热稳定性, 在200 °C时仍能保持透明度, 在

25 °C、相对湿度为60%的空气中暴露168 h后, 吸湿率为1.12%。基于此FTE的柔性模组的效率达到了14.78% (有效面积为52.3 cm²), 在连续1008 h的照明下, 模组的效率保持在了初始PCE的92.76%。除了吸湿性与热稳定性之外, PVA发展的另外2个关键瓶颈是拉伸强度较低与对极性溶剂的不耐受性, 解决这些缺陷将有助于PVA在FOSCs的进一步发展。

4 生物质柔性基底

生物质材料具有来源丰富、绿色等优点, 在柔性电子领域, 特别是可穿戴器件领域, 的开发和应用获得越来越多的重视^[83]。近年来, 生物质材料如生物蛋白、纤维素及其衍生物等在OSC的多个方面, 特别是柔性基底方面获得广泛的关注, 并取得了积极的研究进展^[57,84,85]。

4.1 丝素蛋白基底

生物蛋白质是一类重要的天然高分子材料, 具有很强的力学性能、生物相容性和生物可降解

性^[86]。丝素蛋白(silk fibroin, SF)是由蚕或蜘蛛产生的纤维蛋白, 化学结构为(Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-Ser)_n的多肽链, 其中Gly是甘氨酸, Ala是丙氨酸, Ser是丝氨酸。酰胺中的基团可以在分子间或分子内形成氢键相互作用。在氢键相互作用的帮助下, SF分子可以组装成具有高度有序取向的纳米晶体的丝素纤维, 赋予了SF高强度和良好的韧性。此外, SF显示出重量轻和透射率高的独特优势, 能广泛应用于柔性电子产品^[87,88]。Sun等^[53]在2014年通过将AgNWs嵌入SF基底中来制备FTE。SF/AgNWs FTE在300~900 nm范围内显示出80%的平均透射率, 电阻为10 Ω/□。SF/AgNWs FTE具有均匀的表面, 粗糙度(RMS)为1.5 nm。该柔性器件的结构为SF/AgNWs/PFN/PTB-7:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (如图8(A)所示), 最终实现了6.62%的PCE。在以120°的角度弯曲循环100次之后, 仍然保持其初始PCE的90%, 显示出SF基底的柔性。

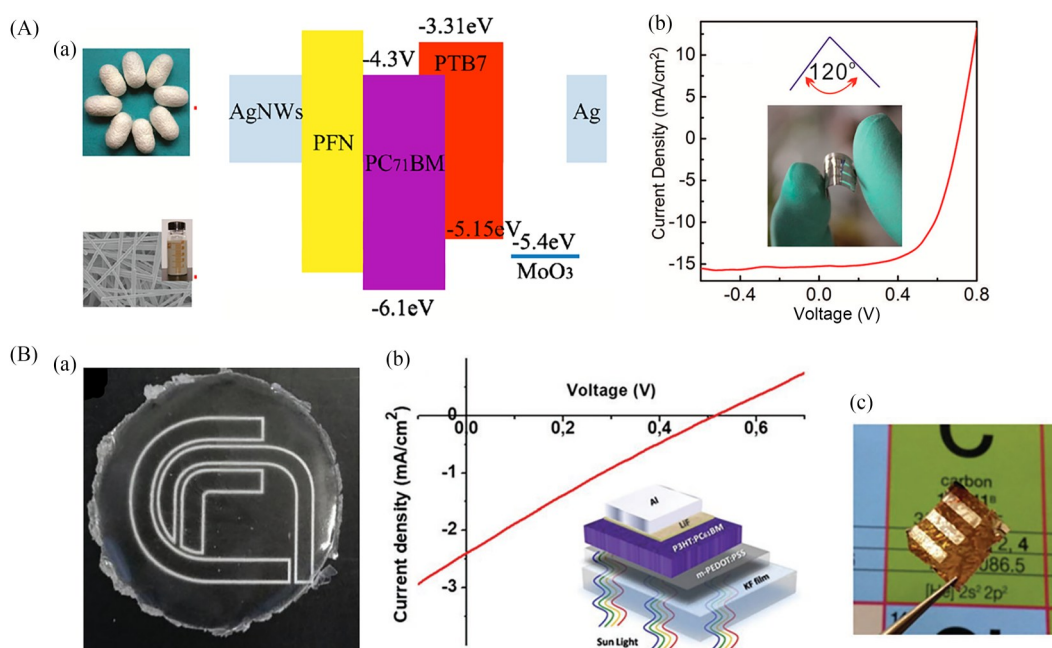


Fig. 8 (A) (a) OSC and (b) *J-V* curves based on SF/AgNWs (Reprinted with permission from Ref.[53]; Copyright (2014) American Chemical Society). (B) (a) Photograph of annealed KF films; (b) *J-V* curves of OSC based on annealed KF films and (c) their real pictures (Reprinted with permission from Ref.[90]; Copyright (2019) John Wiley & Sons).

4.2 蛋白纤维基底

蛋白纤维(keratin fiber, KF)是另一种具有代表性的天然蛋白质, 它来源于动物的毛发和羽毛^[89]。KF由多肽链组成, 通过二硫键交联, 这赋予了它们良好的化学稳定性和高机械强度。近年

来, 角蛋白在光电子器件领域的应用潜力得到了极大的开发。2019年, Potasi等^[90]通过引入甘油作为增塑剂, 从水溶液中制备角蛋白膜。他们发现, 热退火导致KF从 α -螺旋晶体形式变为 β -折叠晶体形式, 从而获得超过87%的高透射率,

这满足了柔性基底对透射率的要求. 当基于P3HT:PCBM活性层的FOSCs在KF基底上制备时, 只获得了0.3%的PCE. 从 $J-V$ 曲线的形状和以及柔性器件的真实照片(图8(b))来看, 如此差的性能可能要归因于器件制造过程中柔性基底的损坏. 上述SF和KF都是通过水溶液制备的, 所以它们的耐水性较差, 在其制备过程和户外应用期间应远离水. 因此, 开发对极性溶剂具有良好耐受性的天然材料对环保基底在FOSCs中的应用至关重要.

4.3 纳米纤维素基底

纤维素是世界上最丰富的天然物质, 其主要来源于传统的制浆工业^[91]. 如图9(a)所示, 纤维

素是一种有机多糖, 化学式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$, 其中 n 为聚合度. 纤维素分子的重复单元由2个脱水葡萄糖环组成, 每个环相对于另一个环旋转 180° , 并通过 β 1-4糖苷键连接^[92]. 强的链间氢键相互作用导致纤维素分子自组装成具有无定形和结晶区域的初级原纤. 初级原纤可以聚集成具有较大尺寸的微原纤, 并且大量微原纤进一步聚集成纤维素纤维. 因此, 纤维素表现出高度有序但复杂的多长度尺度聚集形态. 除了柔韧性、重量轻和可生物降解外, 纤维素还具有较低的CTE ($28\sim40\text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$)和高热稳定性(250°C), 这有利于柔性电子产品的制备及其户外应用^[93,94].

