

文章编号: 1000-7032(2026)01-0045-11

面向智能纺织的钙钛矿交流电致发光纤维

王海龙¹, 林隆辉², 刘光颖¹, 赵 强³, 游超瑜^{1,3*}

(1. 青岛大学 纺织服装学院, 山东 青岛 266071;

2. 厦门医学院 药学院, 福建 厦门 361000;

3. 塔里木大学 纺织服装学院, 新疆 塔里木 843300)

摘要: 针对智能纺织品对电致发光器件的迫切需求, 本研究提出一种新型钙钛矿基交流电致发光(ACEL)纤维解决方案。聚焦钙钛矿量子点虽具有优异色纯度却无法直接响应交流电的特性, 通过构建 CsPbBr₃/ZnS/TPU 复合体系实现了技术突破: 采用湿法纺丝连续制备同轴纤维, 借助 ZnS 与 CsPbBr₃ 间的 Förster 共振能量转移机制, 将交流电能有效地转化为光辐射, 并依托热塑性聚氨酯(TPU)实现柔性封装。所获纤维在交流电场下呈现 23~37 nm 窄带绿色发光(CIE 坐标 0.213 8, 0.642 5), 经 500 次机械弯折仍能保持 82% 以上初始亮度, 具备优异的图案编织构筑能力。该研究攻克了可穿戴光电器件中材料光电响应机制与柔性基底的协同适配难题, 为智能纺织品开发高色域柔性光源、动态交互界面等核心组件提供了可产业化的技术路径。

关键词: 钙钛矿; 交流电致发光; 同轴湿法纺丝; 能量共振转移; 可编织图案化

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250226

CSTR: 32170.14.CJL.20250226

Perovskite AC Electroluminescent Fibers for Smart Textiles

WANG Hailong¹, LIN Longhui², LIU Guangying¹, ZHAO Qiang³, YOU Chaoyu^{1,3*}

(1. School of Textile and Clothing, Qingdao University, Qingdao 266071, China;

2. School of Pharmacy, Xiamen Medical College, Xiamen 361000, China;

3. School of Textile and Clothing, Tarim University, Tarim 843300, China)

* Corresponding Author, E-mail: chaoyu_you@163.com

Abstract: In response to the urgent demand for electroluminescent devices in smart textiles, this study proposes a novel perovskite-based alternating current electroluminescence (ACEL) fiber solution. Focusing on the characteristic that perovskite quantum dots, despite their excellent color purity, cannot directly respond to alternating current, a technical breakthrough is achieved by constructing a CsPbBr₃/ZnS/TPU composite system. Wet spinning is used to continuously prepare coaxial fibers, and the Förster energy resonance transfer mechanism between ZnS and CsPbBr₃ is utilized to effectively convert alternating current energy into light radiation, with flexible encapsulation achieved through thermoplastic polyurethane (TPU). The obtained fibers exhibit narrow-band pure green emission (CIE coordinates 0.213 8, 0.642 5) under alternating current fields, maintaining over 82% of their initial brightness after 500 mechanical bends, and possess excellent pattern weaving construction capabilities. This research overcomes the challenge of the coordinated adaptation of the material's photoelectric response mechanism and flexible substrate in wearable optoelectronic devices, providing an industrializable technical path for the development of high-color-domain flexible light sources and dynamic interactive interfaces in smart textiles.

Keywords: perovskite; AC electroluminescence; coaxial wet spinning; energy resonance transfer; weavable patterning

收稿日期: 2025-10-16; 修订日期: 2025-10-27

基金项目: 胡杨英才-引进人才科研启动金(博士)项目(TDZKBS202655); 青岛博士后创新项目(QDBSH2022022210); 兵团财政科技计划项目(2022DB011); 师市科技攻关计划项目(2024GX02)

Supported by Populus Euphratica Talent Program-Research Start-up Fund for Introduced Talents (Ph.D.) Project(TDZKBS202655); Qingdao Postdoctoral Innovation Project (QDBSH2022022210); Xinjiang Production and Construction Corps Financial Science and Technology Plan Project (2022DB011); Division and City Science and Technology Research Project (2024GX02)

1 引 言

面向智能可穿戴设备对柔性人机交互界面的迫切需求,发光纤维作为可集成于纺织基底的核心光电元件,在生物传感、动态交互和环境反馈等领域展现出独特优势^[1-5]。不同于传统依赖硅基芯片与复杂电路的显示技术,发光纤维凭借其优异的柔曲性能与穿戴舒适性,更符合人体工程学对可穿戴器件的结构设计要求^[6-10]。然而,当前主流的硫化锌(ZnS)基交流电致发光(ACEL)纤维受限于金属离子(如 Cu^{2+} 、 Mn^{2+})掺杂的发光机制,其发射光谱宽泛,色纯度较低,色域覆盖率不足 Rec. 2020 标准的 20%。更为严峻的是,传统 ACEL 纤维若需实现多色发光,通常需叠加多个荧光层,导致器件厚度显著增加,严重违背柔性纺织集成对轻薄化的设计需求,从而极大地限制了其在智能可穿戴领域的实际应用拓展^[11-15]。

钙钛矿材料凭借其窄带发射谱(半高全宽< 30 nm)、超高量子效率(>90%)以及宽色域覆盖(超过 Rec. 2020 标准的 120%)等优异光学特性,成为新一代智能纺织品用发光纤维的理想候选材料^[16-20]。与传统硫化锌(ZnS)基交流电致发光(ACEL)纤维受限于掺杂离子辐射跃迁机制所导致的宽光谱发射和低色域覆盖率相比,钙钛矿量子点(PeQDs)具有高色纯度和可调带隙的优势,能够精准满足智能纺织品在动态显示与环境交互等方面的功能需求。因此,将具备窄谱发射、全溶液加工性以及带隙可调特性的钙钛矿量子点引入 ACEL 体系,不仅有望突破现有材料在色域、柔性与亮度之间的三角矛盾限制,还将推动智能纺织品从单一照明功能向动态光学交互的跨越式发展^[21]。然而,钙钛矿材料在 ACEL 领域的应用仍面临三重根本性挑战:其一,其无法直接响应交变电场;其二,量子点表面缺陷易引发非辐射复合,导致电致发光效率显著下降;其三,其溶液加工性与机械脆性之间的矛盾制约了连续纤维的成型与纺织集成的可行性^[22-24]。

针对上述技术瓶颈,本研究通过能带工程与界面调控的协同创新,提出“电场激励-能量传递-辐射发光”的分级式光电转换机制。采用同轴湿法纺丝技术构建 $\text{ZnS-CsPbBr}_3\text{/TPU}$ 异质结构纤维,利用 ZnS 可以交流电致发光,通过 Förster 共振能量转移(FRET)效应激活钙钛矿量子点的带边辐射,从而实现其在交流电驱动下的高效发

光。该纤维在 5 kHz、81 V 交流驱动下实现了半高全宽(FWHM)为 28 nm、CIE 色坐标为(0.213 8, 0.642 5)的窄谱绿光发射,其色坐标偏离度较传统 ZnS:Cu 体系降低了 76.5%。同时,热塑性聚氨酯(TPU)的封装结构使纤维在经历 500 次弯折后仍能保持 82% 的初始亮度,并通过同轴湿法纺丝技术实现了米级钙钛矿纤维的连续化一步制备。所得纤维兼具高稳定性、高亮度、高色纯度及优异可编织性,可图案化集成于纺织品中,作为动态信息显示界面用于呈现健康监测数据、通知信息等内容,实现人与设备之间的自然交互,为物联网终端设备的人机交互方式创新提供了可行路径。