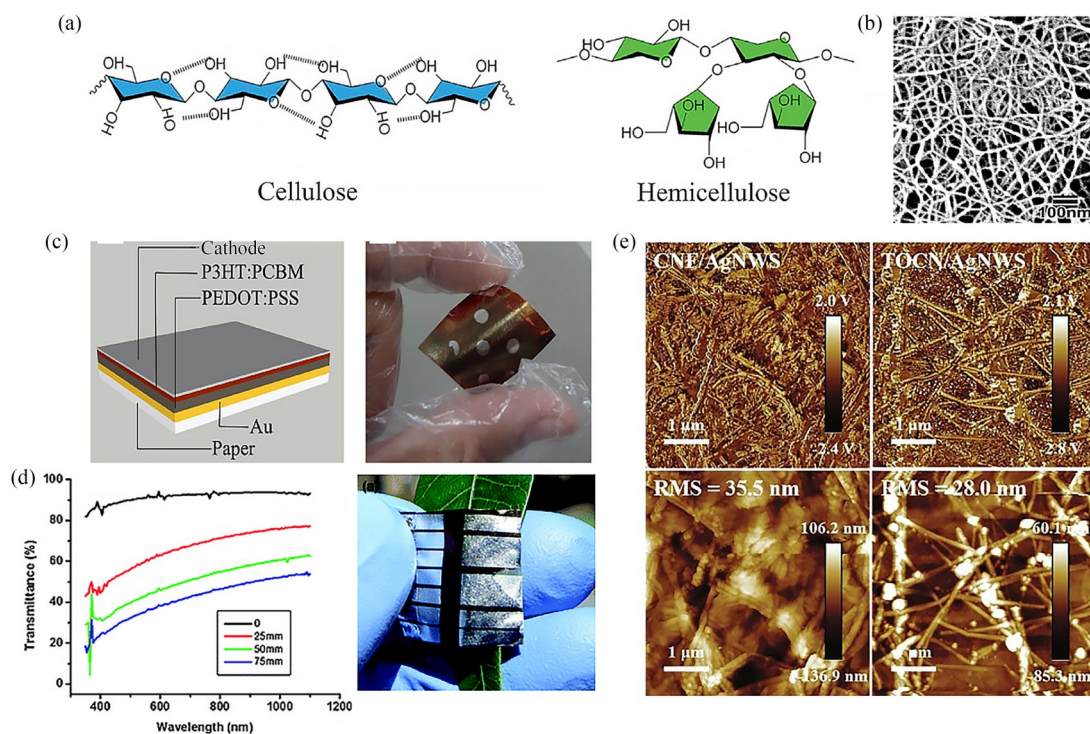


Fig. 9 (a) The illustration of cellulose (Reprinted with permission from Ref.[91]; Copyright (2021) John Wiley & Sons). (b) SEM image of CNF (Reprinted with permission from Ref.[96]; Copyright (2010) Elsevier). (c) Top-incidence paper OSCs (Reprinted with permission from Ref.[95]; Copyright (2007) American Chemical Society). (d) CNF transmittance with paper devices (Reprinted with permission from Ref.[55]; Copyright (2013) The Royal Society of Chemistry). (e) AFM images of TOCN/AgNWs (Reprinted with permission from Ref.[57]; Copyright (2021) Elsevier).

在2010年, Gong等^[95]采用可以从市售的纸张作为柔性基底, 制备了活性层为P3HT:PCBM的FOSCs. 由于普通纸张不透明, 所以太阳光从器件的顶部阴极进行照射(图9(c)). 同时由于普通纸的表面粗糙, Au颗粒会聚集成粗糙度为120 nm的大团簇, 当使用厚度为几微米PEDOT:PSS作为光滑层以及空穴传输层时, 粗糙度下降

到17 nm. 虽然厚的PEDOT:PSS降低了表面粗糙度, 但引起了较大的串联电阻, 使器件接近开路, 致使纸质柔性器件的PCE仅为0.13%, $J_{sc}=0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $FF=18\%$. 2011年, Kim等^[54]利用饮料包装纸作为柔性基底来制造纸质OSC. 饮料包装纸是将纸浆夹在两层聚乙烯中, 具有非常粗糙的表面($RMS=108.1\text{ }\mu\text{m}$), 在引入厚度高达 $50\text{ }\mu\text{m}$

厚的高导电性 PEDOT:PSS 作为底部阳极以及光滑层后, RMS 才降低到 $3.1\ \mu\text{m}$, 最终的 PCE 仅为 0.4%。尽管这些“纸质 OSCs”的性能不令人满意, 远远低于刚性器件, 但是它们为纤维素作为柔性基底提供了一个新的思路。常规纸张不透明、表面及其粗糙, 不利于光的收集以及后续电极和有源层的沉积, 导致形成了许多缺陷, 甚至导致器件短路。因此, 降低纤维素基底的表面粗糙度并提高透射率是相当重要的。

为了实现这一目标, 研究者们开发了具有较小纤维的透明纤维素。通过高剪切力和冲击力的处理, 例如: 使用研磨机、高压均质器、高强度超声波发生器、高速共混机和双螺杆挤出机等装置, 从纤维素纸浆剥离出纤维素纳米纤维 (cellulose nanofibers, CNF)^[96]。如图 9(b) 所示, 与普通纸中的纤维相比, CNF 的尺寸较小, 直径为 $4\sim 60\ \text{nm}$, 长度为 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$ 。由于其直径远小于可见光的波长, CNF 薄膜是透明的, 光线可以从基底照射进入器件。

Wågberg 等^[55]在 2013 年首次将 CNF 薄膜用作有机太阳能电池的柔性基底。CNF 提供了粗糙度为 $40\ \text{nm}$ 的相对光滑的表面, 这归因于 CNF 仅有 $4\ \text{nm}$ 的纳米纤维直径。如图 9(d) 所示, 当沉积 $30\ \text{nm}$ 厚的 ITO 电极时, CNF/ITO 柔性透明基底表现出 80% 的透射率, 方块电阻为 $12\ \Omega/\square$ 。以 P3HT:PCBM 作为活性层, 柔性器件实现了 0.4% 的最大 PCE, 仅有刚性器件的 1/10, 可能是因为 CNF 基底的表面在器件制备过程中变得不均匀。

2021 年, Lin 等^[57]选择氧化的 CNF (简称 TOCN) 和 AgNWs 来制备导电的 CNF 衬底。氧化过程可以扩大 CNF 的宽度并减小其长度, 从而具有更高的堆积密度。如图 9(e) 所示, 与 CNF/AgNW 基底相比, TOCN/AgNW 基底显示出更少的 AgNW 聚集, 从而实现更光滑的表面, 表面粗糙度为 $28\ \text{nm}$ 。所得 TOCN/AgNW 柔性透明电极显示出 $2.62\ \Omega/\square$ 的方块电阻, 在 $550\ \text{nm}$ 处的透射率为 78.5%。此外, TOCN/AgNWs FTE 显示出 $70.1\ \text{MPa}$ 的高拉伸强度。然而, 与商业化的 PEN/ITO 相比, TOCN/AgNW 基底由于其相对大的聚集而呈现严重的光散射。当采用 PM6:Y6 体系作为活性层时, 该柔性器件只提供了 7.47% 的 PCE。

CNF 的使用可以将表面粗糙度降低至 $20\sim$

$40\ \text{nm}$, 并且实现高透射率, 从而改善 FOSCs 电池的性能。然而, CNF 薄膜的表面粗糙度仍然远大于商业塑料基底的表面粗糙度 ($2\sim 4\ \text{nm}$)。因此, 有必要进一步优化 CNF 薄膜以追求高性能的 FOSCs。