2 实 验

2.1 实验材料

溴化铅(PbBr_2 , 99.99%)、溴化铯(CsBr , 99.99%)、油酸(OA, 99%)、油胺(OAm, 90%)均购自上海麦克林生化科技股份有限公司,镀银尼龙导电纤维 600D*3 购自苏州泰克银纤维科技有限公司, ZnS:Cu 发光粉 D512CT 购自上海科炎光电技术有限公司,热塑性聚氨酯(TPU)购自苏州申赛新材料有限公司,分析纯 N,N-二甲基乙酰胺(DMA)购自杭州高晶精细化工有限公司,实验中所使用的水均为 Milli-Q 超纯水($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

2.2 ZnS/CsPbBr_3 交流电致发光纤维的制备

使用电子天平按照 1:1 配比称取一定量的 CsBr 和 PbBr_2 ,并溶解于 DMA(N,N-二甲基乙酰胺)中制备钙钛矿前驱体溶液。随后将混合物置于磁力搅拌器上,在 60 °C 条件下以 600 r/min 的转速搅拌 45 min,以确保前驱体材料完全溶解,获得透明且均匀的溶液。接着向上述溶液中加入 3.948 mL 油酸和 1.974 mL 油胺作为配体,在相同搅拌条件下继续搅拌 15 min,使前驱体与配体充分混合,形成稳定的钙钛矿前驱体溶液。搅拌结束后,将溶液静置 10 min,以排除溶液中残留的气泡,获得透明且无气泡的前驱体溶液。随后,在上述钙钛矿前驱体溶液中加入 30%(质量分数)的热塑性聚氨酯(TPU),并按照一定质量比加入硫化锌(ZnS)粉末,将混合物置于磁力搅拌器上,以 400 r/min 的转速搅拌 6 h;同时使用循环水式多用真空泵进行抽真空处理,以促进 TPU 的充分溶解和 ZnS 的均匀分散,最终形成透明、均匀且无颗粒团聚的钙钛矿前驱体纺丝液。搅拌过程中需定期观察溶液状态,确保其均匀性。随后,将 10 mL

钙钛矿前驱体纺丝液转移到与同轴针头的外层(16 G,内径1.25 mm,外径1.60 mm)连接的20 mL注射器中,并将镀银尼龙纱线与同轴针头(21 G,内径51 mm,外径0.80 mm)的内层连接,将注射器安装到湿法纺丝机上并以0.03 mL/s的挤出速度推进,将含有CsPbBr₃量子点与ZnS粒子的TPU纺丝液从喷嘴挤出后,导入凝固浴中。通过溶剂交换过程,TPU基体逐步发生相分离并固化成型,实现对CsPbBr₃量子点与ZnS功能组分的均匀包覆与稳定封装。随后经烘干及定型处理,获得结构稳定的ZnS-CsPbBr₃@TPU复合纤维。最终,将该复合纤维与铜丝通过加捻工艺进行集成,制备出交流电致发光纤维,其中芯层镀银尼龙与外层铜丝分别作为内电极和外电极,构建出完整的“电极-功能层-电极”的同轴结构。

2.3 测试与表征

通过扫描电子显微镜(日立HITACHI SU8010型)观察ZnS/CsPbBr₃交流电致纤维的形貌和微观结构。使用透射电镜(赛默飞FEI-Talos F200型)对CsPbBr₃量子点的形貌进行了表征,利用X射线衍射仪(日本理学Smart lab SE型)对CsPbBr₃量子点的X射线衍射(XRD)图谱进行测量,使用稳态瞬态荧光光谱仪(爱丁堡FLS1000型)对ZnS/CsPbBr₃交流电致发光纤维的PL光谱及稳定性进行测量。使用万能拉力试验机(德国Favimat-airobot型)进行纤维断裂伸长测试。通过函数发生器产生的交流波形下(艾腾科技GA 1651 A型)带高压放大器(安泰电子ATA-7025型)对电致发光纤维进行驱动,同时采用亮度成像仪(虹谱光色CX 1000型)测试不同电压和频率下电致发光纤维的亮度。

3 结果与讨论

3.1 纤维的连续制备、结构及微观形貌

图1(a)展示了基于同轴湿法纺丝法制备钙钛矿荧光纤维的过程。该技术通过特征性双通道同轴结构实现精密组装,以镀银尼龙导电纤维为芯层轴向喂入,钙钛矿前驱体纺丝液则通过环形通道包覆成型。当复合纺丝液进入水凝固浴时,DMA溶剂的快速萃取诱发相分离动力学过程,并同步触发三个关键工艺环节:(1)聚合物细丝的快速成型;(2)钙钛矿纳米晶体的均匀结晶;(3)复合发光层与导电芯层的界面耦合。最终获得的纤维呈现三明治型核壳结构:中心为镀银尼龙导电核

心,外围包覆发光功能层。在发光层中,硫化锌(ZnS)作为电致发光基质,通过与钙钛矿量子点构建高效的能量传递体系,显著提升载流子迁移效率。热塑性聚氨酯(TPU)则通过封装钙钛矿纳米晶并形成三维网络骨架,实现材料稳定性的提升和机械柔韧性的协同调控。其发光机制源于ZnS引发的电致激发,当电场加载时,ZnS晶格产生的能量通过能量共振转移,将能量转移至钙钛矿量子点,最终发射出532 nm特征绿色荧光。图1(b)为发光纤维截面的扫描电子显微镜(SEM)图像,清晰展示了纤维的层状结构。镀银尼龙线位于纤维截面中心,作为内电极发挥作用。发光层厚度约为200 μm,其中嵌入的硫化锌(ZnS)颗粒形貌规整、边界清晰,可被明确识别,且ZnS颗粒在聚合物基质中分布均匀,紧密附着于纤维截面区域,未出现团聚现象。TPU基质呈现出显著的多孔结构特征,该结构主要源于纺丝过程中溶剂快速挥发所引发的聚合物相分离与体积收缩效应。CsPbBr₃量子点生长于TPU基质内部,因其粒径较小,处于纳米尺度范围,受限于扫描电子显微镜的分辨率极限,难以在SEM图像中清晰分辨其个体形貌。因此,进一步开展了高分辨透射电镜(HRTEM)分析,结果如图1(c)所示。图像显示,聚合物基质内部均匀分布着大量尺寸均一的纳米颗粒,平均粒径约为10 nm。该形貌特征明确证实了钙钛矿量子点的成功制备,表明同轴湿法纺丝技术能够实现钙钛矿量子点的原位一步合成。图1(d)中标注的纤维直径为598~599 μm,均匀性良好,平均直径约598 μm,表明制备工艺具有良好的稳定性。图1(e)为纤维截面的元素面分布图谱,结果显示Ag元素主要集中于截面中心区域,与银电极的位置相对应;Zn和Br元素在整个截面范围内均呈均匀分布,表明材料组分具有高度均质性,符合体相均匀分布的特征。图1(f)为纤维的X射线衍射(XRD)图谱,其中绿色曲线对应ZnS-CsPbBr₃@TPU交流电致纤维,蓝色曲线则对应不含钙钛矿组分的ZnS@TPU纤维。与ZnS纤维相比,加入钙钛矿后的ZnS-CsPbBr₃@TPU交流电致纤维的XRD谱中出现了一系列新的特征衍射峰,如(001)、(110)、(002)、(120)、(121)、(-202)、(-301)等晶面衍射峰。这些特征峰与CsPbBr₃的标准衍射图谱(PDF#18-0364)高度一致,证明在ZnS-CsPbBr₃@TPU纤维体系中成功合

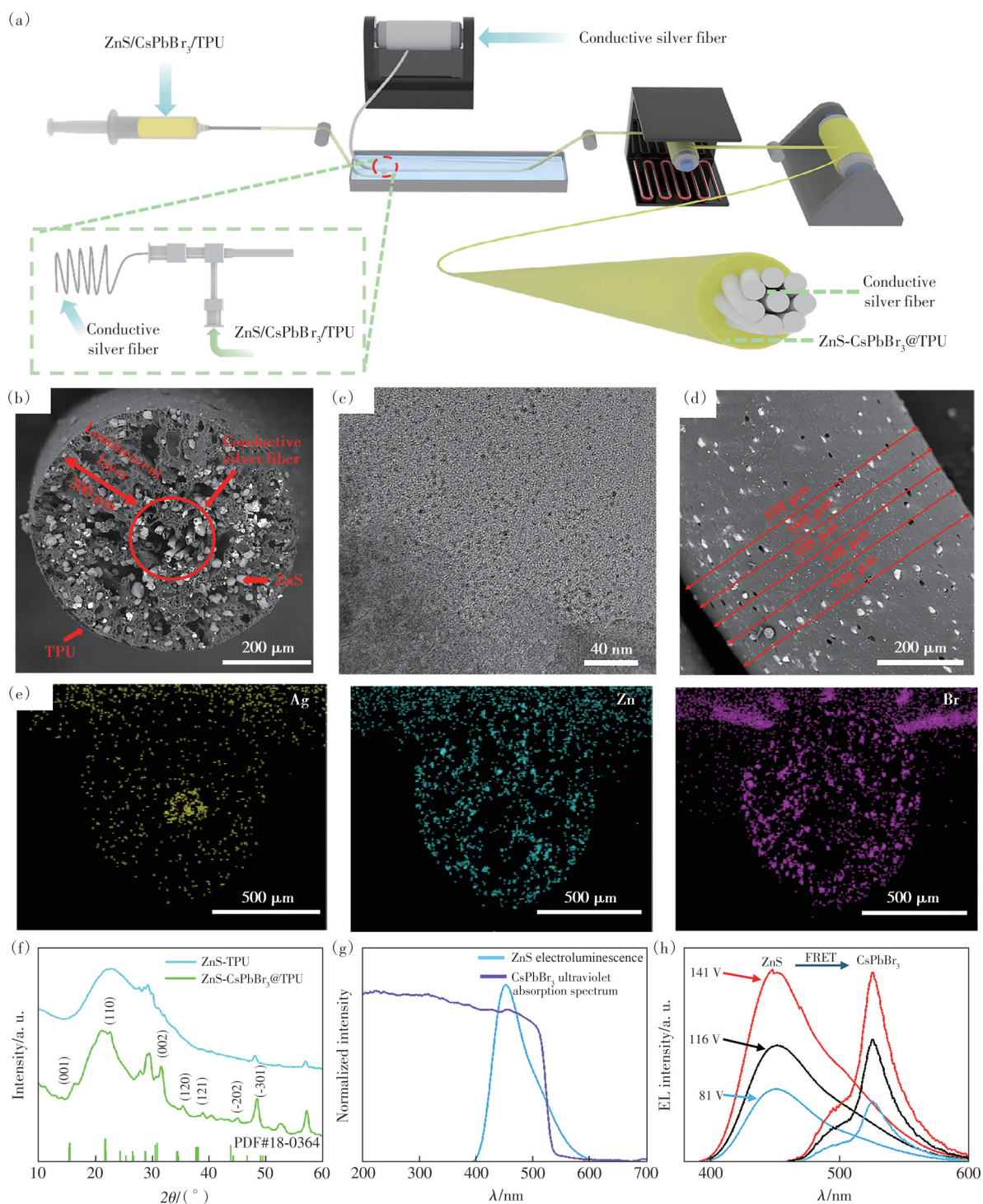


图1 ZnS-CsPbBr₃@TPU 纤维的连续制备、结构及微观形貌。(a)同轴湿法纺丝制备纤维的过程;(b)纤维的截面扫描电镜照片;(c)纤维表面切片的透射电镜照片;(d)纤维的表面扫描电镜照片及直径测量;(e)纤维截面元素面扫;(f)纤维的X射线衍射图谱;(g)CsPbBr₃量子点的紫外吸收光谱和ZnS电致发光纤维光谱;(h)ZnS和ZnS-CsPbBr₃电致发光纤维不同电压下的光谱

Fig.1 Continuous preparation, structure, and microtopography of ZnS-CsPbBr₃@TPU fibers. (a)Schematic of the fiber preparation process *via* coaxial wet spinning. (b)Cross-sectional scanning electron microscopy image of the fiber. (c)Transmission electron microscopy image of the fiber surface section. (d)Surface scanning electron microscopy images of the fiber and diameter statistics. (e)EDS mapping of fiber surface. (f)X-ray diffraction pattern of the fiber. (g)UV-visible absorption spectrum of CsPbBr₃ quantum dots and electroluminescent spectrum of the ZnS electroluminescent fiber. (h)Electroluminescent spectra of the ZnS and ZnS-CsPbBr₃ fibers under different voltages

成了具有明确晶体结构的 CsPbBr_3 量子点。图 1(g) 蓝色曲线为 ZnS 的电致发光(EL)光谱,峰值位于 450~500 nm 区间,紫色曲线为 CsPbBr_3 的紫外吸收(UV)光谱,二者在 450~500 nm 范围存在明显光谱重叠。结合扫描电镜分析 CsPbBr_3 量子点均匀分散于纤维基质中,可推断钙钛矿受体与 ZnS 供体之间实现了近距离接触,满足 FRET 发生所需的 1~10 nm 空间距离要求。图 1(h) 为 ZnS 纤维及 ZnS-CsPbBr_3 纤维在不同交流电压(141 V、116 V、81 V)下的发射光谱。结果表明,在不同电压条件下, ZnS 的电致发光能量均能有效传递至 CsPbBr_3 量子点,实现从蓝光到绿光的有效转换,证实了 Förster 共振能量转移(FRET)效应的存在。综上所述,通过同轴湿法纺丝技术可成功制备钙钛矿量子点,并构建具有稳定 FRET 效应的电致发光纤维,充分验证了该制备策略在构建高效能量转移型发光器件中的可行性。需特别说明的是,由于当前体系未对 CsPbBr_3 与 ZnS 之间的间距进行精确调控,部分量子点可能超出 FRET 的有效作用范围(1~10 nm),因此在理论分析中仍保留了光子重吸收作为潜在辅助机制的合理性,以确保理论模型的科学严谨。

3.2 CsPbBr_3 与 ZnS 含量对 ACEL 纤维结构与光电性能的调控机制

为优化 ZnS 供体和 CsPbBr_3 受体之间的 Förster 共振能量转移效应,揭示钙钛矿量子点(CsPbBr_3)含量对 $\text{ZnS-CsPbBr}_3\text{@TPU}$ 交流电致发光(ACEL)