为了进一步优化纤维素柔性基底的表面粗糙度, 研究者通过强酸水解法去除纤维素浆料中的无序区域, 强酸优先降解纤维素的无序区域, 并保持高度结晶的片段, 这些高度结晶的片段被称为纤维素纳米晶体 (cellulose nanocrystals, CNC)^[97,98]。CNC 呈棒状, 其大小与纤维素来源密切相关^[99]。2014 年, Zhou 等^[58]制备了用于制造高效且可回收的 OSCs 的 CNC 基底。如图 10(a) 所示, 厚度为 $18\ \mu\text{m}$ 的 CNC 基底显示出接近 80% 的平均透射率 ($300\sim 1000\ \text{nm}$) 和非常光滑的表面 (RMS 为 $(1.8\pm 0.6)\ \text{nm}$), 与商业化的 PET 相当。图 10(b) 显示了具有 PBDTTT-C:PCBM 活性层的 FOSCs 的器件结构, 平均 PCE 为 2.7%, 优于同时期普通纸和 CNF 基材的 FOSCs。引人注目的是, 由于 CNC 良好的水分散性, 这些 FOSCs 可以通过简单的水浸泡而容易地回收。在后续的研究中, 他们选择具有更高透射率的 PH1000 作为透明电极, P3HT:ICBA, 作为活性层, 基于 CNC 基底的柔性器件表现出高达 4.0% 的最佳 PCE, 与商业 PES 基底上的对照柔性器件的 PCE 相当^[100]。

4.4 复合纤维素基底

虽然 CNC 基底与 CNF 基底相比在形态均匀性、表面光滑度和结晶度方面有所提升。但是, CNF 和 CNC 的高结晶度导致的脆性限制了它们在柔性器件中的应用^[101]。因此, 有研究者开始将 CNC 与其它纤维素一起构成聚合物复合材料, 对基底的机械性能进行增强^[102]。Zhang 等^[103]通过将刚性 CNC 与柔性的双羟丙基纤维素 (double hydroxypropyl cellulose, DHPC) 混合来制造全纤维素纳米复合材料柔性基底。DHPC 具有高透射率、高延展性和高附着力, 但拉伸强度和韧性低。CNC 可以作为一种增强材料来弥补 DHPC 的不足。基于 CNC 和 DHPC 之间的强氢键相互作用 (图 10(c)), CNC/DHPC 纳米复合材料基底结合了 2 种材料的优势, 具有改善的韧性、拉伸强度和抗冲击性。因此, 以 PTB7:PC₇₁BM 作为活性层的全纤维素纳米复合纸质有机太阳能电池获得了

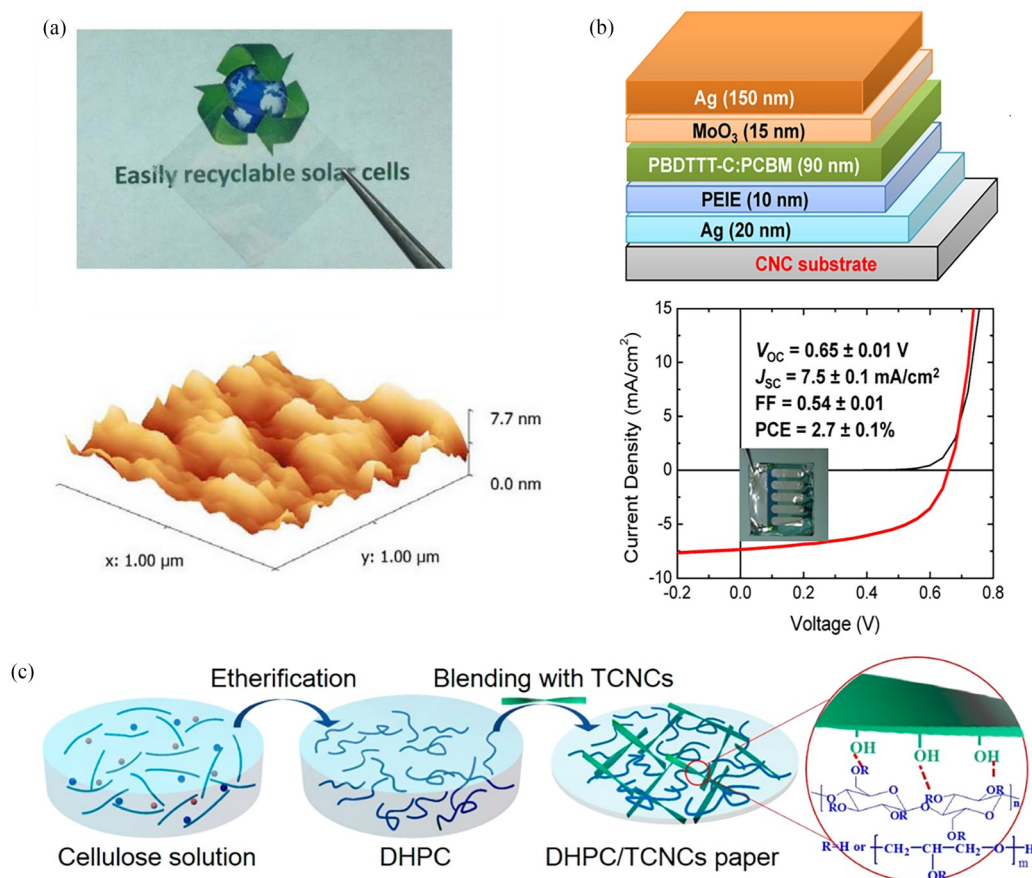


Fig. 10 (a) A picture and AFM image of the surface of the CNC; (b) Device structure and J - V characteristics curves of OSCs based on CNC substrates (Reprinted with permission from Ref.[58]; Copyright (2013) Springer Nature). (c) Schematic illustration of the fabrication of DHPC/TCNCs substrate (Reprinted with permission from Ref.[103]; Copyright (2018) American Chemical Society).

4.98%的PCE.

尽管CNC基底表面光滑(RMS为2~4 nm)、透射率高(>80%),但由于CNC纳米晶尺寸小、羟基含量高,在水溶液中易分散,因此PEDOT:PSS水溶液会破坏CNC基底,基于CNC的FOSCs器件结构被限于倒置结构,也不利于未来的户外应用.因此,研究人员提出了另一种思路,通过对纤维素进行交联提升基底的耐溶剂性能,同时降低粗糙度,提高透射率.He等^[60]将动态交联键引入纤维素网络中以取代一些氢键,构成纤维素玻璃化聚合物(CV)薄膜,从而在保持非常理想的网络结构的同时,显著改善纤维素的加工性能.与纯纤维素材料相比,所得CV薄膜表现出几乎相等的拉伸强度和约两倍的断裂伸长率,具有增强的耐水性.此外,CV还具有优异的热稳定性、延展性,以及高 T_g .重要的是,CV可以在使用完成后像热塑性塑料一样通过溶液加工进行回收,并被重新加工.因为较高的透射率与较低的粗糙

度,CV薄膜成为一种合适的有机太阳能电池的柔性基底,基于CV柔性基底的正向器件最终获得了17.25%的PCE,反向器件为16.64%(如图11(a)).与之相对应的PEN柔性基底的正向器件为14.20%,反向器件为16.13%.