纤维发光均匀性、色纯度及能量转换效率的构效关系,设计了 4 组梯度 CsPbBr_3 含量对比实验(图 2(a)~(h))。交变电压设定为 81 V、频率 5 kHz,后续实验如无特殊说明,均采用该电场条件。如图 2(a)、(e),当纤维体系不含 CsPbBr_3 时,发光完全依赖 ZnS 的本征辐射复合过程。交变电场激发下, ZnS 晶格仅能通过自身发光中心辐射,呈现典型的 ZnS 基 ACEL 蓝色发射(峰值 460 nm)。此时无能量受体(CsPbBr_3)参与,能量全部通过 ZnS 自身的辐射通道释放,无额外能量耗散途径,但受限于 ZnS 宽发射谱($\text{FWHM}=86.78$ nm),色纯度较低。图 2(b)、(f)显示,随着少量 CsPbBr_3 的引入($\text{ZnS}:\text{CsPbBr}_3=1:0.5$),纤维的发光颜色由蓝色逐渐转变为青色。从能量传递机制分析, CsPbBr_3 作为 Förster 共振能量转移(FRET)的受体,仅能部分捕获 ZnS 产生的能量。少量能量通过 FRET 过程转移至 CsPbBr_3 并辐射出绿光(532 nm),而大部分 ZnS 由于缺乏匹配的能量受体位点,或通过缺陷辅助的非辐射复合途径耗散能量,或直接以蓝光形式发射。上述两种发光过程叠加,最终呈现青色发光。此外,由于 CsPbBr_3 在体系中分布稀疏,导致存在能量传递盲区,在局部无 CsPbBr_3 的区域, ZnS 只能进行蓝光辐射,从而进一步加剧了发光颜色与强度的空间不均匀性。图 2(c)、(g)显示,当 CsPbBr_3 含量与 ZnS 达到 1:1 时,纤维呈现出均匀且高纯度的绿色发光,亮度亦达到最大值。在该配比下, ZnS 与 CsPbBr_3 在 TPU 基质中形成了理

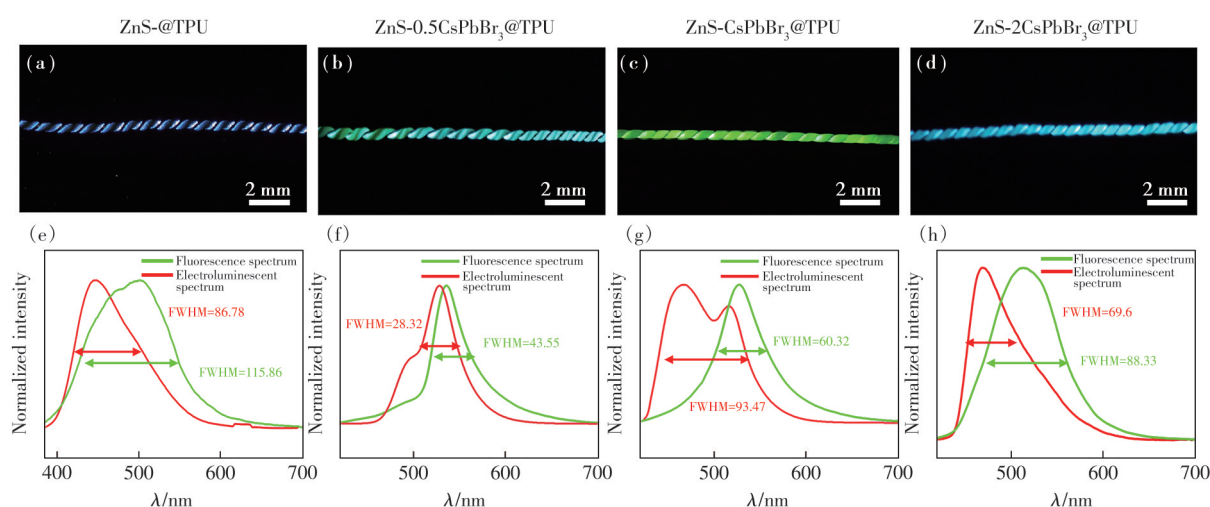


图2 不同含量 CsPbBr_3 的 $\text{ZnS-CsPbBr}_3\text{@TPU}$ 纤维的发光实拍图像及 PL 和 EL 光谱(81 V, 5 kHz)。(a)~(d)不同比例的 CsPbBr_3 纤维的发光图片;(e)~(h)不同比例 CsPbBr_3 的纤维的 PL 和 EL 光谱

Fig.2 Actual luminescence images, photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) spectra of $\text{ZnS-CsPbBr}_3\text{@TPU}$ fibers with different CsPbBr_3 contents (81 V, 5 kHz). (a)~(d) Luminescence images of fibers with different CsPbBr_3 ratios. (e)~(h) PL and EL spectra of fibers with different CsPbBr_3 ratios

想的异质界面结构:一方面, CsPbBr_3 以纳米尺度均匀分散, 与 ZnS 构建出连续的能量传递通道, 使得 ZnS 受激产生的能量能够通过 Förster 共振能量转移(FRET)高效定向传递至 CsPbBr_3 ; 另一方面, FRET 效率显著提高, 非辐射复合损耗不明显, ZnS 能量绝大部分转化为 CsPbBr_3 的带边辐射(半高全宽 FWHM=28.32 nm), 从而实现高色纯度、高亮度的纯绿光发射。该结果体现了 ZnS 的电场响应特性与 CsPbBr_3 的能量捕获能力之间的协同优化与动态平衡。图 2(d)、(h) 显示, 当 CsPbBr_3 含量显著过量($\text{ZnS}:\text{CsPbBr}_3=1:2$) 时, 纤维呈现出明显的由绿光向蓝光过渡的渐变发光现象。其原因是高浓度的 CsPbBr_3 前驱体在原位生长过程中发生异常结晶与团聚行为, 体系中 CsPbBr_3 浓度过高破坏了纳米颗粒的分散稳定性, 导致小尺寸量子点溶解并重新沉积于较大颗粒表面, 形成尺寸不均一的团聚结构。该过程严重损害了 CsPbBr_3 量子点的结构完整性: 团聚体内量子点界面融合

引发晶格畸变, 缺陷态密度显著升高, 大量量子点丧失有效的辐射复合能力, 导致体系中可作为 Förster 共振能量转移(FRET)活性受体的数量大幅减少。因此, ZnS 在交变电场作用下激发的能量无法被充分转移, 部分只能通过自身辐射复合发射本征蓝光(460 nm), 未完全转移的绿光与局部蓝光在空间上叠加, 最终形成“绿-蓝”渐变发光分布。

ZnS 作为 Förster 共振能量转移的供体, 其含量对发光强度和色纯度均具有显著影响, 因此需在材料设计中予以重点调控与综合考量。图 3 展示了在固定钙钛矿前驱体浓度条件下, 通过调节 ZnS 不同掺杂比例所制备的 $\text{ZnS}-\text{CsPbBr}_3@\text{TPU}$ 复合纤维的发光实物图像、SEM 形貌图以及光致发光(PL)和电致发光(EL)光谱。图 3(a) 所示的 1.5 $\text{ZnS}-\text{CsPbBr}_3@\text{TPU}$ ($\text{ZnS}:\text{CsPbBr}_3=1.5:1$) 样品呈现“绿-蓝”色渐变发光, 颜色分布不均, 表明在 ZnS 过量的情况下, 其本征发光占据主导地位。

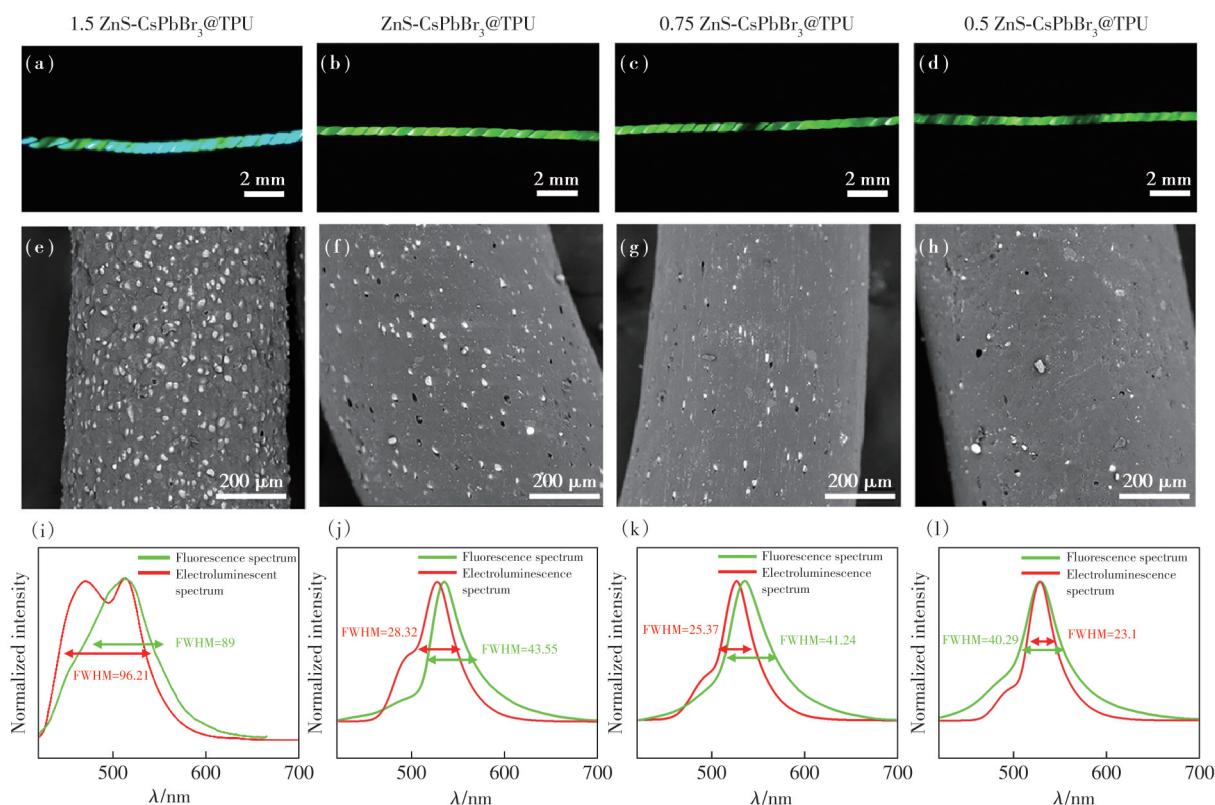


图 3 不同含量 ZnS 的 $\text{ZnS}-\text{CsPbBr}_3@\text{TPU}$ 纤维的发光实拍图像、SEM 图像及 PL 和 EL 光谱。(a)~(d) 不同比例 ZnS 的纤维的发光图片;(e)~(h) 不同比例 ZnS 的纤维表面 SEM 图像;(i)~(l) 不同比例 ZnS 的纤维的 PL 和 EL 光谱

Fig.3 In-situ luminescence images, scanning electron microscopy (SEM) images, photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) spectra of $\text{ZnS}-\text{CsPbBr}_3@\text{TPU}$ fibers with different ZnS contents. (a)~(d) Luminescence images of fibers with different ZnS ratios. (e)~(h) Surface SEM images of fibers with different ZnS ratios. (i)~(l) PL and EL spectra of fibers with different ZnS ratios

如图 3(e) 所示, 大量 ZnS 颗粒暴露于纤维表面, 这些过量的 ZnS 未能被钙钛矿量子点 (PeQDs) 有效包覆, 难以形成完整的能量传递界面, 导致 PeQDs 与 ZnS 之间的能量转移效率降低, 且二者在 TPU 基质中的空间分布失衡进而引发局部区域发光颜色偏移及色纯度下降。图 3(i) 的光谱中也能明显看出在电致发光条件下出现了明显的蓝、绿双峰, 进一步证实了上述非均匀能量传递行为。当 ZnS 含量降至与 CsPbBr₃ 为 1:1 时, 蓝光与绿光共存的双峰现象显著改善。如图 3(j) 所示, 蓝光发射比例明显降低, 绿光成为主导发光成分。随着 ZnS 含量进一步降低至 0.75 (图 3(k)) 和 0.5 (图 3(i)), 绿光相对强度持续增强, 发光色纯度进一步提升, 半高全宽 (FWHM) 从 28.32 nm 逐步减小至 23.1 nm, 表明 ZnS 与 CsPbBr₃ 之间的能量传递效率显著提高。该结果在电镜图像中亦得到验证: 从图 3(f)~(h) 可以看出, 纤维表面暴露的 ZnS 颗粒数量显著减少, 说明 ZnS 被钙钛矿量子点更充分地包覆, 异质结构趋于均匀。然而, 我们发现, 尽管随着 ZnS 含量的降低, 发光色纯度显著提升, 但发光亮度却明显下降, 部分纤维在电致发光过程中甚至出现“暗段”现象, 表现为局部区域发光而另一些区域不发光。这表明, 作为能量供体的 ZnS 含量不足,

难以构建连续有效的发光网络, 导致整体能量生成总量减少。即便 Förster 共振能量转移 (FRET) 效率较高, 可被激活的钙钛矿量子点 (PeQDs) 数量仍受限, 最终造成电致发光亮度衰减, 形成空间上不连续的发光分布 (图 3(b)~(d))。图 4(a) 展示了不同 ZnS 含量的纤维在 5 kHz 交变电压驱动下亮度随电压变化的关系曲线。可以看出, 随着 ZnS 含量的降低, 发光亮度呈逐渐下降趋势。ZnS 在复合体系中对 CsPbBr₃ 量子点纤维的发光性能具有关键调控作用, 显著影响其发光均匀性、亮度及色纯度。当 ZnS 与 CsPbBr₃ 比例为 1:1 时, ZnS 在 TPU 基质中分散最为均匀, 与量子点之间形成高效的能量协同效应, 从而实现最优的发光亮度与最高的颜色纯度。图 4(b) 为 ZnS-CsPbBr₃@TPU 纤维的 CIE 色坐标图, 其纯绿光发射对应的色坐标为 (0.213 8, 0.642 5), 显著区别于传统 ZnS: Cu ACCEL 纤维的色坐标 (0.147, 0.156 6)。与传统 ZnS: Cu 体系 (FWHM=86.78 nm) 相比, 该纤维的发光半高全宽 (FWHM) 仅为 28.32 nm, 色坐标偏离度降低 76.5%, 表明 CsPbBr₃ 的窄带发射特性有效克服了 ZnS 基纤维在色域表现上的局限性, 显著提升了发光颜色的纯度和准确性, 为智能纺织品实现高保真彩色显示提供了有力支持。