Wan等^[61]通过在乙基纤维素(ethyl cellulose, EC)薄膜表面覆盖PI薄膜组成EC/PI基底,来改善EC薄膜表面粗糙度大、耐溶剂耐受性差的问题.基于EC/PI基底的柔性器件实现了18.05%的PCE,与刚性器件的数值相当.即使在极端弯曲条件下,柔性器件也表现出出色的弯折稳定性(如图11(b)所示).随后,通过在EC薄膜内构建乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(ETPTA)聚合物网络,开发了一种绿色、超柔,且具有耐溶剂性、耐弯折性和高透射率的EC@ETPTA基底^[62].如图11(c)所示,基于此FTE的柔性器件厚度<10 μm,转换效率达到了18.24%.通过进一步在EC@ETPTA基底上构建减反射结构,将柔性

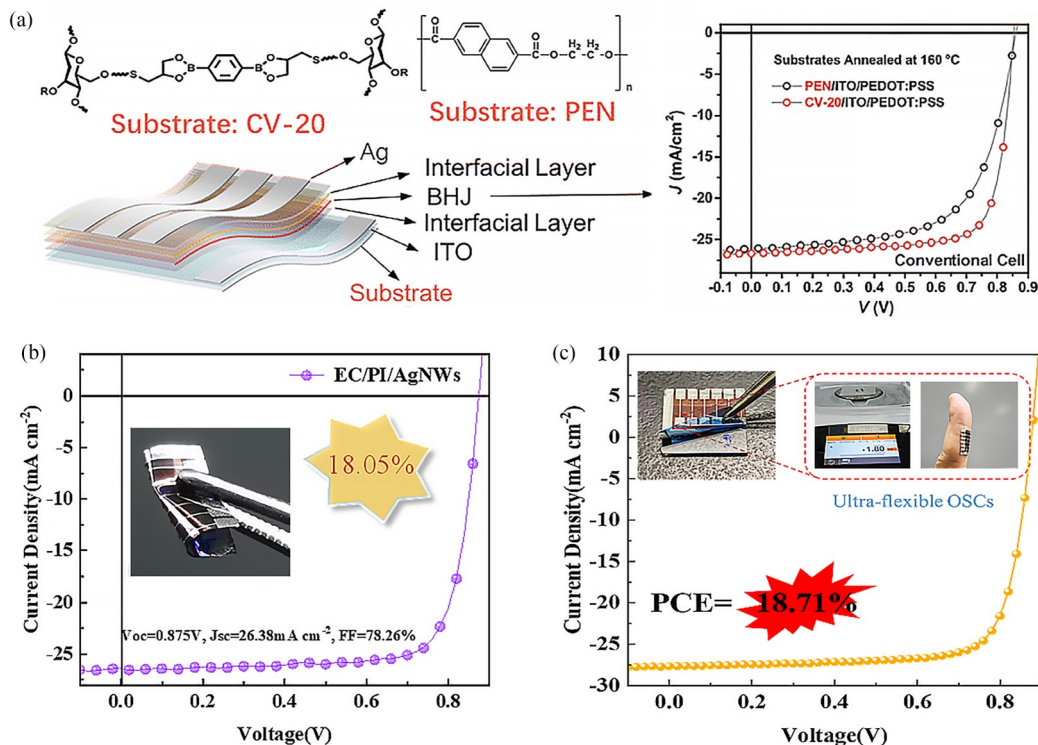


Fig. 11 (a) The device structure and $J-V$ curve of OSCs based CV and PEN substrates (Reprinted with permission from Ref.[60]; Copyright (2025) Royal Society of Chemistry). (b) FOSCs based on EC/PI and the $J-V$ curves of flexible devices (Reprinted with permission from Ref.[61]; Copyright (2024) John Wiley & Sons). (c) Ultra-flexible organic solar cell based on EC@ETPTA substrate (Reprinted with permission from Ref.[62]; Copyright (2025) Royal Society of Chemistry).

器件的效率提升至18.71%。同时,超柔性器件还具有高功率重量比以及出色的机械性能和稳定性。复合纤维素基底目前的力学性能仍有进步空间,较差的水氧透过率也会影响器件运行的稳定性。

5 总结与展望

本文综述了用于OSC的柔性基底及其对柔性OSC的光电性能和机械性能的影响,以及目前各种基底所面临的问题。整体来看,目前仍然没有一个相对完美的柔性基底,需要根据不同场景应用选择合适的柔性基底。随着实验室刚性器件效率的不断提升,FOSCs发展机遇与挑战并存。柔性基底作为FOSC的重要组成部分,笔者对柔性基底的展望如下:

(1) 性能要求。面向实际应用,柔性基底不仅要有高的透光性、优异的机械柔韧性、耐热性、耐溶剂性和化学稳定性等性能,而且还要具有良好的可加工性与低成本。特别需要指出的是,上述特性要从制备高性能柔性透明电极方向考虑,不

同的导电层对柔性基底的要求不同。

(2) 未来发展方向。新型高分子基底:目前主流的柔性基底材料如PET、PEN、PI等仍然存在耐热性、光学性能等方面的局限性。未来可能发展新型聚合物,如改性PI、高透明度低折射率的有机-无机复合材料等。

绿色可降解基底:随着绿色环保需求的提升,可降解、生物基材料譬如,纤维素、纤维素纳米晶、蛋白质基或其他天然高分子基底,如壳聚糖、丝蛋白等,用于柔性基底极具发展潜力。

综上所述,柔性基底确保FOSCs具备柔性特质,并且影响FOSCs的效率、稳定性以及机械性能。不同种类的柔性基底还能为FOSCs提供多样化的功能,例如可拉伸、辐射制冷、自修复等功能,极大地拓宽了FOSCs的使用场景。但是目前各种柔性基底都存在着一定的问题,没有一种各方面都完美的基底,还需要在光学、机械、热学等方面持续优化,以适应更高性能要求。高透光、耐高温、超柔韧、环保化、智能化等将成为柔性基底材料的重要发展方向。



作者简介: 万相见, 男, 1978年7月生. 南开大学化学学院教授, 博士生导师. 2000年本科毕业于东北师范大学, 2003年大连理工大学获工学硕士学位, 2006年于南开大学获理学博士学位, 随后留校工作至今. 主要研究方向为有机太阳能电池材料与器件.