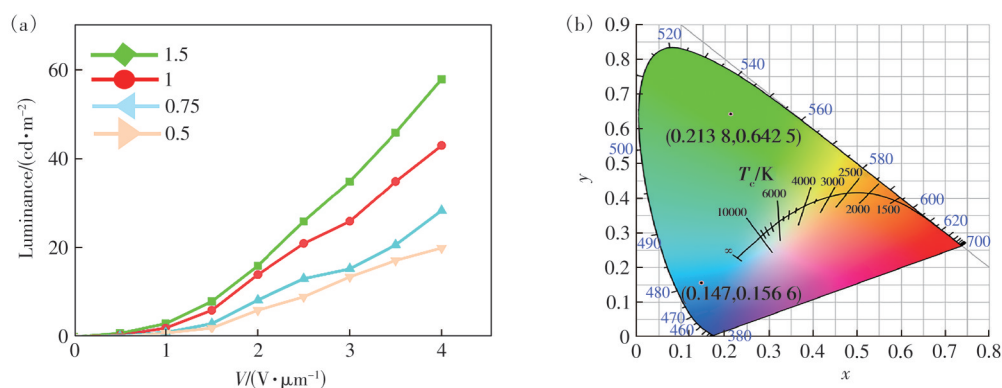


图 4 不同 ZnS 含量对 ZnS-CsPbBr₃@TPU 纤维亮度影响和 ZnS-CsPbBr₃@TPU 纤维色域图。(a) 不同 ZnS 含量 ZnS-CsPbBr₃@TPU 纤维的亮度变化; (b) ZnS-CsPbBr₃@TPU 纤维的色域图

Fig.4 Effects of different ZnS contents on the luminance of ZnS-CsPbBr₃@TPU fibers and the color gamut diagram of ZnS-CsPbBr₃@TPU fibers. (a) Luminance variation of ZnS-CsPbBr₃@TPU fibers with different ZnS contents. (b) Color gamut diagram of ZnS-CsPbBr₃@TPU fibers

3.3 光电稳定性能研究

图 5(a)~(b) 展示了 ZnS-CsPbBr₃@TPU 纤维的发光原理与结构设计示意图。该结构采用“导电-发光-导电”三层同轴缠绕式夹心设计: 内核为导电银纱线, 中间层为 ZnS-CsPbBr₃ 复合发光材料, 外层包裹导电纤维, 构成完整的电极-功能层-

电极封装体系。在通电状态下, 内外两层导电层分别作为电极接入电路, 电流通过发光层形成回路, 产生的交变电场有效激发 ZnS-CsPbBr₃ 复合材料发光。图 5(b) 进一步清晰地展示了纤维的层级构造: 以导电银纤维为核心导电通道, 其外均匀包覆 ZnS-CsPbBr₃ 发光功能层, 最外侧由导电纤维

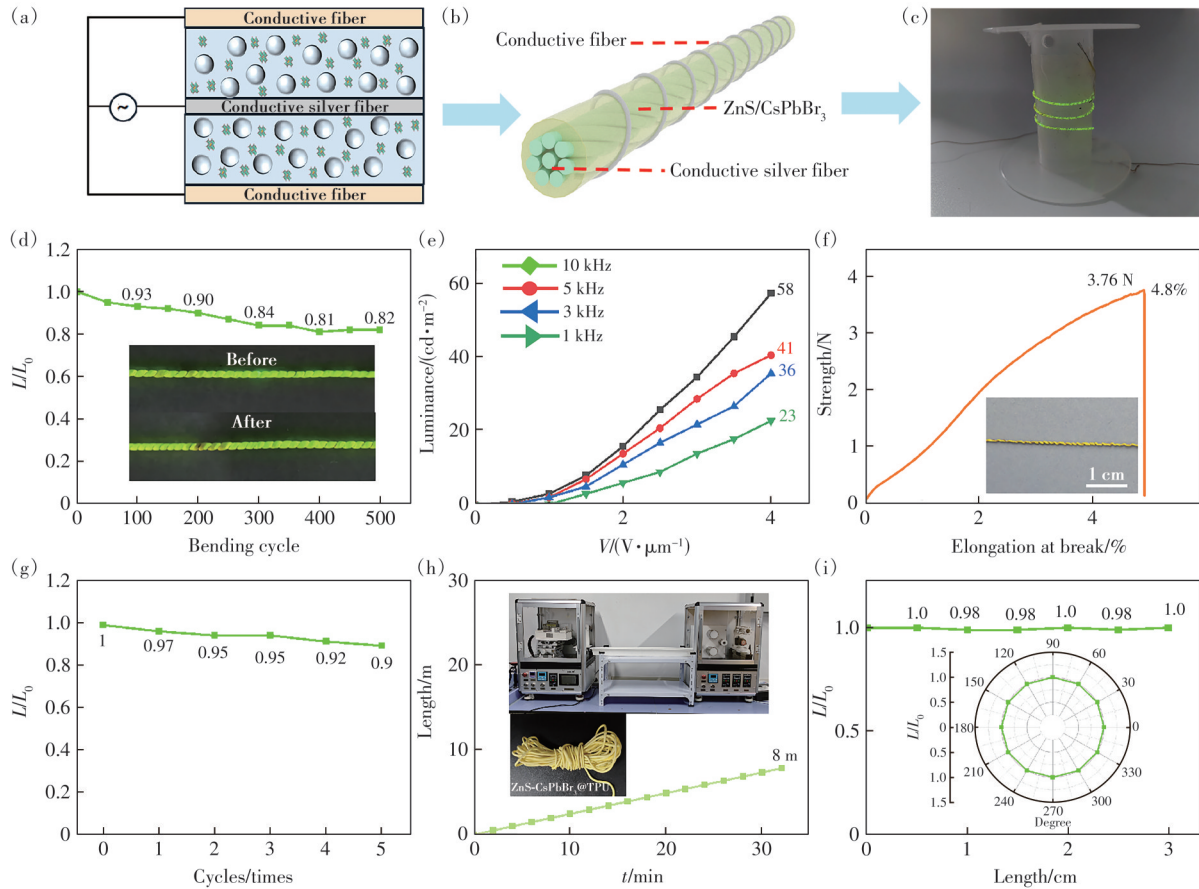


图5 ZnS-CsPbBr₃@TPU 纤维的光电性能研究。(a)发光原理示意图;(b)结构示意图;(c)电致发光实物照片;(d)500次弯曲的亮度变化曲线;(e)不同频率下亮度与电压的关系;(f)拉伸强度-断裂伸长率曲线;(g)纤维水洗次数与亮度之间的关系;(h)纺丝长度和纺丝时间之间的关系;(i)不同轴向位置及周向角度的发光亮度分布

Fig.5 Study on the optoelectronic properties of ZnS-CsPbBr₃@TPU fibers. (a) Schematic diagram of the luminescence mechanism. (b) Schematic diagram of the structure. (c) *In-situ* photograph of electroluminescence. (d) Luminance variation curve after 500 bending cycles. (e) Relationship between luminance and voltage at different frequencies. (f) Tensile strength-elongation at break curve. (g) Relationship between the number of fiber washing cycles and luminance. (h) Relationship between spinning length and spinning time. (i) The luminance distribution characteristics at different axial positions and circumferential angles

构成电场的另一极。这种分层设计确保了电场在发光层中的均匀分布,为实现均匀稳定的电致发光提供了可靠的结构基础。图 5(c)展示了 ZnS-CsPbBr₃@TPU 纤维在电场激发下的实际发光照片,可观察到纤维发出均匀且明亮的绿光,验证了其电致发光功能的可行性。发光均匀性表明纤维内部发光层材料分布均匀,且电场在发光区域内部分布具有良好的均匀性。图 5(d)展示了 ZnS-CsPbBr₃@TPU 纤维经 500 次弯曲循环后的亮度变化情况,纵坐标 L/L_0 表示弯曲后亮度 L 相对于初始亮度 L_0 的比值。数据显示,经过 500 次弯曲后,纤维仍能保持 82% 以上的相对亮度。内嵌图中弯曲前后的发光形貌对比进一步表明,纤维在弯曲后仍能保持均匀发光,说明其具有优异的弯曲

稳定性和结构完整性,这一特性对柔性光电子应用具有重要意义。图 5(e)系统表征了 ZnS-CsPbBr₃@TPU 复合纤维在交流电驱动下(频率范围:1~10 kHz)的亮度-电压响应特性。实验数据表明,在恒定频率条件下,纤维的发光强度与驱动电压呈显著正相关性。同时,在相同电压下,发光亮度随激励频率增加而逐步提升。上述规律表明,通过协同调控驱动电压与频率可有效优化器件的发光性能,该响应行为与经典电致发光材料的外场依赖特性高度一致,说明 CsPbBr₃ 量子点的引入未破坏 ZnS:Cu 体系的电致发光本征特性,且 Förster 共振能量转移过程在不同电学参数下均能有效维持。图 5(f)为 ZnS-CsPbBr₃@TPU 纤维的拉伸强度-断裂伸长曲线,其插图为纤维实物图,可

清晰观察到纤维的外电极结构。曲线结果表明,该纤维具备良好的力学延展性,断裂伸长率约为4.5%,断裂强力约为3.8 N。这一力学性能说明,纤维可在不发生破裂的前提下承受一定程度的拉伸变形,为其在编织型柔性纺织器件中的实际应用奠定了可靠的力学基础。图5(g)展示了ZnS-CsPbBr₃@TPU纤维的耐水洗性能测试结果,实验条件为磁力搅拌器转速300 r/min,每次洗涤持续10 min。经过5次水洗循环后,纤维发光亮度仍保持初始值的90%,表明其具有良好的水洗稳定性,为其在实际应用中的环境适应性提供了有力支持。图5(h)展示了ZnS-CsPbBr₃@TPU纤维的纺丝时间与纺丝长度关系曲线,以及实验过程照片和连续纤维长丝绕卷的实物图像。结果表明,随着纺丝时间的延长,纤维长度呈线性增长趋势,在整个连续纺丝过程中纤维保持良好的连续性,未出现断丝现象。该工艺在32 min内可实现8 m长纤维的稳定制备,成功实现了米级连续纤维的可控制备,验证了同轴湿法纺丝在规模化生产中的可行性。图5(i)验证了纤维的发光均匀性:横坐标为3 cm长度纤维上每0.5 cm设置的测试点与初始测试点(0点)的亮度比值,插图纤维轴向360°范围内每30°的亮度测试结果。数据表明,无论是纤维轴向的不同位置,还是全角度范围内,发光亮度均保持高度一致,证实了纤维优异的发光均匀性。综上所述,本研究制备的ZnS-CsPbBr₃@TPU纤维不仅具备可靠的电致发光性能,还展现出优异的弯曲稳定性、耐水洗性、机械韧性及均匀的发光特性,其结构设计科学合理,为该类材料在柔性电子、智能纺织等领域的实际应用提供了坚实的性能支撑与技术参考。

3.4 发光纤维的应用

钙钛矿量子点电致发光纤维凭借其独特的可编织性与图案化发光能力,为柔性光电子领域带来了突破性的应用可能。图6展示了钙钛矿量子点电致发光纤维在图案化发光方面的应用示例。其中,图6(a)、(d)为预设图案设计(分别为字母“A”和圣诞树造型),图6(b)、(e)展示了采用该纤维在织物上编织出的对应图案实物,图6(c)、(f)则呈现了这些图案在电场激发下的发光效果。可观察到发光区域明亮清晰,图形轮廓具有较高的保真度,表明该纤维能够精准实现图案化电致发光,体现出优异的发光可控性与图案适配性。这

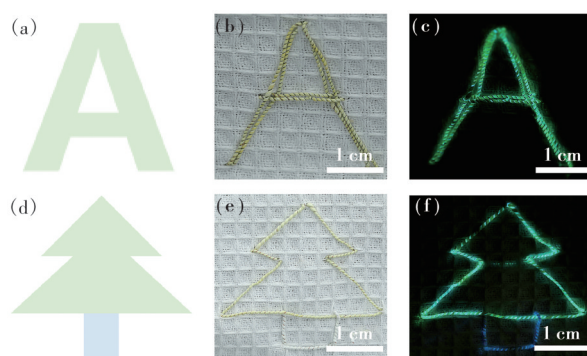


图6 ZnS-CsPbBr₃@TPU纤维图案化发光方面的应用图片。(a)、(d)设计的图案的图像;(b)、(e)纤维在织物基底上构建出的对应图案的实物形貌图像;(c)、(f)这些图案在电场作用下的荧光效果

Fig.6 Application images of ZnS-CsPbBr₃@TPU fibers in patterned luminescence. (a), (d) Images of the designed patterns. (b), (e) Physical morphology images of the corresponding patterns constructed by fibers on a fabric substrate. (c), (f) Fluorescence effects of these patterns under an electric field

一特性使其在智能纺织品领域展现出显著优势,基于纤维的柔韧性和可编织特性,可直接与传统纺织品融合,制备出兼具舒适性与功能性的智能织物,其准确的图案化发光能力为可穿戴显示提供了新技术路径,能够实现信息的可视化表达与人机交互功能。同时,发光性能与机械柔性的良好结合,使得该类纤维能够适应多种应用环境的需求,如智能显示、照明、艺术装饰、信息的可视化表达等等。随着材料稳定性和制备工艺的不断优化,电致发光纤维技术有望推动柔性电子与智能纺织领域的创新发展,为新一代可穿戴设备提供重要的材料基础与技术支撑。

4 结 论

针对传统交流电致发光(ACEL)纤维色域窄、色纯度不足,及钙钛矿量子点(PeQDs)纤维难连续制备、稳定性差的核心瓶颈,本研究通过材料复合设计与工艺创新,构建了CsPbBr₃/ZnS/TPU体系新型钙钛矿ACEL纤维,为柔性光电器件与智能纺织提供了高性能、高应用价值的解决方案。在材料设计方面,创新性地构建了ZnS与CsPbBr₃PeQDs之间的协同能量传递体系,突破了传统ZnS基ACEL纤维仅限于蓝、橙发光的光谱局限。该系统可实现ZnS向PeQDs的高效能量转移,获得半高全宽仅28 nm的纯绿光发射,显著提升了色纯度与色彩表现力。同时,热塑性聚氨酯(TPU)

的引入不仅有效封装和保护发光材料,还赋予纤维优异的机械柔性,使其在 500 次弯曲后仍能保持 82% 以上的相对亮度,成功协同解决了 PeQDs 环境稳定性差与纤维力学性能不足的问题。制备工艺上,本研究首次采用同轴湿法纺丝实现钙钛矿电致发光长纤维的连续化与规模化制备。借助水相凝固浴对 N,N-二甲基乙酰胺(DMA)的快速萃取作用,同步完成 TPU 成纤与钙钛矿纳米晶的均匀析出,SEM 与 TEM 结果表明 ZnS 与 CsPbBr₃ PeQDs 在纤维内部分散良好,未出现明显团聚。通过构筑“导电银纤维-发光层-外层导电纤维”的三明治导电结构,保障了电场的均匀分布与高效电致发光。性能测试与应用验证表明,当 ZnS 与 CsPbBr₃ 质量比为 1:1 时,体系能量协同效应最优,纤维发光亮度最高,色纯度最佳,电致发光