REFERENCES

- 1 Xu, X. P.; Jing, W. W.; Meng, H. F.; Guo, Y. Y.; Yu, L. Y.; Li, R. P.; Peng, Q. Sequential deposition of multicomponent bulk heterojunctions increases efficiency of organic solar cells. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(12), 2208997.
- 2 Li, Y. W.; Xu, G. Y.; Cui, C. H.; Li, Y. F. Flexible and semitransparent organic solar cells. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8(7), 1701791.
- 3 Liu, K.; Larsen-Olsen, T. T.; Lin, Y. Z.; Belatis, M.; Bundgaard, E.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C.; Zhan, X. W. Roll-coating fabrication of flexible organic solar cells: comparison of fullerene and fullerene-free systems. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(3), 1044–1051.
- 4 王泽宇, 闫晗. 分子掺杂半透明有机太阳能电池研究进展. *高分子学报*, **2025**, 56(7), 1063–1073.
- 5 Wang, X.; Jin, H.; Nagiri, R. C. R.; Poliquit, B. Z. L.; Subbiah, J.; Jones, D. J.; Kopidakis, N.; Burn, P. L.; Yu, J. S. Flexible ITO-free organic photovoltaics on ultra-thin flexible glass substrates with high efficiency and improved stability. *Sol. RRL*, **2019**, 3(4), 1800286.
- 6 Song, W.; Fan, X.; Xu, B. G.; Yan, F.; Cui, H. Q.; Wei, Q.; Peng, R. X.; Hong, L.; Huang, J. M.; Ge, Z. Y. All-solution-processed metal-oxide-free flexible organic solar cells with over 10% efficiency. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(26), 1800075.
- 7 崔超华. 有机光伏材料的分子设计与器件性能研究. *高分子学报*, **2021**, 52(6), 663–678.
- 8 Marchwiński, J.; Lucchi, E. Firmitas, utilitas, and venustas of photovoltaic architecture. *Sol. Energy*, **2024**, 282, 112974.
- 9 Albab, M. F.; Jahandar, M.; Kim, Y. H.; Kim, Y. K.; Shin, M.; Prasetyo, A.; Kim, S.; Lim, D. C. High-performance semi-transparent organic solar cells driven by the dipole-controlled optoelectrical response of bilateral self-assembled monolayer strategy. *Nano Energy*, **2024**, 121, 109219.
- 10 Wang, Z. Y.; Bo, Y. W.; Bai, P. J.; Zhang, S. C.; Li, G. H.; Wan, X. J.; Liu, Y. S.; Ma, R. J.; Chen, Y. S. Self-sustaining personal all-day thermoregulatory clothing using only sunlight. *Science*, **2023**, 382(6676), 1291–1296.
- 11 Xie, C.; Xiong, Z. D.; Liu, X. L.; Wang, W.; Liu, Y.; Jiang, X. S.; Lu, X.; Sun, L. L.; Zhou, Y. H. Efficient large-area flexible organic photovoltaic modules on transparent thin silver electrodes. *Sci. China Chem.*, **2025**, 68(3), 1199–1206.
- 12 Li, S. T.; Li, Z. X.; Wan, X. J.; Chen, Y. S. Recent progress in flexible organic solar cells. *eScience*, **2023**, 3(1), 100085.
- 13 Wang, C.; Liu, F.; Chen, Q. M.; Xiao, C. Y.; Wu, Y. G.; Li, W. W. Benzothiadiazole-based conjugated polymers for organic solar cells. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2021**, 39(5), 525–536.
- 14 Chen, C.; Wang, L.; Xia, W. Y.; Qiu, K.; Guo, C. H.; Gan, Z. R.; Zhou, J.; Sun, Y. D.; Liu, D.; Li, W.; Wang, T. Molecular interaction induced dual fibrils towards organic solar cells with certified efficiency over 20%. *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1), 6865.
- 15 Fu, J. H.; Yang, Q. G.; Huang, P. H.; Chung, S.; Cho, K.; Kan, Z. P.; Liu, H.; Lu, X. H.; Lang, Y. W.; Lai, H. J.; He, F.; Fong, P. W. K.; Lu, S. R.; Yang, Y.; Xiao, Z. Y.; Li, G. Rational molecular and device design enables organic solar cells approaching 20% efficiency. *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 1830.
- 16 Ye, Q. R.; Chen, Z. Y.; Yang, D. B.; Song, W.; Zhu, J. T.; Yang, S. C.; Ge, J. F.; Chen, F.; Ge, Z. Y. Ductile oligomeric acceptor-modified flexible organic solar cells show excellent mechanical robustness and near 18% efficiency. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(44), 2305562.
- 17 Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Palmisano, G. Flexible solar cells. *ChemSusChem*, **2008**, 1(11), 880–891.
- 18 Jung, H. S.; Han, G. S.; Park, N. G.; Ko, M. J. Flexible perovskite solar cells. *Joule*, **2019**, 3(8), 1850–1880.
- 19 Ling, H. F.; Liu, S. H.; Zheng, Z. J.; Yan, F. Organic flexible electronics. *Small Meth.*, **2018**, 2(10), 1800070.
- 20 Li, H. J.; Le, J. L.; Tan, H.; Hu, L.; Li, X.; Zhang, K.; Zeng, S. M.; Liu, Q. J.; Zhang, M.; Shi, L. F.; Cai, Z. R.; Liu, S. Q.; Li, H. X.; Ye, L.; Hu, X. T.; Chen, Y. W. Synergistic multimodal energy dissipation enhances certified efficiency of flexible organic photovoltaics beyond 19%. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(5), 2411989.

- 21 Chen, X. Z.; Luo, Q.; Ma, C. Q. Inkjet-printed organic solar cells and perovskite solar cells: progress, challenges, and prospect. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(8), 1169–1197.
- 22 Fukuda, K.; Yu, K.; Someya, T. The future of flexible organic solar cells. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10(25), 2000765.
- 23 孙凌亚, 刘世钊, 张旭, 马笑, 高欢欢, 阚媛媛, 孙延娜, 高珂. 超薄柔性有机太阳能电池的研究进展. *高分子学报*, **2025**, 56(7), 1039–1062.
- 24 Sun, Y. N.; Liu, T.; Kan, Y. Y.; Gao, K.; Tang, B.; Li, Y. L. Flexible organic solar cells: progress and challenges. *Small Sci.*, **2021**, 1(5), 2100001.
- 25 Liu, R. Y.; Takakuwa, M.; Li, A. L.; Inoue, D.; Hashizume, D.; Yu, K.; Umez, S.; Fukuda, K.; Someya, T. An efficient ultra-flexible photo-charging system integrating organic photovoltaics and supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10(20), 2000523.
- 26 Sun, Y. N.; Chang, M. J.; Meng, L. X.; Wan, X. J.; Gao, H. H.; Zhang, Y. M.; Zhao, K.; Sun, Z. H.; Li, C. X.; Liu, S. R.; Wang, H. K.; Liang, J. J.; Chen, Y. S. Flexible organic photovoltaics based on water-processed silver nanowire electrodes. *Nat. Electron.*, **2019**, 2(11), 513–520.
- 27 Lewis, J. S.; Weaver, M. S. Thin-film permeation-barrier technology for flexible organic light-emitting devices. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **2004**, 10(1), 45–57.
- 28 Garner, S. M.; Lewis, S. C.; Chowdhury, D. Q. Flexible glass and its application for electronic devices. 2017 24th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD). Kyoto, Japan: IEEE, **2017**. 28–33.
- 29 Cardinaletti, I.; Vangerven, T.; Nagels, S.; Cornelissen, R.; Schreurs, D.; Hruby, J.; Vodnik, J.; Devisscher, D.; Kesters, J.; D’Haen, J.; Franquet, A.; Spampinato, V.; Conard, T.; Maes, W.; Deferme, W.; Manca, J. V. Organic and perovskite solar cells for space applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2018**, 182, 121–127.
- 30 Sun, Y. N.; Meng, L. X.; Wan, X. J.; Guo, Z. Q.; Ke, X.; Sun, Z. H.; Zhao, K.; Zhang, H. T.; Li, C. X.; Chen, Y. S. Flexible high-performance and solution-processed organic photovoltaics with robust mechanical stability. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(16), 2010000.
- 31 Sheehan, S.; Surolia, P. K.; Byrne, O.; Garner, S.; Cimo, P.; Li, X.; Dowling, D. P.; Thampi, K. R. Flexible glass substrate based dye sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2015**, 132, 237–244.
- 32 Hou, H. Y.; Zhang, Y. F.; Chen, J. D.; Liu, H. M.; Ren, H.; Li, Y. Q.; Mao, H. Y.; Tang, J. X. Boosted radiative energy transfer of plasmonic electrodes enables flexible organic photovoltaics with efficiency over 18%. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 450, 138181.
- 33 Nagatsuma, T. Breakthroughs in photonics 2013: THz communications based on photonics. *IEEE Photonics J.*, **2014**, 6(2), 0701505.
- 34 Kim, N.; Kang, H.; Lee, J. H.; Kee, S.; Lee, S. H.; Lee, K. Highly conductive all-plastic electrodes fabricated using a novel chemically controlled transfer-printing method. *Adv. Mater.*, **2015**, 27(14), 2317–2323.
- 35 Dou, B. J.; Miller, E. M.; Christians, J. A.; Sanehira, E. M.; Klein, T. R.; Barnes, F. S.; Shaheen, S. E.; Garner, S. M.; Ghosh, S.; Mallick, A.; Basak, D.; van Hest, M. F. A. M. High-performance flexible perovskite solar cells on ultrathin glass: implications of the TCO. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, 8(19), 4960–4966.
- 36 Liu, X. Y.; Zheng, Z.; Wang, J. Q.; Wang, Y. F.; Xu, B. W.; Zhang, S. Q.; Hou, J. H. Fluidic manipulating of printable zinc oxide for flexible organic solar cells. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(3), 2106453.
- 37 Huang, J. M.; Ren, Z. W.; Zhang, Y. K.; Liu, K.; Zhang, H. K.; Tang, H.; Yan, C. Q.; Zheng, Z. J.; Li, G. Stretchable ITO-free organic solar cells with intrinsic anti-reflection substrate for high-efficiency outdoor and indoor energy harvesting. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(16), 2010172.
- 38 Park, M.; Lee, S. H.; Kim, D.; Kang, J.; Lee, J. Y.; Han, S. M. Fabrication of a combustion-reacted high-performance ZnO electron transport layer with silver nanowire electrodes for organic solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(8), 7214–7222.
- 39 Zhang, Y. F.; Ren, H.; Chen, J. D.; Hou, H. Y.; Liu, H. M.; Tian, S.; Chen, W. S.; Ge, H. R.; Li, Y. Q.; Mao, H. Y.; Su, Z. S.; Tang, J. X. Efficient and stable flexible organic solar cells via the enhanced optical-thermal radiative transfer. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(18), 2212260.
- 40 Cazzaniga, A.; Crovetto, A.; Ettlinger, R.; Canulescu, S.; Hansen, O. Flexible kesterite solar cells on ceramic substrates for advanced thermal processing. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **2015**, 1–4.
- 41 Han, D. X.; Zhou, K. K.; Li, X.; Lv, P. F.; Wu, J. J.; Ke, H. Z.; Zhao, W. C.; Ye, L. Intrinsically stretchable organic solar cells and sensors enabled by extensible composite electrodes. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(44), 2407392.
- 42 Arkhireyeva, A.; Hashemi, S. Fracture behaviour of polyethylene naphthalate (PEN). *Polymer*, **2002**, 43(2), 289–300.