(EL)与光致发光(PL)谱峰高度重合,表明“电-光”转换效率达到最优水平。该纤维可实现字母“A”、圣诞树等复杂图案的高保真发光,图形边界清晰,发光均匀,结合其优良的可编织性能,在柔性显示、智能照明与人机交互等领域展现出广泛的应用前景,为新一代智能服装与可穿戴显示器的开发奠定了坚实的材料基础。本研究不仅为钙钛矿基柔性发光材料的设计与制备提供了新思路,更推动了 ACEL 纤维从“功能实现”向“高性能、高稳定、可量产”的跨越,为柔性电子与智能纺织产业的创新发展注入了关键性技术动力。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250226>

参 考 文 献:

- [1] CHENG L J, YUN Y, CHI J M, *et al.* Patterning-induced encapsulation of stable perovskite quantum dots with controllable morphology for information encryption [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(33): 2500189.
- [2] 刘明宇, 张英, 陈漪, 等. ZnS:Cu 基液体桥接 ACEL 纤维器件的制备及应用 [J]. *发光学报*, 2025, 46(7): 1317-1325.
LIU M Y, ZHANG Y, CHEN Y, *et al.* Preparation and application of ZnS: Cu-based liquid bridged ACEL fiber device [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(7): 1317-1325. (in Chinese)
- [3] ZHANG X, LI L, CHEN Y H, *et al.* Mechanically tunable circularly polarized luminescence of liquid crystal-templated chiral perovskite quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(22): e202404202.
- [4] 秦川, 刘天航, 史文路, 等. 优化电致发光纤维发光效率的多角度策略 [J/OL]. *复合材料学报*, [2025-09-23]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250908.003>.
QIN C, LIU T H, SHI W L, *et al.* Multi-perspective strategies for optimizing the electroluminescent efficiency of electroluminescent fibers [J/OL]. *Acta Mater. Compos. Sinica*, [2025-09-23]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250908.003>. (in Chinese)
- [5] 刘敏华, 蔡佳仕, 马颜雪, 等. 纺织用发光纤维发光性能测试方法 [J]. *针织工业*, 2025(8): 91-94.
LIU M H, CAI J S, MA Y X, *et al.* Test method for luminescent property of textile luminescent fiber [J]. *Knitting Ind.*, 2025(8): 91-94. (in Chinese)
- [6] HWANG Y H, NOH B, LEE J, *et al.* High-performance and reliable white organic light-emitting fibers for truly wearable textile displays [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(11): 2270067.
- [7] EPERON G E, STRANKS S D, MENELAOU C, *et al.* Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(3): 982-988.
- [8] ZHOU Y Y, GAO D G, LYU B, *et al.* Close-loop recyclable and flexible halide perovskite@wool keratin sensor with piezoelectric property [J]. *J. Energy Chem.*, 2023, 84: 428-435.
- [9] LI Y F, FENG J, SUN H B. Perovskite quantum dots for light-emitting devices [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(41): 19119-19139.
- [10] 杨小锐, 杨伟峰, 李克睿, 等. 单电极电致发光纤维的连续制备及其可视化液体传感应用 [J]. *发光学报*, 2024, 45(7): 1049-1057.
YANG X R, YANG W F, LI K R, *et al.* Continuous preparation of single-electrode electroluminescent fibers and their visual liquid sensing applications [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(7): 1049-1057. (in Chinese)

- [11] 林文君, 缪旭红. 光导纤维在发光织物上的应用研究进展 [J]. 纺织学报, 2021, 42(7): 169-174.
LIN W J, MIAO X H. Application research progress of optical fiber in luminescent fabrics [J]. *J. Text. Res.*, 2021, 42(7): 169-174. (in Chinese)
- [12] GUAN X W, HUANG C Y, HU L, *et al.* Perovskite quantum dots embedded paper photodetectors with high flexibility and self-powered operation [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(16): 5784-5792.
- [13] 赵昕, 刘哲, 林海, 等. 基于上转换发光的 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9\text{:Er,Yb/PAN}$ 复合纤维温度传感特性 [J]. 发光学报, 2023, 44(2): 279-288.
ZHAO X, LIU Z, LIN H, *et al.* Temperature sensing characteristics of $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9\text{:Er,Yb/PAN}$ composite fibers based on up-conversion luminescence [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(2): 279-288. (in Chinese)
- [14] GEORGAKILAS I, TIEDE D, URBONAS D, *et al.* Room-temperature cavity exciton-polariton condensation in perovskite quantum dots [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16(1): 5228.
- [15] ZHU C L, BOEHME S C, FELD L G, *et al.* Single-photon superradiance in individual caesium lead halide quantum dots [J]. *Nature*, 2024, 626(7999): 535-541.
- [16] ZHU H W, TONG G Q, LI J C, *et al.* Acid-etching induced metal cation competitive lattice occupancy of perovskite quantum dots for efficient pure-blue QLEDs [J]. *Interdiscip. Mater.*, 2024, 3(3): 437-447.
- [17] WANG Z Y, WEI Y C, CHEN Y M, *et al.* "Whole-body" fluorination for highly efficient and ultra-stable all-inorganic halide perovskite quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(8): e202315841.
- [18] 李媛媛, 郑天琪, 吴斌, 等. 发光纤维的研究及应用进展 [J]. 纺织导报, 2025(1): 30-40.
LI Y Y, ZHENG T Q, WU B, *et al.* Progress in research and application of luminescent fibers [J]. *China Text. Leader*, 2025(1): 30-40. (in Chinese)
- [19] 常博雅, 郭素文, 郑岩, 等. 光与材料的交响: 硫化锌基场致发光纤维 [J]. 发光学报, 2024, 45(11): 1758-1766.
CHANG B Y, GUO S W, ZHENG Y, *et al.* Light and materials: zinc sulfide-based field-induced luminescent fibers [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(11): 1758-1766. (in Chinese)
- [20] ZHU S M, XIONG F, GU Y F, *et al.* Low driving voltage electroluminescence device for integrated visual strain sensing [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(24): 31657-31665.
- [21] CHUN F, ZHANG B B, GAO Y Y, *et al.* Multicolour stretchable perovskite electroluminescent devices for user-interactive displays [J]. *Nat. Photonics*, 2024, 18(8): 856-863.
- [22] 刘专, 刘安定, 李斌. 发光材料在智能服装中的应用 [J]. 轻纺工业与技术, 2025, 54(3): 124-128.
LIU Z, LIU A D, LI B. Application of luminescent materials in smart clothing [J]. *Light Text. Ind. Technol.*, 2025, 54(3): 124-128. (in Chinese)
- [23] 王小艳, 杨书康, 肖国威, 等. 光响应螺噁嗪掺杂长余辉发光纤维的制备及其性能 [J]. 纺织学报, 2025, 46(2): 1-9.
WANG X Y, YANG S K, XIAO G W, *et al.* Preparation and performance of photoresponsive long-afterglow phosphorescent fibers with spirooxazine doping [J]. *J. Text. Res.*, 2025, 46(2): 1-9. (in Chinese)
- [24] YANG Z Q, YU X Y, HUANG B, *et al.* Phospholipid membrane-encapsulated perovskite quantum dots electrospun glass cellulose membrane-based fluorescence and visual two-channel detection of breath ammonia for patients infected with *Helicobacter pylori* [J]. *Microchem. J.*, 2025, 212: 113263.



王海龙(1999-),男,陕西咸阳人,硕士研究生,2023年于河南工程学院获得学士学位,主要从事钙钛矿量子点纤维光电性能的研究。
E-mail: 1687831899@qq.com



游超瑜(1988-),男,湖南常德人,博士,副教授,2016年于马德里理工大学获得博士学位,主要从事纳米荧光、功能纤维纺织品的研究。
E-mail: chaoyu_you@163.com