- 43 Wu, X. L.; Zheng, X. J.; Chen, T. Y.; Zhang, S.; Zhou, Y.; Wang, M. T.; Chen, T. J.; Wang, Y. M.; Bi, Z. Z.; Fu, W. F.; Du, M.; Ma, W.; Zuo, L. J.; Chen, H. Z. High-performance intrinsically stretchable organic photovoltaics enabled by robust silver nanowires/S-PH1000 hybrid transparent electrodes. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(40), 2406879.
- 44 Wang, Z. Y.; Zhang, D.; Yang, L. P.; Allam, O.; Gao, Y. R.; Su, Y.; Xu, M. C.; Mo, S. M.; Wu, Q. H.; Wang, Z.; Liu, J. F.; He, J. Y.; Li, R.; Jia, X. W.; Li, Z. L.; Yang, L.; Weber, M. D.; Yu, Y.; Zhang, X. L.; Marks, T. J.; Stingelin, N.; Kacher, J.; Jang, S. S.; Facchetti, A.; Shao, M. Mechanically robust and stretchable organic solar cells plasticized by small-molecule acceptors. *Science*, **2025**, 387(6732), 381-387.
- 45 Hong, K. H.; Kang, T. J. Hydraulic permeabilities of PET and nylon 6 electrospun fiber webs. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 100(1), 167-177.
- 46 Ito, H.; Oka, W.; Goto, H.; Umeda, H. Plastic substrates for flexible displays. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2006**, 45(5S), 4325.
- 47 Wang, Y. M.; Chen, Q. M.; Zhang, G. C.; Xiao, C. Y.; Wei, Y.; Li, W. W. Ultrathin flexible transparent composite electrode via semi-embedding silver nanowires in a colorless polyimide for high-performance ultraflexible organic solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(4), 5699-5708.
- 48 Wang, Y. M.; Chen, Q. M.; Wang, Y. P.; Zhang, G. C.; Zhang, Z.; Fang, J.; Zhao, C. W.; Li, W. W. Mechanically and ultraviolet light stable ultrathin organic solar cell via semi-embedding silver nanowires in a hydrogen bonds-based polyimide. *Macromol. Rapid Commun.*, **2022**, 43(22), 2200432.
- 49 Xiong, S. X.; Fukuda, K.; Lee, S.; Nakano, K.; Dong, X. Y.; Yokota, T.; Tajima, K.; Zhou, Y. H.; Someya, T. Ultrathin and efficient organic photovoltaics with enhanced air stability by suppression of zinc element diffusion. *Adv. Sci.*, **2022**, 9(8), 2105288.
- 50 Cui, N.; Song, Y.; Tan, C. H.; Zhang, K.; Yang, X. Y.; Dong, S.; Xie, B. M.; Huang, F. Stretchable transparent electrodes for conformable wearable organic photovoltaic devices. *NPJ Flex. Electron.*, **2021**, 5, 31.
- 51 MacDonald, W. A. Engineered films for display technologies. *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14(1), 4-10.
- 52 Lu, X.; Xie, C.; Liu, Y.; Zheng, H.; Feng, K.; Xiong, Z. D.; Wei, W. X.; Zhou, Y. H. Increase in the efficiency and stability of large-area flexible organic photovoltaic modules via improved electrical contact. *Nat. Energy*, **2024**, 9(7), 793-802.
- 53 Liu, Y. Q.; Qi, N.; Song, T.; Jia, M. L.; Xia, Z. H.; Yuan, Z. C.; Yuan, W.; Zhang, K. Q.; Sun, B. Q. Highly flexible and lightweight organic solar cells on biocompatible silk fibroin. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(23), 20670-20675.
- 54 Kim, T. S.; Na, S. I.; Kim, S. S.; Yu, B. K.; Yeo, J. S.; Kim, D. Y. Solution-processible polymer solar cells fabricated on a papery substrate. *Phys. Status Solidi RRL*, **2012**, 6(1), 13-15.
- 55 Hu, L. B.; Zheng, G. Y.; Yao, J.; Liu, N.; Weil, B.; Eskilsson, M.; Karabulut, E.; Ruan, Z. C.; Fan, S. H.; Bloking, J. T.; McGehee, M. D.; Wågberg, L.; Cui, Y. Transparent and conductive paper from nanocellulose fibers. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6(2), 513-518.
- 56 Znajdek, K.; Sibiński, M.; Strąkowska, A.; Lisik, Z. Polymer substrates for flexible photovoltaic cells application in personal electronic system. *Opto-Electron. Rev.*, **2016**, 24(1), 20-24.
- 57 Lin, P. C.; Hsieh, C. T.; Liu, X.; Chang, F. C.; Chen, W. C.; Yu, J. S.; Chueh, C. C. Fabricating efficient flexible organic photovoltaics using an eco-friendly cellulose nanofibers/silver nanowires conductive substrate. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 405, 126996.
- 58 Zhou, Y. H.; Fuentes-Hernandez, C.; Khan, T. M.; Liu, J. C.; Hsu, J.; Shim, J. W.; Dindar, A.; Youngblood, J. P.; Moon, R. J.; Kippelen, B. Recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal substrates. *Sci. Rep.*, **2013**, 3, 1536.
- 59 Leem, J. W.; Kim, S.; Lee, S. H.; Rogers, J. A.; Kim, E.; Yu, J. S. Efficiency enhancement of organic solar cells using hydrophobic antireflective inverted moth-eye nanopatterned PDMS films. *Adv. Energy Mater.*, **2014**, 4(8), 1301315.
- 60 Huang, L. W.; Li, Y. B.; Zheng, Z.; Bai, Y.; Russell, T. P.; He, C. F. Flexible, transparent, and sustainable cellulose-based films for organic solar cell substrates. *Mater. Horiz.*, **2024**, 11(6), 1560-1566.
- 61 Xiao, Z.; Li, S. T.; Liu, J.; Chen, X.; Suo, Z. C.; Li, C. X.; Wan, X. J.; Chen, Y. S. Ecofriendly cellulose substrate-based flexible transparent electrode for flexible organic solar cells with efficiency over 18%. *Sol. RRL*, **2024**, 8(11), 2400206.
- 62 Xiao, Z.; Liu, J.; Chen, X.; Suo, Z. C.; Cao, X. J.; Xu, N.; Yao, Z. Y.; Li, C. X.; Wan, X. J.; Chen, Y. S. Ultra-flexible organic solar cells based on eco-friendly cellulose substrate with efficiency approaching 19%. *J. Mater. Chem. A*, **2025**, 13(3), 2301-2308.
- 63 Wang, D. R.; Zhang, Y. K.; Lu, X.; Ma, Z. J.; Xie, C.; Zheng, Z. J. Chemical formation of soft metal electrodes for flexible and wearable electronics. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47(12), 4611-4641.

- 64 Søndergaard, R. R.; Makris, T.; Lianos, P.; Manor, A.; Katz, E. A.; Gong, W.; Tuladhar, S. M.; Nelson, J.; Tuomi, R.; Sommeling, P.; Veenstra, S. C.; Rivaton, A.; Dupuis, A.; Teran-Escobar, G.; Lira-Cantu, M.; Sapkota, S. B.; Zimmermann, B.; Würfel, U.; Matzarakis, A.; Krebs, F. C. The use of polyurethane as encapsulating method for polymer solar cells: an inter laboratory study on outdoor stability in 8 countries. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, 99, 292–300.
- 65 Bonomo, M.; Taheri, B.; Bonandini, L.; Castro-Hermosa, S.; Brown, T. M.; Zanetti, M.; Menozzi, A.; Barolo, C.; Brunetti, F. Thermosetting polyurethane resins as low-cost, easily scalable, and effective oxygen and moisture barriers for perovskite solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(49), 54862–54875.
- 66 Mannix, A. J.; Ye, A.; Sung, S. H.; Ray, A.; Mujid, F.; Park, C.; Lee, M.; Kang, J. H.; Shreiner, R.; High, A. A.; Muller, D. A.; Hovden, R.; Park, J. Robotic four-dimensional pixel assembly of van der Waals solids. *Nat. Nanotechnol.*, **2022**, 17(4), 361–366.
- 67 Yan, Y. D.; Duan, B. W.; Ru, M.; Gu, Q. Y.; Li, S. S.; Zhao, W. C. Toward flexible and stretchable organic solar cells: a comprehensive review of transparent conductive electrodes, photoactive materials, and device performance. *Adv. Energy Mater.*, **2025**, 15(7), 2404233.
- 68 Noh, J.; Kim, G. U.; Han, S.; Oh, S. J.; Jeon, Y.; Jeong, D.; Kim, S. W.; Kim, T. S.; Kim, B. J.; Lee, J. Y. Intrinsically stretchable organic solar cells with efficiencies of over 11%. *ACS Energy Lett.*, **2021**, 6(7), 2512–2518.
- 69 Lee, S.; Jeon, Y.; Lee, S. Y.; Ma, B. S.; Song, M.; Jeong, D.; Jo, J.; Kim, G. U.; Lee, J.; Kim, T. S.; Kim, B. J.; Lee, J. Y. Intrinsically stretchable organic solar cells without cracks under 40% strain. *Adv. Energy Mater.*, **2023**, 13(30), 2300533.
- 70 Zheng, X. J.; Wu, X. L.; Wu, Q.; Han, Y. F.; Ding, G. Y.; Wang, Y. M.; Kong, Y. B.; Chen, T. Y.; Wang, M. T.; Zhang, Y. Q.; Xue, J. W.; Fu, W. F.; Luo, Q.; Ma, C. Q.; Ma, W.; Zuo, L. J.; Shi, M. M.; Chen, H. Z. Thorough optimization for intrinsically stretchable organic photovoltaics. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(11), 2307280.
- 71 Huang, J. M.; Lu, Z.; He, J. Q.; Hu, H.; Liang, Q.; Liu, K.; Ren, Z. W.; Zhang, Y. K.; Yu, H. Y.; Zheng, Z. J.; Li, G. Intrinsically stretchable, semi-transparent organic photovoltaics with high efficiency and mechanical robustness via a full-solution process. *Energy Environ. Sci.*, **2023**, 16(3), 1251–1263.
- 72 Huang, G. S.; Yao, C. X.; Huang, M. M.; Zhou, J. J.; Hao, X. G.; Ma, X. J.; He, S. Q.; Liu, H.; Liu, W. T.; Zhu, C. S. Colorless, transparent, and high-performance polyurethane with intrinsic ultraviolet resistance and its anti-UV mechanism. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(14), 18300–18310.
- 73 Cao, S.; Li, S. H.; Li, M.; Xu, L. N.; Ding, H. Y.; Xia, J. L.; Zhang, M.; Huang, K. A thermal self-healing polyurethane thermoset based on phenolic urethane. *Polym. J.*, **2017**, 49(11), 775–781.
- 74 Wang, T.; Segura, J. J.; Graversen, E.; Weinell, C. E.; Dam-Johansen, K.; Kiil, S. Simultaneous tracking of hardness, reactant conversion, solids concentration, and glass transition temperature in thermoset polyurethane coatings. *J. Coat. Technol. Res.*, **2021**, 18(2), 349–359.
- 75 Xiong, S. X.; Fukuda, K.; Nakano, K.; Lee, S.; Sumi, Y.; Takakuwa, M.; Inoue, D.; Hashizume, D.; Du, B. C.; Yokota, T.; Zhou, Y. H.; Tajima, K.; Someya, T. Waterproof and ultraflexible organic photovoltaics with improved interface adhesion. *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 681.
- 76 Zhang, G. C.; Chen, Q. M.; Xie, C. C.; Wang, Y. M.; Zhao, C. W.; Xiao, C. Y.; Wei, Y.; Li, W. W. Mechanical-robust and recyclable polyimide substrates coordinated with cyclic Ti-oxo cluster for flexible organic solar cells. *NPJ Flex. Electron.*, **2022**, 6, 37.
- 77 Acar, H.; Çınar, S.; Thunga, M.; Kessler, M. R.; Hashemi, N.; Montazami, R. Study of physically transient insulating materials as a potential platform for transient electronics and bioelectronics. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24(26), 4135–4143.
- 78 Bettinger, C. J.; Bao, Z. N. Organic thin-film transistors fabricated on resorbable biomaterial substrates. *Adv. Mater.*, **2010**, 22(5), 651–655.
- 79 Sau, S.; Pandit, S.; Kundu, S. Crosslinked poly(vinyl alcohol): structural, optical and mechanical properties. *Surf. Interfaces*, **2021**, 25, 101198.
- 80 do Nascimento, F. C.; de Aguiar, L. C. V.; Costa, L. A. T.; Fernandes, M. T.; Marassi, R. J.; de Souza Gomes, A.; de Castro, J. A. Formulation and characterization of crosslinked polyvinyl alcohol (PVA) membranes: Effects of the crosslinking agents. *Polym. Bull.*, **2021**, 78(2), 917–929.
- 81 Wan, X. L.; Zhang, M. Y.; Wang, Y.; Chen, B.; Gui, Z. P.; Xu, Y. H.; Zhang, Y.; Chen, D. H.; Du, Z. A.; Nathabeth Jah, T. Molecule structure design by synergistic crosslinking in the PVA matrix and its physical properties regulation. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2024**, 683, 133104.
- 82 Lu, X.; Liu, Y.; Tian, R. Y.; Liu, X. J.; Wang, Y. Y.; Zhou, Y. H. Enhanced moisture and thermal stability of transparent electrodes via crosslinking for large-area flexible organic photovoltaic modules. *Energy Environ. Sci.*, **2025**, 18(5), 2426–2435.

- 83 Irimia-Vladu, M. "Green" electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(2), 588-610.
- 84 Liu, C. X.; Zhou, H.; Xu, Y. J.; Xu, W. J.; Zhou, J. X.; Zhang, T. S.; Ma, X. L.; Wang, J.; Zhang, F. J.; Sun, Q. Q. Highly efficient inverted organic solar cells with natural biomaterial histidine as electron transport layer. *Org. Electron.*, **2022**, 106, 106538.
- 85 Brunetti, F.; Operamolla, A.; Castro-Hermosa, S.; Lucarelli, G.; Manca, V.; Farinola, G. M.; Brown, T. M. Printed solar cells and energy storage devices on paper substrates. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(21), 1806798.
- 86 Bledzki, A. K.; Jaszkievicz, A.; Scherzer, D. Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2009**, 40(4), 404-412.
- 87 Wen, D. L.; Sun, D. H.; Huang, P.; Huang, W.; Su, M.; Wang, Y.; Han, M. D.; Kim, B.; Brugger, J.; Zhang, H. X.; Zhang, X. S. Recent progress in silk fibroin-based flexible electronics. *Microsyst. Nanoeng.*, **2021**, 7, 35.
- 88 Zhu, B. W.; Wang, H.; Leow, W. R.; Cai, Y. R.; Loh, X. J.; Han, M. Y.; Chen, X. D. Silk fibroin for flexible electronic devices. *Adv. Mater.*, **2016**, 28(22), 4250-4265.
- 89 Rouse, J. G.; Van Dyke, M. E. A review of keratin-based biomaterials for biomedical applications. *Materials*, **2010**, 3(2), 999-1014.
- 90 Posati, T.; Aluigi, A.; Donnadio, A.; Sotgiu, G.; Mosconi, M.; Muccini, M.; Ruani, G.; Zamboni, R.; Seri, M. Keratin film as natural and eco-friendly support for organic optoelectronic devices. *Adv. Sustain. Syst.*, **2019**, 3(11), 1900080.
- 91 Tu, H.; Zhu, M. X.; Duan, B.; Zhang, L. N. Recent progress in high-strength and robust regenerated cellulose materials. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(28), 2000682.
- 92 Ray, U.; Zhu, S. Z.; Pang, Z. Q.; Li, T. Mechanics design in cellulose-enabled high-performance functional materials. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(28), 2002504.
- 93 Zhu, H. L.; Fang, Z. Q.; Preston, C.; Li, Y. Y.; Hu, L. B. Transparent paper: fabrications, properties, and device applications. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7(1), 269-287.
- 94 Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40(7), 3941-3994.
- 95 Wang, F.; Chen, Z. J.; Xiao, L. X.; Qu, B.; Gong, Q. H. Papery solar cells based on dielectric/metal hybrid transparent cathode. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2010**, 94(7), 1270-1274.
- 96 Abe, K.; Iwamoto, S.; Yano, H. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules*, **2007**, 8(10), 3276-3278.
- 97 Habibi, Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(5), 1519-1542.
- 98 Chen, W. S.; Yu, H. P.; Lee, S. Y.; Wei, T.; Li, J.; Fan, Z. J. Nanocellulose: a promising nanomaterial for advanced electrochemical energy storage. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47(8), 2837-2872.
- 99 Elazzouzi-Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; Putaux, J. L.; Heux, L.; Dubreuil, F.; Rochas, C. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, **2008**, 9(1), 57-65.
- 100 Zhou, Y. H.; Khan, T. M.; Liu, J. C.; Fuentes-Hernandez, C.; Shim, J. W.; Najafabadi, E.; Youngblood, J. P.; Moon, R. J.; Kippelen, B. Efficient recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal substrates with a conducting polymer top electrode deposited by film-transfer lamination. *Org. Electron.*, **2014**, 15(3), 661-666.
- 101 Costa, S. V.; Pingel, P.; Janietz, S.; Nogueira, A. F. Inverted organic solar cells using nanocellulose as substrate. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133(28), 43679.
- 102 Lee, K. Y.; Aitomäki, Y.; Berglund, L. A.; Oksman, K.; Bismarck, A. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2014**, 105, 15-27.
- 103 Cheng, Q. Y.; Ye, D. D.; Yang, W. T.; Zhang, S. H.; Chen, H. Z.; Chang, C. Y.; Zhang, L. N. Construction of transparent cellulose-based nanocomposite papers and potential application in flexible solar cells. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6(6), 8040-8047.

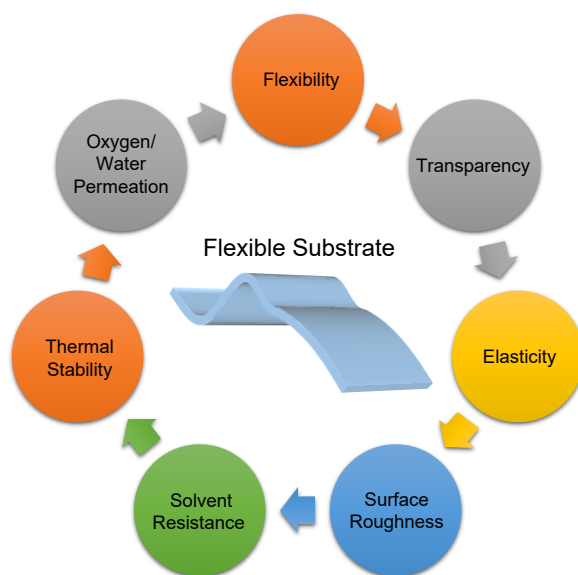
Review

Flexible Transparent Electrode Substrates and Their Application Progress in Organic Photovoltaics

Zheng Xiao, Long-yu Li, Xiang-jian Wan*

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

Abstract Flexible organic solar cells (FOSCs) offer vast market potential in fields such as smart buildings, portable power supply devices, and wearable electronics due to their advantages of flexibility, lightweight design, low cost, and printability. As a core component of FOSCs, flexible substrates not only determine the mechanical properties of the devices but also significantly impact key characteristics such as the transmittance and durability of flexible transparent electrodes. This paper systematically reviews the latest research progress on various flexible substrates, explores their influence on device structure and performance, and analyzes the challenges faced by different types of flexible substrates. Finally, key issues related to improving device performance and stability are discussed, and the potential applications of flexible substrates in future flexible electronic devices are envisioned.



Keywords Organic solar cells, Flexible substrates, Flexible transparent electrodes, Mechanical stability

* Corresponding author: Xiang-jian Wan, E-mail: xjwan@nankai.edu.cn